

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису  
ЛІНЕВИЧ ЯРОСЛАВ ОЛЕКСІЙОВИЧ

УДК 538.9, 539.2, 539.3, 620.3,

ДИСЕРТАЦІЯ  
**НАНОРОЗМІРНІ КРЕМНІЄВІ ОДНОВИМІРНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ  
СЕНСОРІВ ФІЗИЧНИХ ТА ХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН**

Спеціальність 153 – Мікро- та наносистемна техніка  
Галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання чужих ідей,  
результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело

---

Науковий керівник Коваль Вікторія Михайлівна, кандидат технічних наук,  
доцент

Київ – 2025

## АНОТАЦІЯ

Ліневич Я. О. Нанорозмірні кремнієві одновимірні структури для сенсорів фізичних та хімічних величин. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка (галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування). – Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, Київ, 2025.

Робота присвячена розробці технології створення та модифікації масиву кремнієвих нанонток (КНН) для використання в сенсорах фізичних та хімічних величин.

Науково-прикладні дослідження, висвітлені в дисертаційній роботі, зосереджені на практичному дослідженні впливу технологічних параметрів створення масиву КНН на статичні та динамічні параметри сенсорів на його основі.

У сучасних науково-технічних дослідженнях сенсорів фізичних та хімічних величин все більшого поширення набувають нанорозмірні кремнієві одновимірні структури. Вони мають унікальні властивості, такі як високе аспектне співвідношення сторін та велика питома поверхня, що дозволяє значно підвищити чутливість сенсорів. Одновимірні структури з кремнію знаходять застосування у різних галузях, зокрема, в медицині, екологічному моніторингу, харчовій промисловості та у побуті. Їх використання дозволяє створювати високочутливі сенсори для вимірювання температури, освітлення, вологості, а також виявлення різних газів і хімічних речовин (ЛОС). Кремнієві нанонитки, що є основою таких сенсорів, можуть бути виготовлені за допомогою різних методів, зокрема хімічного осадження з парової фази (CVD), хімічного травлення (МСХТ) та літографії. У роботі досліджено властивості КНН, отриманих з використанням методу МСХТ. Зокрема, проведено порівняльний аналіз впливу різних технологічних параметрів створення КНН (тривалість першої та другої стадії МСХТ, а також вміст розчинів) та типу модифікації на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних і хімічних величин. Актуальність дисертаційного дослідження обумовлена потребою у визначенні параметрів створення кремнієвих 1D

структур для створення різних сенсорів фізичних і хімічних величин, а також вдосконалення їх шляхом поверхневої модифікації для покращення стабільності, чутливості, швидкодії та селективності.

У першому розділі був наведений літературний огляд технології створення, матеріалів та конструкцій сенсорів на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для сенсорів хімічних та фізичних величин. Було встановлено, що сенсори на основі КНН мають високу чутливість та адсорбційні властивості завдяки унікальним електронним властивостям та розвинутій поверхневій структурі, що забезпечує точне виявлення різних хімічних і біологічних сполук. Також до переваг сенсорів на основі КНН слід віднести кімнатні робочі температури та сумісність з ІС, а завдяки їх мініатюрним розмірам, ці сенсори можуть бути використані в різних сферах, включаючи моніторинг забруднювачів повітря, води та медичну діагностику. Однак огляд літератури виявив декілька основних проблем таких сенсорів. По-перше, сенсори на основі КНН часто мають обмежену стабільність за різних умов експлуатації, що може впливати на точність вимірювань. По-друге, таким приладам є властивим порівняно великі часи відгуку та відновлення, що визначають низьку швидкодію сенсора. По-третє, довговічність таких сенсорів потребує додаткових досліджень, оскільки кремній має властивість окислюватися з часом. Для подолання цих проблем в даній роботі запропоновано кілька перспективних підходів для вирішення виявлених проблем: дослідження та вдосконалення технологічних параметрів створення масиву КНН та використання різних видів поверхневої модифікація масиву КНН, що може підвищити швидкодію, стабільність та чутливість таких сенсорів.

У другому розділі описано виготовлення чутливих структур на основі масиву КНН для сенсорів фізичних та хімічних величин з планарною геометрією контактів (резистивного/ємнісного типу) та наведено вплив параметрів створення КНН на їх поверхневу морфологію, а також статичні параметри (відгук та чутливість) та динамічні параметри (час відгуку та час відновлення) сенсорів на їх основі. Показано, що додавання одновимірних кремнієвих наноструктур до складу сенсорів фізичних величин значно покращило їх чутливість та швидкодію. Зокрема було встановлено,

що збільшення питомого опору підкладки сенсорів призводить до значного погіршення відгуку для сенсорів температури і освітленості, але до покращення в сенсорах вологості та ЛОС. Додаткова обробка перед операцією МСХТ (текстурування) покращило відгук для сенсорів освітленості, але для сенсорів температури, вологості та ЛОС погіршило відгук. Збільшення часу осадження AgNPs призвело до погіршення відгуку для всіх сенсорів. Значне збільшення часу травлення кремнію призводить в сенсорах температури і освітленості до погіршення відгуку, але в сенсорах вологості та ЛОС навпаки до покращення. Збільшення вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  в розчині до 0,8-1 мл призводить до покращення відгуку всіх сенсорів фізичних величин та ЛОС. Одержані результати свідчать про те, що використання простої та дешевої технології створення нанониток є ефективним для виробництва сенсорів фізичних та хімічних величин.

У третьому розділі описано виготовлення чутливих структур на основі масиву КНН для сенсорів фізичних і хімічних величин з р-n-переходом (діодного типу) та наведено вплив параметрів створення КНН на статичні параметри (відгук та чутливість) та динамічні параметри (час відгуку та час відновлення) сенсорів на їх основі. Зокрема було встановлено, що збільшення питомого опору підкладки сенсорів призводить до значного погіршення відгуку для сенсорів температури, але до покращення в сенсорах освітленості, вологості та ЛОС. Додаткова обробка перед операцією МСХТ (текстурування) покращило відгук для сенсорів освітленості, але для сенсорів температури, вологості та ЛОС погіршило відгук. Збільшення часу осадження AgNPs призвело до погіршення відгуку в сенсорах освітленості та ЛОС, а у випадку сенсорів температури та вологості – до покращення за малих часів осадження. Збільшення вмісту нітрату срібла під час першого етапу МСХТ до 68 мг призводить до покращення відгуку у всіх сенсорах. Збільшення часу травлення кремнію до 90 хв призводить до покращення відгуку у всіх сенсорах. Збільшення вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  в розчині до 0,8 мл призводить до покращення відгуку всіх сенсорів. Порівняння резистивних та діодних сенсорів між собою показало, що резистивні сенсори характеризуються вищою чутливістю, але нижчою швидкістю в порівнянні з діодними сенсорами відповідних фізичних та хімічних величин. Тому для

застосувань, які потребують високої точності вимірів, слід використовувати резистивні структури на основі КНН, а для застосувань, які потребують швидкого відгуку – діодні структури на основі КНН (сенсори аналізу дихання людини, сенсори витоку токсичних та вибухонебезпечних газів, рідин тощо). Однак розроблені сенсори для прикладного застосування можуть мати недостатньо високу швидкодію, стабільність (реверсивність) та селективність. Тому в даній роботі пропонується здійснити структурну та хімічну модифікацію поверхні масиву КНН.

У четвертому розділі описано виготовлення чутливих структур на основі структурно, хімічно та структурно-хімічно модифікованого масиву КНН для сенсорів фізичних та хімічних величин та наведено вплив параметрів модифікації масиву КНН (час та тип структурної модифікації, а також природа та кількість хімічного модифікатора) на статичні параметри (відгук та чутливість) та динамічні параметри (час відгуку та час відновлення) сенсорів на їх основі. Показано, що модифікація поверхні масиву КНН призвела до значного покращення чутливості сенсорів фізичних та хімічних величин на їх основі. Зокрема було встановлено, що ізотропна структурна модифікація найбільше покращує відгук в діодних сенсорах фізичних та хімічних велич, в свою чергу анізотропна структурна модифікація найбільше покращує відгук в резистивних/ємнісних сенсорах. З точки зору хімічної модифікації поверхні масиву КНН, були встановлені наступні тенденції впливу модифікаторів різної природи. Графен найбільше покращує відгук в терморезисторі та сенсорі ЛОС резистивного типу. Фулерени найбільше покращують відгук в термодіодах, фоторезисторах, фотодіодах та ЛОС сенсорів діодного типу. БВНТ найбільше покращують відгук сенсорів вологості як ємнісного, так діодного типу. Одержані результати свідчать про те, що використання простої та дешевої технології модифікації масиву КНН є ефективним для виробництва сенсорів фізичних та хімічних величин. Напрямом подальших досліджень може бути розробка на основі створених структур мультипараметричних сенсорів для одночасного вимірювання базових параметрів навколишнього середовища (температура, освітленість та вологість), сенсорів подиху людини на основі сенсорів ЛОС, в яких на величину сигналу впливає вологість, температура і хімічний склад подиху, сенсорів потужності

сонячного випромінення, в яких на величину сигналу впливає освітленість та температура, а також сенсорів запаху для електронного носу, в яких на величину сигналу впливає вологість та хімічний склад рідин та твердих речовин.

У п'ятому розділі наведено дослідження виготовлених ємнісних структур на основі модифікованого масиву КНН для аналізу подиху, запаху і диму та наведено вплив структурної та хімічної модифікації масиву КНН на статичні та динамічні параметри приладів на їх основі. Зокрема було встановлено, що сенсори з модифікованою поверхнею (лужна модифікація та шар графену) найкраще розрізняли різні темпи дихання людини, причому як ротом, так і носом, тому розроблені сенсори пропонуються для використання в носимих приладах для аналізу подиху під час заняття спортом. В свою чергу, для сенсорів запаху, які реєструють різні види ефірів, напоїв та харчових продуктів, найкращі результати щодо селективності та швидкодії забезпечувала кислотна модифікація з шаром БВНТ. Отримані сенсори можуть бути використані для розробки електронного носа, який може визначати свіжість продуктів харчування (побут, харчова промисловість), запобігати підробці алкогольних напоїв (побут, індустрія напоїв) та ефірних олій (побут, парфумерія та косметика). Для сенсорів диму в залежності від області застосування рекомендується наступне: для швидкої детекції наявності диму цигарок використовувати лужно модифікований масив КНН, а для більшої селективності, але меншої швидкодії – лужно модифікований масив КНН з нанесеним шаром БВНТ. Таким чином, в даному розділі було продемонстровано можливість використовувати сенсори на основі масиву КНН з модифікованою поверхнею в сенсорах подиху, запаху та диму.

**Ключові слова:** метало-стимульоване хімічне травлення, срібні наночастинки, оптичні сенсори, вольт-амперна характеристика, кремнієві нанонитки, температура, густина газу, сенсори вологості, кремній, фотопровідність, нанорозмірні шари, наночастинки, термодіодний сенсор, тонка плівка, газові сенсори.

## ABSTRACT

Linevych Ya. O. One-dimensional silicon nanostructures for physical and chemical sensors. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining of the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 153 – Micro- and nanosystem engineering (field of knowledge 15 – Automation and instrument engineering). - National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2025.

The work is devoted to the study of an array of silicon nanowires (SiNWs) and its modifications for use in sensors of physical and chemical quantities.

The scientific and applied research presented in this thesis focuses on the practical study of the influence of technological parameters of SiNWs array creation on the static and dynamic parameters of sensors based on it.

Nanoscale silicon one-dimensional structures are becoming increasingly common in modern scientific and technical research into physical and chemical sensors. They have unique properties, such as high aspect ratio and large specific surface area, which can significantly increase the sensitivity of sensors. One-dimensional structures made from silicon are used in various fields, including medicine, environmental monitoring, food industry, and everyday life. Their use makes it possible to create highly sensitive sensors for measuring of temperature, light, humidity, and detecting of various gases and chemicals (VOCs). Silicon nanowires, which are the basis of such sensors, can be fabricated using various methods, including chemical vapor deposition (CVD), chemical etching (MACE), and lithography. In this work, we investigate the properties of SiNWs obtained using the MACE method. In particular, a comparative analysis of the effect of various technological parameters of SiNWs synthesis (duration of the first and second stages of MACE, as well as the content of solutions) and the type of modification on the static and dynamic parameters of sensors to various physical and chemical quantities was carried out. The relevance and novelty of the dissertation research is due to the need to determine the optimal parameters for the synthesis of silicon 1D structures to create various sensors of physical

and chemical quantities, as well as to improve stability, sensitivity, performance and selectivity by means of their surface modification.

In the first chapter, we investigated the technologies, materials, and designs of sensors based on nanoscale silicon 1D structures for sensing chemical and physical quantities. It was found that sensors based on SiNWs have high sensitivity and adsorption properties due to their unique electronic properties and developed surface structure, which ensures accurate detection of various chemical and biological compounds. Other advantages of SiNW-based sensors include room temperature operation and compatibility with ICs, and due to their miniature size, these sensors can be used in various fields, including air and water pollutant monitoring and medical diagnostics. However, a review of the literature revealed several major problems with such sensors. First, SiNW-based sensors often have limited stability under different operating conditions, which can affect the accuracy of measurements. Secondly, such devices are characterized by relatively long response and recovery times, which determine the low speed of the sensor. Third, the durability of such sensors requires additional research, as silicon tends to oxidize over time. To overcome these problems, this paper proposes several promising approaches: improvement of the technological parameters of SiNWs array synthesis and the use of various types of their surface modification, which can improve the performance, stability, and sensitivity of such sensors.

In the second chapter, it was described the fabrication of sensitive structures based on an array of SiNWs for physical and chemical sensors with planar contact geometry (resistive/capacitive type) and showed the effect of SiNWs fabrication parameters on their surface morphology, as well as static parameters (response and sensitivity) and dynamic parameters (response time and recovery time) of sensors based on them. It has been shown that the addition of one-dimensional silicon nanostructures to the composition of physical quantity sensors has significantly improved their sensitivity and performance. In particular, it was found that an increase in the resistivity of the device substrate leads to a significant deterioration in the response for temperature and light sensors, but to an improvement in humidity and VOC sensors. Additional treatment before the MACE operation (texturing) improved the response for light sensors, but worsened the response for temperature, humidity, and VOC sensors. Increasing the time of AgNPs deposition resulted in a



deterioration of the response for all sensors. A significant increase in the time of silicon etching leads to a deterioration in the response of temperature and light sensors, but on the contrary, to an improvement in humidity and VOC sensors. An increase in the content of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the solution to 0.8-1 ml leads to an improvement in the response of all physical and VOC sensors. The obtained results indicate that the use of a simple and cheap nanowire synthesis technology is effective for the production of physical and chemical sensors.

In the third chapter, it was described the fabrication of sensitive structures based on an array of SiNWs for sensors of physical and chemical quantities with a p-n junction (diode type) and showed the effect of SiNW fabrication parameters on the static parameters (response and sensitivity) and dynamic parameters (response time and recovery time) of sensors based on them. In particular, it was found that an increase in the resistivity of the device substrate leads to a significant deterioration in the response for temperature sensors, but to an improvement in light, humidity, and VOC sensors. Additional treatment before the MACE operation (texturing) improved the response for light sensors, but degraded the response for temperature, humidity, and VOC sensors. Increasing the deposition time of AgNPs led to a deterioration in the response of the light and VOC sensors, and in the case of temperature and humidity sensors, to an improvement at low deposition times. Increasing the content of silver nitrate during the first stage of MACE to 68 mg leads to improved response in all sensors. Increasing the time of silicon etching to 90 min leads to an improvement in the response of all sensors. Increasing the content of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the solution to 0.8 ml leads to an improvement in the response of all sensors. Comparison of resistive/capacitive and diode sensors with each other showed that resistive/capacitive sensors are characterized by higher sensitivity but lower speed compared to diode sensors for the corresponding physical and chemical quantities. Therefore, resistive/capacitive structures based on SiNWs should be used for applications requiring high measurement accuracy, and diode structures based on SiNWs should be used for applications requiring fast response (human breath analysis sensors, leakage sensors for toxic and explosive gases, liquids, etc.) However, the developed sensors for applied applications may not have sufficiently high speed, stability (reversibility), and selectivity. Therefore, in this work, we propose to carry out structural and chemical modification of the surface of the SiNWs array.

In the fourth chapter, it was described the fabrication of sensitive structures based on structurally, chemically, and structurally-chemically modified SiNWs array for physical and chemical sensors and showed the effect of SiNWs array modification parameters (time and type of structural modification, as well as the nature and amount of chemical modifier) on the static parameters (response and sensitivity) and dynamic parameters (response time and recovery time) of sensors based on them. It is shown that the modification of the surface of the SiNWs array under optimal conditions has led to a significant improvement in the sensitivity of sensors of physical and chemical quantities based on them. In particular, it was found that the isotropic structural modification improves the response in diode sensors of physical and chemical quantities the most, while the anisotropic structural modification improves the response in resistive/capacitive sensors the most. From the point of view of chemical modification of the SiNWs array surface, the following trends in the influence of modifiers of different nature were established. Graphene improves the response in a thermistor and a resistive VOC sensor the most. Fullerenes improve the response in thermodiodes, photoresistors, photodiodes, and diode-type VOC sensors the most. MWCNTs improve the response of both capacitive and diode-type humidity sensors the most. The results obtained indicate that the use of a simple and cheap technology for modifying the SiNWs array is effective for the production of physical and chemical sensors. The direction of further research may be the development of multiparameter sensors based on the synthesized structures for the simultaneous measurement of basic environmental parameters (temperature, illumination and humidity), human breath sensors based on VOC sensors, in which the signal value is affected by humidity, temperature and chemical composition of breath, solar radiation power sensors, in which the signal value is affected by illumination and temperature, as well as odor sensors for the electronic nose, in which the signal value is affected by humidity and chemical composition.

In the fifth chapter, we investigated the fabricated capacitive sensors based on a modified SiNWs array for analyzing breath, odor, and smoke and determined the effect of structural and chemical modification of the SiNWs array on the static and dynamic parameters of devices based on them. In particular, it was found that the sensors with a modified surface (alkaline modification and a graphene layer) were the best at distinguishing

between different exhalation rates of a person, both through the mouth and nose, so the developed sensors are proposed for use in wearable devices for analyzing breath during sport training. In turn, for odor sensors that detect various types of essential oils, beverages, and foods, the best results in terms of selectivity and performance were provided by the acid modification with a layer of MWCNTs. The obtained sensors can be used to develop an electronic nose that can determine the freshness of food (household, food industry), prevent counterfeiting of alcoholic beverages (household, beverage industry) and essential oils (household, perfumery and cosmetics). For smoke sensors, depending on the application, the following is recommended: for rapid detection of cigarette smoke, use an alkali-modified SiNWs array, and for greater selectivity but lower speed, use an alkali-modified SiNWs array with a layer of MWCNTs. Thus, in this section, we have demonstrated the possibility of using sensors based on an array of SiNWs with a modified surface in breath, odor, and smoke sensors.

**Key words:** metal-assisted chemical etching, silver nanoparticles, optical sensors, current-voltage characteristics, silicon nanowires, temperature, gas density, humidity sensors, silicon, photoconductivity, nanoscale layers, nanoparticles, thermodiode sensor, thin film, gas sensors.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] Я.О. Ліневич, В.М. Коваль. “Сенсори на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для промислового, екологічного та медичного моніторингу,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т.27, №2, сс. 264376-1-264376-28, Серп. 2022. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.me.264376> .

[2] Я.О. Ліневич, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О Лакида “Сенсори температури на основі кремнієвих нанониток, одержаних методом метало-стимульованого хімічного травлення,” *Перспективні технології та прилади*, №21, с. 137-145, Лютий 2023. <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2022-21-21>.

[3] Y. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko and M. Lakyda, “Influence of Surface Morphology of Silicon Nanowire Array on Their Humidity-Sensitive Characteristics,” *Radioelectron.Commun.Syst*, vol. 66, pp. 422–431 August 2023. <https://doi.org/10.3103/S0735272723110018>

[4] Я. Ліневич, В. Коваль, М. Душейко, В. Сачевнік, і М. Лакида, “Дослідження впливу параметрів синтезу кремнієвих нанониток на характеристики фоточутливих сенсорів”, *Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування*, вип. 66(2), с. 52–59, Груд 2023. [https://doi.org/10.20535/1970.66\(2\).2023.294961](https://doi.org/10.20535/1970.66(2).2023.294961) .

[5] Y. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko and M. Lakyda, “Humidity Diode Sensors Based on 1D Nanosized Silicon Structures,” *Sci. innov.*, vol. 20, no. 3, pp. 67–81, May 2024. <https://doi.org/10.15407/scine20.03.067> .

[6] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda, Y. Yasiievych, and S. Maliuta. "Silicon 1D Structures for Resistive and Diode Temperature Sensors," *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, vol. 22, № 2, pp. 335–351, July 2024. <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.335>.

[7] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda. " Application of Silicon Nanowires in Sensors of Temperature, Light And Humidity", *Materials Science in*

*Semiconductor Processing*, vol. 184, p. 108773. December 2024.  
<https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.335> .

[8] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda, N. Kavraska. “Odor Sensors Based on Silicon Nanowires with a Modified Surface for Electronic Nose Application”, *IEEE Sensors Letters*, pp. 1-4. December 2024.  
<https://doi.org/10.1109/LESENS.2024.3509996>

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] В. Лапшуда, Я. Ліневич, О. Ященко, А. Гондовська “Резистивні сенсори вологи на основі наноцелюлози,” Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2021, 18-20 травня, Львів, Україна, ст.52.

[2] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, Y.Yakymenko, M. Lakyda and V. Barbash, “Silicon Diode Structures Based on Nanowires for Temperature Sensing Application”, *41th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2022. – Kyiv, Ukraine. pp.190-195. <https://10.1109/ELNANO54667.2022.9927122>.

[3] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, Y. Yakymenko, M. Lakyda. “1D Silicon Nanostructures for Detection of Volatile Organic Compounds”, *42th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2024. – Kyiv, Ukraine. pp.98-102. [10.1109/ELNANO63394.2024.10756859](https://10.1109/ELNANO63394.2024.10756859)

[4] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and Y. Linevych. “Disposable Bend Sensors Based on Nanocellulose Composites for Muscle Activity Monitoring,” *42th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2024. – Kyiv, Ukraine. pp. 270 – 275. [10.1109/ELNANO63394.2024.10756892](https://10.1109/ELNANO63394.2024.10756892)

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[1] Я.О. Ліневич, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О. Лакида. “Синтез та дослідження кремнієвих 1D нанорозмірних структур для застосування в сенсорах освітленості,” *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І.*

*Вернадського. Серія: Технічні науки*, Т.33, №4, с.327-337, Черв. 2022. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.4/50>.

[2] В. А. Лапшуда, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, і В. А. Барбаш, “Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки,” *ТКЕА*, №. 4-6, С. 3-9. 2022. <https://doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.03>.

[3] В. А. Лапшуда, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, В. А. Барбаш, “Ємнісні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т.27(1), с.255990-1. Квітень 2022. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.mea.255990>

[4] А. Найдьонов, В. Коваль, М. Душейко, А. Барбаш, Я. Ліневич. “Аналіз формування тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів для сенсорів вигину,” *Перспективні технології та прилади*, ЛНТУ, Том 1, № 24, квітень 2024, <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2024-24-12>

## Зміст

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	17
Розділ 1. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ, СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК .....	24
1.1 Методи виготовлення та структурні особливості кремнієвих нанониток .....	24
1.2 Газові сенсори на основі кремнієвих нанониток .....	29
1.3 Сенсори рідин на основі кремнієвих нанониток .....	43
1.4 Сенсори фізичних величин на основі кремнієвих нанониток .....	47
Висновки до розділу 1 .....	56
Розділ 2. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СТВОРЕННЯ МАСИВУ КНН НА РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ НА ЙОГО ОСНОВІ .....	57
2.1 Технологія виготовлення масиву КНН та сенсорів на його основі .....	57
2.2 Поверхнева морфологія масиву КНН .....	59
2.3 Механізм чутливості масиву КНН до впливу температури, освітленості, вологості та ЛОС .....	64
2.4 Використання масиву КНН в сенсорах температури .....	69
2.5 Використання масиву КНН в сенсорах освітленості .....	73
2.6 Використання масиву КНН в сенсорах вологості .....	77
2.7 Використання масиву КНН в сенсорах вмісту ЛОС .....	81
Висновок до розділу 2 .....	84
Розділ 3. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СТВОРЕННЯ МАСИВУ КНН НА ДІОДНІ СЕНСОРИ НА ЙОГО ОСНОВІ .....	86
3.1 Технологія виготовлення масиву КНН та сенсорів на його основі .....	86
3.2 Використання масиву КНН в сенсорах температури .....	87
3.3 Використання масиву КНН в сенсорах освітленості .....	91
3.4 Використання масиву КНН в сенсорах вологості .....	95
3.5 Використання масиву КНН в сенсорах вмісту ЛОС .....	98
Висновок до розділу 3 .....	102

Розділ 4. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ МОДИФІКАЦІЇ НА ПАРАМЕТРИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ МАСИВУ КНН .....	104
4.1. Ідея структурної та хімічної модифікації поверхні масиву КНН для сенсорів фізичних та хімічних величин. ....	104
4.2 Технологія структурної та хімічної модифікації поверхні масиву КНН ...	106
4.3 Поверхнева морфологія та хімічний аналіз модифікованої поверхні масиву КНН.....	108
4.4 Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах температури .....	117
4.5. Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах освітленості.....	126
4.6 Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах вологості .....	134
4.7 Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах вмісту ЛОС .....	142
Висновки до розділу 4.....	149
Розділ 5. ЗАСТОСУВАННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ МАСИВУ КНН В МЕДИЦИНІ ТА ПРОМИСЛОВОСТІ .....	151
5.1.Сенсори подиху на основі масиву КНН .....	151
5.2.Сенсори запаху на основі масиву КНН .....	154
5.3 Сенсори диму на основі масиву КНН .....	162
Висновки до розділу 5.....	165
ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ .....	166
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	169
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	180
ДОДАТОК Б Таблиці параметрів досліджених сенсорів .....	187



## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ІС – інтегральна схема

КНН – кремнієві нанонитки

ЛАХ – люкс-амперна характеристика

ЛОС – леткі органічні сполуки

МСХТ – метало-стимульоване хімічне травлення

НЧ – наночастинки

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

CVD – Chemical Vapor Deposition (хімічне газофазове осадження)

EBL – Electron Beam Lithography (електронно-променева літографія)

FET – Field-effect transistor (польовий транзистор)

ISFET – Ion-sensitive Field-effect Transistor (іоночутливий польовий транзистор)

LOD – Limit of Detection (межа виявлення)

MACE – Metal Assisted Chemical Etching (метало-стимульоване хімічне травлення)

MOFs – Metal-organic frameworks (металоорганічні каркасні структури)

MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotube (багатошарові вуглецеві нанотрубки)

NIL – Nanoimprint Lithography (нанодруківана літографія)

OTS – Octadecyltrichlorosilane (октадецилтрихлорсилан)

PECVD – Plasma-enhanced chemical vapor deposition (плазмо-хімічне осадження з газової фази)

PLA – Pulsed Laser ablation (імпульсна лазерна абляція)

RH – Relative humidity (відносна вологість)

RIE – Reactive-Ion Etching (реактивне йонне травлення)

SiNWs – Silicon nanowires (кремнієві нанонитки)

VLS – Vapor-Liquid-Solid (вирощування за механізмом пара-рідина-тверде тіло)

ZIF – Zeolitic imidazolate frameworks (каркасна структура цеоліт імідазолату)

$\epsilon$  – відносна діелектрична проникність

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сенсори фізичних і хімічних величин є важливими електронними компонентами, оскільки у сучасних реаліях вимірювання таких величин, як температура, освітлення, відносна вологість повітря та вмісту летких органічних сполук є важливим для роботи багатьох систем. Так, вимірювання температури є важливою складовою системи захисту електронних пристроїв, таких як комп'ютери, мобільні телефони та інші, де висока температура може призвести до збоїв в роботі. Вимірювання освітленості необхідне для контролю джерел штучного освітлення тротуарів, дворів, дитячих майданчиків та автомагістралей, що забезпечує раціональне споживання електрики в системах зовнішнього освітлення. Також такі сенсори використовуються в охоронних системах для виявлення наявності або відсутності об'єктів, вимірювання відстаней. Вимірювання відносної вологості повітря необхідне у системах клімат контролю, для медичного моніторингу дихання тощо. В свою чергу вимірювання вмісту летких органічних сполук (ЛОС) необхідне для реєстрації в житлових приміщеннях випаровування токсичних речовин, оскільки вони можуть викликати у людини різноманітні захворювання. Також ЛОС містяться у диханні навіть здорових людей, що забезпечує нові можливості неінвазивної діагностики та раннього виявлення захворювань за допомогою датчиків дихання.

Сучасні сенсори часто використовують традиційні матеріали, які мають обмежені можливості щодо мініатюризації та інтеграції в електронних системах, забезпечують порівняно невисоку чутливість, швидкодію та селективність, а також підвищені робочі температури. Водночас кремнієві 1D структури відкривають нові можливості завдяки своїм фізико-хімічним властивостям. Зокрема, вони можуть забезпечити більшу площу чутливої поверхні. Кремній є сумісним з існуючими технологіями виробництва мікроелектроніки, що полегшує інтеграцію наноструктур у вже існуючі системи. Крім того, використання Si наноматеріалів в газових сенсорах забезпечує можливість їх роботи за кімнатних температур. Таким чином, дослідження кремнієвих 1D структур є надзвичайно актуальним напрямом. Актуальність дисертаційного дослідження обумовлена потребою у визначенні параметрів

створення кремнієвих 1D структур та їх поверхневої модифікації для створення сенсорів фізичних і хімічних величин з покращеними робочими характеристиками.

**Стан розробки даної тематики у вітчизняній та зарубіжній науці.** На сьогодні існує багато робіт, що присвячені впливу технологічних параметрів створення КНН методом МСХТ на їх структурні та оптичні властивості. Однак бракує досліджень, присвячених впливу технологічних параметрів створення масиву КНН на робочі характеристики сенсорів на їх основі. Крім того, прилади на основі КНН мають порівняно низьку швидкодію, стабільність та селективність, що потребує вдосконалення. Поверхнева модифікація чутливих елементів є одним із відомих способів покращення характеристик сенсорів. Досить перспективним для цього є вуглецеві наноматеріали такі, як графен, вуглецеві нанотрубки та фулерени. Однак для ефективного використання даних матеріалів у складі сенсорів бракує досліджень щодо встановлення впливу природи та кількості таких модифікаторів на робочі характеристики сенсорів, чому й присвячена дана робота.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі мікроелектроніки в рамках наступних НДР: №0120U102056 “Екологічно безпечні технології перероблення недеревної рослинної сировини у наноцелюлозні композиційні матеріали для органічного пакування і зеленої гнучкої електроніки” (№ 2301/2-п, 2020-2022 рр); № 0123U105274 “Органічно-неорганічні гібридні структури для електронних сенсорів” (2023-2025 р).

#### **Мета та завдання дослідження.**

**Мета:** Дослідження впливу технологічних параметрів створення масиву кремнієвих нанониток та його поверхневої модифікації на параметри сенсорів фізичних та хімічних величин.

Для успішного досягнення поставленої мети були розв'язані такі завдання:

1) Створити масив кремнієвих нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ), виготовити сенсори фізичних та хімічних величин на його основі та встановити вплив параметрів створення кремнієвих нанониток (типу вихідної підкладки, тривалості першої та другої стадії МСХТ, а також вмісту розчинів) на статичні та динамічні параметри сенсорів.

2) Здійснити структурну модифікацію поверхні масиву кремнієвих нанониток шляхом додаткового хімічного травлення після процесу створення масиву кремнієвих нанониток в ізотропному або анізотропному травнику, та встановити вплив виду та тривалості обробки на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних та хімічних величин.

3) Здійснити хімічну модифікацію поверхні масиву кремнієвих нанониток шляхом нанесення вуглецевих наноматеріалів (фулеренів, багатошарових вуглецевих нанотрубок або графену) та встановити вплив природи та кількості модифікаторів на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних та хімічних величин.

4) Здійснити структурно-хімічну модифікацію поверхні масиву кремнієвих нанониток шляхом поєднання додаткового хімічного травлення та нанесення вуглецевих наноматеріалів та встановити технологічні умови модифікації, що покращують робочі характеристики сенсорів фізичних та хімічних величин.

**Об'єкт дослідження:** масив кремнієвих нанониток для використання в сенсорах фізичних та хімічних величин.

**Предмет дослідження:** вплив технологічних параметрів створення масиву кремнієвих нанониток та виду його поверхневої модифікації на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних та хімічних величин на їх основі.

**Методи дослідження:** чотирьох провідний метод вимірювання опору, імпедансометрія, метод оптичної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії, атомно-силової мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рентгеноструктурний аналіз.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1) Вперше встановлено закономірності впливу технологічних параметрів створення масиву кремнієвих нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення (типу вихідної підкладки, вмісту травників та часу травлення в них) на статичні (відгук та чутливість) та динамічні (час відгуку та час відновлення) параметри сенсорів фізичних та хімічних величин на його основі, що дало змогу покращити їх величину відгуку та швидкодію.

2) Розроблено метод структурної модифікації поверхні масиву кремнієвих нанониток шляхом додаткового хімічного травлення в ізотропному або анізотропному травнику та вперше встановлено закономірності впливу виду та тривалості процесу травлення на статичні (відгук та чутливість) та динамічні (час відгуку та час відновлення) параметри сенсорів фізичних та хімічних величин, що дало змогу додатково покращити їх швидкодію.

3) Розроблено метод хімічної модифікації поверхні масиву кремнієвих нанониток шляхом нанесення фулеренів, багатошарових вуглецевих нанотрубок або графену та вперше встановлено закономірності впливу природи та кількості хімічного модифікатора на статичні (відгук та чутливість) та динамічні (час відгуку та час відновлення) параметри сенсорів фізичних та хімічних величин, що дало змогу додатково підвищити величину відгуку.

4) Розроблено метод структурно-хімічної модифікації поверхні масиву кремнієвих нанониток шляхом поєднання додаткового хімічного травлення та нанесення вуглецевих наноматеріалів та вперше встановлено закономірності впливу технологічних умов модифікації, що покращили робочі характеристики сенсорів фізичних та хімічних величин. Це дало змогу підвищити величину відгуку отриманих сенсорів порівняно з приладом без кремнієвих нанониток на 1-3 порядків: для сенсорів температури відгук сягав  $50 \cdot 10^3$  разів, для сенсорів освітленості – 160 разів, для сенсорів вологості – 70 разів та сенсорів вмісту летких органічних сполук – 60 разів, що значно перевищує рівень світових аналогів. В свою чергу, швидкодію даних сенсорів вдалося покращити більш, ніж на порядок: для сенсорів температури до 60 мс, для сенсорів освітленості до 9 мс, для сенсорів вологості до 1 с та сенсорів вмісту летких органічних сполук до 2,5 с, що значно перевищує рівень світових аналогів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці технології створення масиву кремнієвих нанониток та модифікації його поверхні для покращення статичних та динамічних характеристики сенсорів фізичних та хімічних величин. Результати досліджень дозволяють створити сенсори для аналізу дихальної активності людини (сенсори подиху), для аналізу запахів ефірів, напоїв та харчових продуктів (сенсори запаху), для аналізу диму

(сенсори диму). Отримані сенсори можуть бути у подальшому використані для розробки дихальних медичних та носимих комплексів під час аеробних (кардіо) тренувань (спорт та медицина); для розробки електронного носа, який може визначати свіжість продуктів харчування (побут, харчова промисловість), запобігати підробці алкогольних напоїв (побут, індустрія напоїв) та ефірних олій (побут, парфумерія та косметика), для розробки димомірів в системах раннього виявлення пожеж та в системах моніторингу якості повітря (цивільна безпека, побут, криміналістика).

**Особистий внесок здобувача.** Разом з науковим керівником обрано напрямок, об'єкт і предмет дослідження, сформульовані мета і завдання роботи, а також обговорено отримані результати. Здобувачем виготовлено масив КНН та встановлено вплив параметрів створення масиву КНН на робочі характеристики сенсорів. Проведено комплексні дослідження статичних та динамічних характеристик одержаних сенсорів. Розроблено методи структурної та хімічної модифікації поверхні масиву КНН та встановлено його вплив на робочі характеристики сенсорів. Проведено дослідження поверхневої морфології масиву КНН та його модифікацій.

**Апробація результатів дисертації.** Отримані результати були представлені на 3 наукових і науково-практичних конференціях і семінарах:

Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА, 2021, 18-20 травня, Львів, Україна.

IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2022), 10-14 October, 2022, Kyiv, Ukraine.

IEEE 42nd International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2024), 13-16 May, 2024, Kyiv, Ukraine.

**Публікації.** За результатами досліджень опубліковано 18 наукових праць, з них:

- 7 статей в наукових виданнях категорії Б,
- 5 у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базі WoS / Scopus,
- 4 доповіді та тези на наукових конференціях.

### **Структура та обсяг дисертації.**

Дисертація складається із вступу, 5 розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 96 найменувань та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 221 сторінок, з яких основний зміст викладений на 168 сторінках, містить 69 рисунків (з яких 5 з описом займають повну площу сторінки), 15 таблиць.

## Розділ 1. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ, СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК

### 1.1 Методи виготовлення та структурні особливості кремнієвих нанониток

**1.1.1 Структурні особливості кремнієвих нанониток.** Нанонитки – це одновимірні наноструктури у формі суцільних ниток або дротів, які мають нанорозмірну ширину (діаметр) і довжину, яка значно перевищує ширину, що надає їм високе співвідношення сторін (до 1000) [1]. Сьогодні в сенсориці використовують різноманітні матеріали для створення нанониток і нановолокон: нановолокна  $\text{In}_2\text{O}_3$  [2], нановолокна  $\text{TiO}_2$  [3], нановолокна  $\text{ZnO}$  [4], нановолокна  $\text{CuO}$  [5], нановолокна  $\text{Ag@TiO}_2$  [6], нановолокна  $\text{WO}_3$  [7], а також кремнієві нанонитки (КНН) [1]. Кремній має значні переваги у виробництві наноструктур: низька вартість, загально прийнята відпрацьована технологія обробки, нетоксичне виробництво і сумісність з ІС. Крім того, високе співвідношення площі поверхні до об'єму, гарна змочуваність, хемосорбційні властивості, біосумісність і керовані фізичні та електричні властивості роблять кремнієві нанонитки унікальним матеріалом для застосування в сенсорах. Зокрема використання масиву КНН в складі газових сенсорів дозволяє зменшити робочі температури з 200-400 °С (для металооксидних сенсорів) до кімнатних температур. До стандартних методів визначення вмісту газів також можна віднести рідинну хроматографію та мас-спектроскопію, але обладнання для цих методів є дорогим і громіздким, тобто не підходить для портативного використання.

Основні структурні параметри масиву КНН включають: діаметр нанониток (5..500 нм), висоту нанониток (5..500 мкм), аспектне співвідношення нанониток (5..1000). Зображення кремнієвих нанониток, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), отриманих різними методами, показані на рис. 1.1. З рисунків видно, що метод створення нанониток впливає на їх структурні параметри. Наприклад нанонитки, отримані методом вирощування газ-рідина-тверде тіло (VLS), характеризуються високою впорядкованістю розташування у масиві, але низькою поверхневою щільністю (рис. 1.1, а). Для нанониток, виготовлених за методами



нанодрукованої літографії (NIL) та реактивного іонного травлення (RIE), спостерігалася значна шорсткість та розгалуження бічних стінок нанониток (рис. 1.1, б). Створення методом метало-стимульованого хімічного травлення дозволяє отримати масиви КНН з високою поверхневою щільністю нанониток та гладкими стінками (рис. 1.1, в). Але без використання процесів фотолітографії регулярність положення окремих нанониток на поверхні є низькою [1,8].

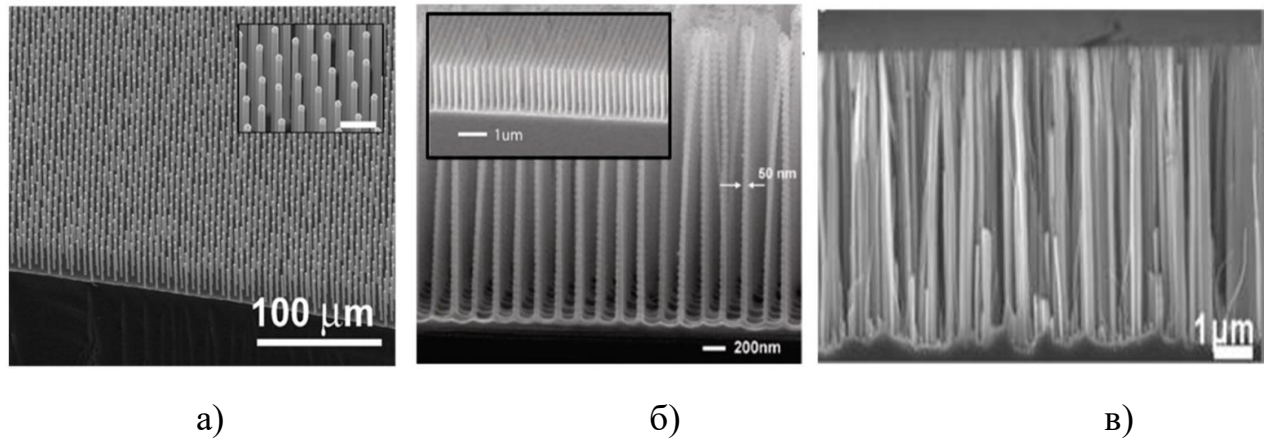


Рисунок 1.1 – СЕМ зображення КНН, створених методами: VLS (а), RIE у поєднанні з NIL (б) та МСХТ (в) [1,8]

**1.1.2 Методи створення КНН.** Кремнієві нанонитки можна створити за допомогою одного з двох загальних підходів: зверху-вниз і знизу-вгору. У підході «зверху-вниз» кластери монокристалічних пластин видаляються хімічним або фізичним шляхом, утворюючи одновимірні структури (нанонитки). У рамках цього підходу можна згадати наступні методи створення КНН: метало-стимульоване хімічне травлення (МСХТ) [9,10] та літографія з травленням [11,12]. В методі «знизу-вгору» КНН вирощують з окремих атомів. В цьому підході можна згадати наступні методи створення КНН: метод хімічного газофазного осадження (CVD) [13,14] і метод вирощування пара-рідина-тверде тіло [15,16].

**1.1.3 Метод газ-рідина-тверде тіло.** Довгий час метод VLS був найбільш широко використовуваним методом створення КНН. Суть цього методу полягає в зростанні нанониток у газовій фазі, що оточує краплі каталізатора, за рахунок перенасичення розплаву крапель і росту кристалів на межі рідина-тверде тіло. Таким чином, можна виділити чотири основні етапи, як показано на рис. 1.2 [1,8]:

1. Нанесення тонкої плівки каталізатора (зазвичай, золота) на поверхню кремнієвої підкладки шляхом термічного випаровування або розпилення.
2. Відпал плівки каталізатора при температурі, вищій за евтектичну точку Au-Si ( $440^{\circ}\text{C}$ ), щоб утворити краплі розплаву Au-Si на поверхні підкладки.
3. Подача газової суміші, що містить атоми кремнію, які проникають усередину крапель розплаву та дифундують до межі розплаву та твердого тіла.
4. Коли концентрація кремнію в розплаві значно перевищує його концентрацію за точкою евтектики, кремній осідає під золотом, твердне і продовжує рости у вигляді нанониток. Тобто перенасичення розплаву краплі викликає кристалізацію кремнію на межі розділу розплав-тверде тіло.

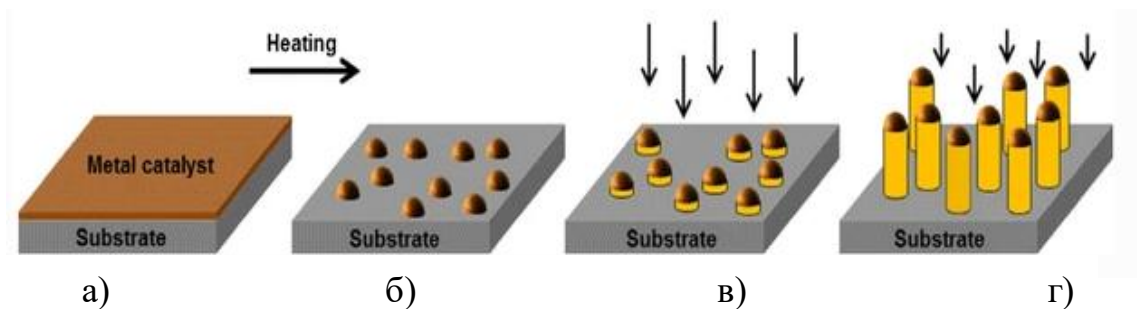


Рисунок 1.2 – Схематична ілюстрація процесу створення КНН методом VLS: осадження (а) та відпал (б) тонкої плівки каталізатора, подача газової суміші, що містить кремній (в), ріст кремнієвих нанониток (г) [8]

Перевагою цього методу є можливість адаптації до будь-якої технології, яка забезпечує подавання газової суміші цільового складу – хімічне осадження з парової фази, імпульсна лазерна абляція (PLA), молекулярно-променева епітаксія (МВЕ), термічне випаровування. До недоліків методу можна віднести відносно складний процес і неможливість отримання нанониток з високою поверхневою щільністю, оскільки їх загальний діаметр трохи перевищує розмір наночастинок золота. Крім того, цей метод включає в себе наявність процесів за високої температури, що можуть спричинити дифузію атомів золота вглиб нанониток, утворюючи нові додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні кремнію (пастки).

**1.1.4 Метод літографії з травленням.** В основі даного методу лежить технологія літографії для задавання конфігурації масиву нанониток на площині та технологія травлення для забезпечення тривимірності такому масиву (рис.1.3). Технологічні різновиди літографії, які можна використовувати при створенні КНН: УФ-літографія, електронно-променева літографія (EBL) і нанодруківана-літографія [17]. Типи травлення, які можна використовувати для виготовлення нанониток: хімічне травлення та реактивне іонне травлення [18]. Можна виділити наступну послідовність технологічних операцій у цьому методі. Спочатку наноситься фотополімерний шар (фоторезист) на поверхню сенсору (шар  $\text{SiO}_2$ ), де повинен бути створений тривимірний малюнок. Далі фоторезист засвічується через фотошаблон. Далі освітлені ділянки фоторезисту після експонування (позитивний фоторезист) або ділянки фоторезисту, які не були експоновані (негативний фоторезист), видаляються. Після цього відбувається процес травлення цільового шару (в утворених вікнах фоторезисту). На завершення відбувається процес видалення залишків фоторезисту [8]. До недоліків даного методу можна віднести: складне створення масиву нанониток, які мають діаметр у кілька нанометрів (щоб проявився квантово-розмірний ефект), та потреба дороговартісного спеціалізованого обладнання.

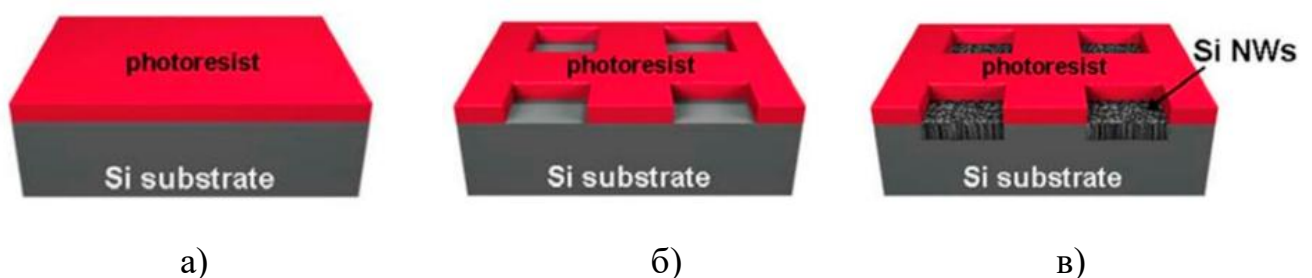


Рисунок 1.3 – Схематична ілюстрація процесу створення КНН методом RIE у поєднанні з NIL: осадження фоторезиста (а), формування вікон в шарі фоторезиста (б), створення нанониток у кремнієвій підкладці крізь вікна фоторезиста (в) [1,8]

**1.1.5 Метало-стимульоване хімічне травлення.** МСХТ– це метод хімічного травлення, за допомогою якого можна отримати кремнієві нанонитки з високим співвідношенням сторін (рис.1.4). Суть даного метод ґрунтується на тому, що на поверхню кремнію наносяться наночастинки благородних металів, які під дією



Рисунок 1.4 – Схематична ілюстрація процесу створення КНН методом МСХТ: перша стадія (а), друга стадія (б) [20]

хімічного окисника каталізують утворення дірок. Утворені дірки інжектуються у валентну зону напівпровідника, що призводить до розчинення матеріалу і утворення витравлених частин поблизу НЧ каталізатора. Хімічна реакція, яка описує цей етап, виглядає наступним чином:

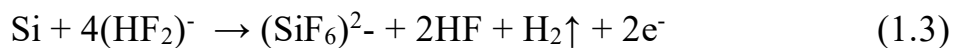


Таким чином, в процесі технічної реалізації методу МСХТ металеві наночастинки (НЧ), такі як наприклад, срібло, осаджуються на поверхню кремнію. Під час хімічного травлення кремнієвої пластини утворюються порожнини під НЧ, тобто утворюються одновимірні наноструктури (наноотвори чи нанононітки) [19]. Дірки, що виникають під час відновлення перекису водню, відіграють визначальну роль у розчиненні кремнію в даному методі. Завдяки великій різниці між електрохімічними потенціалами  $H_2O_2$  та Si, перекис водню передає кілька дірок у валентну зону кремнію навіть без каталізатора. Проте швидкість такого процесу складає лише кілька нанометрів за годину. Наявність каталізатора прискорює процес відновлення перекису водню, значно збільшуючи кількість інжектованих дірок і забезпечуючи процесу анізотропність. Згідно із загальноприйнятою теорією МСХТ, спочатку окислювач переважно відновлюється на поверхні металевого каталізатора, перетворюючись на воду та інжектуючи дірки в приповерхневу область напівпровідника через межу метал-напівпровідник.

Ця частина МСХТ описується наступним хімічним рівнянням [21]:



Розчинення кремнію до кремнійфторостиводневої кислоти відбувається за участі дірок з виділенням водню [8]:



Метод МСХТ має кілька переваг, серед яких низька вартість, простота реалізації та здатність створення нанониток з великою щільністю та високим аспектним відношенням. До недоліків даного методу слід віднести: можливе потрапляння металевих домішок з НЧ каталізатора на пластину кремнію з нанонитками, що може погіршити характеристики приладів. Крім того, є труднощі з контролем розподілу цих домішок по поверхні кремнієвої пластини.

## 1.2 Газові сенсори на основі кремнієвих нанониток

**1.2.1 Сенсори парів етанолу.** Етанол є легкою органічною сполукою, яка широко використовується в фармацевтичних та наукових лабораторіях, медичній та харчовій промисловості [22,23]. Тривалий вплив парів етанолу навіть в невисоких концентраціях може призвести до погіршення зору, подразнення слизової оболонки носа, а також викликати захворювання дихальних шляхів. Високі концентрації етанолу в повітрі можуть бути смертельними. Тому важливо контролювати рівень етанолу на виробництві. Крім того, стан алкогольного сп'яніння може призвести до паралічу центральної нервової системи людини, що особливо небезпечно для водіїв, оскільки це збільшує ризик дорожньо-транспортних пригод і завдає матеріальної шкоди та загрожує здоров'ю і життю людей. Тому наступною важливою сферою використання цих сенсорів є аналіз вмісту спиртів у подиху людини [23].

На сьогодні для сенсорів етанолу використовують кремнієві нанонитки завдяки їх високому співвідношенню сторін та великій кількості дефектів, які сприяють адсорбції молекул газу/пари. Сенсори етанолу на основі кремнієвих нанониток за принципом дії можуть бути резистивними [23] або ємнісними [24]. Ці нанонитки були створені для сенсорів етанолу за допомогою методу МСХТ. Немодифікований масив кремнієвих нанониток був менш чутливим до парів етанолу. Різні модифікатори, такі

як металоорганічні каркаси (MOFs) [2], наночастинки благородних металів і вуглецеві нанотрубки використовуються для підвищення чутливості поверхонь КНН. MOFs – це мікропориста структура, що складається з іонів металу або металевих кластерів, поєднаних з органічними лігандами для утворення одно-, дво- або тривимірних структур. Наприклад, для модифікації датчиків етанолу на основі КНН використовують цеоліт імідазолат (ZIF): ZIF-67 [23] та ZIF-8 [24].

Модифікація кремнієвих нанониток цеолітом імідазолатом (ZIF-67@КНН) була проведена шляхом використання методу центрифугування [23-27]. Структура модифікованого датчика парів етанолу наведена на рис. 1.5. Датчик складається з газочутливої поверхні (матриця кремнієвих нанониток, покрита модифікатором ZIF-67) і електродної системи (два контакти Pt). Принцип роботи датчика полягає в тому, що опір нанониток значно зростає під впливом парів етанолу. Величина зміни опору залежить від концентрації аналіту: чим вищою є його концентрація, тим більшою є опір сенсора. Виміри проводилися за різної концентрації етанолу (від 0,25 до 200 ppm), різного значення відносної вологості (від 25% до 85%) і при температурі 20°C.

Схематичний механізм впливу модифікатора ZIF-67 на характеристики сенсора представлено на рис.1.6. Цей механізм заснований на утворенні ізотипних гетеропереходів на поверхні КНН, завдяки чому підвищується ефективність електронних переходів. ZIF-67 (p-типу) осаджується на поверхню КНН (p-типу), в результаті чого виникає область збіднення основними носіями заряду (дірками) в

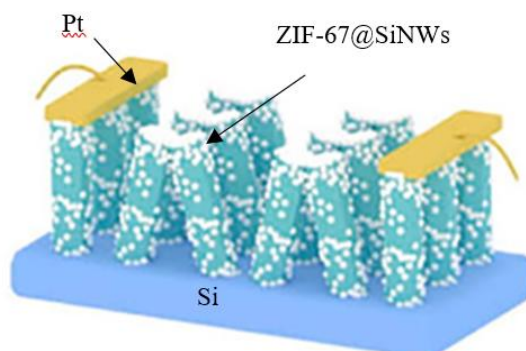


Рисунок 1.5 – Структура сенсора парів етанолу на основі ZIF-67@КНН [23]

приповерхневій області КНН навколо модифікатора, через різницю в роботі виходу електронів. Це спричиняє збільшення опору КНН. Подача етанолу, що є донорним



газом, спричиняє ще більше зменшення концентрації основних носіїв зарядів у приповерхневій області КНН, що призводить до більшого зростання опору. Таким чином, осадження модифікатора ZIF-67 на поверхні КНН спричиняє зростання відгуку сенсора. Крім того, розвинена структура модифікатора збільшує площу чутливої поверхні і, відповідно, чутливість сенсора. Зауважимо, що модифікатор ZIF-67 є гідрофобним матеріалом, що дозволяє підвищити стабільність роботи приладу, і використовувати його в умовах високої вологості [23].

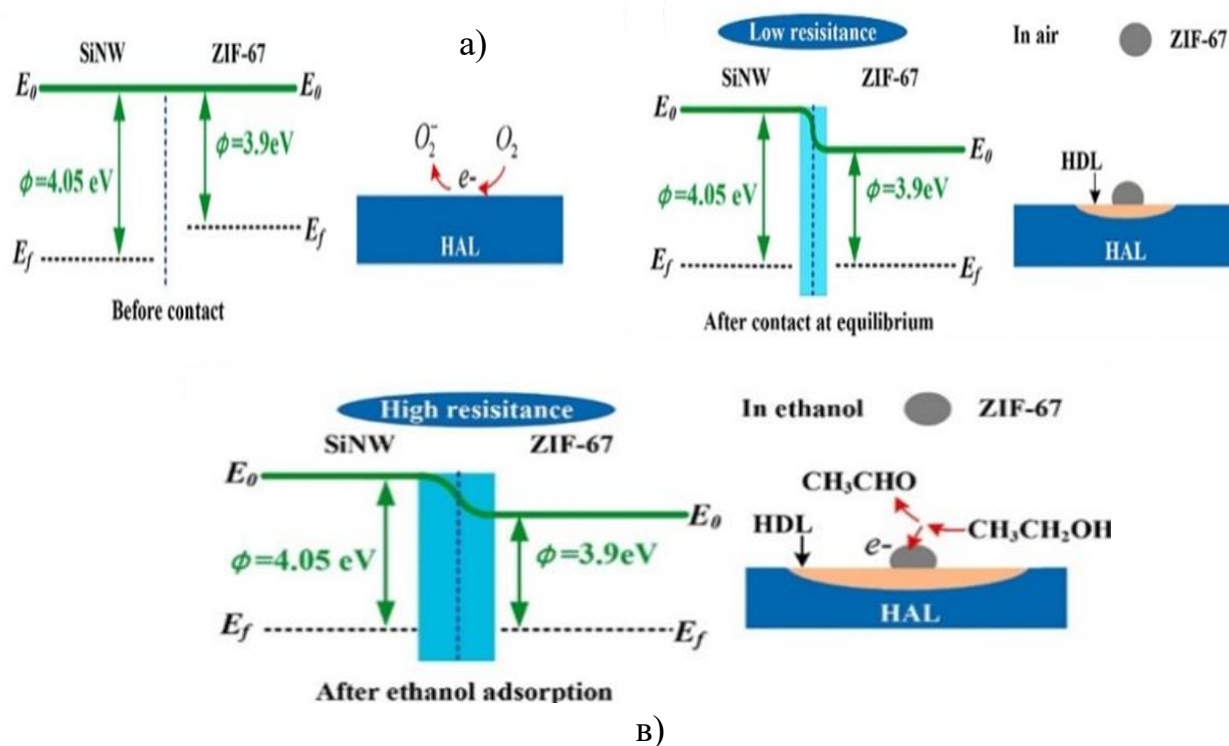


Рисунок 1.6 – Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора ZIF-67 в сенсорах парів етанолу на основі ZIF-67@SiNWs: до контакту (а), після контакту на повітрі (б), після контакту при подачі аналіту (в) [23]

Модифікація ZIF-67@КНН призвела до значного покращення чутливості сенсору, адже у порівнянні з немодифікованим сенсором величина відгуку зростає майже в 12 разів (за рівня RH 25%). Навіть при високому рівні вологості (65%), сенсор на основі ZIF-67@КНН залишається чутливим до парів етанолу завдяки своїй підвищеній вологостійкості. Також, завдяки ZIF-67, динамічний діапазон відгуку розширився з 2,5 до 20 ppm (для немодифікованих КНН) до 0,25 - 200 ppm (для модифікованого КНН). Також проводилося дослідження селективності

модифікованого сенсору ZIF-67@КНН, яке продемонструвало, що сенсор немає відгуку до водню та метану, а також має невеликий відгук на пари ізопропанолу, метанолу та ацетону, який є щонайменше в 3 рази менший, ніж на етанол.

Для модифікації кремнієвої поверхні в останній час часто використовують вуглецеві нанотрубки (ВНТ) через їх властивості, такі як велика кількість дефектів на їх поверхні, що сприяють адсорбції молекул газу або пари. Порожниста будова цього матеріалу також сприяє підвищенню чутливості сенсорів та зниженню робочої температури. Модифікацію КНН за допомогою багат шарових вуглецевих нанотрубок (MWCNTs/КНН) отримують методом крапельного нанесення. Схематична будова отриманої наноструктури MWCNTs/КНН показана на рис. 1.7. Принцип дії цих сенсорів базується на зміні опору чутливого шару при дії аналіту: за вищої концентрації етанолу, опір чутливого елемента також зростає.

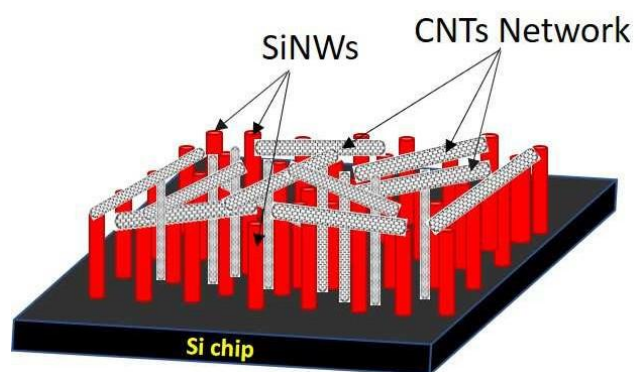


Рисунок 1.7 – Структура сенсора парів етанолу на основі MWCNTs/КНН [28]

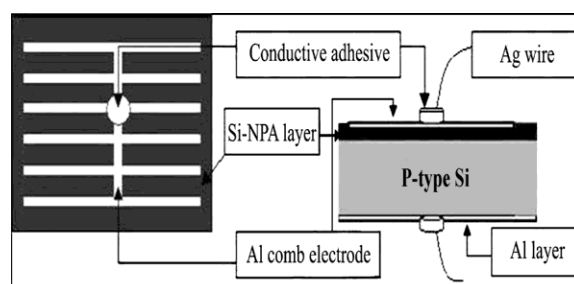


Рисунок 1.8 – Структура ємнісного сенсора  $C_2H_5OH$  на основі КНН [29]

Механізм чутливості датчика до газу аналіту базується на наступному принципі. Провідність в напівпровідниковому матеріалі залежить як від концентрації, так і від рухливості носіїв заряду. Оскільки молекули спирту та вуглецеві нанотрубки взаємодіють через сили Ван-дер-Ваальса, адсорбція аналіту відбувається за механізмом фізичної адсорбції. Тому зміна провідності в чутливому елементі може відбутися лише за рахунок зміни рухливості носіїв заряду, оскільки концентрація носіїв заряду змінюється через хімічну адсорбцію. Таким чином, введення газу аналіту викликає зростання опору сенсора через зниження рухливості носіїв заряду в



чутливому шарі. Газочутливі характеристики модифікованої структури MWCNTs/КНН показали, що під впливом парів спирту з концентрацією всього 1 ppm відгук датчика зріс на 38%. При цьому значення чутливості, визначене як відношення опору при газовому впливі до опору при відсутності газу ( $R_g/R_a$ ), склало 1,42. Дослідження швидкодії показало, що даний сенсор має час відгуку і відновлення приблизно 5 с. Такі швидкі часи відгуку/відновлення сенсорів пояснюється за рахунок того, що фізична абсорбція потребує незначної енергії активації, менше 0,1 eV [28]. Дослідження селективності показали, що сенсор на основі модифікованої структури MWCNTs/КНН є нечутливим до рівня RH на рівні 49% і має незначний відгук на пари ацетону, але цей відгук в 6 разів менший, ніж реакція на газ аналіт [28].

Для детекції парів етанолу виготовляють також ємнісний тип сенсорів на основі КНН [18]. КНН були отримані завдяки методу гідротермічного травлення кремнієвих пластин у розчині фтористоводневої кислоти, яка містить  $Fe(NO_3)_3$ . Будова сенсора являла собою чутливий шар КНН та систему електродів у вигляді плоскопаралельного конденсатора. Електроди склалися з Al гребінки з фронтальної сторони сенсору та суцільного Al шару з тилу сенсора (рис.1.8). Принцип дії даного сенсора базується на зміні ємності при зміні концентрації етанолу. Механізм чутливості датчика до аналіту обумовлений збільшенням відносної діелектричної проникності КНН під впливом аналіту. Це відбувається через поступове заповнення проміжків між КНН парою етанолу та фізичну адсорбцію молекул етанолу на їх стінках. Фактично, відносна діелектрична проникність етанолу є набагато більшою, ніж у повітря чи кремнію. Тому ці датчики демонструють значний відгук. Це пояснює те, що зміни інтегральної діелектричної проникності КНН через вплив етанолу є дуже великими, що дозволяє розширити межі детекції концентрації етанолу. Дослідження відгуку ємнісного типу датчиків на базі КНН показали, що при зміні концентрації аналіту з 0 до 500 ppm, ємність сенсора зростає в 4,3 рази. Дослідження швидкодії сенсору, показало, що час відгуку становив 15 с, а час відновлення 30 с (за концентрації аналіту 50 ppm) [29]. З табл. Б1 видно, що модифікації поверхні КНН незалежно від виду мають позитивний вплив на робочі характеристики датчиків, та значно розширюють робочий діапазон від 20-40 ppm до 0.125-500 ppm.

**1.2.2 Сенсори парів нафти.** Проблема витоків сирих нафтових парів становить серйозну загрозу для безпеки інфраструктури у нафтовій та нафтохімічній промисловості. Неочікувані витoki нафти або її парів з резервуарів, де вона зберігається, або непередбачене потрапляння повітря до таких резервуарів можуть призвести до великих екологічних катастроф, вибухів зі значною кількістю жертв та серйозних фінансових наслідків. Тому для забезпечення безпеки в резервуарах, де зберігається нафта, необхідно постійно контролювати концентрацію парів сирих нафтових речовин в межах, що виходять за межі займання, тобто від 10 000 до 60 000 ppm [30]. Структура сенсора парів нафти складається з чутливої області (масиву КНН) та системи електродів (два контактні майданчики Ag/Al) (рис.1.9). Принцип роботи даного сенсора базується на зростанні опору сенсора при зростанні концентрації парів нафти. Це пояснюється адсорбцією молекул аналіту на КНН, розташованих між двома контактами. Масив КНН представляє собою паралельні нанонитки кремнію з окисленою поверхнею, які можуть доторкатися одна до одної бічними гранями. Рух носіїв заряду між контактними майданчиками може здійснюватися вздовж крайніх нанониток, а далі через підкладку, або впоперек нанониток (Si-SiO<sub>x</sub>-Si-...-Si-SiO<sub>x</sub>-Si) за стрибковим/тунельним механізмом. При поглинанні аналіту висота потенціальних бар'єрів на оксидному з'єднанні зростає, що може зменшувати ймовірність як тунелювання, так і стрибкового механізму руху електронів. Це призводить до зменшення електричного струму при заданій напрузі, а отже, до збільшення опору.

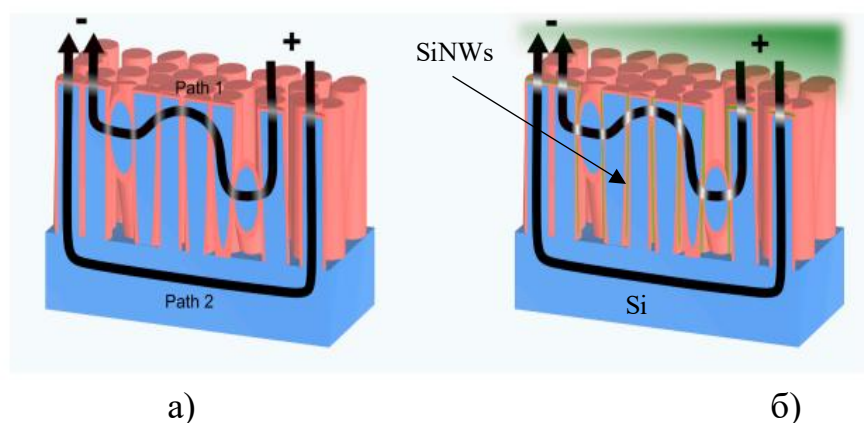


Рисунок 1.9 – Структура сенсора парів нафти на основі КНН: до подачі аналіту (а), після подачі аналіту (б) [30]

КНН були створені за допомогою методу МСХТ. Для виготовлення датчиків парів нафти використовувався кремній n-типу з питомим опором підкладки 1–10 Ом·см. Відгук даного датчика визначався як  $\Delta R/R_0$  і становив 0,35 при 20°C. Дослідження швидкодії показало, що час відгуку становив приблизно 20 с, а час відновлення 30 с. Робочий діапазон виявлення парів нафти склав від 250 до 23500 ppm, що також в себе включає нижню межу займання парів нафти (10000 ppm).

**1.2.3 Сенсори парів формальдегіду.** Формальдегід (НСНО) представляє собою безбарвний газ з гострим запахом, який відчувається навіть у низьких концентраціях. Ця речовина може стати значною загрозою для здоров'я людини, особливо у закритих приміщеннях, викликаючи головний біль, нудоту та подразнення дихальних шляхів і слизових оболонок. Вона широко використовується у різних сферах промисловості, таких як хімічна, меблева, текстильна, будівельна та медична, що підкреслює важливість контролю за її витіканням. Також формальдегід є дуже токсичною леткою органічною сполукою (ЛОС), яка виділяється з різних предметів і конструкцій у закритих приміщеннях, наприклад, в новобудовах [31]. Тому це створює необхідність у розробці та виготовленні портативних датчиків для моніторингу рівня безпеки навколишнього середовища в приватних будинках та на робочих місцях. Максимальна допустима концентрація формальдегіду, встановлена “Національним інститутом безпеки та гігієни праці”, складає 0,1 ppm у житлових приміщеннях та 1 ppm у промислових приміщеннях [32]. Крім того, формальдегід є природною речовиною, яку виробляє людський організм у дуже малих кількостях. Рівень його концентрації в подиху може бути біомаркером деяких інфекційних захворювань. Тому виникає необхідність у розробці біомедичних сенсорів подиху, які здатні виявляти цей газ. Датчики формальдегіду на основі немодифікованих КНН структурно складаються з чутливої області, яка представляє собою масив КНН n-типу, та системи електродів з Ti/Ni. Дані сенсори за принципом дії є резистивними (при подачі формальдегіду опір сенсора зменшується). Зменшення опору залежить від концентрації формальдегіду. Механізм чутливості можна пояснити хемосорбцією кисню на повітрі, що призводить до високого опору через акцепторну природу кисню. Кисень захоплює електрони з КНН, утворюючи збіднену область. Коли сенсор

піддається впливу аналіту, НСНО реагує з  $O^-$  і  $O^{2-}$ , вивільняючи носії заряду в приповерхневий шар, що викликає зменшення опору сенсора [33].

Для виготовлення датчиків формальдегіду використовували кремній з електронним [32,26] та дірковим [32] типом провідності з питомим опором: для n-типу 0,005–0,02 Ом·см, для p-типу 0,001–0,005 Ом·см [31] та 1,0–10,0 Ом·см [32]. Дослідження показали, що тип підкладки впливає на електричні характеристики сенсорів: кремній p-типу забезпечує значно кращі результати [31]. Кремнієві нанонитки були виготовлені шляхом одно- або двохстадійного МСХТ [31, 26].

Для покращення газочувливих характеристик датчиків були запропоновані різні модифікації поверхні КНН, зокрема використання оксидних матеріалів ( $ZnO@КНН$  [26]) та відновленого оксиду графену ( $rGO@КНН$  [31, 32]). Механізм дії модифікаторів базується на утворенні гетеропереходу з зоною збіднення на межі між КНН і модифікатором. При поглинанні донорного газу опір пристрою значно зменшується. Модифікатори також сприяють створенню розвиненої поверхні, що підвищує чутливість сенсорів та розширює їх робочий діапазон концентрацій.

Щоб створити модифіковані кремнієві нанонитки з відновленим оксидом графену ( $rGO@n-КНН$ ), використовували два підходи. В першому випадку оксид графену був синтезований за допомогою модифікованого методу Хаммера, а потім нанесений крапельним методом на поверхню КНН. Після цього комплекс  $GO@КНН$  відновлювали в атмосфері  $H_2/Ar$  [31]. У другому способі також використовували оксид графену, отриманий модифікованим методом Хаммера, але виготовлені КНН були зрізані та додані до розчину GO з подальшим його відновленням. Отриману суміш наносили на керамічну підкладку з контактами [31]. Модифікація КНН за допомогою відновленого оксиду графену ( $rGO$ ) значно підвищила чутливість сенсорю: за концентрації НСНО в 10 ppm опір сенсора зменшився в 6,4 рази для модифікованих нанониток, порівняно з 2,5 разами для немодифікованих. Крім того, ця модифікація розширила динамічний діапазон відгуку з 2,5–20 ppm (для n-КНН) до 0,1–35 ppm (для  $rGO@n-КНН$ ). Сенсор демонструє швидкий час відгуку/відновлення (30 с/10 с) [31]. Було розроблено сенсори для детектування формальдегіду, які функціонують при кімнатній температурі [31], так і при підвищених температурах до

300°C [31]. Наприклад, відгук модифікованого датчика rGO@КНН, який працює при кімнатній температурі становив приблизно 0.99 при концентрації НСНО в 1 ppm. Цей сенсор демонстрував швидкий час відгуку приблизно 30 с, проте час відновлення був доволі великим і складав 3 хв [31]. При температурі роботи сенсора в 300°C спостерігалось значне покращення чутливості датчика: його опір зменшився понад в 6 разів за концентрації формальдегіду в 10 ppm [31].

Для модифікації датчика формальдегіду на основі КНН також можна використовувати наноквітки оксиду цинку. Для цього вони були отримані методом золь-гель і нанесені на КНН за допомогою методу занурення [26]. Чутливі властивості сенсорів на основі структури ZnO/КНН досліджували за допомогою вимірювання зміни опору під впливом формальдегіду. Відгук сенсора становив 1,27. Встановлено, що дана модифікація поверхні КНН призвела до покращеного відгуку даних датчиків. А межа визначення НСНО становила всього 0,01 ppm. Модифікація також покращила швидкодію сенсора, а саме: час відгуку/відновлення становив 19 с та 14 с відповідно (при концентрації НСНО в 10 ppb) [26].

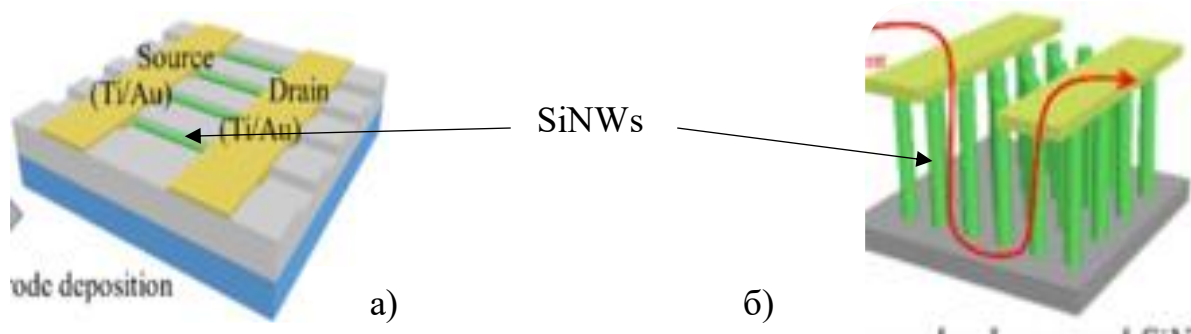


Рисунок 1.10 – Структура сенсора аміаку на основі КНН резистивного (а) та транзисторного (б) виду [34]

Згідно з табл. Б.2, різні модифікації поверхні КНН позитивно впливають на основні робочі параметри датчиків. Всі модифікатори значно розширюють робочий діапазон до 0,01–1000 ppm. Ще однією перевагою модифікаторів є зниження робочої температури сенсорів до 20°C, що дозволяє використовувати їх у побутових умовах. Крім того, модифікації поверхні КНН покращують відгук датчика з 2,5 до 8,57. У порівнянні з газочутливою плівкою оксиду цинку, кремнієві нанонитки значно зменшують час відгуку сенсора (з 31 до 11 с).

**1.2.4 Сенсори аміаку.** Аміак – це дуже токсичний газ, який має різкий запах, що виділяється під час промислових та природних процесів. Вдихання аміаку є небезпечним для здоров'я людини і може призвести до пошкодження шкіри, очей, дихальних шляхів, а також викликати набряк легень і навіть смерть при тривалому впливі. Тому є велика потреба в розробці високочутливих сенсорів для моніторингу концентрації  $\text{NH}_3$  в промислових, медичних, військових та житлових умовах.

Принцип дії резистивних газових сенсорів полягає в зміні опору напівпровідника в залежності від концентрації та хімічної природи аналіту, що базується на явищі хемосорбції газу на поверхні твердого тіла. Під час хемосорбції має місце утворення хімічного зв'язку між частинкою з газової фази та адсорбційним центром поверхні, що супроводжується переходом електрона (дірки) на енергетичний рівень частинки, що адсорбується. Знак адсорбованої частинки залежить від співвідношення роботи виходу електрона з напівпровідника та енергії спорідненості до електрона (енергії іонізації) частинки, що адсорбується. Так, якщо частинка газу має більшу енергію спорідненості до електрона, ніж робота виходу з напівпровідника, то електрон переходить на газову частинку і вона перетворюється на від'ємний іон. Коли ж робота виходу з напівпровідника більша, ніж енергія іонізації частинки, то електрон перейде з газової фази у напівпровідник, тобто частинка зарядиться додатньо. У першому випадку газ називається акцепторним, а другому випадку – донорним. В залежності від типу напівпровідника та знаку адсорбованого заряду в приповерхневій області виникає область збіднення або збагачення основними носіями заряду, що супроводжується збільшенням або зменшенням опору матеріалу. Наприклад, у випадку адсорбції від'ємного іона на напівпровіднику n-типу для нейтралізації цього заряду з об'єму напівпровідника приходять дірки і у цій області концентрація електронів зменшується, тобто утворюється область збіднення (опір зростає). Якщо ж від'ємний іон адсорбується на напівпровіднику p-типу, то, очевидно, утворюється зона збагачення (опір зменшується). Таким чином, залежно від хімічної природи газу аналіту (донорний або акцепторний) та типу провідності напівпровідника (n- або p-тип) опір чутливого шару сенсора збільшується або зменшується.

Датчики аміаку на основі КНН можуть бути двох видів: резистивного [35,36] та транзисторного [8]. Структурно резистивні сенсори аміаку складаються з чутливої області (масив КНН) та системи електродів (два контакти Ti-Ni) (рис. 1.10, а). Принцип дії резистивного датчика базується в зміні опору приладу при зростанні концентрації аналіту. NH<sub>3</sub>-сенсор на базі польового транзистора включає наступні складові: стік і витік (Ti/Au), газочутлива область – канал (планарно розташовані КНН), підзаслонний діелектрик (SiO<sub>2</sub>), тильний заслін (p<sup>+</sup>-кремнієва підкладка) (рис. 1.10, б). Принцип роботи даного датчика полягає в зміні струму каналу при зростанні концентрації аналіту. Для виготовлення цих датчиків використовувався кремній n-типу провідності з питомим опором в діапазоні 1–10 Ом·см [34,36]. Кремнієві нанонитки були створенні за допомогою одно- або двохстадійного методу МСХТ [35,36] та методу планарного вирощування за схемою тверда речовина-рідина-тверда речовина (IPSL) [34]. Газочутливі властивості резистивних датчиків на основі КНН оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі зміною концентрації газу аналіту (концентрації аміаку від 10 до 100 ppm) за сталої кімнатної температури [36]. Чутливість датчика визначалася як  $(R_g - R_a) / R_a \times 100\%$  за концентрації аміаку 100 ppm і складала 99%. Дослідження швидкодії показало, що час відгуку становив 68с, а час відновлення 210 с. Селективність досліджували для чотирьох різних газів: ацетону, етанолу, аміаку, етанолу і хлороформу (концентрація 100 ppm при 20°C). Дослідження встановило, що датчик майже не проявляє відгуку до хлороформу, етанолу та ацетону (чутливість 1-7%), а до NH<sub>3</sub> чутливість становила 99%, звідки можна зробити висновок про високу селективність пристрою [36].

Для покращення основних робочих характеристик датчика було вирішено модифікувати поверхню КНН провідним полімером поліпіролу (PPy). Ця модифікація полягає у нанесенні поліпіролу у вигляді оболонки (PPy-shell) або НЧ PPy-NPs на поверхню масиву КНН з низькою щільністю розподілу по поверхні (LNWs) [35]. Для модифікації КНН провідним полімером поліпіролу (PPy-shell@LNWs та PPy-NPs@LNWs), спочатку отримували масив кремнієвих нанониток з низькою щільністю розподілу по поверхні. Звичайні КНН, створенні методом МСХТ, мають тенденцію доторкатися своїми бічними гранями стінок через сили Ван

дер Ваальса, що ускладнює нанесення модифікатора. Для цього застосовували подвійний процес МСХТ. Потім для отримання нанокompозиту PPy-shell@LNWs використовували газофазну полімеризацію мономерів піролу на поверхні КНН. Нанокompозит PPy-NPs@LNWs отримували за допомогою рідинної полімеризації мономерів піролу на поверхні КНН (рис.1.11). Механізм роботи даного модифікатора полягає у виникненні гетеропереходу між PPy і КНН, де утворюються області збагачення основними носіями заряду (NAL) та області збіднення основними носіями заряду (HDL) всередині КНН та наночастинок PPy відповідно (рис.1.12). В NH<sub>3</sub>-датчику на основі композиту PPy-юshell@LNWs присутні два канали електропровідності - оболонка поліпіролу і область NAL в кремнії, які можуть регулюватися адсорбцією аміаку. Під дією донорного газу NH<sub>3</sub> обидва канали провідності значно зменшуються через інжекцію електронів, що призводить до

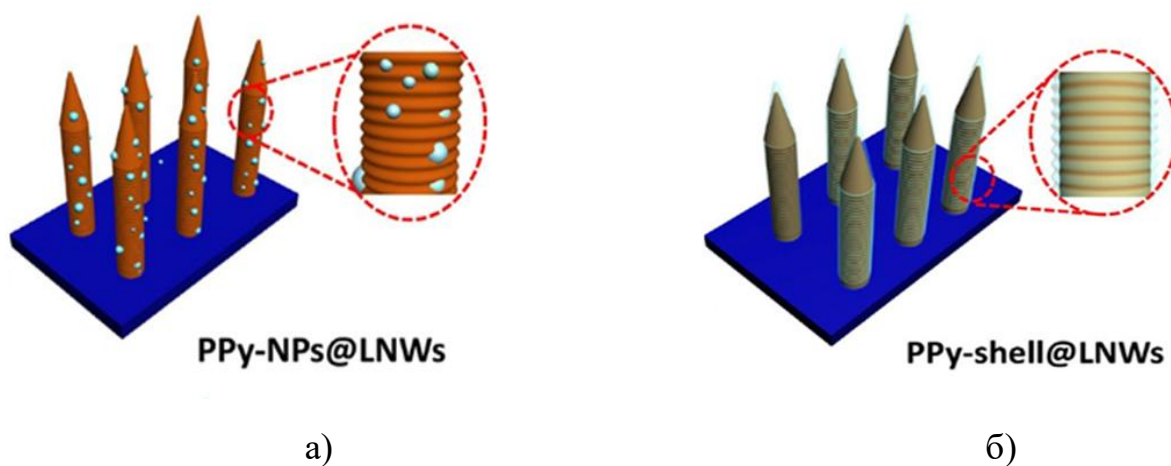


Рисунок 1.11 – Структура сенсора аміаку на основі PPy-NPs@LNWs (а) та PPy-shell@LNWs (б) [35]

значного збільшення опору. У NH<sub>3</sub>-датчику на основі композиту PPy-NPs@LNW діє інша модель провідності з домінуючим каналом провідності вздовж NAL на поверхні КНН. На межі між наночастинками поліпіролу та кремнієм утворюються нанорозмірні області накопичення дірок (NAR). Адсорбція аміаку на поверхні КНН призводить до інжекції електронів, що призводить до зменшення товщини каналу NAL і збільшує опір сенсора. Присутність областей накопичення дірок в околі НЧ поліпіролу вносить додаткову зміну опору сенсора через вплив аналіту порівняно з



немодифікованим масивом КНН. Проте вплив його є набагато меншим по величині, ніж у випадку модифікації за допомогою суцільної оболонки поліпіролу [35].

Газочутливі властивості модифікованих структур PPy-shell@LNW та PPy-NPs@LNW були оцінені шляхом дослідження зміни опору під впливом аміаку ( $(R_g - R_a)/R_a$ ). Виявлено, що модифікація суцільною оболонкою PPy забезпечує більш посилений відгук сенсора, аніж НЧ PPy, порівняно з немодифікованими КНН: модифікатори демонструють приблизно в 27 разів збільшення відгуку у випадку PPy-shell@LNWs і 6 разів збільшення відгуку у випадку PPy-NPs@LNWs (при концентрації аміаку в 10 ppm). Виявлено, що наявність цієї модифікації на поверхні КНН призводить до покращення короточасної стабільності, про це свідчить повне відновлення сигналу сенсора протягом 5 робочих циклів. Це можна пояснити формуванням нещільної структури КНН, яка забезпечує газу аналіту вільний доступ адсорбції/десорбції. Модифікація PPy-shell@LNWs реагує на розріджений  $\text{NH}_3$  з концентрацією всього 130 ppb, що набагато нижче, ніж рівень токсичності для людини

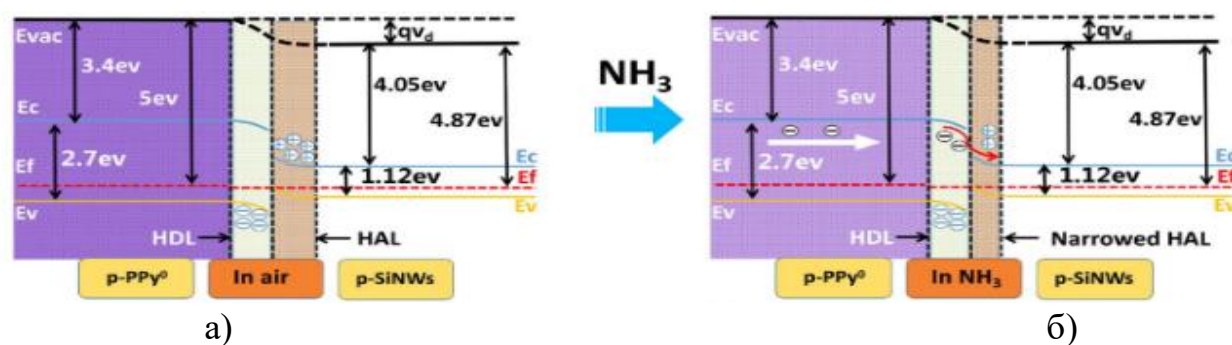


Рисунок 1.12 – Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора PPy в сенсорах парів аміаку на основі PPy-shell@LNWs: на повітрі (а), після подачі аналіту (б) [34]

25 ppm. Дослідження селективності датчиків проводилися шляхом порівняння їх відгуку на різні гази концентрацією 500 ppm за температури 20°C ( $\text{H}_2$ , ацетон, метанол, метан, етанол і аміак). Сенсори продемонстрували в 14 разів більшу чутливість при впливі 5 ppm  $\text{NH}_3$ , аніж до 500 ppm інших газів.

Датчики резистивного типу, як правило, відзначаються обмеженою чутливістю та можуть бути громіздкими через відсутність функції підсилення сигналу, яка є

характерною для датчиків на польових транзисторах (FET). Для отримання сенсорів КНН-FET на основі планарно розташованих кремнієвих нанониток, спочатку в шарі підзатворного діелектрику створювались канавки для каталізатора за допомогою променя плазми. Потім в області цих канавок проводилось осадження смужок індію за допомогою методу вакуумного випаровування, далі відбувалася обробка у водневій плазмі з наступним відпалом, щоб отримати окремі краплі каталізатору. Наступним кроком було завантаження зразків в систему хімічного газофазного осадження (PECVD), де під дією каталізатора в канавках відбувалося вирощування КНН за схемою тверда речовина-рідина-тверда речовина. Нанесення електродів витоку та стоку (Ti/Au) виконувалося за допомогою електронно-променевого випаровування [36].

Дія сенсору базується на зміщенні передавальної характеристики польового транзистора під впливом аміаку ( $\text{NH}_3$ ) у напрямку від'ємних значень напруги в порівнянні з початковим станом на повітрі. Це еквівалентно виникненню додаткового позитивного зміщення у транзисторі, що при тій же напрузі зменшує провідність каналу. Поява цього зміщення обумовлена накопиченням додаткового заряду, що адсорбується аміаком на бічних стінках нанониток внаслідок інжекції електронів у канал. Датчики КНН-FET показали високу чутливість 75,8% до 100 ppm аміаку, визначену як відносна зміна струму транзистора. Слід зауважити, що чутливість цих сенсорів проявляє тенденцію до насичення при високій концентрації  $\text{NH}_3$ , яка починається з 200 ppm. Ймовірно, це пов'язано із заповненням всієї бічної поверхні кремнієвих нанониток адсорбованими молекулами газу аміаку. Дослідження також продемонстрували, що мінімальна межа виявлення аналіту становить 0,1 ppm при часі відгуку/відновлення 20 с. Було встановлено, що такий сенсор демонструє довгострокову стабільність роботи протягом 180 днів.

З табл. Б.3 видно, що всі модифікатори поверхні КНН мають позитивний вплив на основні характеристики сенсорів. Усі модифікації значно розширюють робочий діапазон концентрації з 10-100 до 0,136-500 ppm. Це збільшення дає можливість використання цих датчиків в побуті, оскільки концентрація в 25 ppm газу аміаку є токсичною для людини. Крім того, всі модифікації поверхні КНН покращують відгук

сенсора з 0,99 до 10,5. Порівнюючи з ZnO-FET, можна відзначити, що використання КНН значно зменшує робочі температури з 180 до 20°C.

### 1.3 Сенсори рідин на основі кремнієвих нанониток

**1.3.1 Сенсори глюкози.** Моніторинг рівня глюкози має істотне значення в медичній діагностиці, харчовій промисловості та біотехнології. Велику роль відіграє діагностика рівня глюкози в крові у пацієнтів з цукровим діабетом. Незважаючи на те, що цукровий діабет є невиліковною хворобою, моніторинг рівня цукру в крові та вчасне лікування дозволяють лікарям полегшити симптоми та запобігти ускладненням. Серед основних портативних методів виявлення глюкози широко використовують підходи електрохімічного окислення, оскільки вони мають низьку межу виявлення, високу чутливість та відмінну вибірковість. Сенсори глюкози можуть бути розроблені з використанням ферментів або без них. Незважаючи на те, що сенсори глюкози на основі ферментів демонструють високу чутливість і вибірковість, але активність ферментів легко піддається впливу температури, рН, вологості та токсичних речовин. Тому для створення стабільних приладів частіше використовують неферментативні датчики з неорганічним каталізатором. Важливо зазначити, що без каталізатора КНН мають низьку каталітичну активність в лужному середовищі. Також були розроблені сенсори глюкози резистивного типу, які відрізняються простотою виготовлення, високою чутливістю і стабільністю.

Для створення КНН під час виготовлення сенсорів глюкози використовувався кремній із дірковим типом провідності та питомим опором  $\rho \sim 1-10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Створення КНН було здійснено за допомогою методу МСХТ, при цьому каталізатор нанесено методом автокаталітичного осадження. Електрохімічний сенсор глюкози структурно має робочий електрод на основі кремнієвих нанониток з осадженим на їх поверхні каталізатором (Pd-Ni/КНН), а також платиновий протиелектрод та електрод порівняння Ag/AgCl. Принцип дії електрохімічного сенсору глюкози базується на вимірюванні струмів при фіксованому потенціалі (-0,06 В), які виникають в результаті окислення глюкози залежно від її концентрації. Дослідження сенсора глюкози з

робочим електродом Pd–Ni/КНН проводили у  $0,1 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> розчині КОН з різною концентрацією глюкози (від 2 до 20 моль/м<sup>3</sup>). Використання каталізатора Pd–Ni у складі робочого електрода призвело до покращення як чутливості, стабільності роботи сенсора, так і його селективності та межі визначення. Виготовлений електрод проявляє лінійність залежності струму в широкому діапазоні концентрацій глюкози (від 0 до 20 моль/м<sup>3</sup>). Чутливість була визначена за нахилом кривої залежності пікового струму окислення від рівня концентрації глюкози і склала  $190,7 \text{ mA} \cdot \text{mоль/м}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ . Мінімальна межа визначення глюкози скоротилась до  $2,88 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>, а час реакції становив 8 с. Досліджено селективність сенсора глюкози ( $0,5$  моль/м<sup>3</sup>) в присутності можливих нецільових речовин при вимірюванні (інтерферентів): аскорбінової кислоти ( $0,2$  моль/м<sup>3</sup>), сечової кислоти ( $0,1$  моль/м<sup>3</sup>) і 4-ацетамідофенолу ( $0,1$  моль/м<sup>3</sup>). Електрод Pd–Ni/КНН не проявляв реакції на всі види інтерферентів, у той час як при додаванні глюкози спостерігалось помітне зростання струму.

Структурно резистивний сенсор глюкози на основі КНН має дві основні складові: чутливу область, що представлена масивом кремнієвих нанониток, та електродну систему, яка складається з Ti–Ni. Принцип роботи цього сенсора полягає в збільшенні опору при зростанні концентрації аналіту рис.1.13. Відгук резистивного

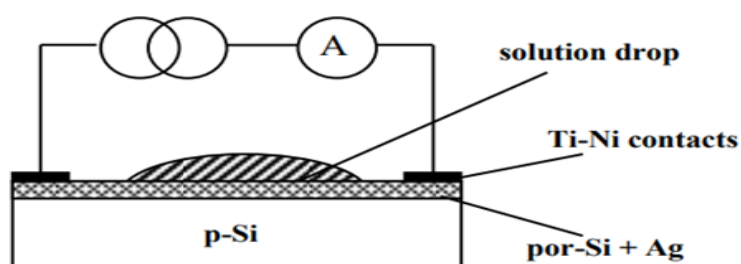


Рисунок 1.13 – Структура сенсора глюкози на основі КНН [37]

датчика глюкози на базі кремнієвих нанониток визначали через глюкозооксидазну реакцію, що призводить до падіння струму при додаванні глюкози. Для вимірювання застосовували нанесення суміші 0,1 мл водного розчину глюкози та 0,5 мл розчину глюкозооксидази. Вольт-амперні характеристики резисторної структури виявлялись лінійними, змінюючи кут нахилу зі зміною концентрації аналіту. Чутливість визначалася за допомогою кута нахилу залежності струму за постійної напруги від

концентрації аналіту і становила 2,73 мА/В·%. Межа виявлення глюкози в таких сенсорах становила 20 мг/дл, а робочий діапазон складав 100-240 мг/дл [37].

**1.3.2 Сенсори перекису водню.** Перекис водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) використовується як проміжний реагент у фармацевтичній та харчовій галузях, але також може бути джерелом забруднення для навколишнього середовища через його присутність у промислових відходах. Крім того,  $\text{H}_2\text{O}_2$  є реактивним побічним продуктом метаболізму кисню, що відбуваються в організмі людини. Перевищення рівня  $\text{H}_2\text{O}_2$  в організмі може призвести до окислювального стресу, що пошкоджує клітини у різних тканинах, білків та ДНК. Це може призвести до різноманітних захворювань, таких як діабет, рак, серцево-судинні та неврологічні розлади, включаючи хвороби Альцгеймера та Паркінсона, які пов'язують із високим рівнем перекису водню.

Структурно електрохімічний сенсор  $\text{H}_2\text{O}_2$  складається з робочого електрода на основі КНН (МСХТ) з осадженим на їхній поверхні каталізатором ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{КНН}$ ), а також з Pt протиелектрода та електрода порівняння  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Принцип дії електрохімічного сенсору для визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  полягає в детектуванні струмів за фіксованої напруги (0,2В), які виникають в результаті окислення  $\text{H}_2\text{O}_2$  залежно від його концентрації. Для створення таких сенсорів використовувався кремній електронного типу провідності з питомим опором 0,1–10 Ом·см. Для отримання робочого електрода  $\text{Ni}$  осаджували методом автокатолітичного осадження.

Експерименти з сенсором  $\text{H}_2\text{O}_2$  з робочим електродом  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{КНН}$  проводились у  $0,5 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> розчині  $\text{NaOH}$  з різними концентраціями перекису водню (від 0,1 до 6 моль/м<sup>3</sup>). Використання каталізатора позитивно вплинуло на чутливість, стабільність та селективність сенсора, а також на його межу виявлення. Розроблений електрод демонструє лінійну залежність струму в широкому діапазоні концентрацій  $\text{H}_2\text{O}_2$  від 0 до 5,5 моль/м<sup>3</sup>, з межею виявлення  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>. Чутливість сенсора збільшилась до  $3,31 \text{ мА} \cdot \text{моль/м}^3 \cdot \text{см}^{-2}$ . Дослідження селективності електрода  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{КНН}$  включало аналіз відгуку на такі інтерференти, як аскорбінова кислота ( $50 \text{ моль/м}^3$ ) і сечова кислота ( $25 \text{ моль/м}^3$ ). Після додавання інтерферентів струм сенсора майже залишався постійним, в той час як додавання  $1,5 \text{ моль/м}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  призводило до помітного зростання струму.

Структурно резистивний сенсор  $\text{H}_2\text{O}_2$  на базі КНН має дві основні компоненти: чутливу область (масив кремнієвих нанониток) та електродну систему (два контактні майданчики Ti-Ni) (рис.1.13). Принцип роботи цього сенсора полягає в тому, що зі зростанням концентрації аналіту ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) опір пристрою зменшується. Для створення таких сенсорів використовувався кремній р-типу з опором  $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  [37]. Виготовлення КНН виконувалось за допомогою методу МСХТ. Оцінку роботи датчика проводили, помістивши між контактами датчика краплю розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  об'ємом 0,5 мл. ВАХ – резистивних структур були лінійними для всіх зразків і змінювалися за нахилом зі зміною концентрації аналіту. Чутливість сенсора  $\text{H}_2\text{O}_2$  оцінювалася як нахил залежності струму від концентрації аналіту при постійній напрузі та досягала  $2,62 \text{ мА/В} \cdot \%$ . Залежність процесу МСХТ від часу травлення також спостерігалася під час виготовлення кремнієвих нанониток, де збільшення часу травлення з 30 до 90 хв призвело до більш розвиненої морфології поверхні.

**1.3.3 Сенсори етанолу.** Етанол – це безбарвна, слабо токсична і легкозаймиста рідина з гострим смаком. Використовується в харчовій промисловості (зокрема у виробництві алкогольних напоїв), клінічній діагностиці (для визначення вмісту алкоголю в крові або сечі людини) і в побуті (наприклад, у дезінфекторах для рук). Найпоширенішим сенсором етанолу є електрохімічний тип. У таких сенсорах використовують дві методики вимірювання [23]: циклічну вольтамперометрію і вольтамперометрію з фіксованим потенціалом. Кремнієві нанонитки для сенсорів етанолу створили методом МСХТ. Для отримання робочого електроду на основі композиційної структури Pd–Ni/КНН, на поверхню кремнієвих нанониток одночасно осаджували Pd та Ni методом автокаталітичного осадження. Після нанесення цього покриття структури піддавалися високотемпературному відпалу за температури  $400^\circ\text{C}$  за допомогою системи швидкого термічного відпалу в атмосфері Ar.

Принцип чутливості датчику до етанолу полягає у виявленні струмів, що виникають при окисленні етанолу, залежно від його концентрації. Дослідження проводилися в  $1 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$  розчині КОН з додаванням різних концентрацій етанолу (від 3,4 до  $17,1 \text{ моль/м}^3$ ). Використання композиційної структури робочого електроду Pd–Ni/КНН призвело до поліпшення як чутливості сенсора, так і стабільності його

роботи і межі визначення. Чутливість визначалася як зв'язок між значеннями пікового струму окислення та рівнями концентрації етанолу. У режимі циклічної вольтамперометрії чутливість сенсора зросла до  $7,48 \text{ mA} \cdot \text{моль/м}^3 \cdot \text{см}^{-2}$ , а мінімальна межа визначення етанолу зменшилась до  $6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3$ . В методиці вольтамперометрії з фіксованим потенціалом (0,25 В) чутливість становила  $0,76 \text{ mA} \cdot \text{моль/м}^3 \cdot \text{см}^{-2}$ , а мінімальна межа визначення етанолу –  $10 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3$ . Структура робочого електрода Pd–Ni/CNN дозволила підвищити чутливість сенсора. Залежність між значеннями пікового струму окислення та рівнями концентрації етанолу визначали як чутливість. Мінімальна межа виявлення зменшувалася до  $6 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$  в міру збільшення чутливості датчика. Чутливість становила 0,76, а межа виявлення –  $10 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$ . Використання одновимірних структур на поверхні електрода призводить до збільшення площі поверхні, а малі радіуси кривизни нанониток сприяють більш ефективному переносу електронів [23].

#### 1.4 Сенсори фізичних величин на основі кремнієвих нанониток

**1.4.2 Сенсори вологості.** Датчики вологості знаходять широке застосування в різних сферах життя: в медицині, промисловості, метеорології, сільському господарстві, транспорті та побуті. Оптимальний рівень вологості повітря в межах 40% – 60% є важливим для комфортного перебування людини. Тому датчики вологості використовуються у різноманітних системах клімат-контролю, таких як кондиціонери. У харчовій промисловості, для зберігання продуктів, відносна вологість має бути на рівні 85–90%. У мікроелектроніці, вологість повітря має бути мінімальною (менше 1%), щоб уникнути негативного впливу на виробничі процеси. У сільському господарстві, для проростання рослин, потрібна волога атмосфера на рівні 50 – 100%. В медицині, датчики вологості використовуються, наприклад, в інкубаторах, де важливо підтримувати відносну вологість на рівні 50–80% [39].

Для датчиків вологості на основі КНН важливою є їхня висока чутливість, що досягається завдяки великому відношенню поверхні до об'єму. Це означає, що на поверхні нанониток може адсорбуватися більше молекул води. Багато хімічних

зв'язків Si-OH на поверхні кремнієвих нанониток роблять їх гідрофільними. Структурно сенсори вологості на базі КНН складаються з чутливої до вологості області (масиву КНН) та електродної системи (двох контактних майданчиків (Ti/Ni) або зустрічно-штирьової гребінки (Ti/Ni)). Більшість таких сенсорів, за своїм принципом дії, є ємнісними, але деякі також можуть бути резистивними [39].

Сенсор вологості на основі масиву КНН являє собою паралельне з'єднання конденсаторів  $C_{xy}$  ( $1 < x < m$  і  $1 < y < n$ ) та резистора  $R_b$  (опір підкладки). Кожний конденсатор  $C_{xy}$  може являти собою або ємності двох сусідніх нанониток, або ємність повітряного прошарку між ними [40]. Сумарна ємність масиву КНН може бути подана як ємність плоского конденсатора:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r (A/d) \quad (1.4)$$

де  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму;

$\varepsilon_r$  – відносна діелектрична проникність матеріалу конденсатора;

$d$  – відстань між електродами;

$A$  – поверхня перекриття (площа обкладок конденсатора).

Принцип дії сенсора вологості ємнісного типу полягає в зміні величини ємності приладу в залежності від рівня відносної вологості оточуючого повітря. Механізм дії даних сенсорів можна пояснити зміною відносної діелектричної проникності ( $\varepsilon$ ) чутливого шару при зростанні вологості повітря.

Для створення сенсорів вологості використовувалися КНН електронного [40] та діркового [38,39] типу провідності з різним питомим опором, що знаходився у діапазоні від приблизно 0,1 до 50 Ом·см. Використання додаткового легування також виявило вплив на характеристики сенсорів, а саме: зростання відносної чутливості сенсора до вологості у порівнянні з нелегованими КНН. Наприклад, за умов низького рівня вологості (RH ~ 45%), вона зросла на 20,88%, а за умов високого рівня вологості (RH ~ 95%), вона збільшилась навіть на 54,20%. Проте, це супроводжувалося збільшенням часу відгуку сенсорів з 150 до 1100 с. У даному дослідженні покращення чутливості пов'язується з впливом легування на електричні характеристики нанониток. Також було виявлено, що ширина нанониток має вплив на робочі характеристики сенсора вологості. Збільшення ширини КНН з 20–30 до 500–600 нм



призвело до зростання чутливості сенсору з 4,5% до 7,5%, але це супроводжувалося погіршенням часу відгуку з 150 до 300 с. Знайдена закономірність пов'язана зі збільшенням густини нанониток при збільшенні їх ширини. Крім того, був встановлений вплив довжини нанониток на робочі характеристики сенсора вологості. У дослідженні [39] оцінювалась довжина нанониток за різний час їх травлення: чим довший час травлення, тим більша довжина нанониток. Показано, що зі збільшенням часу травлення від 45 до 60 хв, ємність зросла з 4 до 40 пФ (при RH 85%).

Отже, присутність гідроксилів на поверхні кремнієвих нанониток призводить до великої чутливості, але одночасно до тривалого часу відгуку та помітного гістерезису сенсорів вологості. Крім того, існує ризик окислення КНН, що може вплинути на стабільність, чутливість, час відгуку та повторюваність датчиків вологості. Для вирішення цих проблем важлива модифікація поверхні КНН. На сьогоднішній день існують різноманітні підходи до модифікації поверхні КНН для сенсорів вологості, такі як використання самозбірних моношарів (наприклад гексаметилдисилазан), нанесення металевих плівок (наприклад, Ni) або застосування оксидних матеріалів (наприклад, ZnO).

Під час модифікації поверхні КНН за допомогою гексаметилдисилазану (HMDS), гідрофільна поверхня перетворюється на гідрофобну за рахунок метильних груп, які присутні на моношарі HMDS. Цей процес відбувається при обробці КНН у середовищі HMDS при температурі 120°C протягом 20 хв. Гексаметилдисилазан реагує з гідроксильними групами на поверхні нанониток (Si(підкладка)-ОН), утворюючи триметилсилокси (Si(підкладка)-O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) через реакцію силілювання. Така гідрофобна модифікація призвела до меншого адсорбування молекул води чутливим елементом датчика на основі КНН, що відобразилося на зменшенні відносної зміни ємності ( $\Delta C/C$ ) з 78,7 до 16,4%. Однак це також призвело до скорочення часу відгуку в 2,5 рази з 350 до 132 с, а також до зменшення розміру гістерезису з 8,1 до 1,1% (при зміні рівня відносної вологості від 11,3 до 93% RH) [38].

Для модифікації поверхні кремнієвих нанониток часто використовують метали, такі як нікель [39]. Процес нанесення нікелю на поверхню КНН здійснюється через автокаталітичне осадження. Після цього зразки піддаються високотемпературному

відпалу (зазвичай при температурі 250-500°C у середовищі аргону). Закінчується процес виготовлення сенсорів за допомогою приклеювання двох мідних провідників як контактів. Модифікація Ni/КНН призвела до зменшення чутливості з 889,3 до 89,9 Гц/RH, але в той же час зросла лінійність робочої характеристики (коефіцієнт лінійності практично став 1). Крім того, ця модифікація значно збільшила ємність сенсора (в 6-9 разів), що може пояснюватися скороченням відстані між нанонитками за рахунок нанесення нікелевого покриття. Після відпалу іони нікелю можуть дифундувати в кремній, утворюючи фази SiNi<sub>x</sub>, що призводить до збільшення шорсткості поверхні та, відповідно, покращення відгуку. Також збільшився час відгуку/відновлення датчика при різних рівнях вологості: 39 с / 24 с при 11,3% RH та 101 с / 53 с при 97,3% RH.

Для модифікації поверхні КНН у сенсорах вологості можна також використовувати оксид цинку (ZnO). Для цього на масив КНН наносять оксид цинку у вигляді нанострижнів (ZnO-NRs) за допомогою методу електро-хімічного осадження. Цей вид модифікації призводить до підвищення коефіцієнта чутливості до 0.69 нФ/%RH (при покращенні коефіцієнта лінійності до 0.97). При цьому значно поліпшується час відгуку (з 350 до 26 с) та час відновлення (з 52 до 7 с). Це може бути пов'язано з тим, що нанокompозити ZnO-NRs/КНН мають краще співвідношення поверхні до об'єму порівняно з окремими КНН або ZnO-NRs, а також наночастинки ZnO зазвичай мають велику кількість гідроксильних груп на поверхні, що додатково підвищує вологочутливість приладу [40].

**1.4.3 Сенсори температури.** Температура – один з найбільш вимірюваних фізичних параметрів. Приблизно 50% всіх виготовлених сенсорних приладів на сьогодні є сенсорами температури. Контроль температури необхідний в промисловості під час виробничих процесів, для моніторингу температури ІС, вимірювання температури навколишнього середовища та людського тіла. Кремнієві терморезистори та термодіоди досить популярні, оскільки вони відповідають наступним умовам: прийнятна точність та чутливість, компактність та легкість, можливість виготовлення по груповій інтегральній технології, а відтак – низька

вартість та сумісність з інтегральними схемами. На сьогоднішній день нанонитки були успішно використані в сенсорах температури резистивного типу [41].

Принцип дії сенсорів температури резистивного типу полягає у зміні опору чутливого елемента при зміні температури. Терморезистивний ефект в напівпровідникових матеріалах полягає у зміні електричного опору матеріалу зі зміною температури внаслідок зміни кількості вільних носіїв заряду і їх рухливості:

$$\sigma(T) = qn(T)\mu_n(T) + q\rho(T)\mu_p(T) \quad (1.5)$$

де  $\sigma$  – питома електропровідність;

$q$  – елементарний заряд;

$n, p$  – концентрація носіїв заряду в домішковому напівпровіднику (електронів та дірок відповідно);

$\mu_n, \mu_p$  – рухливість електронів та дірок.

Зі збільшенням температури опір напівпровідника може зменшуватися внаслідок термоактивації носіїв заряду (зростання концентрації вільних носіїв заряду):

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{2kT}} \quad (1.6)$$

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{2kT}} \quad (1.7)$$

де  $n_0, \rho_0$  – сталі;

$\Delta E_d, \Delta E_a$  – глибина залягання донорних та акцепторних домішок;

$k$  – стала Больцмана;

$T$  – температура.

Або зростати за рахунок розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях ґратки (зменшення рухливості носіїв заряду):

$$\mu \approx T^{-\frac{3}{2}} \quad (1.8)$$

Резистивні термосенсори на основі кремнієвих нанониток складаються з трьох основних компонентів: кремнієвої підкладки, ізолятора ( $\text{SiO}_2$ ) та термочутливого шару (масиву кремнієвих нанониток). Для створення сенсорів температури використовується кремній діркового типу провідності. Принцип дії таких сенсорів полягає в тому, що зі зміною температури струм лінійно зростає.

Кремнієві нанонитки були отримані за допомогою методу сфокусованого іонного променя для створення аморфізованих областей у кристалічному кремнії, а потім піддавалися термічному відпалу для покращення їх електричної провідності (принаймні на порядок, з  $0,007$  до  $0,14 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Опір КНН зменшувався більш, ніж на 50%, при зміні температури від кімнатної до  $70^\circ\text{C}$ . Ці сенсори мають значне значення негативного температурного коефіцієнту опору ( $-8000\dots-12000\text{ppm/K}$ ). Термочутливість таких сенсорів пов'язана з тим, що при підвищенні температури відбувається термоелектронна емісія та тунелювання вільних носіїв заряду через потенціальні бар'єри, що знаходяться на межі нанониток (рис.1.14) [41].

**1.4.3 Сенсори освітленості.** Фотодетектори перетворюють вхідне світло в електричний сигнал і широко використовуються в оптичних телекомунікаціях, технологіях дистанційного керування, моніторингу освітленості як вдень, так і вночі, а також в управлінні внутрішнім освітленням. Включення КНН у конструкцію фотодетекторів призвело до підвищення ефективності, насамперед завдяки покращеному оптичному поглинанню цієї наноструктурованої форми кремнію. Наноструктури, які були спеціально розроблені, значно зменшують кількість світла, відбитого від поверхні кремнію, що робить їх ідеальними для використання в датчиках світла. Крім того, бар'єрні структури на основі КНН демонструють збільшення оптичного шляху та зменшення електронного шляху, що призводить до посилення фотоелектричного відгуку цих пристроїв [37].

За принципом дії, сенсори освітленості на базі КНН можуть бути резистивного або діодного типу. Принцип дії сенсорів освітленості резистивного типу полягає у зміні опору чутливого елемента при зміні потужності опромінення. Це зумовлено тим, що в результаті поглинання напівпровідником енергії світлового потоку в ньому виникають надлишкові нерівноважні носії заряду (фотоносії), які створюють додаткову електропровідність (фотострум). Фоточутливі властивості будь-якого напівпровідникового матеріалу оцінюються на основі світлової характеристики. Принцип дії такого сенсора полягає в наступному: під дією освітлення в напівпровіднику генеруються нерівноважні фотоносії, що вносять свій вклад в зворотній струм р-n переходу в залежності від рівня освітленості. Фотопровідність

може бути зумовлена як власним, так і домішковим поглинанням. У разі власного поглинання енергія фотонів випромінювання передається валентним електронам, які переходять у зону провідності, та в напівпровіднику утворюються пари носіїв заряду — електрон–дірка. У разі домішкового поглинання під дією фотонів випромінювання електрони з валентної зони переходять на акцепторні рівні й утворюються дірки (напівпровідник р-типу) або електрони з донорних рівнів переходять у зону провідності й утворюються вільні електрони (напівпровідник n-типу). Концентрація домішкових атомів мала, й вони переважно іонізовані вже за відносно низьких температур, тому власна фотопровідність є суттєво більшою, ніж домішкова. Фотопровідність виникає тільки тоді, коли енергія фотонів перевищує деяке порогове значення. За власного поглинання ця енергія відповідає ширині забороненої зони, а

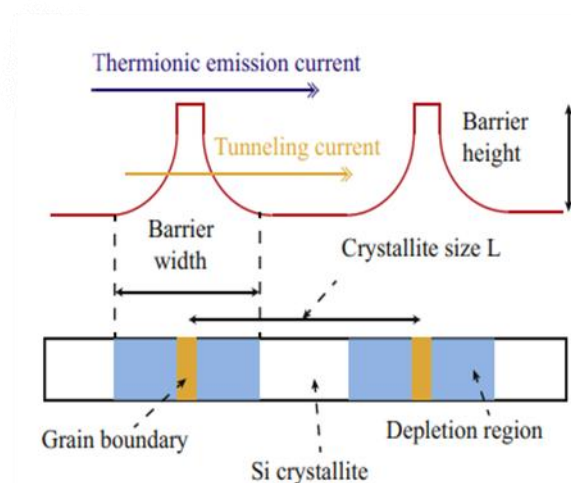


Рисунок 1.14 – Ілюстрація механізмів протікання струму в сенсори температури на основі КНН [41]

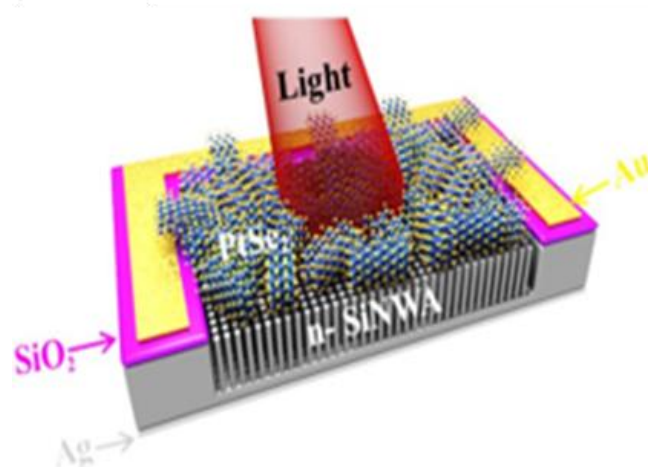


Рисунок 1.15 – Структура І Ч-сенсора на основі КНН/Graphene [43]

за домішкового – енергії активації донорної домішки. Електричне поле р-n переходу розділяє фотоносії, перекидає електрони в n-область, а дірки – в р-область і утворює додатковий зворотний струм діода, який називають фотострумом  $I_f$ . В утворенні фотоструму беруть участь як дірки та електрони, генерація яких відбувається безпосередньо в р-n переході, так і неосновні носії областей р та n. Розділення фотоносіїв у р-n переході генеруються від переходу не далі, як дифузійна довжина. У протилежному випадку під час дифузії до р-n переходу дірки та електрони не

доходять, оскільки встигають прорекомбінувати. Чим більший рівень освітленості р-п переходу, тим більше фотоносіїв буде згенеровано, що призведе до зростання зворотного струму.

Для поліпшення робочих характеристик фотодетекторів використовуються різні модифікації, зокрема, КНН/Graphene [42] та КНН/PtSe<sub>2</sub> [44]. Структура ІЧ-сенсора, побудована на основі КНН/Graphene, складається з чутливої області до ІЧ світла (масив КНН, який модифікований графеном) та системи електродів (два контакти Ti/Ni) (рис.1.15). За принципом дії такі сенсори є резистивними: опір зменшується при впливі ІЧ світла. КНН були отримані методом МСХТ. Для створення ІЧ-сенсорів використовувався Si електронного типу провідності. Модифікація КНН/Graphene була здійснена методом крапання. Початково графен диспергували в етанолі ультразвуком, а потім наносили на КНН за допомогою мікропіпетки. Механізм дії графену полягає в його здатності утворювати з кремнієм діод Шоттки, що значно розширює спектральний робочий діапазон. Плівка графену виступає не лише прозорим електродом для проходження світла, а й активним шаром для розділення носіїв заряду і руху дірок. Також, графен є і антивідбивальним покриттям, що зменшує відбиття на 80% ІЧ-діапазоні. Фотовідгук модифікованої структури КНН/Graphene склав 12,7% (опір зменшився з 11,8 до 10,2 кОм) під впливом ІЧ-випромінювання (1064 нм). Також ці сенсори продемонстрували майже повне відновлення до початкового значення менше, ніж за 5 с [42].

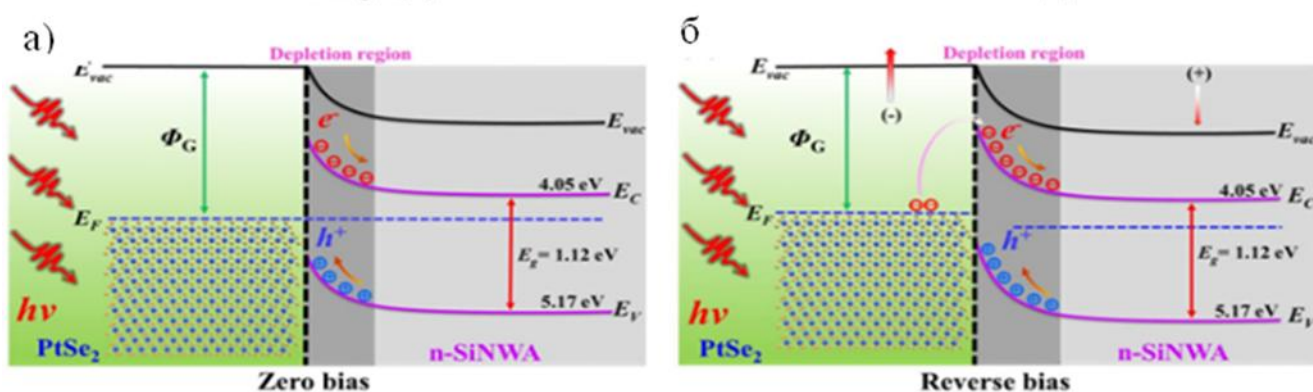


Рисунок 1.16 – Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора PtSe<sub>2</sub> в ІЧ-сенсорі на основі КНН/PtSe<sub>2</sub>: за відсутності зміщення на переході (а), при подачі зворотнього зміщення на переході (б) [44]

Структурно сенсор освітленості на основі КНН/PtSe<sub>2</sub> складається зі світлочутливої області, яка представлена масивом кремнієвих нанониток n-типу, покритих модифікатором PtSe<sub>2</sub>, та контактних майданчиків, виконаних з Au. Принцип дії сенсора полягає в збільшенні струму під впливом ІЧ світла. КНН були отримані за допомогою двохстадійного методу МСХТ, використовуючи Si електронного типу провідності з питомим опором 1–10 Ом·см. Модифікація КНН/PtSe<sub>2</sub> була проведена за допомогою магнетронного розпилення PtSe<sub>2</sub> на поверхню SiO<sub>2</sub>/Si.

Механізм дії модифікатора полягає у створенні гетеропереходу на межі двох матеріалів, КНН та PtSe<sub>2</sub>. Завдяки їх різниці у роботі виходу, електрони переходять від n-КНН до PtSe<sub>2</sub>, що дифундує в зону збіднення основними носіями заряду та сильне вбудоване електричне поле. Це поле розділяє електрон-діркові пари, створені світлом, що призводить до значного фотоструму. Коли зовнішнє електричне поле протилежне напрямку вбудованого поля, ефективність розділення електронно-діркових пар збільшується, що призводить до більшого фотоструму (рис.1.16). Сенсори показали найвищі значення коефіцієнта fotocутливості, який склав 12,65 А/Вт при напрузі -5 В. Фотовідгук досягнув значення 104. Час реакції та відновлення склав лише 10,1 і 19,5 мкс відповідно, а спектральний діапазон розширився до 200–1550 нм. Також для модифікації кремнієвої поверхні використовується напівпровідниковий матеріал p-типу Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) з метою покращення чутливості та зниження робочої температури сенсорів. Сенсорна структура, заснована на КНН/CZTS, складається з чутливої до світла області (масиву кремнієвих нанониток, покритих модифікатором CZTS) та електродної системи (Al/Ag). Принцип дії даного сенсора полягає в збільшенні струму при впливі світла. КНН були виготовлені методом МСХТ за двохстадійною процедурою. Для формування сенсорів використовувався кремній електронного типу провідності з питомим опором підкладки 1–10 Ом·см. Модифікація КНН/CZTS була виконана шляхом крапельного нанесення на поверхню SiO<sub>2</sub>/Si. Сенсори показали найбільші значення чутливості, складаючи 14 мА·Вт<sup>-1</sup> при відсутності джерела напруги. Крім того, цей сенсор має велике співвідношення струму при вмиканні/вимиканні світла. Час

реакції/відновлення становить лише 1,4/14,2 мкс, а робочий спектральний діапазон розширюється до 350–1100 нм [45].

### Висновки до розділу 1.

Проведено детальний огляд технологій створення, матеріалів та конструкцій сенсорів на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для сенсорів хімічних та фізичних величин. Аналіз показав, що такі сенсори мають високу чутливість та адсорбційні властивості завдяки унікальним електронним властивостям та розвинутій поверхневій структурі, що забезпечує точне виявлення різних хімічних і біологічних сполук. Також до переваг сенсорів на основі КНН слід віднести кімнатні робочі температури та сумісність з ІС, а завдяки їх мініатюрним розмірам, ці сенсори можуть бути використані в різних сферах, включаючи моніторинг забруднювачів повітря, води та медичну діагностику. Однак огляд літератури виявив декілька основних проблем таких сенсорів. По-перше, сенсори на основі КНН часто мають обмежену стабільність за різних умов експлуатації, що може впливати на точність вимірювань. По-друге, таким приладам є властивим порівняно великі часи відгуку та відновлення, що визначають низьку швидкодію сенсора. По-третє, довговічність таких сенсорів потребує додаткових досліджень, оскільки кремній має властивість окислюватися з часом. Для подолання цих проблем в даній роботі запропоновано кілька перспективних підходів: дослідження та вдосконалення технологічних параметрів створення масиву КНН та використання різних видів поверхневої модифікація масиву КНН, що може підвищити швидкодію, стабільність та чутливість таких сенсорів.



## Розділ 2. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СТВОРЕННЯ МАСИВУ КНН НА РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ НА ЙОГО ОСНОВІ

### 2.1 Технологія виготовлення масиву КНН та сенсорів на його основі

У даній роботі були створені резистивні сенсори фізичних та хімічних величин на основі кремнієвих нанониток (КНН). Для їх створення використовувались кремнієві підкладки з питомим опором 1, 10, 20 Ом·см, які підлягали трьохстадійному процесу очищення. На першому етапі механічні та органічні забруднення видаляють в перекисно-аміачному розчині  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:3) за температури 80°C протягом 10 хв. На другому етапі залишкові іони металів видаляють в перекисно-хлорному розчині  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:3) за температури 80°C протягом 10 хв. На третьому етапі пластину занурюють у розчин плавикової кислоти  $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$  (100:0,5) на 30 с для видалення поверхневого оксиду кремнію. Після кожної операції пластини промивалися в трьохкаскадній ванні з деіонізованою водою (60°C/40°C/20°C) впродовж 20 хв, після чого просушувалися на центрифугі. Щоб створити кремнієві нанонитки, використовували двохстадійний метод метало-стимульованого хімічного травлення. Під час першого етапу МСХТ відбувається осадження наночастинок срібла (НЧ Ag) у розчині на основі нанопорошку  $\text{AgNO}_3$  та HF (рис.2.1, а). Вміст  $\text{AgNO}_3$  (змінювалась від 34 до 136 мг) та тривалість осадження наночастинок Ag (тривалість першого етапу  $t_1$ , змінювалась від 20 до 60 с) є ключовими технологічними параметрами на цьому етапі, оскільки впливають на структурні характеристики КНН. Ці параметри визначають кількість наночастинок срібла, які осаджуються на поверхні кремнію, і впливають на планарну геометрію кремнієвих нанониток під час наступного етапу травлення. Приготування розчину для першої стадії МСХТ відбувалося наступним чином: 34-136 мг  $\text{AgNO}_3$  розчиняли в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , додавали 4,42 мл 40-% розчину HF, а далі до суміші додавали  $\text{H}_2\text{O}$ , щоб отримати 20 мл розчину. Суть даного етапу полягає в осадженні металевого каталізатора на напівпровідник для зменшення енергії активації хімічної реакції травлення на контакті метал/напівпровідник. Це призводить до збільшення швидкості травлення на

окремих ділянках пластини, що відбувається на наступному етапі. Іншими словами, на даному етапі задається вибірковість травлення кремнію, яке має місце під наночастинками срібла, в результаті чого утворюються прогалини між нанонитками.

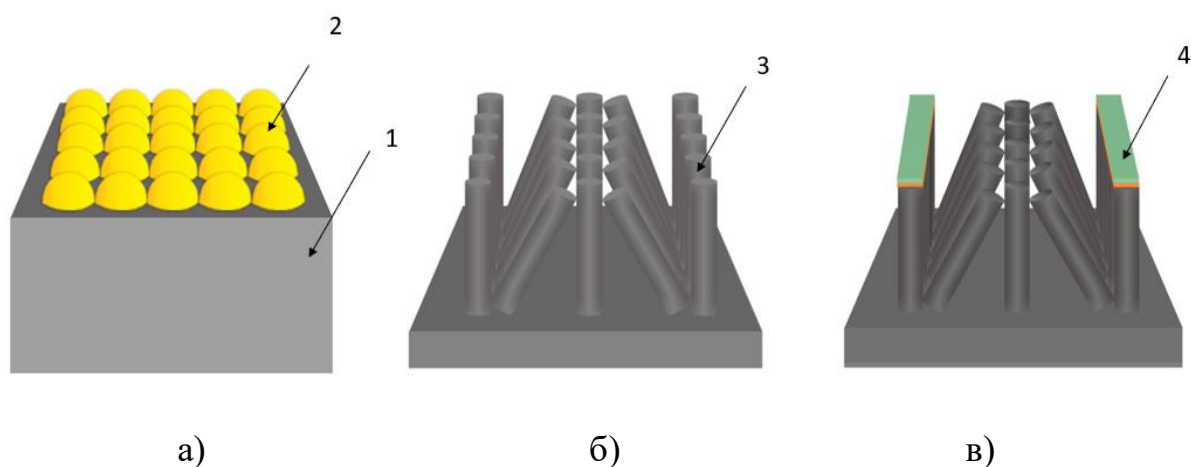


Рисунок 2.1 – Послідовність технологічних процесів під час виготовлення резистивних/ємнісних сенсорів на основі кремнієвих нанониток: а) перший етап МСХТ, б) другий етап МСХТ, в) нанесення контактів (1–кремнієва підкладка, 2– наночастинки Ag, 3–кремнієві нанонитки, 4– контакти Ti/Ni)

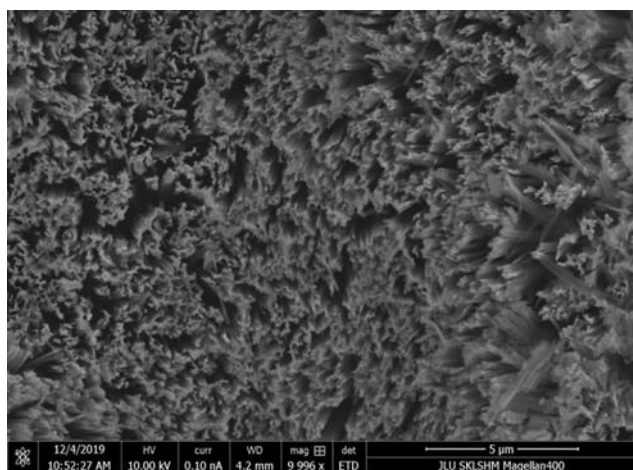
Під час другого етапу МСХТ у розчині на основі перекису водню відбувається травлення кремнію під наночастинками срібла (рис.2.1, б). Концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  (змінювалась від 0,2 до 1,6 мл) та тривалість процесу травлення (тривалість другого етапу  $t_2$ , змінювалась від 5 до 150 хв) є ключовими параметрами на цьому етапі, оскільки впливають на структурні характеристики КНН. Ці технологічні параметри визначають глибину травлення кремнію, яка відповідає за висоту нанониток і вертикальну геометрію масиву КНН. Приготування розчину для другої стадії МСХТ відбувалося наступним чином: спочатку 11мл 40-% HF додавали до 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , далі (0,2 - 1,6 мл) перекису водню розчиняли в розчині. Потім до суміші додають  $\text{H}_2\text{O}$ , щоб отримати 50 мл розчину. Суть даного етапу полягає в тому, що окисник переважно відновлюється на поверхні металевого каталізатора, а дірки ( $\text{h}^+$ ) інжектуються з металевого каталізатора в Si, або електрони ( $\text{e}^-$ ) переносяться з Si на металевий каталізатор. Кремній під металевим каталізатором має максимальну концентрацію дірок, тому окислення і розчинення Si відбувається переважно під металевим

каталізатором. Технологічні режими створення масиву КНН, які були досліджені в роботі, зведені в табл. Б.6. Після операції МСХТ на поверхні структурованої кремнієвої підкладки залишаються наночастинки срібла, які видалялись шляхом витримки в концентрованій  $\text{HNO}_3$  протягом 1 год. Після створення кремнієвих нанониток наступною операцією є формування точкових фронтальних контактів на поверхні КНН шляхом осадження металевої структури Ti/Ni (рис.2.1, в). Для цього використовували метод електронно-променевого випаровування. Плівки Ti та Ni осаджували у вакуумній установці за наступних параметрів: тиск в камері  $10^{-5}$  мм.рт.ст., напруга 13 кВ, струм 120 мА. Час осадження для титану та нікелю становив 3 та 20 хв відповідно. В результаті отримали товщину фронтального контакту близько 0,5 мкм. Схематичне зображення структури сенсорів можна бачити на рис. 2.1, в.

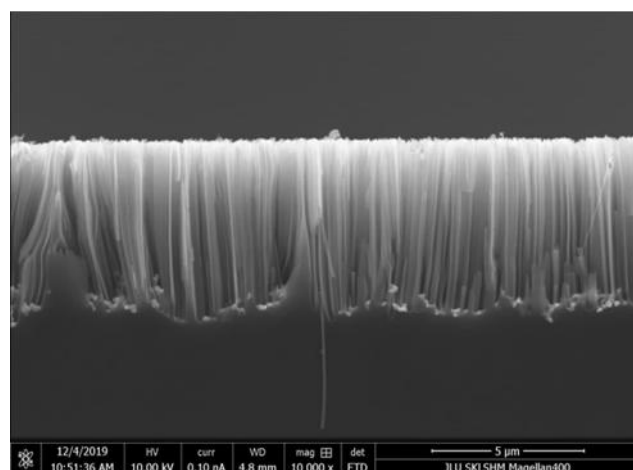
## 2.2 Поверхнева морфологія масиву КНН

### 2.2.1 Дослідження поверхневої морфології масиву КНН за допомогою СЕМ.

Дослідження поверхневої морфології масиву КНН проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) SEM FEI XL-30. Під час процесу МСХТ морфологія поверхні кремнію була значно змінена: від гладкої до високоструктурованої. Особливості цієї морфології вивчали за допомогою СЕМ-



а)



б)

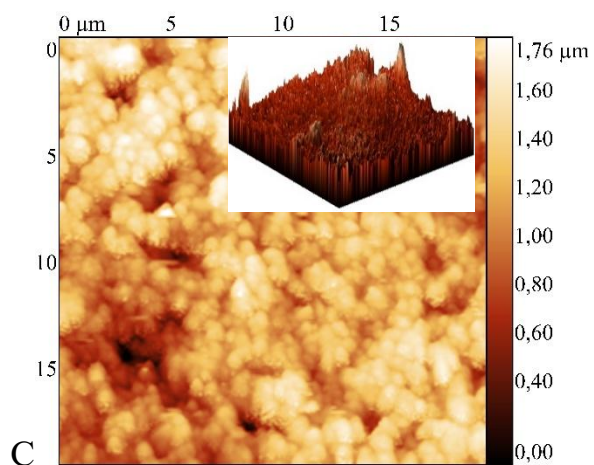
Рисунок 2.2 – СЕМ-зображення кремнієвої підкладки після процесу МСХТ (час осадження Ag НЧ 20 с, час травлення 90 хв): а) вид зверху, б) вид у розрізі

зображень (рис. 2.2). Видно, що поверхня кремнію складається з одновимірних структур (світлих ділянок), розділених проміжками (темних ділянок) (рис. 2.2, а). На поперечному розрізі видно, що отримано масив нанониток (рис. 2.2, б). Середня висота масиву становила 5,4 мкм, а середня ширина – 100 нм. В результаті середнє значення співвідношення сторін склало близько 50.

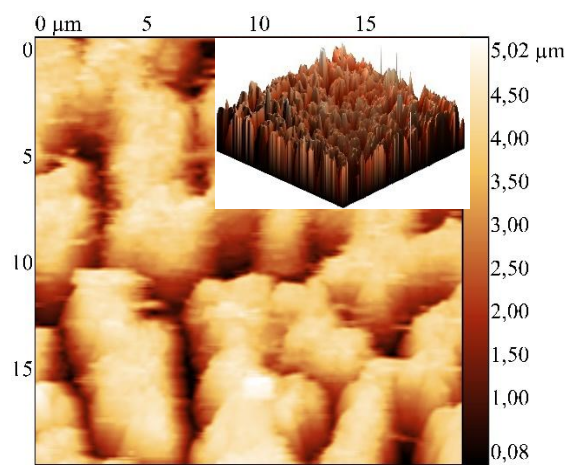
### **2.2.2 Дослідження поверхневої морфології масиву КНН за допомогою АСМ.**

Для дослідження був використаний атомно-силовий мікроскоп SolverPro в напівконтактному режимі. Кількісний аналіз структурних параметрів поверхні здійснювався шляхом програмної обробки зображень у програмі Gwyddion v.2.63 з використанням різної площі сканування: 50x50 мкм, 20x20 мкм та 10x10 мкм. З цих зображень були визначені середньо-квадратичне значення шорсткості поверхні (с.к.з. шорсткості) та максимальний розмір КНН. С.к.з. шорсткості дає інформацію про латеральну морфологію чутливої поверхні сенсорів вологості та перепади висот (табл. Б.7). Для оцінки вертикальної геометрії КНН використовувалася поруватість кремнію. Дослідження в атомно-силовому мікроскопі встановили відмінності в поверхневій морфології масиву КНН, створених в різних технологічних режимах (рис. 2.3-2.4). В роботі встановлено вплив окремо кожного параметру створення масиву КНН на його морфологію за умови однакових всіх інших технологічних параметрів.

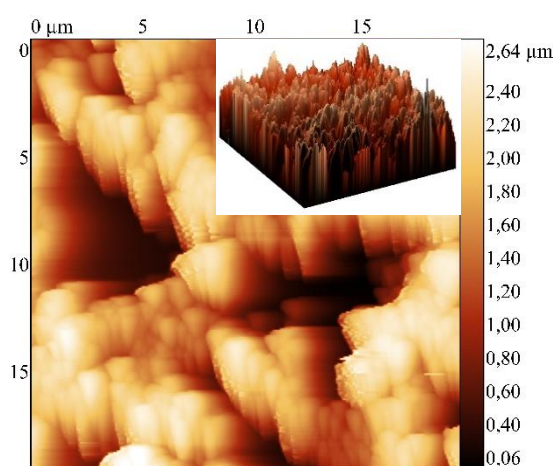
Зокрема було встановлено вплив питомого опору вихідної підкладки на висоту масиву КНН. Так, при збільшенні питомого опору підкладки з 1 до 20 Ом·см (рис.2.3, а, б), спостерігається зростання висоти масиву КНН від 1759 до 2727 мкм. Це пов'язано з тим, що зменшення рівня легування призводить до збільшення швидкості травлення [46]. Також спостерігалася видозміна поверхневої морфології масиву КНН від рівня легування підкладки. Бічні стінки КНН виглядають більш шорсткими (пористими) для низькоомних підкладок. Відомо, що домішки служать центрами зародження пор під час травлення Si, що призводить до більш пористої морфології бічних стінок КНН у сильнолегованому Si [47]. Також в даній роботі було проаналізовано вплив попереднього текстурування вихідної підкладки на висоту масиву КНН. При цьому було встановлено, що наявність поверхневої текстури



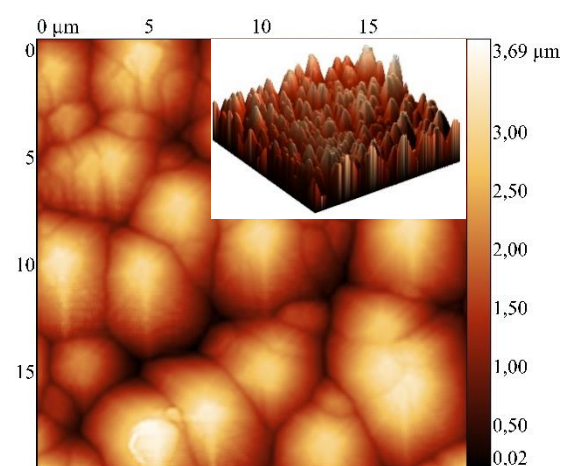
а



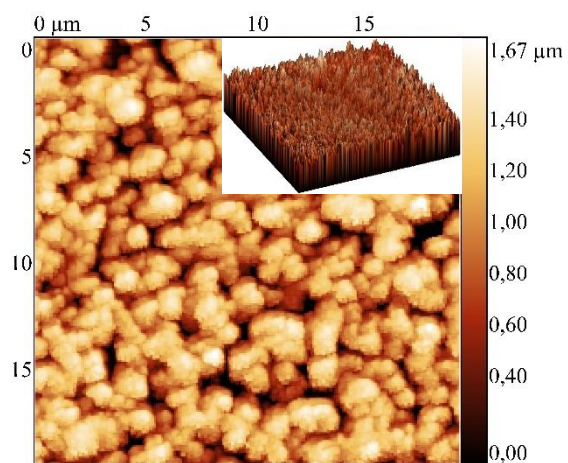
б



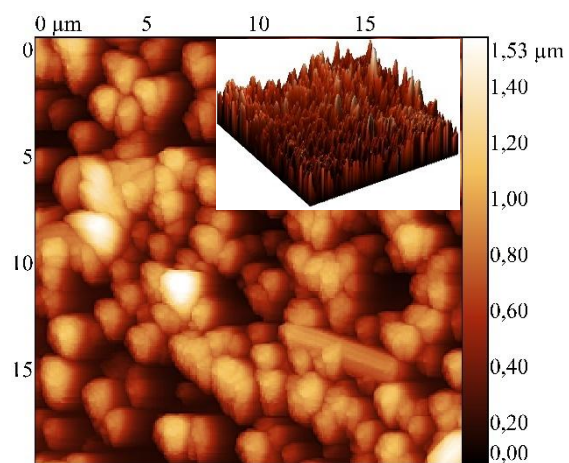
в)



г)



д)



е)



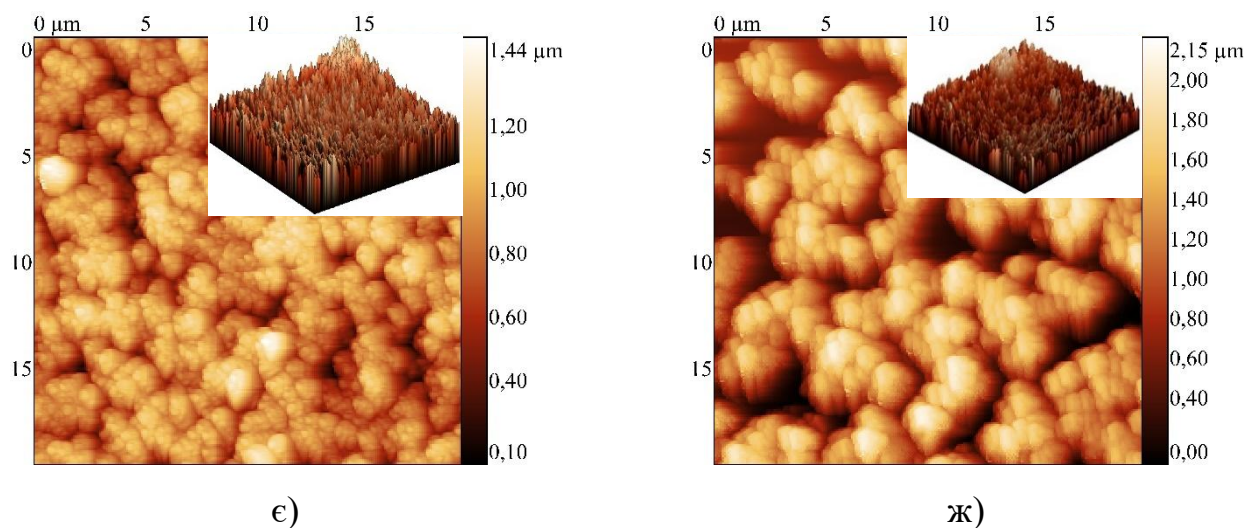


Рисунок 2.3 – АСМ 2D зображення морфології поверхні масиву КНН: вплив питомого опору підкладки (1 Ом·см (а), 20 Ом·см (б)); вплив попереднього текстурування вихідної підкладки (без КНН (в), з КНН (г)); вплив часу осадження часу НЧ Ag (20 с (д), 60 с (е)) вплив вмісту  $\text{AgNO}_3$  (34 мг (є), 136 мг (ж)). В ставках наведено відповідні 3D АСМ зображення

призводить до збільшення висоти масиву КНН з 1472 до 2774 мкм, що пояснюється утворенням гібридної структури у вигляді пірамід текстури, вкритих КНН (рис. 2.3, в, г). При цьому збільшується шорсткість поверхні від 599 до 897 нм. Також було проаналізовано вплив часу осадження наночастинок Ag на висоту та морфологію масиву КНН (рис.2.3, д, е). Збільшення тривалості першого етапу МСХТ з 20 до 60 с, призводить до збільшення висоти масиву КНН з 1427 до 2069 мкм. При цьому шорсткість поверхні КНН зростає з 226 до 753 нм. Схожу тенденцію демонструє збільшення вмісту НЧ Ag в розчині першої стадії МСХТ: висота масиву зростає з 1440 до 2150 нм при збільшенні  $\text{AgNO}_3$  з 34 до 136 мг (рис. 2.3, є, ж). В свою чергу, с.к.з. шорсткості збільшується з 182 до 226 нм. Очевидно, це пов'язано зі збільшенням швидкості травлення, як це показано в роботі [48]. Крім того, збільшення часу осадження AgNPs призводить до осадження на поверхні кремнія не окремих наночастинок, а їх агломератів у вигляді срібних дендритів [49]. В даній роботі спостерігалось, що при менших часах осадження AgNPs отриманий масив являв собою сукупність окремих нанониток, а за більших часів осадження отриманий масив

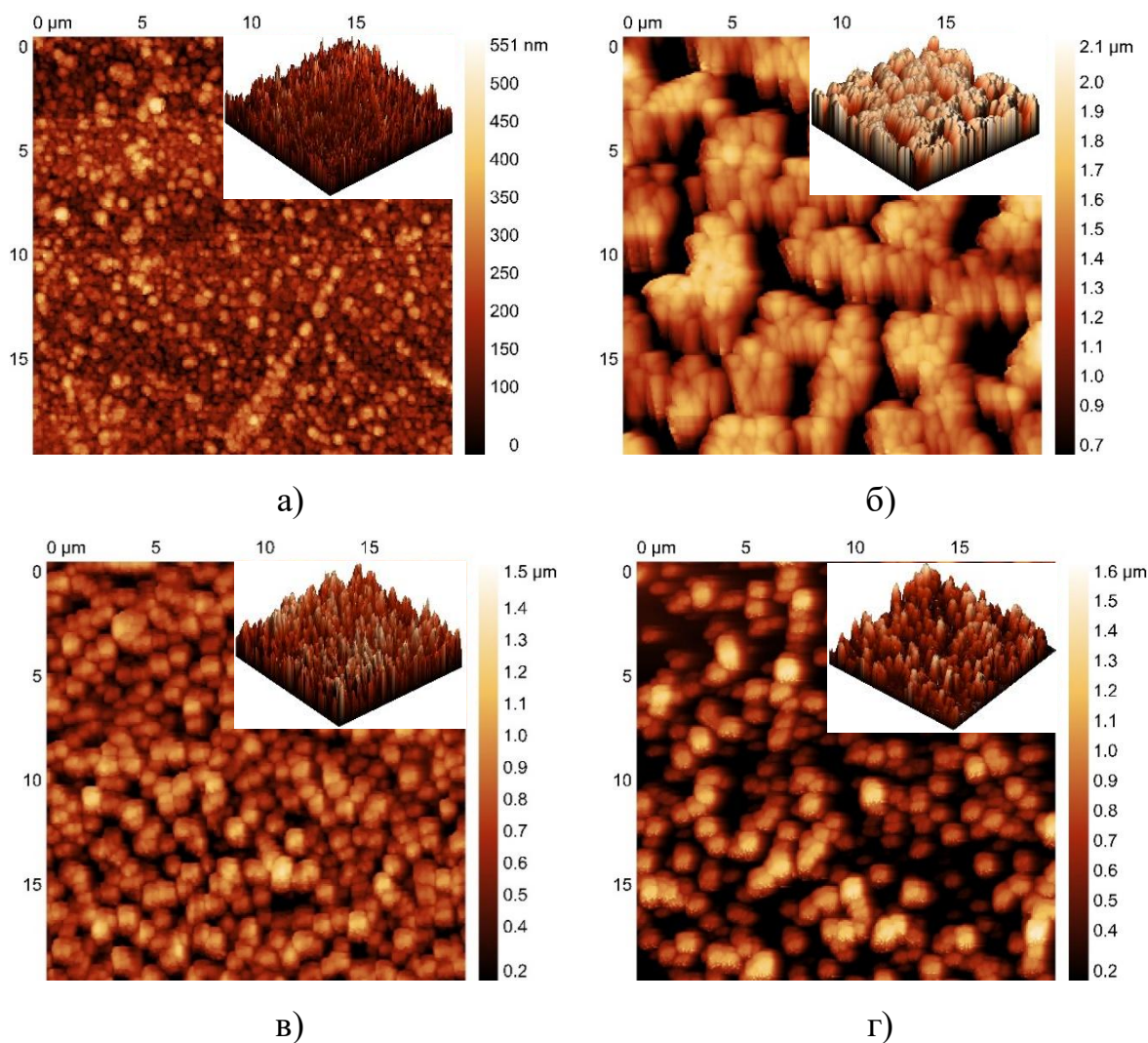


Рисунок 2.4 – АСМ 2D зображення морфології поверхні масиву КНН: вплив часу травлення (5 хв (а), 150 хв (б)); вплив вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,2 мл (в), 1,2 мл (г)). В ставках наведено відповідні 3D АСМ зображення

містив значні прогалини між ними, які утворилися під дендритами [50]. Крім того, було проаналізовано вплив часу травлення на висоту масиву КНН. Так, зміна часу травлення з 5 до 150 хв продемонструвала переважно зростаючий тренд збільшення висоти масиву КНН з максимальним значенням висоти при 150 хв 2612 мкм. При цьому шорсткість поверхні зросла з 122 до 396 нм. Було встановлено, що час травлення впливає не лише на висоту КНН, а й на форму та щільність масиву КНН (рис.2.4, а, б). Було встановлено, що більші часи травлення призводять до агломерації нанониток вершинами з утворенням пучків, в результаті чого в масиві КНН спостерігаються великі прогалини [51]. Також встановлено вплив вмісту кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  на висоту масиву КНН. Так, при збільшенні кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  з 0,2, до 1 мл

спостерігається збільшення висоти масиву КНН з 1514 до 2032 нм. В свою чергу, шорсткість поверхні зростає з 89 до 345 нм. Але подальше збільшення концентрації кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  призводить до зменшення висоти масиву КНН. Також було встановлено, що при збільшенні кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  має місце утворення пор більшого розміру (рис.2.4, в, г). Відомо, що зі зростанням  $\text{H}_2\text{O}_2$  спостерігається видозміна форми масиву КНН в такій послідовності мезопори – макропори – кратери – згладжена поверхня (поліруючий ефект) [52]. Отже, як видно з результатів АСМ дослідження, технологічні параметри створення масиву КНН здійснюють визначальний вплив на його поверхневу морфологію, яка може здійснювати різний вплив на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних величин.

2.3 Механізм чутливості масиву КНН до впливу температури, освітленості, вологості та ЛОС

**2.3.1. Механізм термочутливості масиву КНН.** Механізм дії термістора на основі SiNWs ґрунтується на терморезистивному ефекті, який є наближений до звичайного кремнію, оскільки електропровідність масиву КНН є термоактивованою [53,54]. Температурна залежність опору масиву КНН, отриманого в даній роботі, в температурному діапазоні від 20 до 80 °С характеризується негативним температурним коефіцієнтом опору, тобто такі сенсори є термісторами. Щоб знайти енергію активації термочутливості масиву КНН, логарифмуємо ліву та праву частину рівності (2.4) і отримуємо рівняння прямої в координатах  $\ln n = f(1/T)$ :

$$\ln(n) = \ln(A) - \left(\frac{E_A}{k_B \cdot 1000}\right) \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) \quad (2.1)$$

Кут нахилу цієї прямої прирівнюємо до коефіцієнта в рівності (2.5) перед незалежною змінною, звідки отримуємо вираз для визначення енергії активації термочутливості масиву КНН:

$$E_A = m \cdot k_B \cdot 1000 \quad (2.2)$$

Енергія активації масиву отриманих КНН варіювалася в діапазоні 0,115 – 0,425 еВ, що набагато більше, аніж енергія активації домішок бору в монокристалічному



кремнію (0,044 eV). Отримані результати можуть бути пов'язані з гетерогенною структурою масиву КНН, яка може бути представлена згідно теорії границь зерен (GBT) як послідовність кремнієвих зерен та границь зерен. Звідси випливає, що отримані збільшені значення енергії активації свідчать про подолання енергетичних бар'єрів під час руху носіїв заряду. Розраховані коефіцієнти занесені в табл. Б8.

**2.3.2 Механізм фоточутливості масиву КНН.** Відомо, що напівпровідникові матеріали характеризуються сублінійною залежністю фотоструму ( $I_{ph}$ ) від потужності падаючого випромінювання. За низької інтенсивності падаючого світла світлова характеристика майже лінійна, тобто зі зростанням потужності випромінювання  $I_{ph}$  зростає прямопропорційно. Це обумовлено тим, що фотозбуджені електрон-діркові пари розподіляються наступним чином: неосновні носії заряду потрапляють на рівні пасток (рівні прилипання), а основні носії заряду залишаються вільними [55]. Це призводить до зменшення ймовірності рекомбінації основних носіїв заряду, що в свою чергу призводить до зростання  $I_{ph}$  при зростанні потужності випромінювання. За великої інтенсивності світла настає момент, коли всі пастки заповненні дірками, в результаті чого новоутворені неосновні носії заряду, беруть участь у рекомбінації, зменшуючи тим самим темп зростання  $I_{ph}$  (насичення фотоструму). Відомо, що фотострум залежить від потужності падаючого випромінювання за степеневим законом ( $I_{ph} \sim P^\gamma$ ). Показник степені потужності світла ( $\gamma$ ) дає інформацію про механізм рекомбінації в напівпровідниковому матеріалі (табл. Б8):

- Низький рівень потужності оптичного сигналу. Світлова характеристика є лінійною, тобто коефіцієнт  $\gamma = 1$ . В даному випадку має місце мономолекулярна рекомбінація, тобто рекомбінація здійснюється через рекомбінаційні центри.
- Велика інтенсивність оптичного сигналу. Світлова характеристика є сублінійною, у якої коефіцієнт  $\gamma < 1$ . В даному випадку має місце бімолекулярна рекомбінація, тобто рекомбінація здійснюється по міжзонному механізму.
- В деяких випадках оптичного збудження напівпровідника спостерігається надлінійна світлова характеристика, у якої коефіцієнт  $\gamma > 1$ . Явище надлінійності є характерним для напівпровідників з двома класами центрів рекомбінації, в яких

реалізується переважно мономолекулярний механізм рекомбінації. Розраховані коефіцієнти занесені в табл. Б8.

Оскільки діаметр отриманих нанониток лежить в межах 100-300 нм, що є набагато більше, ніж розміри, за якого спостерігається квантове обмеження, то механізм фоточутливості можна описати загальноприйнятною теорією фоточутливості для монокристалічного кремнію [55]. Апроксимувавши степеневу функцією світлові характеристики отриманих сенсорів світла на основі КНН в області сублінійності, було встановлено величину коефіцієнта  $\gamma$  (0,31-1,1), що свідчить про наявність пасток та переважну бімолекулярну рекомбінацію під час освітлення. Було встановлено зв'язок між величиною коефіцієнта  $\gamma$  та величиною фотовідгуку: чим більше значення коефіцієнта  $\gamma$  наближається до 1, тим більшою є величина фотовідгуку. Можливо, що фізичний механізм виникнення пасток в запасиваній воднем поверхні КНН, отриманих методом МСХТ, пов'язаний з нестабільністю зв'язків Si-H та поступовим окисненням під впливом навколишніх факторів. Наприклад,  $H_2O$  та  $CO_2$  у повітрі адсорбуються на поверхні кремнію та відповідають за захоплення неосновних носіїв заряду [56]. Особливо це проявляється у місцях на поверхні КНН з найбільшою кривизною [57].

**2.3.3 Механізм вологочутливості масиву КНН.** Відомо, що в поруватих матеріалах зміна  $\epsilon$  пов'язана із заміщенням повітряних прошарків в порах адсорбованими молекулами води [58,59]. Зазвичай, за низького рівня  $RH$ , на поверхні сенсора адсорбується моношар молекул води за механізмом хімічної адсорбції, в той час як за високого рівня  $RH$ , має місце поглинання вологості або за механізмом багат шарової фізичної адсорбції, або за механізмом капілярної конденсації. Явище хімічної адсорбції полягає в тому, що молекули води утворюють подвійні водневі зв'язки з адсорбційними центрами на поверхні КНН [58]. На кремнієвій поверхні присутні силосан (Si-O-Si), гідроксильні групи (-OH) та обірвані кремнієві зв'язки, серед яких силосан є переважно гідрофобною групою, а дві інші групи – гідрофільними [59]. Явище фізичної адсорбції молекул води виникає зверху над першим хемосорбованим шаром за рахунок сил Ван-дер-Ваальса [60]. Явище капілярної конденсації виникає внаслідок зрідження пари в порах твердих сорбентів

за умови, коли радіус пор є меншим, аніж радіус Кельвіна [61]. Для масиву КНН відстань між окремими нанонитками є більшою, аніж радіус Кельвіна, тому явище капілярної конденсації зазвичай не спостерігається. Однак в реальних масивах КНН спостерігаються деякі невеликі прогалини між сусідніми нанонитками, що можуть бути місцями для виникнення капілярної конденсації. Велике співвідношення поверхні до об'єму масиву КНН сприяє появі значної величини адсорбції, тому час відгуку таких сенсорів малий, тоді як капілярна конденсація, що відбувається за вищої відносної вологості, робить час відновлення дещо довшим [61].

Для того, щоб визначити фізичний механізм поглинання вологості в сенсорах на основі КНН було застосовано дві моделі адсорбції – ізотерму Фрейндліха та Ленгмюра. В моделі адсорбції за ізотермою Фрейндліха вважається, що адсорбція відбувається на гетерогенній поверхні, адсорбційні центри за енергетичним розподілом розташовані експоненціально і молекули адсорбату можуть взаємодіяти між собою. Для розрахунку використаємо рівняння Фрейндліха [39,40,62,63]:

$$\ln(\Gamma) = \frac{1}{n} \ln(P) + \ln(K) \quad (2.3)$$

де  $\Gamma$  – величина адсорбції, кмоль/м<sup>2</sup>;

$P$  – рівноважний тиск адсорбату;

$1/n$  та  $K$  – константи Фрейндліха.

Згідно з даними [39,40,62], зміна ємності сенсорів пов'язана зі зміною кількості поглинутої речовини ( $C \sim \Gamma$ ). Парціальний тиск адсорбату  $P$  є пропорційний  $RH$  [64]. На основі рівняння (2.11) побудуємо залежність  $\ln(C)$  від  $\ln(RH)$  для ємнісних сенсорів, після чого була проведена їх лінеаризація за допомогою методу найменших квадратів і визначені коефіцієнти  $K$  та  $n$ . Також оцінено коефіцієнт кореляції (відхилення) експериментальних результатів від лінійної ізотерми Фрейндліха ( $R^2$ ) було занесено в табл. Б.9. Результати апроксимації виміряних кривих відгуку обома ізотермами показали, що ізотерма Фрейндліха описує процес вологопоглинання всіх дослідних зразків в межах прийнятної (коефіцієнт детермінації лежить в межах 0,5-0,75) або високої точності ( $R^2$  є більшим, ніж 0,75), в той час як для частини дослідних зразків ізотерма Ленгмюра описувала процес вологопоглинання з низькою точністю

( $R^2$  є меншим ніж 0,5). Спостерігається чітка кореляція коефіцієнта Фрейндліха  $1/n$ , що характеризує інтенсивність адсорбції, та величини відгуку сенсора, а саме: при зростанні коефіцієнта Фрейндліха зростає величина відгуку сенсора. Зокрема в роботі було показано зміну коефіцієнта Фрейндліха в діапазоні від 0,06 до 3,19, що відповідало значенням відгуку сенсора в діапазоні 1,3-251. Для порівняння коефіцієнт Фрейндліха в сенсорі на основі монокристалічного кремнія (без КНН) становить 0,04, а величина відгуку становила 1. Розраховані коефіцієнти занесені в табл. Б.9.

**2.3.4 Механізм газочутливості масиву КНН.** Відомо, що залежно від хімічної природи газу аналізу (донорний або акцепторний) та типу провідності напівпровідника (n- або p-тип) опір чутливого шару сенсора збільшується або зменшується [65]. В даній роботі для тестування сенсорів вмісту ЛОС були використанні наступні речовини: ацетон, бутилацетат, етиловий спирт, гідроксид амонію, толуол та ізопропіловий спирт. Ацетон є акцептором електронів через карбонільну групу, яка робить його реакційним до нуклеофілів. Бутилацетат переважно діє як акцептор електронів через свою карбонільну групу, хоча він може проявляти слабкі донорні властивості. Етанол має гідроксильну групу (-ОН), яка може віддавати свою неподілену пару електронів, що робить його донором водневих зв'язків. Гідроксид амонію є донорним завдяки електронній парі на атомі азоту, що дозволяє йому вступати в реакції з електрофілами та кислотами. Толуол можна розглядати як слабкий донор електронів через метильну групу і ароматичне кільце, особливо в реакціях електрофільного ароматичного заміщення. Ізопропіловий спирт (пропан-2-ол) має властивості як донора, так і акцептора водневих зв'язків. Це означає, що він може як передавати протон ( $H^+$ ), так і приймати його, залежно від хімічного оточення. Однак у випадку його взаємодії з електронними сенсорами, ізопропіловий спирт більше проявляє себе як донор, оскільки здатен передавати електрони під час реакцій окиснення [66].

В механізм газочутливості масиву КНН вносить вклад два явища: безпосереднє поглинання молекул цільового газу або опосередковане поглинання молекул цільового газу в результаті взаємодії поглинутими з атмосфери частинками кисню або вологості [67-68]. Механізм безпосереднього поглинання молекул газу масивом КНН

подібний до механізму чутливості газу для стандартних напівпровідників, наведеного вище. Однак адсорбовані на поверхні КНН частинки з атмосфери (іонізований кисень та гідроксильні групи) можуть змінити механізм дії сенсору. Поглинання газових частинок з навколишнього повітря на поверхні КНН створює області збагачення або збіднення основними носіями заряду (в залежності від типу провідності напівпровідника) [67]. Опосередкована взаємодія цільового газу з КНН через адсорбовані частинки змінює ширину цих областей, що призводить до збільшення або зменшення опору. Крім хімічних реакцій, також може відбуватися фізична адсорбція (електростатична або ван-дер-ваальсова взаємодія) молекул газу або пари. У цьому випадку полярність поглинутих молекул впливає на поверхневий потенціал КНН, що є вирішальним для виявлення вологості та ЛОС. Таким чином, для масиву КНН на відміну від монокристалічного Si може спостерігатися відхилення в класичній теорії хемосорбції донорних та акцепторних газів як результат конкуруючих механізмів адсорбції в залежності від особливостей поверхневої морфології.

## 2.4 Використання масиву КНН в сенсорах температури

**2.4.1 Методика досліджень сенсорів температури.** Вимірювання кривої термочутливості (залежність опору від температури) приладів проводили за допомогою джерела живлення NM8143 та цифрового вольтметра-амперметра MS8040 в термокамері зі стабілізацією Табай M-71 Mini Subzero з точністю до 0,1 °C. Теплова чутливість приладів оцінювалася в режимі постійної напруги в межах зміни температури від -70 до 90°C. З кривої термочутливості оцінювалися два основні статичні параметри – величина відгуку та коефіцієнт термочутливості. Відгук сенсорів визначався як відношення опорів при мінімальній та максимальній температурі. Коефіцієнт термочутливості визначався з рівняння Стейнгарта – Гарта:

$$\beta_t = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (2.4)$$

де  $\beta_t$  – коефіцієнт термістора;

$R_1$  – опір при мінімальній та  $R_2$  при максимальній температурі;

$T_1$  – мінімальна та  $T_2$  максимальна температура.

Також в роботі для сенсорів температури вимірювалися динамічні характеристики, які являли собою часову залежність опору при зміні температури з 20 °С до 80 °С та навпаки. З цих кривих розраховувалися час відгуку та час відновлення приладу. Час відгуку сенсора вимірювався після переміщення сенсора з середовища з кімнатною температурою в середовище з температурою 80 С°. Час відновлення вимірювався після переміщення сенсора в зворотному напрямку. Час відгуку визначався у точці, коли сигнал сенсора досягав 90% від стабільного значення, а час відновлення вимірювався у точці, коли сигнал сенсора досягав 10% від стабільного значення. Вимірювання зміни опору з часом проводилося за допомогою RLC метра ET4401 на частоті 1 кГц, який передавав інформацію на комп'ютер за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення з використанням протоколу SCPI. Точність вимірювання опору даним приладом становить  $\pm 0,1\%$ . Розраховані статичні та динамічні параметри сенсорів занесені в табл. Б10.

**2.4.2 Статичні параметри сенсорів.** В даній роботі було встановлено вплив питомого опору вихідної підкладки на статичні характеристики сенсорів температури. При збільшенні питомого опору підкладки з 1 до 20 Ом·см спостерігається значне погіршення термочутливих характеристик, а саме: відгук сенсора зменшився з 132 до 4 (рис.2.5, а). Це може бути пояснено більш розвинутою чутливою поверхнею для сенсорів на основі підкладок з опором 1 Ом·см, за рахунок поруватих бічних стінок КНН, як це було показано в підрозділі 2.2. Також в даній роботі було проаналізовано вплив попереднього текстурювання вихідної підкладки на термочутливі характеристики резистивних сенсорів температури. При цьому було встановлено, що наявність поверхневої текстури погіршує термочутливі характеристики: відгук сенсору зменшився у 2 рази. Це обумовлено тим, що в

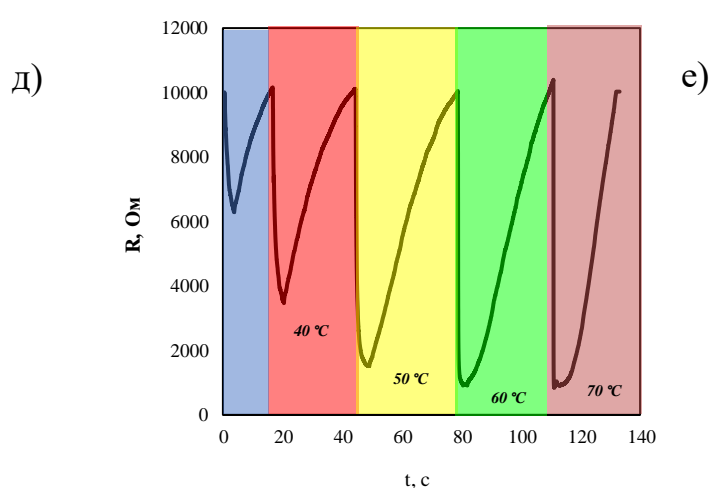
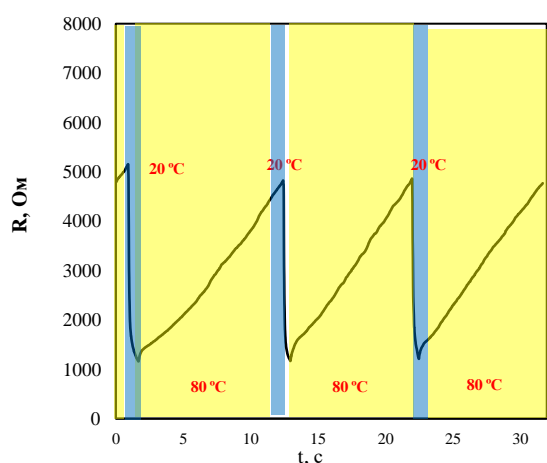
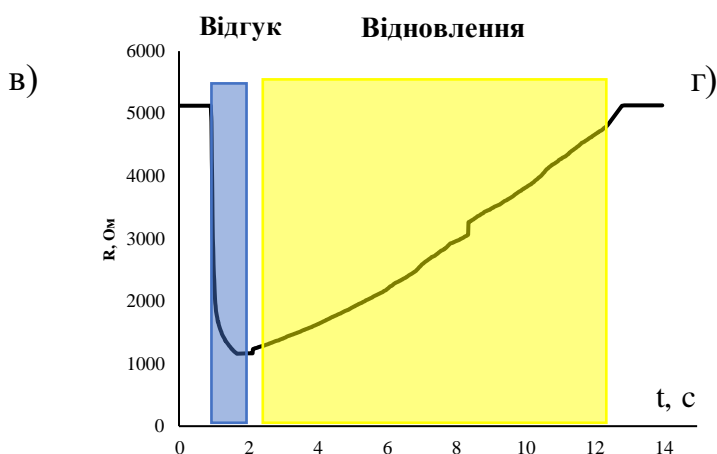
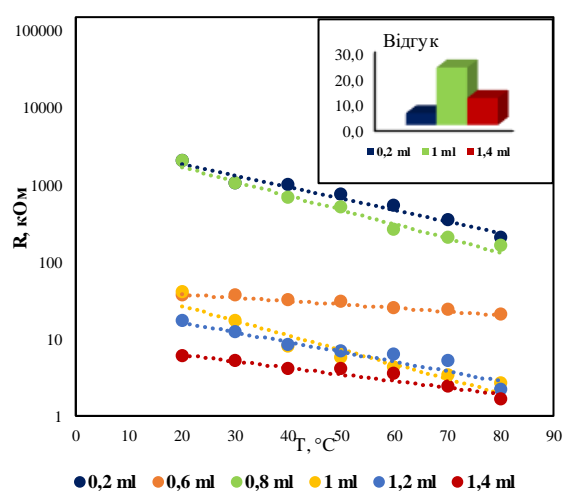
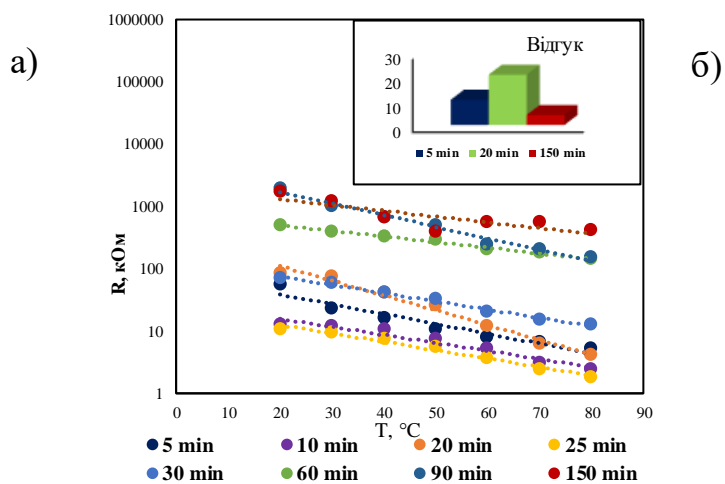
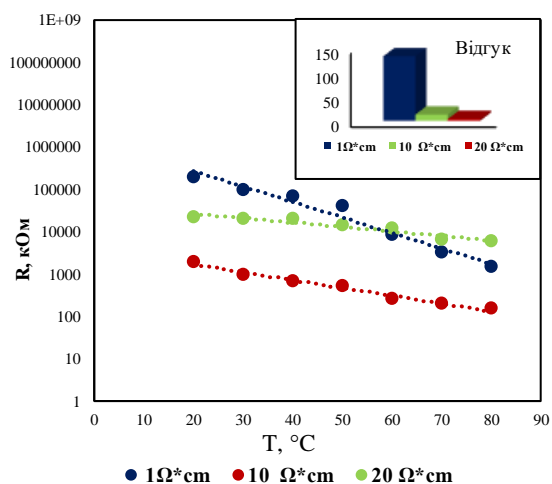


Рисунок 2.5 – Статичні та динамічні характеристики сенсорів температури: а) вплив питомого опору підкладки; б) вплив часу травлення; в) вплив вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; г) крива відгуку – відновлення; д) циклічна зміна опору при зміні температури; е) зміна опору з градієнтом температури (на вставках - значення відгуку датчиків)

гібридній структурі висота нанониток на бічних гранях пірамід текстури є значно нижчою, аніж на плоскій поверхні за рахунок відмінності швидкості травлення в залежності від кристалографічної орієнтації. Це обумовлює зменшення чутливої площі сенсора. Також було проаналізовано вплив часу осадження наночастинок Ag на відгук резистивних сенсорів температури. Збільшення тривалості першого етапу МСХТ з 20 до 60 с, погіршує термочутливі характеристики сенсорів: відгук зменшився з 13 до 10. Очевидно, це пов'язано зі зменшенням кількості нанониток за рахунок утворення прогалин під дендритами, що призводить до зменшення чутливої поверхні сенсора. В роботі було проаналізовано вплив часу травлення на робочі характеристики резистивних сенсорів температури (рис.2.5, б). Так, було встановлено, що за нижчих часів травлення сенсори мають кращі термочутливі характеристики з максимальним значенням відгуку 21 при 20 хв, а більші часи травлення значно погіршують термочутливі характеристики сенсорів. Це пов'язано з тим, що за низьких часів травлення має місце збільшення чутливої площі сенсора за рахунок збільшення висоти КНН, а за більших часів травлення спостерігається виродження масиву КНН шляхом утворення пучків з нанониток, бічна площа яких вилучена з процесу термочутливості. Також встановлено вплив вмісту кількості  $H_2O_2$  на робочі характеристики резистивних сенсорів температури (рис. 2.5, в). Так, при збільшенні кількості  $H_2O_2$  з 0,2 до 1 мл, спостерігається покращення термочутливих характеристик: відгук сенсора зростає на 56%. Але подальше збільшення кількості  $H_2O_2$  погіршує термочутливі характеристики. Така залежність обумовлена видозміною морфології масиву КНН, як показано в підрозділу 2.2: при зростанні концентрації  $H_2O_2$  до 1 мл має місце збільшення термочутливої площі сенсора шляхом зростання висоти масиву КНН, а при вищих концентраціях спостерігається зменшення чутливої площі сенсора через зменшення висоти та кількості КНН.

Для порівняння характеристик резистивних сенсорів температури було виготовлено сенсор без нанониток. Відгук сенсора без КНН склав 1,1, що більш, ніж на два порядки є гіршим, аніж максимальне значення відгуку для резистивних сенсорів температури з наноструктурами (132). В свою чергу, коефіцієнт термочутливості також значно покращився з використанням КНН. Так,



термочутливість сенсора без КНН становила 130 К, що також більш, ніж на порядок є гіршим, аніж максимальне значення цього коефіцієнта для резистивних сенсорів температури з наноструктурами (4400 К).

**2.4.3 Динамічні параметри сенсорів.** На рис. 2.5, г наведено динамічну характеристику, з якої видно, що час відгуку сенсора температури є суттєво меншим за час відновлення. На рис. 2.5, д представлено циклічну зміну опору при зміні температури 20-80°C. Сенсор демонструє чудову відтворюваність сигналу незалежно від кількості циклів. Також було показано, що датчики чутливі до зміни опору з градієнтом температури від 20 до 80°C (рис. 2.5, е). Загалом усі датчики на основі КНН показали коротший час відповіді/відновлення порівняно з датчиками без КНН. Для датчиків без КНН час відгуку/відновлення склав 27,8 і 79 с відповідно. В той час, як мінімальні значення цих параметрів для датчиків температури на основі КНН становили 1,8 та 5,4 с відповідно.

## 2.5 Використання масиву КНН в сенсорах освітленості

**2.5.1 Методика досліджень сенсорів освітленості.** Одержані фоточутливі сенсори резистивного типу досліджувалися на вплив видимого світла в режимі із зовнішнім джерелом живлення. Для одержаних сенсорів вимірювались наступні статичні характеристики: світлова ВАХ в діапазоні рівнів освітленості 7740-20200 лк та люкс-амперні характеристики (ЛАХ) при  $U = -2$  В. Вимірювання проводилися під впливом джерела видимого світла Philips Reflector Lamp R50 за допомогою джерела живлення НМ8143 та цифрового вольтметра-амперметра MS8040.

Фоточутливі властивості сенсорів оцінювалися на основі розрахованих параметрів – величини відгуку та коефіцієнту фоточутливості. Відгук сенсорів визначався як відношення фотострумів при мінімальній та максимальній освітленості. Коефіцієнт фоточутливості визначався як відношення відносної зміни фотострумів в заданому діапазоні освітленості до різниці освітленості, напруги та площі сенсора:

$$S_{ph} = \frac{\Delta I_{ph}}{I_{ph0} \times \Delta E \times U \times S} \times 100\% \quad (2.5)$$

де  $S_{ph}$  – коефіцієнт фоточутливості;

$\Delta I_{ph}$  – різниця фотострумів;

$I_{ph0}$  – фотострум за мінімальної освітленості;

$\Delta E$  – різниця освітленості;

$U$  – робоча напруга;

$S$  – площа.

Також в роботі для сенсорів освітленості вимірювалися динамічні характеристики, які являли собою часову залежність опору при зміні потужності освітленості з 0 до 65 мВт/см<sup>2</sup> та навпаки. З цих кривих розраховувалися час відгуку та час відновлення приладу. Вимірювання зміни опору з часом проводилося за допомогою RLC метра ET4401 на частоті 1 кГц, який передавав інформацію на комп'ютер за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення з використанням протоколу SCPI. Точність вимірювання опору даним приладом становить  $\pm 0,1\%$ . Час відгуку сенсора вимірювався після переміщення сенсора з середовища з мінімальною освітленістю в середовище з максимальною освітленістю. Час відновлення вимірювався після переміщення в зворотному напрямку. Час відгуку визначався у точці, коли сигнал сенсора досягав 90% від стабільного значення, а час відновлення вимірювався у точці, коли сигнал досягав 10% від стабільного значення. Розраховані статичні та динамічні параметри сенсорів занесені в табл. Б.10.

**2.5.2 Статичні параметри сенсорів.** В даній роботі було встановлено, що збільшення питомого опору з 1 до 20 Ом·см призводить до погіршення фоточутливих характеристик: відгук зменшився з 40 до 16 (рис. 2.6, а). Погіршення фоточутливих властивостей пояснюється тим, що більш розвинута чутлива поверхня сенсорів на основі підкладок з опором 1 Ом·см сприяє більш ефективному захопленню світла за рахунок поруватих бічних стінок КНН. Також було встановлено, що наявність поверхневої текстури значно покращує фоточутливі характеристики: відгук зріс з 4,2 до 8,8. Покращення фоточутливих властивостей може бути пояснене утворенням масиву КНН гібридної структури, яка забезпечує наявність подвійної геометричної

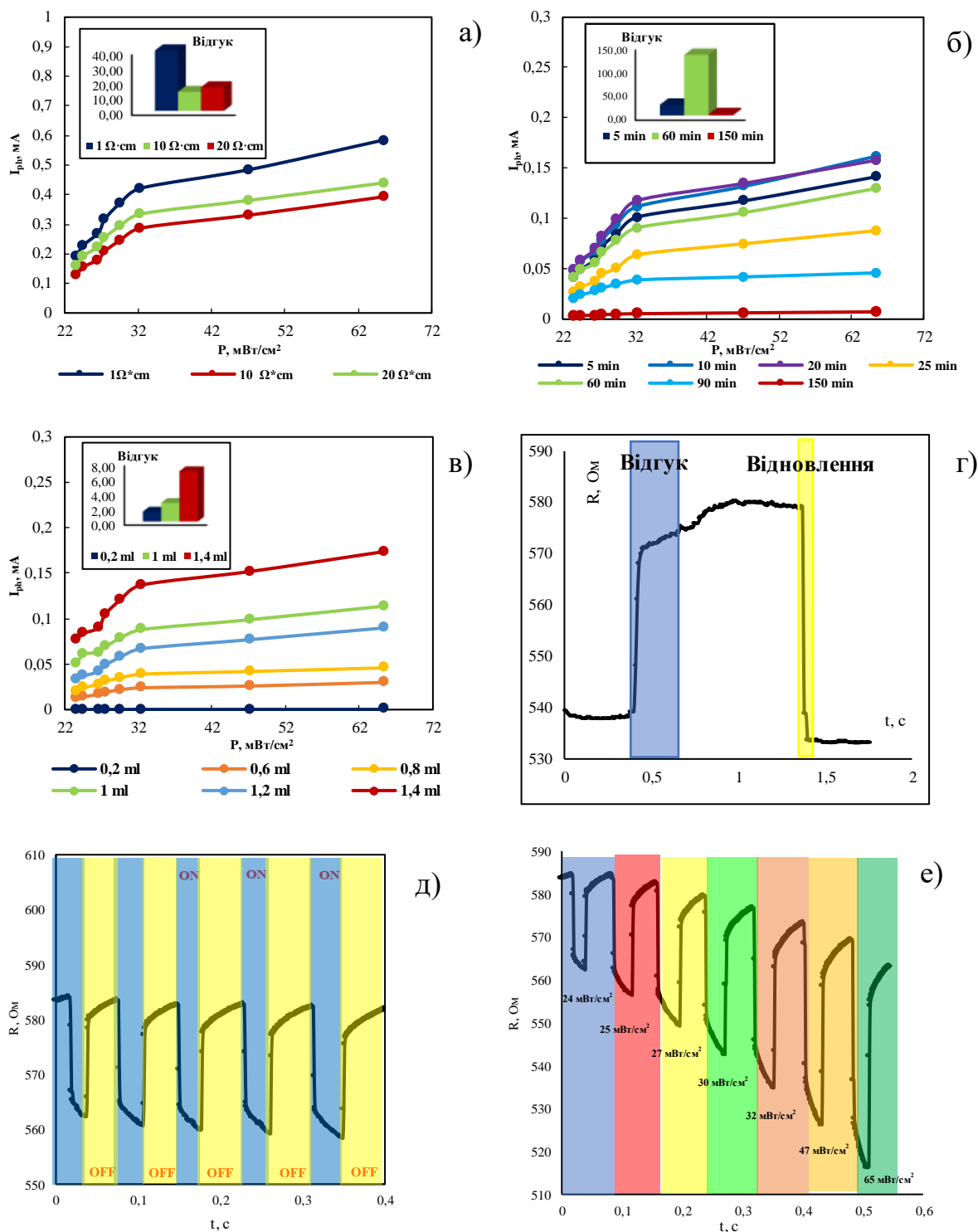


Рисунок 2.6 – Статичні та динамічні характеристики сенсорів освітленості: а) вплив питомого опору підкладки; б) вплив часу травлення; в) вплив вмісту H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; г) крива відгуку – відновлення; д) зміна опору під час циклів увімкнення-вимкнення світла; е) зміна опору з градієнтом потужності світла (на вставках - значення відгуку сенсора)

пастки для падаючого світла за рахунок пірамідок текстури та КНН. Збільшення тривалості першого етапу МСХТ з 20 до 60 с призводить до погіршення фоточутливих характеристики сенсорів: відгук зменшився в 3,3 рази. Можливо це обумовлено видозміною морфології масиву КНН за рахунок утворення прогалин, що призводить до зменшення ефективності захоплення світла поверхнею сенсора. В свою чергу зміна часу травлення з 5 до 60 хв продемонструвала зростаючий тренд відгуку з максимальним значенням 40, але подальше збільшення часу травлення до 150 хв викликає погіршення відгуку до 3 (рис. 2.6, б). Це пов'язано з тим, що за низьких часів травлення має місце збільшення висоти КНН, що забезпечує ефективне захоплення світла, а за більших часів травлення спостерігається виродження масиву КНН шляхом утворення пучків з нанониток, тобто зменшується кількість геометричних пасток на поверхні сенсора. Крім того, в роботі було встановлено, що при збільшенні кількості  $H_2O_2$  з 0,2, до 1,4 мл, має місце збільшення відгуку з 1,35 до 6,8 (рис.2.6, в). Така залежність обумовлена видозміною морфології масиву КНН від мезопор до кратерів, які очевидно покращують здатність поглинати світло. Щоб продемонструвати вплив наявності кремнієвих одновимірних структур в складі сенсора, було виготовлено сенсор без наноструктур. Відгук такого сенсора склав 1,13, що більш, ніж на порядок є гіршим, чим найкраще значення даного коефіцієнта для сенсорів освітленості з наноструктурами (40). В свою чергу, коефіцієнт фоточутливості зріс з 78 %/лмВ (сенсор без наноструктур) до 120%/ лмВ (сенсор з масивом КНН).

**2.5.3 Динамічні параметри сенсорів.** На рис. 2.6, г зображено динамічну характеристику сенсора, звідки можна бачити, що час відгуку та відновлення приладів майже однаковий. На рис. 2.6, д наведено динамічну зміну опору сенсора під час циклів увімкнення-вимкнення світла. Встановлено, що сигнал не такий відтворюваний як в сенсорах температури, але величина флуктуації є некритичною. Також на рис.2.6, е продемонстровано реакцію приладу на градієнт рівнів освітлення. Встановлено, що більшість сенсорів з наноструктурами показали кращі часи реакції до вимірювального параметра, чим сенсори освітленості без наноструктур. А саме, час відгуку для сенсорів освітленості без наноструктур склав 1,8 с, а час відновлення

2 с. Натомість найкращі значення цих параметрів для сенсорів освітленості з наноструктурами склали 0,63 та 0,9 с відповідно.

## 2.6 Використання масиву КНН в сенсорах вологості

**2.6.1 Методика досліджень сенсорів вологості.** Для вимірювання сенсорів відносної вологості використовували генератори вологого повітря (гігростати), виготовлені із насичених розчинів солей, робота яких ґрунтується на основі закону Рауля. На обмеженому температурному діапазоні насичений розчин неорганічної солі у дистильованій воді генеруватиме у приповерхневому шарі повітря стабільну відносну вологість. В даній роботі використовувалися насичені розчини наступних солей: LiCl, MgCl<sub>2</sub>, NaBr, NaCl, KCl, які генерували відповідні рівні RH 11%, 33%, 60%, 75% і 85%. Також використовувалася вода, над поверхнею якої відносна вологість повітря становить 98%. Структура вимірювального стенду наведена на рис.2.7. Для контролю вологості у гігростатах використовувався термо-гігрометр EZODO HT-390, точність вимірювання якого становить  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  для вимірювання температури та  $\pm 2,5\%$  для відносної вологості повітря. Для усіх сенсорів проводилося дослідження залежності ємності в залежності від відносної вологості повітря. Вимірювання ємності проводилося за допомогою RLC-метра ET4401 на частоті 1 кГц. Точність вимірювання ємності даним приладом становить  $\pm 0,1\%$ . Дослідження сенсорів проводилося шляхом вимірювання статичних (відгук, чутливість) та динамічних параметрів (час відгуку та час відновлення). Зокрема величина відгуку та чутливості сенсора визначалася з кривої адсорбції, тобто залежності ємності сенсора від рівня відносної вологості (RH) при її зростанні від 11 до 98 %, на частоті тестового сигналу 1 кГц. Для ємнісних сенсорів відгук визначався як відношення максимального та мінімального значень ємності у досліджуваному діапазоні RH. Оскільки крива адсорбції сенсорів має експоненціальну залежність, то чутливість визначалася як показник степені апроксимуючої кривої. Також в роботі для сенсорів вологості вимірювалися динамічні характеристики, які являли собою часову залежність ємності при зміні відносного рівня вологості з 11% до 98% та навпаки. З цих кривих

розраховувалися час відгуку та час відновлення приладу. Час відгуку сенсора вимірювався після переміщення сенсора з середовища з мінімальним рівнем відносної вологості 11% в середовище з максимальним рівнем відносної вологості 98%. Час відновлення вимірювався після переміщення в зворотному напрямку. Час відгуку визначався у точці, коли сигнал сенсора досягав 90% від стабільного значення, а час відновлення вимірювався у точці, коли сигнал сенсора досягав 10% від стабільного значення. Розраховані статичні та динамічні параметри сенсорів занесені в табл. Б.10.



Рисунок 2.7 – Структура вимірювального стенду для дослідження сенсорів вологості

**2.6.2 Статичні параметри сенсорів.** Було встановлено, як від параметрів створення масиву КНН залежали вологочутливі характеристики приладів на основі масиву КНН. Зокрема збільшення питомого опору підкладки з 1 до 20 Ом·см призводить до покращення відгуку з 1,8 до 251 (рис. 2.8, а). Покращення вологочутливих характеристик пояснюється збільшенням висоти КНН, а отже збільшенням кількості адсорбційних центрів, тобто покращенням їх здатності поглинати вологу. Наявність поверхневої текстури погіршує відгук у 5 разів. Погіршення вологочутливих характеристик сенсорів обумовлено тим, що в гібридній структурі висота нанониток на бічних гранях пірамід текстури є значно нижчою, як зазначено в попередньому підрозділі 2.2. Це обумовлює зменшення кількості адсорбційних центрів на поверхні сенсора. Також було проаналізовано вплив збільшення тривалості першої та другої стадії МСХТ на вологочутливі характеристики ємнісних сенсорів вологості. Зокрема зміна часу осадження AgNPs з

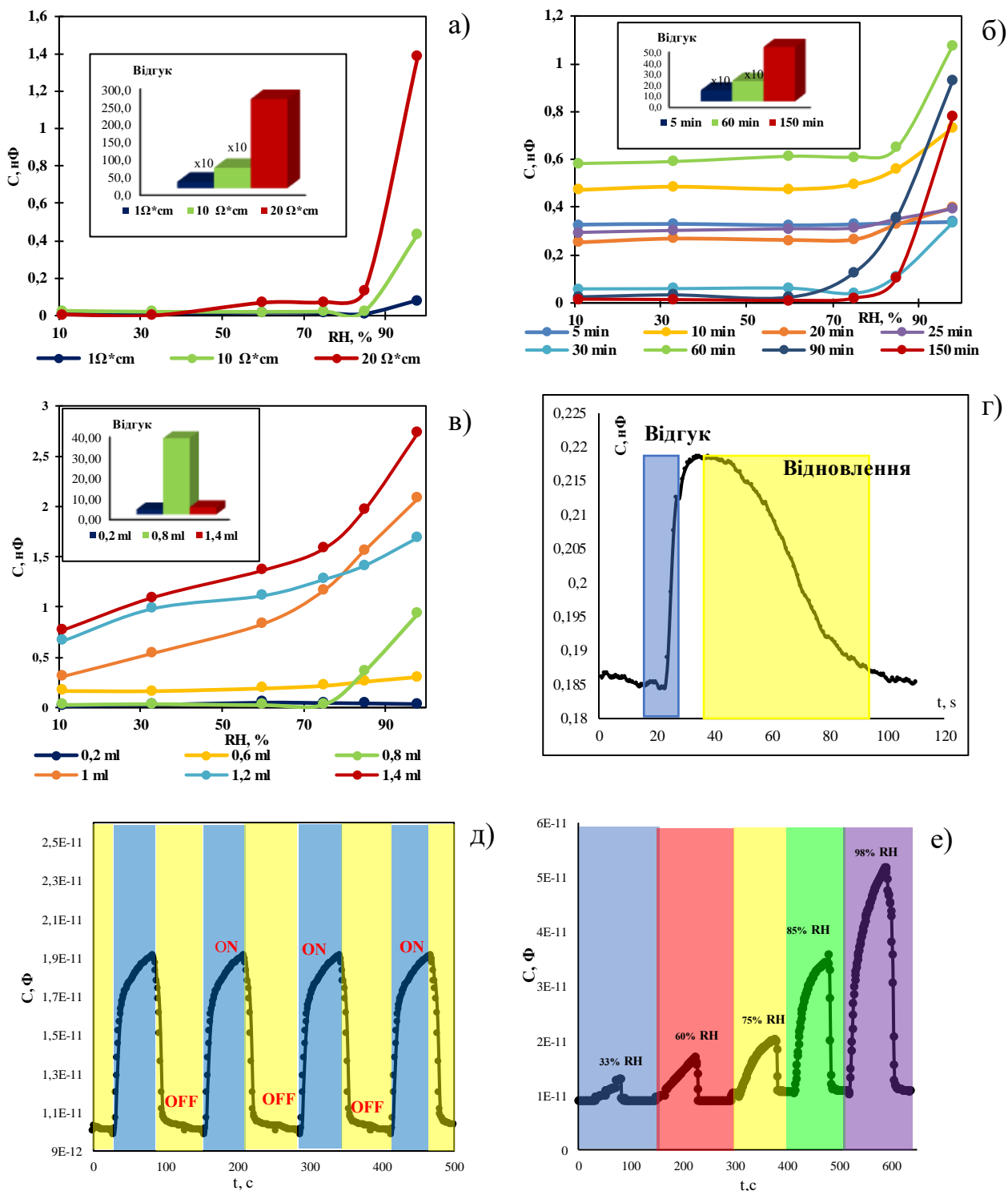


Рисунок 2.8 – Статичні та динамічні характеристики сенсорів вологості: а) вплив питомого опору підкладки; б) вплив часу травлення; в) вплив вмісту  $H_2O_2$ ; г) крива відгуку – відновлення; д) циклічна зміна ємності при зміні відносної вологості; е) зміна ємності з градієнтом відносної вологості (на вставках - значення відгуку датчиків)

20 до 60 с призводить до погіршення вологочутливих характеристик сенсорів: відгук зменшився в 2,2 рази. Очевидно, це пов'язано зі зменшенням кількості нанониток за рахунок утворення прогалин під дендритами, що призводить до зменшення кількості адсорбційних центрів. Було встановлено, що збільшення часу травлення з 5 до 150 хв під час другої стадії МСХТ покращує відгук сенсора до 49 (рис. 2.8, б). Ця зростаюча лінійна залежність може бути пояснена збільшенням кількості адсорбційних центрів за рахунок збільшення висоти нанониток. Слід зазначити, що видозміна морфології масиву КНН (утворення пучків з нанониток) за високих часів травлення не погіршує чутливості на відміну від сенсорів температури та освітленості. Оскільки в сенсорах вологості вимірюється ємність, то втрата носіїв заряду на структурних дефектах, що має місце в терморезисторах, не впливає на величину сигналу. На відміну від фоторезисторів, в яких порушуються умови геометричної пастки для світла при утворенні пучків нанониток, в сенсорах вологості зміна морфології в масиві КНН не впливає на здатність поглинання вологості, оскільки процес адсорбції не є направленим. В роботі досліджувався вплив вмісту травника під час другої стадії МСХТ. Так, при збільшенні кількості  $H_2O_2$  з 0,2, до 0,8 мл, було встановлено зростаючу тенденцію відгуку ємнісних сенсорів вологості, а саме: відгук зріс з 2,5 до 37 (рис.2.8, в). Але подальше збільшення кількості  $H_2O_2$  призводить до погіршення вологочутливих властивостей сенсорів. Ця тенденція може бути пояснена тим, що за низької концентрації має місце збільшення висоти КНН без зменшення їх кількості, тобто зростає кількість адсорбційних центрів. При вищих концентраціях спостерігається зменшення вологочутливої площі сенсора через зменшення висоти та кількості КНН.

Для ілюстрації впливу наявності масиву КНН в складі сенсорів вологості було виготовлено сенсор без нанониток, відгук якого становив 1,05. Натомість покращене значення відгуку сенсора з масивом КНН було 251. Відповідно вологочутливість цих приладів становила  $0,07 (\%RH)^{-1}$  (без КНН) та  $7 (\%RH)^{-1}$  (з КНН).

**2.6.3 Динамічні параметри сенсорів.** На рис. 2.8, г показано динамічну характеристику, яка демонструє, що час відгуку сенсора вологості на основі КНН значно менший за час відновлення. На рис. 2.8, д представлено циклічну зміну



ємності зі зміною відносної вологості 11%-98%, що ілюструє гарну відтворюваність сигналу сенсора незалежно від циклу виміру. Крім того, встановлено, що в отриманих пристроях ємність чутливо реагує на градієнт відносної вологості (рис. 2.8, е). Виявлено, що датчики на основі масиву КНН мали кращий час відгуку та відновлення (25 і 13 с відповідно) порівняно з пристроями без масиву КНН (71 і 57 с відповідно).

## 2.7 Використання масиву КНН в сенсорах вмісту ЛОС

**2.7.1 Методика досліджень сенсорів вмісту ЛОС.** Газочутливі характеристики датчиків летких органічних сполук (етанол, ацетон, ізопропіловий спирт, гідроксид амонію, бутилацетат, толуол) на основі КНН досліджувалися за допомогою вимірювального обладнання, структуру якого показано на рис. 2.9. Лабораторний стенд складається з наступних компонентів: 1) серії сеплерів різного об'єму 1-50 мкл для подачі аналіту в тестову камеру; 2) система продувки тестової камери для видалення газу; 3) сенсор, що дозволяв калібрувати показники досліджуваних сенсорів; 4) нагрівний елемент для швидкого випаровування рідкого аналіту; 5) вентилятор для рівномірного розподілу ЛОС по об'єму камери; 6) вимірювальний блок; 7) ПК для цифрової обробки сигналу. Відгук приладу визначали як відношення опору резистора при максимальному значенні дози аналіту (50 мкл) та

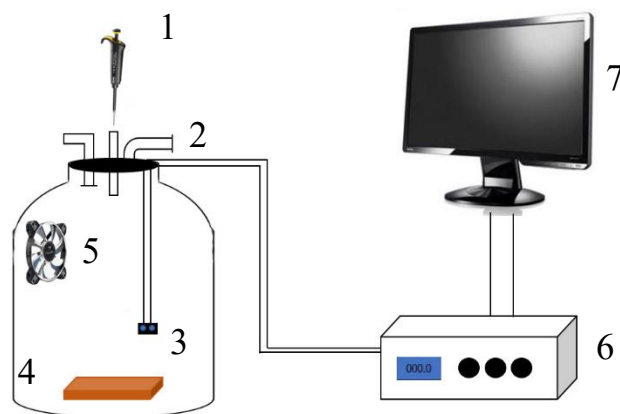


Рисунок 2.9 – Схема вимірювального обладнання для датчиків вмісту ЛОС: 1) дозатор аналіту; 2) система продування; 3) датчик контролю; 4) нагрівальний елемент; 5) вентилятор; 6) вимірювальний блок; 7) персональний комп'ютер

за його відсутності. В якості цільового аналіту було обрано  $\text{NH}_4\text{OH}$ , до якого спостерігався максимальний відгук серед інших досліджуваних ЛОС.

Коефіцієнт газочутливості визначався як відношення відносної зміни опору в заданому діапазоні концентрації ЛОС до величини цього діапазону:

$$S_g = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot \frac{1}{\Delta C} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

де  $S_g$  – коефіцієнт газочутливості;

$\Delta R$  – різниця опорів при мінімальній та максимальній концентрації;

$R_0$  – опір при мінімальній концентрації;

$\Delta C$  – різниця концентрацій аналіту.

Швидкість відгуку та швидкість відновлення оцінювали після переходу датчика від чистого повітря до середовища, що містить 50 мкл аналіту, і навпаки. Вимірювання селективності проводили з 50 мкл етанолу, ацетону, ізопропілового спирту, гідроксиду амонію, бутилацетату, толуолу. Вимірювання опору проводилося за допомогою RLC-метра ET4401 на частоті 1 кГц. Точність вимірювання опору даним приладом становить  $\pm 0,1\%$ .

**2.7.2 Статичні параметри сенсорів.** В роботі показані закономірності впливу технологічних параметрів створення одновимірних наноструктур на газочутливі параметри сенсорів. Як і в сенсорах вологості, збільшення питомого опору підкладки призводить до покращення відгуку сенсорів з 2,1 до 32,5, що також очевидно пов'язано зі збільшенням кількості адсорбційних центрів, тобто покращенням їх здатності поглинати цільовий газ. Також було встановлено, що зміна часу осадження AgNPs з 20 до 60 с викликає погіршення відгуку сенсорів в 3,2 рази. Очевидно, це пов'язано зі зменшенням кількості адсорбційних центрів, за рахунок зменшення кількості нанониток, як показано в підрозділі 2.2. В роботі було виявлено, що збільшення часу травлення з 5 до 150 хв під НЧ Ag збільшує відгук сенсора до 11,3 (рис. 2.10, б). Ця зростаюча лінійна тенденція може бути пояснена, як і у випадку сенсорів вологості, збільшенням кількості адсорбційних центрів. Також вивчався вплив вмісту травника під час другої стадії МСХТ: зростання кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  з 0,2, до 1 мл, викликало збільшення відгуку з 4,6 до 7,6 (рис. 2.10, б). Однак збільшення

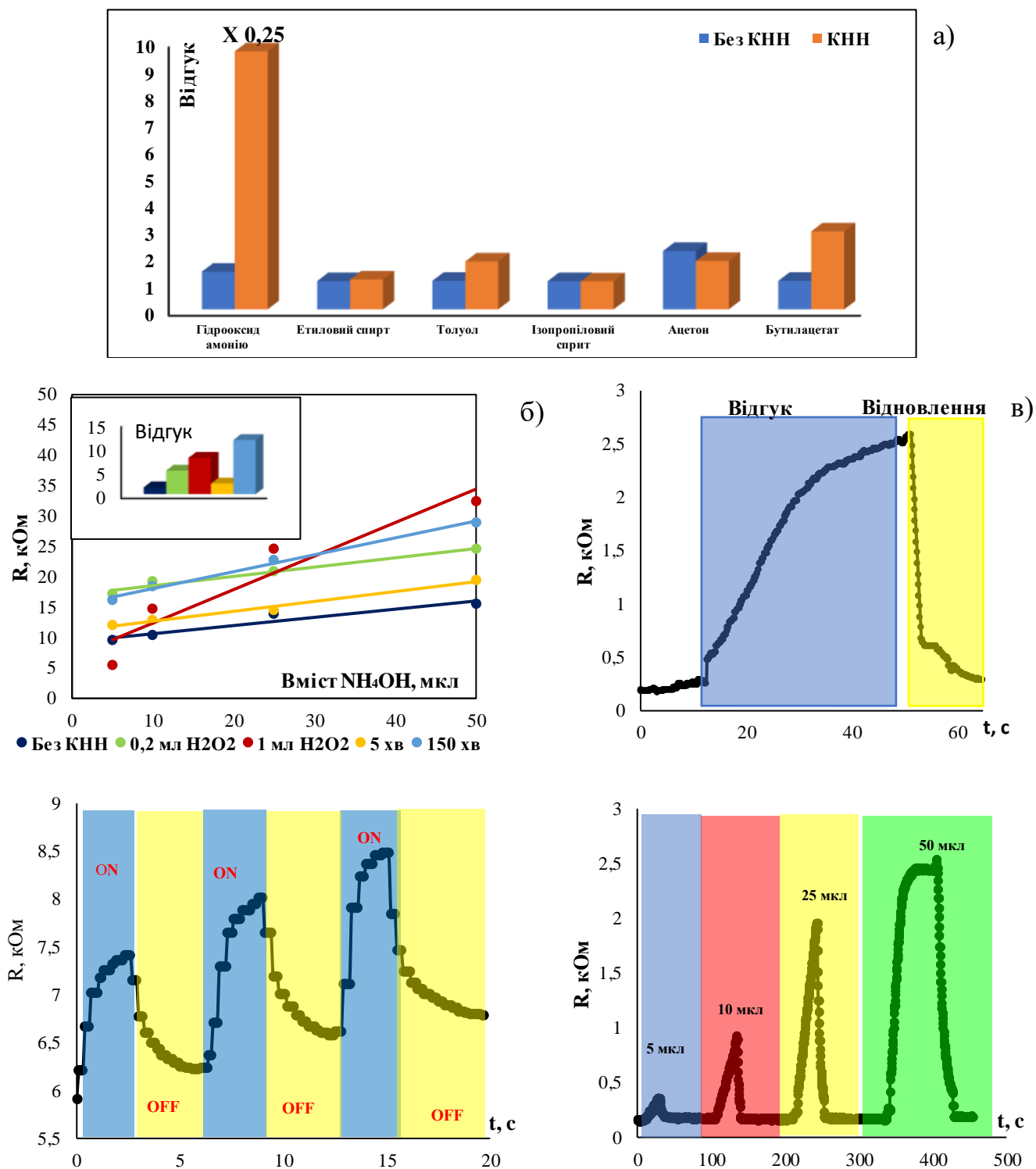


Рисунок 2.10 – Статичні та динамічні характеристики сенсорів вмісту ЛОС: а) відгук сенсорів на різні види ЛОС; б) вплив часу травлення та вмісту  $H_2O_2$  на криві відгуку сенсора на пари  $NH_4OH$  (на вставці – відгук сенсора); в) крива відгуку – відновлення сенсора; г) циклічна зміна опору сенсора при переміщенні в середовище  $NH_4OH$  та на повітря; д) зміна опору сенсора на градієнт вмісту  $NH_4OH$

кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 1,6 мл погіршує відгук сенсорів, що пояснюється зміною висоти та кількістю КНН, що більш детально описано для сенсорів вологості вище. Попереднє текстування поверхні масиву КНН зменшило відгук сенсора на 20%, що обумовлено тим, що в гібридній структурі висота нанониток на бічних гранях пірамід текстури є значно нижчою, як зазначено в попередньому підрозділі 2.2. Селективність газового сенсора визначає його здатність розрізняти відгук до цільового газу серед відгуків до інших газів. Як показано на рис. 2.10, а, датчик на основі КНН показує високу чутливість до парів  $\text{NH}_4\text{OH}$  (38,4 разів) і низьку чутливість до інших газів (1,04–2,9 разів), серед яких: ізопропіловий та етиловий спирт, бутилацетат, толуол та ацетон. Це вказує на високу селективність розробленого датчика до парів  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

В роботі було показано, що відгук сенсора вмісту  $\text{NH}_4\text{OH}$  без кремнієвих наноструктур становив 1,4, що більш, ніж на порядок є гіршим, аніж максимальне значення відгуку сенсорів з наноструктурами (38,4). При цьому газочутливість таких приладів склала 1,4 %/мкл (без наноструктур), що значно менше, аніж найкраще значення даного параметра для сенсорів з наноструктурами (11 %/мкл):

**2.7.3 Динамічні параметри сенсорів.** З рис. 2.10 видно, що час відгуку сенсора вмісту  $\text{NH}_4\text{OH}$  є суттєво більшим за час відновлення. Циклічна зміна опору при переміщенні сенсору в середовище з  $\text{NH}_4\text{OH}$  та на повітря зображена на рис. 2.10, г, що ілюструє задовільну відтворюваність сигналу сенсора незалежно від циклу виміру. Крім того з рис. 2.10, д видно, що даний сенсор розрізняє реагує на градієнт концентрації аналіту. Також встановлено, що датчиків на основі масиву КНН показали кращу швидкодію порівняно з пристроями без КНН: час відгуку/відновлення становив 35 і 31 с відповідно для приладу без КНН та 8,5 та 17,5 с відповідно для приладу з КНН.

## **Висновки до розділу 2**

В даному розділі було наведено результати дослідження виготовлених чутливих структур на основі масиву КНН для резистивних (ємнісних) сенсорів фізичних величин (температури, освітленості та вологості) та хімічних величин

(вмісту ЛОС). Встановлено вплив параметрів створення КНН на їх поверхневу морфологію, а також статичні параметри (відгук та чутливість) та динамічні параметри (час відгуку та час відновлення) сенсорів на їх основі. Показано, що додавання одновимірних кремнієвих наноструктур до складу сенсорів фізичних величин значно покращило їх чутливість та швидкодію. В резистивних сенсорах температури відгук зріс з 1,1 до 132 разів, коефіцієнт термочутливості – з 130 К до 4400 К, а сенсорах освітленості, в свою чергу, відгук зріс з 1,1 до 40 разів, а коефіцієнт фоточутливості – з 78 %/лм до 210%/лмВ, в свою чергу в сенсорах вмісту ЛОС відгук зріс 1,4 до 4,6 разів, а коефіцієнт газочутливості – з 1,4 до 11 %/мкл. Нарешті в ємнісних сенсорах вологості відгук зріс з 1 до 251 разів, а коефіцієнт вологочутливості – з  $0,07 (\%RH)^{-1}$  до  $7 (\%RH)^{-1}$ . Було встановлено, що зміни технологічних параметрів стандартного процесу МСХТ мають різний наслідок для створених сенсорів і можуть як покращувати, так і погіршувати чутливість приладу. Зокрема було встановлено, що збільшення питомого опору підкладки сенсорів призводить до значного погіршення відгуку для сенсорів температури і освітленості, але до покращення в сенсорах вологості та вмісту ЛОС. Додаткова обробка перед операцією МСХТ (текстурування) покращило відгук для сенсорів освітленості, але для сенсорів температури, вологості та вмісту ЛОС погіршило відгук. Збільшення часу осадження AgNPs призвело до погіршення відгуку для всіх сенсорів. Значне збільшення часу травлення кремнію призводить в сенсорах температури і освітленості до погіршення відгуку, але в сенсорах вологості та вмісту ЛОС навпаки до покращення. Збільшення вмісту  $H_2O_2$  в розчині до 0,8-1 мл призводить до покращення відгуку всіх сенсорів фізичних величин та вмісту ЛОС.

Одержані результати свідчать про те, що використання простої та дешевої технології створення нанониток є ефективним для виробництва сенсорів фізичних та хімічних величин. Однак розроблені сенсори для прикладного застосування можуть мати недостатньо високу швидкодію та стабільність (реверсивність). Тому з метою подальшого покращення швидкодії та стабільності сигналу сенсора в роботі пропонується здійснити модифікацію поверхні масиву КНН як чутливого елемента сенсора, що висвітлено в розділі 4.

### Розділ 3. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СТВОРЕННЯ МАСИВУ КНН НА ДІОДНІ СЕНСОРИ НА ЙОГО ОСНОВІ

#### 3.1 Технологія виготовлення масиву КНН та сенсорів на його основі

В даній роботі були створенні діодні сенсори фізичних та хімічних величин на основі КНН за допомогою двох-стадійного методу МСХТ. Процес створення відбувався за наступним технологічним маршрутом (рис. 3.1): хімічне очищення поверхні кремнієвих пластин; стандартне двох-стадійне метало-стимульоване хімічне травлення для створення кремнієвих нанониток на поверхні кремнієвих пластин; операція дифузії для створення р-п-переходу в нанонитках; нанесення фронтальної та тильної металізації; розрізання пластини на окремі зразки за допомогою скрайбера.

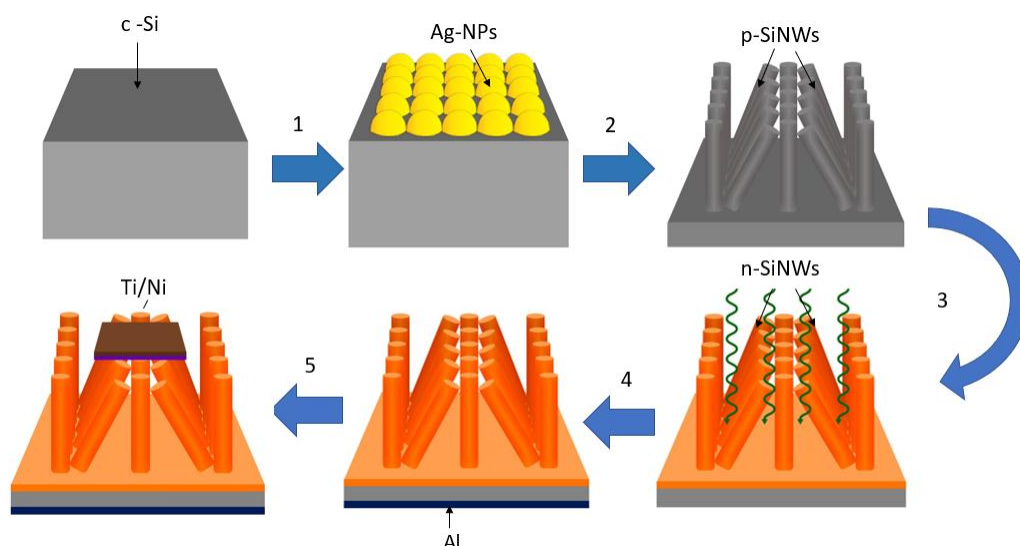


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення процесу виготовлення сенсорів діодного типу: 1) осадження НЧ Ag, 2) травлення кремнію, 3) формування р-п переходу, 4) осадження тильного контакту та відпал, 5) формування фронтального контакту

Детально з цим маршрутом можна ознайомитися в підрозділі 2.1, тут будуть описані лише відмінні процеси створення (дифузія та нанесення тильного контакту). Після створення кремнієвих нанониток в них було сформовано р-п-перехід. Для цього здійснювалася дифузія фосфору зі сторони КНН в дифузійній печі із застосуванням рідкого джерела в два етапи. На першому етапі відбувалася загонка домішків Р за

температури  $750^{\circ}\text{C}$  протягом 5 хв. На наступному етапі здійснювалась розгонка домішків Р за температури  $830^{\circ}\text{C}$  протягом 20 хв. В результаті сформовано кремнієвий шар n-типу з питомим поверхневим опором  $50 \text{ Ом}/\square$ .

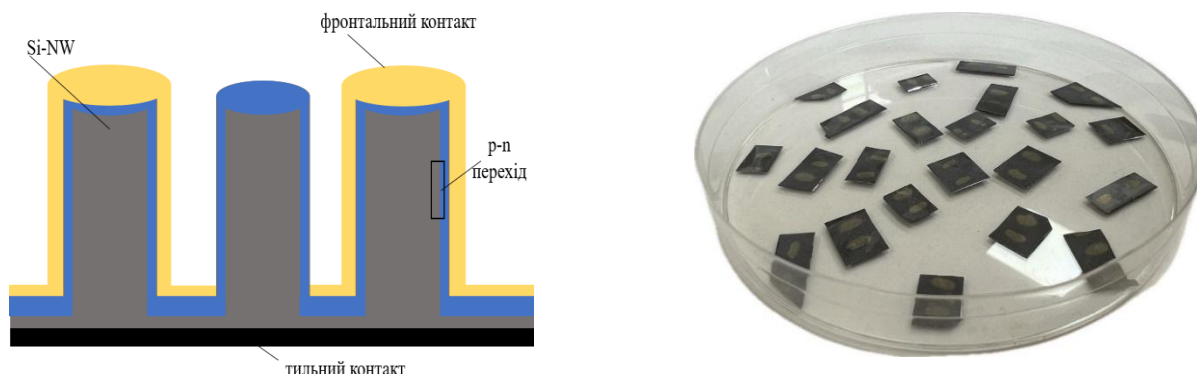


Рисунок 3.2 – Схематична структура (а) та зовнішній вигляд діодних сенсорів фізичних та хімічних величин на основі кремнієвих нанониток

Далі суцільний тильний алюмінієвий контакт був нанесений на підкладку за допомогою методу ВЧ магнетронного розпилення. Робочі параметри під час процесу осадження були наступними: напруга – 400 кВ, сила струму – 4 А, тиск аргону –  $3 \times 10^{-7}$  мм рт. ст., час осадження – 40 хв. Після цього, алюмінієву плівку відпалювали в дифузійній печі при температурі  $650^{\circ}\text{C}$  в атмосфері азоту. Як наслідок, був отриманий тильний контакт товщиною 1,5 мкм. Схематичне зображення поперечного розрізу сенсорю знаходиться на рис.3.2. Структурно сенсори складаються з підкладки кремнію, на тильну сторону якої був нанесений Al контакт, з фронтальної сторони створених нанониток з р-п переходом та фронтальні точкові контакти. Технологічні параметри створення сенсорів діодного типу занесені в табл. Б.11.

### 3.2 Використання масиву КНН в сенсорах температури

**3.2.1 Методика досліджень сенсорів температури.** Термодіоди досліджувалися в режимі сталого струму. Теплова чутливість приладів оцінювалась на основі ВАХ та розрахованих коефіцієнтів термочутливості. Величина термочутливості визначалась з рівності[69]:

$$S_t = \frac{U(T_0) - U(T)}{(T - T_0)} \quad (3.1)$$

де  $U(T)$  і  $U(T_0)$  – прикладені зміщення при температурі  $T$  і  $T_0$  відповідно;

$S_t$  – коефіцієнт термочутливості.

Дана характеристика знімалась для чотрьох різних рівнів постійного струму: 0,01, 0,1, 10 та 30 мА. Однак за вищих струмів мав місце саморозігрів сенсора, що вносив похибку до вимірюваної величини. Тому термочутливість кремнієвих діодів з КНН визначалась за постійного струму 10 мкА. Також в роботі оцінювався відгук діодних сенсорів на зміну температури, як відношення зворотного струму при температурі 20 та 80 °С (при напрузі 4 В). Термочутливі характеристики дослідних зразків виміряно за допомогою вимірювального обладнання, яке описано в підрозділі 2.3. Розраховані статичні та динамічні параметри сенсорів занесені в табл. Б.12.

**3.2.2 Механізм дії сенсорів температури на основі КНН.** Принцип дії термодіода полягає в зміні падіння прямої напруги на р-п переході при зміні температури за сталого струму. Відомо, що пряме падіння напруги на р-п-переході має майже лінійну залежність від абсолютної температури. Як видно з рис.3.3, всі характеристики термочутливості добре апроксимуються лінійною залежністю (3.2). Кут нахилу кривих свідчить про величину термочутливості, яка залежить від параметрів процесу МСХТ. Коефіцієнти термочутливості занесені в табл. Б.13. Зниження напруги на діоді при підвищенні температури пов'язане з фізичними властивостями напівпровідників. Основна причина цього явища полягає в тому, що при збільшенні температури зростає так званий зворотний струм насичення. Оскільки цей струм залежить від температури експоненційно, навіть невелике її підвищення призводить до значного збільшення зворотного струму. Як наслідок, для підтримання постійного струму через діод необхідно знизити його пряму напругу [70].

**3.2.3 Статичні параметри сенсорів.** Одержані сенсори діодного типу на основі КНН характеризуються термочутливими властивостями, що видно з наведених кривих на рис.3.3. Максимальний коефіцієнт термочутливості, одержаний в роботі, становив 4 мВ/К, в відгук 6,4 разів. Було встановлено вплив окремо кожного



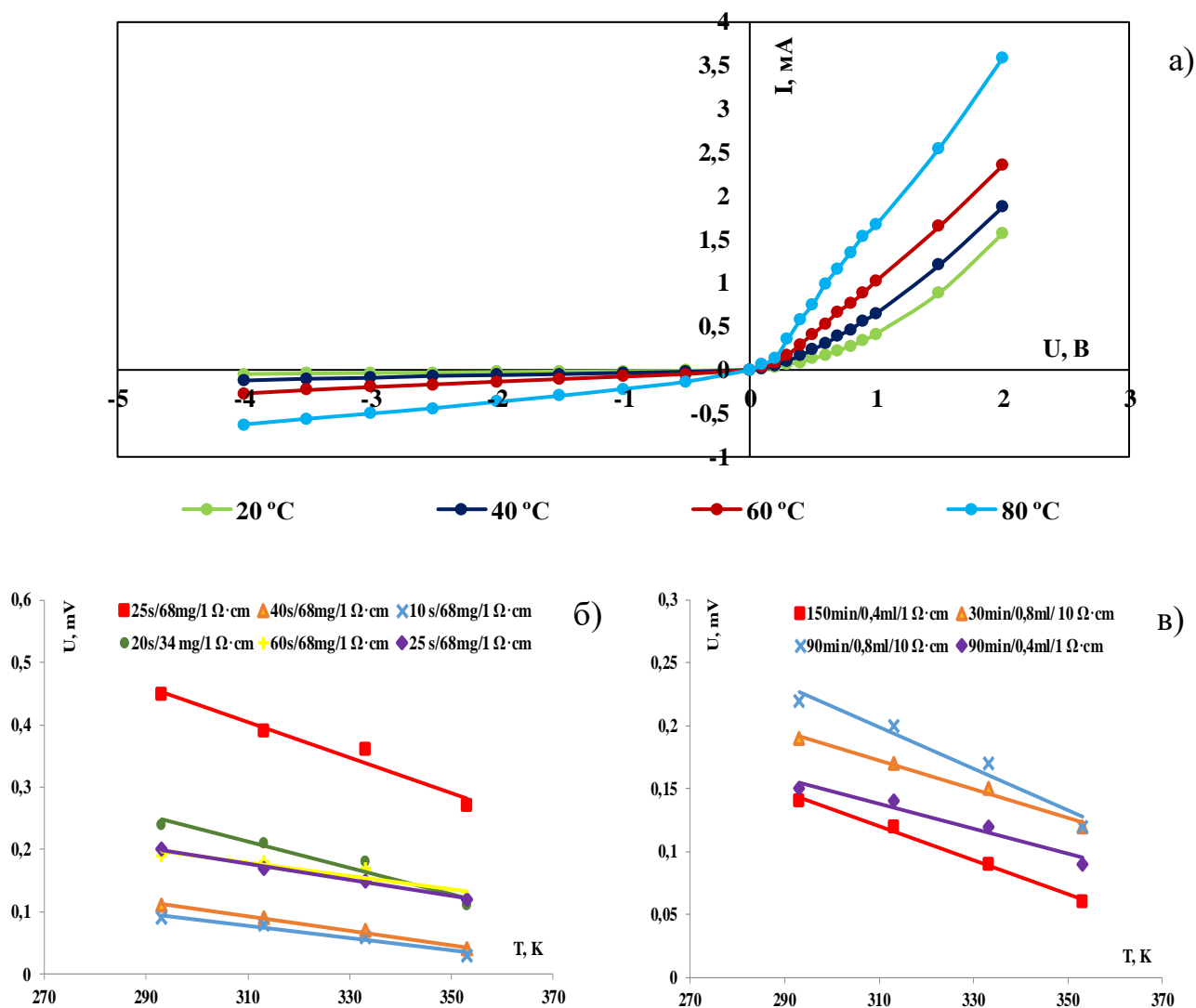


Рисунок 3.3 – Термочутливі характеристики сенсорів: вплив температури на ВАХ (а); вплив параметрів першої (б) та другої стадії МСХТ (в) на криві термовідгуку

технологічного параметру створення кремнієвих нанониток на термочутливі параметри р-п-переходу, за умови, що всі інші технологічні параметри виготовлення масиву КНН були сталими. Зокрема було показано вплив: питомого опору підкладки, технологічних параметрів першого етапу МСХТ (час осадження НЧ Ag та вміст  $\text{AgNO}_3$  в розчині), технологічних параметрів другого етапу МСХТ (час травлення під НЧ Ag та вміст  $\text{H}_2\text{O}_2$  в розчині), попереднього текстурування підкладки. Вплив технологічних параметрів виготовлення масиву КНН на термочутливість сенсорів зображено на рис. 3.3 (б, в). З точки зору термовідгуку, питомий опір вихідної підкладки здійснює значний вплив. Так, за однакових режимів МСХТ зростання

питомого опору підкладки з 1 до 20 Ом·см призвела до зменшення термовідгуку в 2 рази. Це може бути пояснено більш розвинутою чутливою поверхнею для сенсорів на основі підкладок з опором 1 Ом·см, за рахунок поруватих бічних стінок КНН, як це було показано в підрозділі 2.2. Встановлено, що попереднє текстурування поверхні вихідної підкладки негативно впливає на термочутливі характеристики. Наявність текстури призводить до зменшення термовідгуку на 12%. Було встановлено, що збільшення тривалості першої стадії МСХТ позитивно впливає на термочутливі характеристики сенсора: так збільшення часу осадження з 10 до 40 с призвело до покращення термовідгуку з 3,6 до 6 разів (рис. 3.3, а). Але подальше збільшення часу осадження призводить до погіршення термовідгуку. Очевидно, це пояснюється утворенням значних прогалин в масиві КНН за рахунок утворення дендритів за більших часів осадження НЧ Ag. Збільшення вмісту  $\text{AgNO}_3$  в розчині першої стадії МСХТ з 34 до 136 мг призводить до зростання термовідгуку з 3,6 до 6,4 разів, що пов'язано зі збільшенням чутливої площі сенсора за рахунок утворення більшої кількості нанониток. Також збільшення тривалості другої стадії МСХТ позитивно впливає на термочутливі характеристики сенсора, а саме: зміна часу травлення з 30 до 90 хв призводить до зростання термовідгуку з 2,4 до 5,8 разів. Відомо, що довше травлення призводить до формування наноструктур більшої висоти. Слід зазначити, що подальше збільшення часу травлення 150 хв погіршує термовідгук до 2,1 разів. Це явище пов'язано з початком виродження масиву КНН, як описано в підрозділі 2.2. При збільшенні концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  в розчині другої стадії МСХТ з 0,4 до 0,8 мл, відгук сенсора зростає з 3,6 до 6,4 разів. Очевидно, що позитивний вплив здійснюється за рахунок збільшення термочутливої площі сенсора шляхом зростання висоти КНН .

Для порівняння характеристик діодних сенсорів температури було виготовлено сенсор без нанониток, відгук якого склав 1,5 рази, що в 4 рази гірше, аніж для сенсора з КНН (6,4 рази). В свою чергу, коефіцієнт термочутливості сенсора без КНН склав 1,3 мВ/К, що є майже в 2 рази менше, аніж максимальне значення цього коефіцієнта для діодних сенсорів температури з наноструктурами (3 мВ/К).

**3.2.4 Динамічні параметри сенсорів.** На рис. 3.4, а наведено динамічну характеристику, з якої видно, що час відгуку сенсора температури на основі КНН, є

суттєво меншим за час відновлення. Також було показано, що датчики чутливі до зміни градієнту температури від 20 до 120°C, в результаті чого змінюється зворотний струм (рис. 3.4, б). Встановлено, що всі датчики на основі КНН показали коротший час відповіді/відновлення порівняно з датчиками без КНН. Для датчиків без КНН час відгуку/відновлення склав 1,9 і 3,7 с відповідно. В той час, як мінімальні значення цих параметрів для датчиків на основі КНН становили 0,81 с та 1,5 с відповідно.

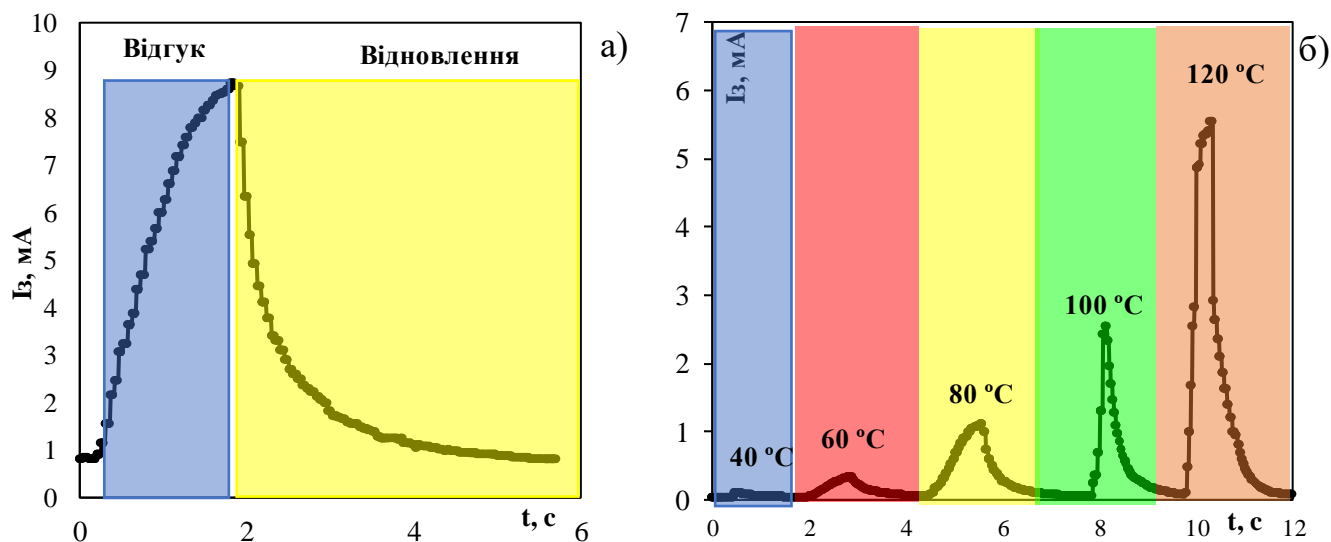


Рисунок 3.4 – Динамічні характеристики сенсорів температури: а) крива відгуку – відновлення; б) зміна зворотного струму з градієнтом температури

### 3.3 Використання масиву КНН в сенсорах освітленості

**3.3.1 Методика досліджень сенсорів освітленості.** Фоточутливі властивості сенсорів освітленості діодного типу на основі КНН в залежності від технологічних режимів МСХТ вивчались на основі світлових вольт-амперних характеристик та люкс-амперних характеристик [71]. Величина фотовідгуку визначалась як відношення світлового до темного зворотного струму за напруги -4 В при рівні освітленості 20200 лк. Коефіцієнт фоточутливості ( $K_\phi$ ) визначався за формулою:

$$K_\phi = \frac{I_{\phi 2} - I_{\phi 1}}{(E_2 - E_1) \times U \times S} \quad (3.3)$$

де  $I_{\phi 1}$  та  $I_{\phi 2}$  – фотострум при мінімальному та максимальному освітленні;

$E_1$  та  $E_2$  – максимальна та мінімальна освітленість;

$U$  – робоча напруга;

$S$  – площа сенсору.

Фоточутливі характеристики дослідних зразків виміряно за допомогою вимірювального обладнання, яке описано в підрозділі 2.4. Розраховані статичні та динамічні параметри сенсорів занесені в табл. Б.12.

**3.3.2 Механізм дії сенсорів освітленості на основі КНН.** Принцип дії такого сенсора полягає в наступному: під дією освітлення в напівпровіднику генеруються нерівноважні фотоносії, що вносять свій вклад в зворотній струм р-п переходу в залежності від рівня освітленості. Фотопровідність виникає тільки тоді, коли енергія фотонів перевищує деяке порогове значення. Електричне поле р-п переходу розділяє фотоносії, перекидає електрони в n-область, а дірки – в р-область і утворює додатковий зворотний струм діода, який називають фотострумом  $I_f$ . Чим більший рівень освітленості р-п переходу, тим більше фотоносіїв буде згенеровано, що призведе до зростання зворотного струму.

**3.3.3 Статичні параметри сенсорів.** Одержані сенсори демонструють фоточутливі властивості, що видно на рис. 3.5. Найвищий коефіцієнт фоточутливості, одержаний в роботі, становив 4,2 мА/лмВ, а фотовідгук 86 разів. Даний підрозділ присвячений встановленню впливу технологічних параметрів створення кремнієвих нанониток на фоточутливі параметри р-п-переходу, за умови, що всі інші технологічні параметри були сталими. З точки зору фоточутливості, питомий опір вихідної підкладки здійснює значний вплив. Так, за однакових режимів МСХТ зростання питомого опору підкладки з 1 до 20 Ом·см призвело до збільшення фотовідгуку майже в 2 рази (з 24 до 39 разів) (рис. 3.5 (а)). Очевидно, це пов'язано з утворенням геометричної пастки, як це було показано в підрозділі 2.2. В даній роботі було проаналізовано вплив попереднього текстурування вихідної підкладки на фоточутливі характеристики діодних сенсорів. При цьому було встановлено, що наявність поверхневої текстури призводить до покращення фотовідгуку сенсорів з 7,1 до 36 разів. Покращення фоточутливих властивостей пояснюється збільшенням поглинання падаючого світла в результаті формування геометричної пастки у вигляді пірамідок текстури, які вкриті масивом КНН.

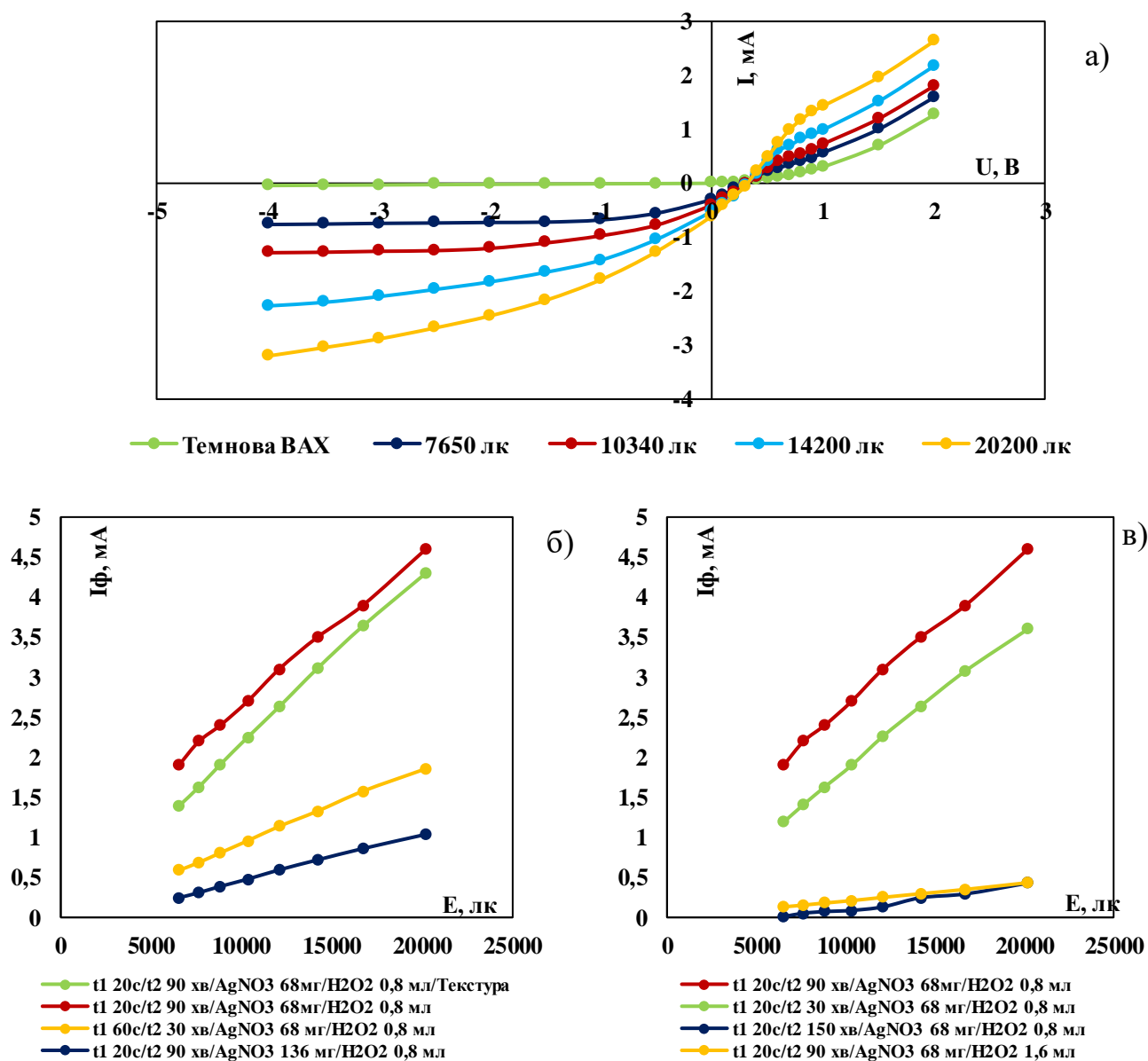


Рисунок 3.5 – Фоточутливі характеристики діодних сенсорів: вплив освітленості на ВАХ (а); вплив параметрів першої (б) та другої стадії МСХТ (в) на ЛАХ

В роботі було проаналізовано вплив часу осадження наночастинок Ag: збільшення тривалості першого етапу МСХТ з 20 до 60 с погіршує фотовідгук з 33 до 21 разів. Очевидно, більш витравлена поверхня масиву КНН порушує умови утворення геометричної пастки для падаючого світла. Також встановлено вплив вмісту кількості  $\text{AgNO}_3$ : зміна вмісту нітрату срібла з 34 до 68 мг покращує фотовідгук з 29 до 33 разів, що пов'язано зі збільшенням фотоактивної площі сенсора. Витримка пластин в більш концентрованому розчині  $\text{AgNO}_3$  (136 мг) за однакового часу призводить до осадження більшої кількості наночастинок Ag на поверхні

сенсора, що призводить до більш протравленої поверхні, що порушує умови ефективної геометричної пастки. В результаті цього фотовідгук сенсорів зменшується до 5,3 разів. В роботі було проаналізовано вплив тривалості другого етапу МСХТ: зміна часу травлення з 5 до 150 хв покращила фотовідгук сенсора з 20 до 39 разів. Встановлена закономірність може бути обумовлена тим, що зростання висоти масиву КНН призводить до більш ефективного поглинання видимого випромінювання.

Також встановлено вплив вмісту кількості  $H_2O_2$ : при збільшенні кількості вмісту перекису водню з 0,4 до 0,8 мл, має місце покращення фотовідгуку сенсора з 17 до 33 разів, що очевидно пов'язано з більшою висотою масиву. Подальше збільшення вмісту  $H_2O_2$  до 1,6 мл погіршує фотовідгук сенсора. Це може бути пов'язано зі зменшенням висоти нанониток, як показано в підрозділі 2.2.

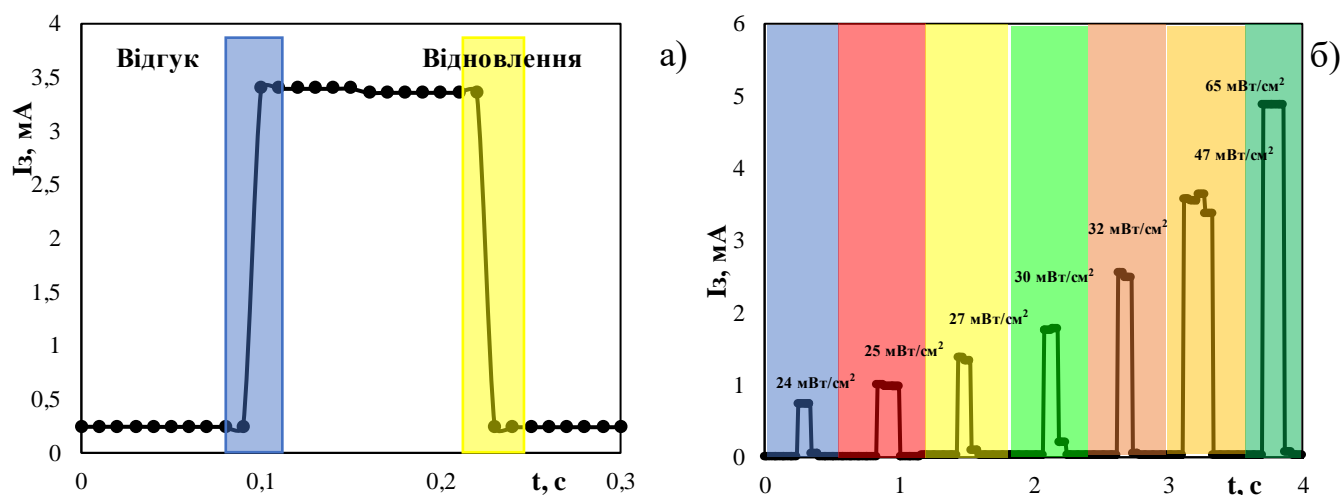


Рисунок 3.6 – Динамічні характеристики сенсорів освітленості: а) крива відгуку – відновлення; б) зміна зворотного струму з градієнтом видимого випромінювання

Для ілюстрації впливу наявності кремнієвих одновимірних наноструктур в складі сенсора було виготовлено прилад без наноструктур в однакових технологічних умовах, відгук якого склав 11 разів, що значно менше, ніж значення відгуку для сенсора з наноструктурами (39). З точки зору питомої характеристики, коефіцієнт фоточутливості сенсора без КНН становив 2,4 мА/лмВ, що є менше, аніж найкраще значення цього коефіцієнта для сенсорів з КНН (4,2 мА/лмВ).

**3.3.4 Динамічні параметри сенсорів.** З рис. 3.6, а видно, що як і у випадку фоторезисторів (підпункт 2,5), час відгуку сенсора освітленості на основі КНН, є майже однаковим з часом відновлення. На рис. 3.6, б, показано здатність створених сенсорів реагувати на зміну градієнту потужності видимого випромінювання. Переважна кількість датчиків на основі КНН показали коротший час відповіді/відновлення порівняно з датчиками без КНН. Встановлено, що наявність масиву КНН призводить до покращення часу відгуку сенсорів з 0,126 до 0,063 с, а часу відновлення з 0,189 до 0,063 с.

### 3.4 Використання масиву КНН в сенсорах вологості

**3.4.1 Методика досліджень сенсорів вологості.** Дослідження сенсорів проводилося шляхом вимірювання статичних (відгук та чутливість) та динамічних параметрів (час відгуку та час відновлення). Методика визначення відгуку, чутливості та часу відгуку і відновлення описана в підрозділі 2.6, з тією відмінністю, що сигнал сенсора являв собою зворотний струм р-п переходу. Вологочутливі характеристики дослідних зразків виміряно за допомогою приладів, які описано в підрозділі 2.6. Розраховані статичні та динамічні параметри сенсорів занесені в табл. Б7.

**3.4.2 Механізм чутливості сенсорів вологості.** Принцип дії сенсора вологості діодного типу полягає в зростанні величини зворотного струму в залежності від рівня відносної вологості. При подачі вологості на поверхні сенсора молекули води адсорбуються у вигляді диполів, додатнім зарядом до поверхні КНН [72]. Як правило, перший шар молекул води адсорбується за механізмом хемосорбції через подвійні водневі зв'язки з адсорбційними центрами на поверхні КНН, а кожний наступний шар – за механізмом фізичної адсорбції [59]. Наявність на поверхні кремнію додатнього заряду зумовлює притягування електронів в приповерхневий шар, в результаті чого утворюється область збагачення основними носіями заряду. Це впливає на положення рівня Фермі верхнього шару р-п переходу (п-типу), що призводить до зниження висоти потенціального бар'єру, а відтак до збільшення струму через р-п перехід [73].

**3.4.3 Статичні параметри сенсорів.** Вологочутливі характеристики отриманих структур наведено на рис. 3.7. Найбільший коефіцієнт вологочутливості створених сенсорів в роботі становив  $4,02 (\%RH)^{-1}$ , а відгук – 35. Для встановлення впливу технологічних параметрів створення наноструктур на вологочутливі характеристики сенсора, змінювався один параметр при сталих всіх інших параметрах.

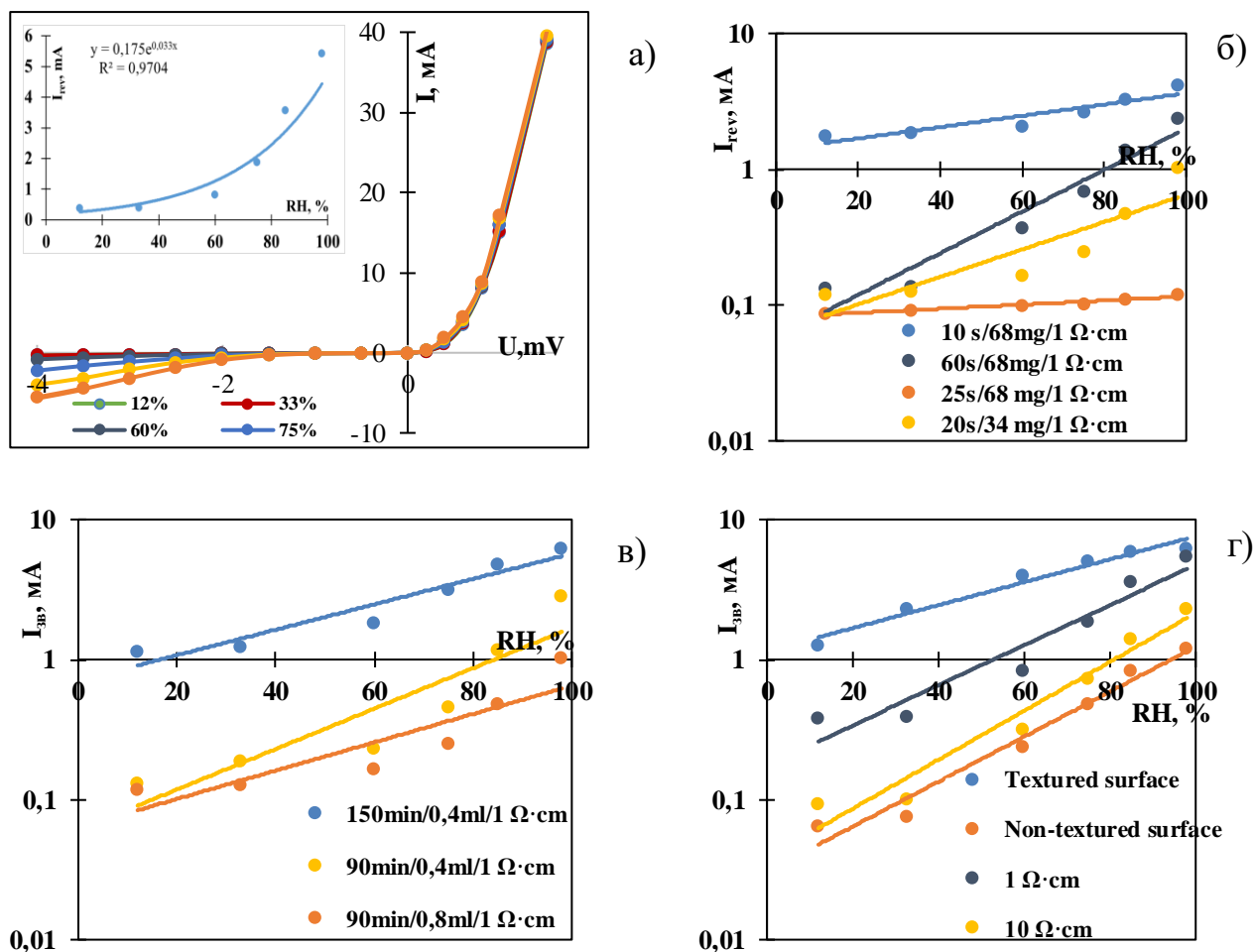


Рисунок 3.7 – Вплив відносної вологості на ВАХ сенсорів (а), у вставці вплив RH на зворотній струм при 4 В; вплив на криві відгуку параметрів першої стадії (б) та другої стадії МСХТ (в), опору підкладки та текстурування (г)

Так, при зміні опору вихідної підкладки з 1 до 20 Ом·см спостерігалось зростання відгуку з 8 до 35 разів. Очевидно, це пов'язано зі збільшенням висоти нанониток, що призводить до збільшення вологочутливої поверхні, як було показано в підрозділі 2.2. Текстурування поверхні до процесу МСХТ зменшило величину



відгуку майже в 4 рази (з 20 до 5 разів). Це може бути обумовлено тим, що в гібридній структурі висота нанониток на бічних гранях пірамід текстури є значно нижчою, що забезпечує меншу площу чутливої поверхні, як зазначено в підрозділі 2.2. Також було показано вплив зміни параметрів першої стадії МСХТ на величину відгуку сенсорів вологості (рис 3.7, б). Було встановлено, що збільшення часу осадження наночастинок Ag покращує величину відгуку та відповідно чутливість сенсорів вологості на основі КНН. Зокрема з наведених кривих відгуку можна бачити збільшення величини відгуку з 2,7 до 17,7. Це обумовлено, як і у випадку сенсорів освітленості, збільшенням чутливої поверхні приладу, за рахунок формування більш розвинутої поверхні. Зростання вмісту  $\text{AgNO}_3$  з 34 до 68 мг в розчині першої стадії МСХТ покращує величину відгуку з 1,6 до 35 разів. Очевидно, це можна пояснити тим, що утворюється більш розвинена поверхня, що здатна краще адсорбувати вологість. Але подальше збільшення вмісту  $\text{AgNO}_3$  до 136 мг призводить до значного погіршення відгуку сенсора. Це пояснюється тим, що при більшій кількості нітрату металу утворюються масиви срібних дендритів, що вироджують поверхню [74]. Також в роботі було досліджено зміну параметрів другої стадії МСХТ. Було показано, що збільшення тривалості часу травлення з 5 до 150 хв покращує величину відгуку та чутливість сенсорів вологості на основі КНН, а саме: призводить до збільшення відгуку з 16 до 70 разів. Ці тенденції пов'язані з тим, що довше травлення призводить до формування наноструктур більшої висоти, що призводить до утворення більшої кількості адсорбційних центрів, як описано в підрозділі 2.2. Зміна вмісту перекису водню з 0,4 до 0,8 мл, призвела до зростання відгуку з 4 до 35 разів. Значне покращення величини відгуку при збільшенні вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  може бути обумовлено вищою вистою масиву КНН, але слід зазначити, що подальше збільшення вмісту перекису водню до 1,6 погіршує відгук сенсора через видозміну морфології масиву КНН, як описано в підпункті 2.2.

Щоб встановити ефект впливу присутності масиву КНН в складі сенсора, було виготовлено прилад без наноструктур. Відгук таких сенсорів до вологості становив 4,5, в той час як найкращий відгук сенсора з наноструктурами становив 70. Порівняння питомих характеристик показало, що присутність кремнієвих

одновимірних наноструктур покращила вологочутливість сенсорів з 1,59 до 4,02 (RH)<sup>-1</sup>.

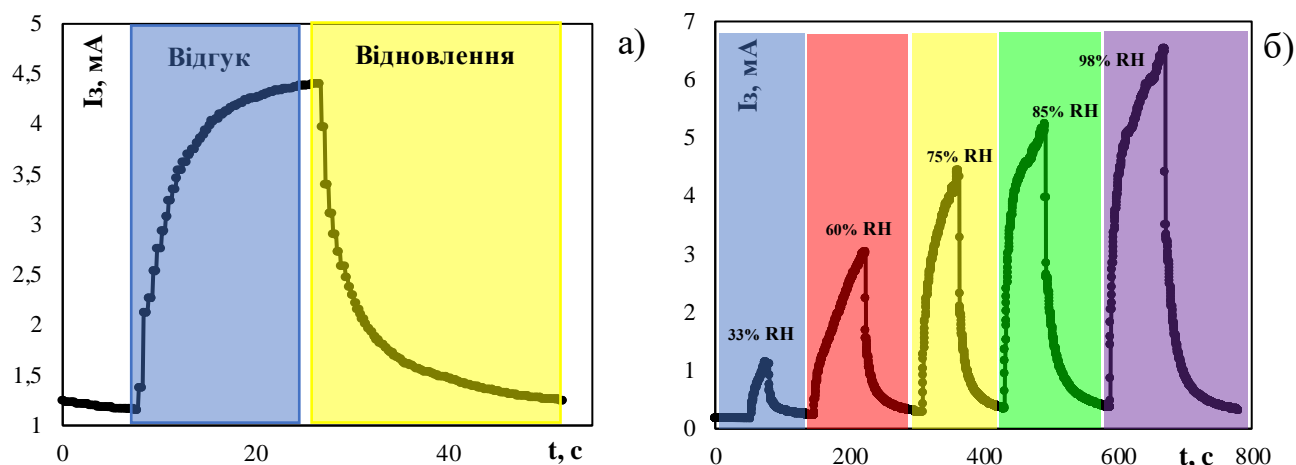


Рисунок 3.8 – Динамічні характеристики сенсорів вологості: а) крива відгуку – відновлення; б) зміна зворотного струму з градієнтом рівня відносної вологості

**3.4.4 Динамічні параметри сенсорів.** Швидкодія сенсорів вологості визначалася на основі динамічної характеристики, наведеної на рис. 3.8, а. Час відгуку такого сенсора є помітно меншим за час відновлення. Отримані сенсори є чутливими до зміни градієнту відносної вологості від 11 до 98 %RH (рис. 3.8, б). Порівняння з сенсорами без кремнієвих одновимірних наноструктур показало, що всі прилади на основі КНН мають менший час відгуку/відновлення. Час відгуку даних сенсорів вологості покращився з 85 до 18 с, а час відновлення – з 90 до 28с.

### 3.5 Використання масиву КНН в сенсорах вмісту ЛОС

**3.5.1 Методика досліджень сенсорів вмісту ЛОС.** Газочутливі характеристики датчиків летких органічних сполук (етанолу, ацетону, ізопропілового спирту, гідроксиду амонію, бутилацетату, толуолу) на основі КНН досліджувалися за допомогою вимірювального обладнання, структуру якого показано на рис. 2.9. Детальний опис вимірювального обладнання наведено в п.н. 2.7. Відгук приладу визначали як відношення зворотного струму діода при максимальному значенні дози аналіту (50 мкл) та за його відсутності. В якості цільового аналіту було обрано

етиловий спирт, до якого спостерігався максимальний відгук серед інших ЛОС. Коефіцієнт газочутливості визначався як відношення відносної зміни зворотного струму в заданому діапазоні концентрації ЛОС до величини цього діапазону:

$$S_g = \frac{\Delta I}{I_0} \cdot \frac{1}{\Delta C} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

де  $S_g$  – коефіцієнт газочутливості;

$\Delta I$  – різниця зворотного струму при мінімальній та максимальній концентрації;

$I_0$  – зворотний струм при мінімальній концентрації;

$\Delta C$  – різниця концентрацій.

Швидкість відгуку та швидкість відновлення оцінювали після переходу датчика від чистого повітря до середовища, що містить 50 мкл аналіту, і навпаки. Вимірювання селективності проводили з 25 мкл етанолу, ацетону, ізопропілового спирту, гідроксиду амонію, бутилацетату, толуолу.

**3.5.2 Статичні параметри сенсорів.** Створенні кремнієві 1D структури проявляли чутливість до етанолу в межах концентрацій 1-50 мкл, що відповідає 84-4000 ppm. Як видно на рис. 3.9, зі зростанням концентрації парів аналіту в тестовій камері зростав сигнал сенсора (зворотній струм за сталої напруги). Однак величина чутливості сенсора залежала від технологічних умов створення масиву КНН. Було встановлено вплив вихідної підкладки на газочутливість сенсорів: зміна питомого опору з 1 до 10 Ом·см призвела до зростання відгуку з 7,9 до 9,3. Це пов'язано з тим, що при зменшенні концентрації носіїв заряду в підкладці, зворотній струм діода зменшиться. Наявність текстурованої поверхні до процесу МСХТ призвела до значного погіршення відгуку (майже в 6 разів). Це пов'язано зі збільшенням порушених шарів, які призводять до значного збільшення величини зворотного струму. На рис. 3.9, б показано залежність максимального значення зворотного струму сенсора від концентрації аналіту для різних технологічних параметрів створення КНН (тривалості обох стадій МСХТ). Було встановлено, що зменшення часу осадження наночастинок Ag покращує величину відгуку сенсорів парів етанолу КНН. Зокрема зменшення часу осадження з 60 до 20 с призвело до збільшення величини відгуку з 5,6 до 7,9. Це пояснюється тим, що за меншої кількості нітрату

срібла зменшується ризик утворення срібних дендритів на поверхні кремнію. Також в роботі було досліджено зміну параметрів другої стадії МСХТ (час травлення та вміст  $H_2O_2$ ). Було показано, що збільшення тривалості даного етапу з 30 до 90 хв покращує величину відгуку сенсорів парів етанолу, а саме: призводить до збільшення відгуку з 9,3 до 14,6. Це можна пояснити тим, що при більшому часу травлення утворюються вищі КНН, що в свою чергу збільшує площу газочутливого шару. Зміна вмісту перекису водню вдвічі (з 0,8 до 0,4 мл) призвела до зменшення відгуку з 25 до

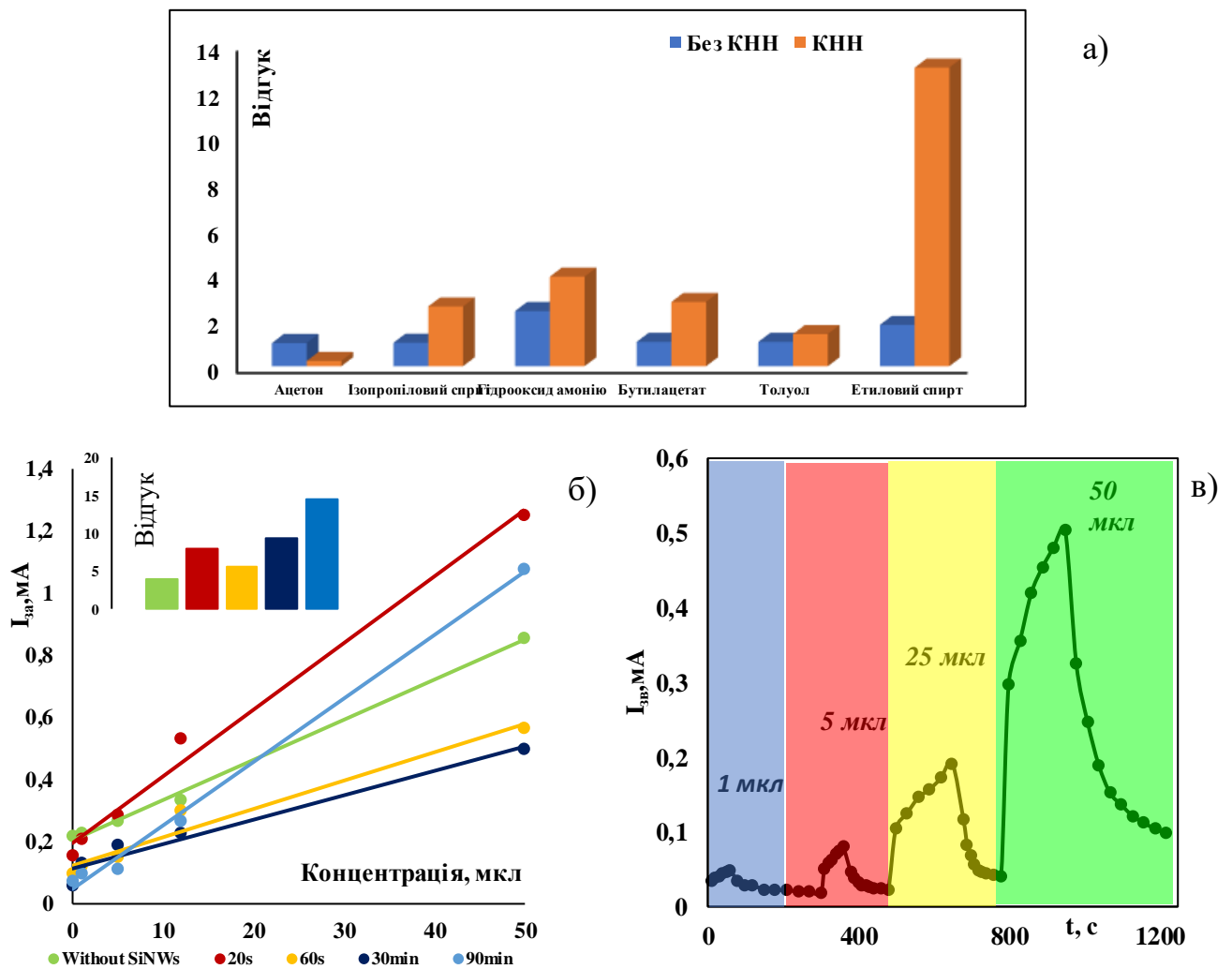


Рисунок 3.9 – Статичні та динамічні характеристики сенсорів вмісту ЛОС: а) відгук сенсорів на різні види ЛОС; б) вплив тривалості 1 та 2 етапу МСХТ на криві відгуку сенсора (на вставці - відгук датчиків); в) зміна зворотного струму сенсора з градієнтом вмісту етанолу

6,6 разів. Це може бути обумовлено тим, що більша концентрація  $H_2O_2$  в розчині спричиняє більш інтенсивне травлення кремнієвої поверхні. Селективність газового

сенсора визначає його здатність розрізняти відгук до цільового газу серед відгуків до інших газів. Як показано на рис. 3.9 а, датчик на основі КНН показує високу чутливість до парів етанолу (13 разів) і низьку чутливість до інших газів (0,23–3,9 разів), серед яких: ізопропіловий спирт, гідрооксид амонію, бутилацетат, толуол та ацетон. Це вказує на високу селективність розробленого датчика. Для порівняння величина відгуку сенсорів без нанониток становила 1,8 разів, що є значно гіршим, аніж значення відгуку для сенсорів з наноструктурами (13 разів).

В роботі встановлено, що наявність масиву КНН в складі сенсору вмісту ЛОС призвела до покращення відгуку сенсора на етанол з 3,9 (без КНН) до 25 (з КНН) разів. З точки зору газочутливості, має місце зростання коефіцієнту чутливості з 6 %/мкл у випадку для сенсора без КНН до 53 %/мкл для сенсорів з КНН.

**3.5.3 Динамічні параметри сенсорів.** Оскільки сигнал сенсора при дії фіксованої концентрації аналіту з часом поступово зростає і не досягає стабільного значення, то швидкодія оцінювалась по швидкості наростання сигналу (під час відгуку) та швидкості спадання сигналу (під час відновлення). Криву відгуку сенсора під час подачі аналіту можна апроксимувати лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 95% (рис. 3.9, б), тому показник часу відгуку розраховувався як відношення приросту сигналу сенсора за певний проміжок часу (за 1 хв) (в мкА/хв). Оскільки криву відновлення сенсора під час видалення аналіту можна апроксимувати експоненціальною залежністю з коефіцієнтом детермінації більше, ніж 70% (рис. 3.9, б), то показник часу відновлення розраховувався як показник степені експоненти за час десорбції (в хв<sup>-1</sup>). Взагалі було встановлено, що сенсор парів етанолу з КНН показав кращі показники часу відгуку та часу відновлення, аніж сенсори без КНН. Так, показник часу відгуку для сенсору парів етанолу без КНН становив 9,7 мкА/хв, а показник часу відновлення 0,0002 хв<sup>-1</sup>. В той час, як максимальні одержані значення цих параметрів для сенсору етанолу з КНН – 15,9 мкА/хв та 0,0005 хв<sup>-1</sup>.

### Висновки до розділу 3

В даному розділі було наведено результати дослідження виготовлених чутливих структур на основі масиву КНН для діодних сенсорів фізичних величин (температури, освітленості та вологості) та хімічних величин (вмісту ЛОС). Встановлено вплив параметрів створення КНН на електричні характеристики р-п переходів, статичні та динамічні параметри сенсорів на їх основі. Показано, що додавання одновимірних кремнієвих наноструктур до складу сенсорів значно покращило їх чутливість та швидкодію. В сенсорах температури відгуку зріс з 1,5 до 6,4 разів, коефіцієнт термочутливості – з 1,3 мВ/К до 4 мВ/К, а в сенсорах освітленості, в свою чергу, відгук зріс з 11 до 86 разів, а коефіцієнт фоточутливості – з 2,4 мА/лмВ до 4,2 мА/лмВ, в сенсорах вологості відгуку зріс з 4,5 до 70 разів, а коефіцієнт вологочутливості – з  $1,59 (\%RH)^{-1}$  до  $4,02 (\%RH)^{-1}$ . Нарешті в сенсорах вмісту ЛОС відгук зріс з 3,9 до 25 разів, а коефіцієнт газочутливості – з 6 до 53 %/мкл. Було встановлено, що зміни технологічних параметрів стандартного процесу МСХТ мають різний наслідок для створених сенсорів і можуть як покращувати, так і погіршувати чутливість приладу. Зокрема було встановлено, що збільшення питомого опору підкладки сенсорів призводить до значного погіршення відгуку для сенсорів температури, але до покращення в сенсорах освітленості, вологості та вмісту ЛОС. Додаткова обробка перед операцією МСХТ (текстурування) покращило відгук для сенсорів освітленості, але для сенсорів температури, вологості та вмісту ЛОС погіршило відгук. Збільшення часу осадження AgNPs призвело до погіршення відгуку в сенсорах освітленості та вмісту ЛОС, а у випадку сенсорів температури та вологості – до покращення за малих часів осадження. Збільшення вмісту нітрату срібла під час першого етапу МСХТ до 68 мг призводить до покращення відгуку у всіх сенсорах. Збільшення часу травлення кремнію до 90 хв призводить до покращення відгуку у всіх сенсорах. Збільшення вмісту  $H_2O_2$  в розчині до 0,8 мл призводить до покращення відгуку всіх сенсорів.

Порівняння резистивних та діодних сенсорів між собою показало, що резистивні сенсори характеризуються вищою чутливістю, але нижчою швидкодією в

порівнянні з діодними сенсорами відповідних фізичних та хімічних величин. Тому для застосувань, які потребують високої точності вимірів, слід використовувати резистивні структури на основі КНН, для застосувань, які потребують швидкого відгуку – діодні структури на основі КНН.

Одержані результати свідчать про те, що використання простої та дешевої технології створення нанониток є ефективним для виробництва сенсорів фізичних та хімічних величин. Однак розроблені сенсори для прикладного застосування можуть мати недостатньо високий відгук та селективність. Тому з метою подальшого покращення відгуку та селективності сигналу сенсора в роботі пропонується здійснити модифікацію поверхні масиву КНН як чутливого елемента сенсора, що висвітлено в розділі 4

## Розділ 4. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ МОДИФІКАЦІЇ НА ПАРАМЕТРИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ МАСИВУ КНН

4.1. Ідея структурної та хімічної модифікації поверхні масиву КНН для сенсорів фізичних та хімічних величин.

Відомо, що прилади на основі КНН мають порівняно низьку швидкодію, стабільність та селективність [28]. Поверхнева модифікація є перспективним способом покращення характеристик сенсорів [28]. В даній роботі запропоновано 3 підходи до поверхневої модифікації масиву КНН: структурна модифікація, хімічна модифікація та поєднання цих двох підходів (структурно-хімічна модифікація).

**4.1.1 Структурна модифікації поверхні масиву КНН.** Для структурної видозміни масиву КНН запропоновано використати ізотропне та анізотропне травлення. В якості ізотропного травника обрано  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ , а у випадку анізотропного травника –  $\text{NaOH}/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}$  [75-77]. Відомо, що ізотропний травник в залежності від концентрації розчину може мати поліруючі властивості, здійснюючи травлення в першу чергу виступів на поверхні [75]. Зокрема обробка в кислотному травнику використовувалася для видалення порушених шарів (шар поруватого кремнію та  $\text{SiO}_2$ ) на поверхні КНН, що можуть слугувати поверхневими пастками для носіїв заряду [76]. Крім того, при обробці масиву КНН в ізотропному травнику спостерігається утворення воронкоподібних отворів, що утворюють поверхневу морфологію масиву КНН у формі “honey comb” структури (сотоподібна форма). Відомо, що анізотропний травник призводить до звуження КНН, за рахунок різної швидкості травлення вздовж різних кристалографічних напрямків [77]. В залежності від часу травлення змінюється морфологія масиву. При малому часі травлення нанонитки залишаються циліндричної форми, але меншого діаметру. По мірі зростання часу травлення вершини нанониток починають звужуватися, в результаті чого нанонитки набувають конусоподібної форми спершу зі збереженням висоти, а далі зі зменшеною висотою. При подальшому травленні має місце текстурування дна масиву КНН, що призводить до утворення масиву КНН пірамідальної форми.



**4.1.2 Хімічна модифікації поверхні масиву КНН.** Другим підходом модифікації поверхні масиву КНН є нанесення на його поверхню інших наноматеріалів. Досить перспективним для цього є вуглецеві наноматеріали такі, як графен, вуглецеві нанотрубки та фулерени [78].

Фулерени – це нульвимірні вуглецеві молекулярні структури, що складаються з атомів вуглецю, об'єднаних в сферичну молекулу, де кожен атом вуглецю поєднаний із трьома іншими [79]. З точки зору сенсорики, даний матеріал характеризується унікальними структурними властивостями, що збільшує площу чутливої поверхні [80]; покращеною реакційною здатністю (напряга, що виникає внаслідок відхилення геометрії спряжених подвійних зв'язків від нормальної планарної, є причиною високої реакційної здатності фулеренів  $C_{60}$ ), що забезпечує високу газочутливість [81]; низькою гідрофільністю (іммобілізація молекул води на поверхні фулерена через водневі зв'язки), що забезпечує гідрофобність поверхні сенсора [82]; відмінними електронними властивостями (висока провідність) та покращеною фотопровідністю (здатність захоплювати електрони та зменшувати рекомбінацію фотонів), що призводить до ефективного поглинання випромінювання [83].

ВНТ – це одновимірні вуглецеві структури діаметром від 1 до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікрон, що складаються з однієї (ВНТ) або декількох (БВНТ) згорнутих в трубку гексагональних площин графену [83]. З точки зору сенсорики, даний матеріал характеризується унікальними структурними властивостями, що збільшує площу чутливої поверхні [84]; покращеною адсорбційною здатністю (велика кількість обірваних зав'язків та структурних дефектів, що є адсорбційними центрами), що забезпечує високу газочутливість [85]; поруватою структурою (наявність капілярної конденсації), що забезпечує вологочутливість; відмінними оптичними властивостями (висока провідність, вузька заборонена зона), що призводить до ефективного поглинання ІЧ [86].

Графен – це двовимірна вуглецева структура, що складається з одного шару атомів вуглецю, розташованих у гексагональній решітці [87]. З точки зору сенсорики, даний матеріал характеризується унікальними структурними властивостями, що значно збільшує чутливу поверхню сенсора [84], високою механічною міцністю і

гнучкістю, що дозволяє використовувати його на поверхнях різної форми [84], високою теплопровідністю (за рахунок вільних електронів у своїй структурі), що надає змогу мати надшвидкі теплові реакції [88], відмінними оптичними властивостями (високий коефіцієнт поглинання світла), що робить його ефективним для використання у фотоприймачах [89].

На даний момент тільки окремі види вуглецевих наноматеріалів використовувалися для поверхневої модифікації КНН, а саме фулерени для сенсорів світла [90], ВНТ для сенсорів парів алкоголю [90], графен для сенсорів температури [91]. Механізм впливу вуглецевих модифікаторів на сенсорні властивості КНН досліджено мало, однак попередні дослідження електричних властивостей переходу кремній/вуглецеві модифікатори показали, що останні здійснюють ефективну пасивацію поверхневих станів кремнієвої поверхні за допомогою Si-C зв'язків [92]. Це призводить до зростання часу життя надлишкових носіїв заряду в приповерхневій області Si, що утворилися в результаті впливу фізичних та хімічних величин, а відтак і зростання відгуку сенсорів. Крім того, відомо, що фулерени утворюють молекулярні переходи з Si [93], БВНТ – гетеропереходи [94] та графен – діоди Шоттки [92]. Однак, в будь-якому разі дані модифікатори виступають в ролі акцепторів електронів в гібридній структурі Si/вуглецевий наноматеріал [95]. Це призводить до утворення областей збіднення або збагачення основними носіями заряду в залежності від типу провідності напівпровідника. В результаті екстракції електронів в шар модифікатора зменшується ймовірність рекомбінації надлишкових носіїв заряду, а відтак і зростання відгуку сенсорів. Метою роботи є порівняти вплив поверхневої модифікації КНН трьома різними вуглецевими модифікаторами (0D-фулерен, 1D-вуглецеві нанотрубки, 2D - графен) на робочі характеристики сенсорів.

## 4.2 Технологія структурної та хімічної модифікації поверхні масиву КНН

**4.2.1 Структурна модифікація поверхні масиву КНН.** В роботі для модифікації поверхні масиву КНН використовувалися два види додаткових травників ізотропний та анізотропний. Для цього після операції МСХТ масив КНН піддався

додатковому травленню для видозміни його поверхні: у випадку ізотропного травника в масиві КНН утворюються додаткові прогалини між нанонитками (нано та мікро отвори), а у випадку анізотропного травника – змінюється форма нанониток (загострені нанонитки та пірамідальні нанонитки). Безпосередньо в експериментах використовували кислотний травник  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:4:4), який ізотропно протравлював поверхню, та лужний травник  $\text{NaOH}/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}$  (2:10:88), в якому відбувається анізотропне травлення. Також проводився експеримент щодо впливу тривалості такої модифікації (час травлення змінювався від 10 с до 5 хв).

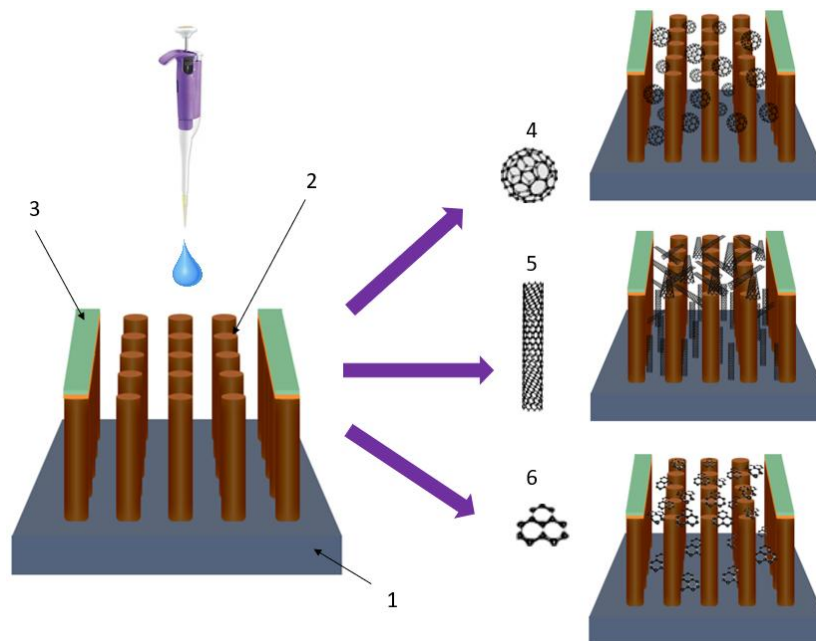


Рисунок 4.1 – Схема нанесення модифікатора на поверхню масиву КНН: 1 - кремнієва підкладка, 2-кремнієві нанонитки, 3- металеві контакти, 4- фулерен, 5- багат шарова вуглецева нанотрубка, 6-графен

**4.2.2 Хімічна модифікація поверхні масиву КНН.** В роботі для хімічної модифікації поверхні масиву КНН використовувалися три види вуглецевих модифікаторів: фулерени ( $\text{C}_{82}$ ), виготовлені компанією Materials Modification Inc. (ММІ), вуглецеві нанотрубки (MWCNTs), виготовлені Jiangsu Xfnano Materials Tech Co. Ltd. та графен (GR), виготовлений TTN Kharkiv Ltd. Для виготовлення гібридних наноструктур на основі КНН та трьох різних модифікаторів спочатку 20-180 мг модифікатора змішували з 20 мл розчину етанолу та обробляли ультразвуком протягом 40 хв. Після обробки ультразвуком розчин складається з добре диспергованих частинок модифікаторів. Наносили дисперсний розчин модифікатора

методом крапання (drop casting technique) за допомогою семплера об'ємом 5 мкл. Далі зразки висушували в Climate Chamber Tabai MC-71 Mini Subzero протягом 1 год за температури 60°. На рис. 4.1 показана схематична діаграма нанесення модифікаторів.

#### **4.2.3 Поєднання структурної та хімічної модифікації поверхні масиву КНН.**

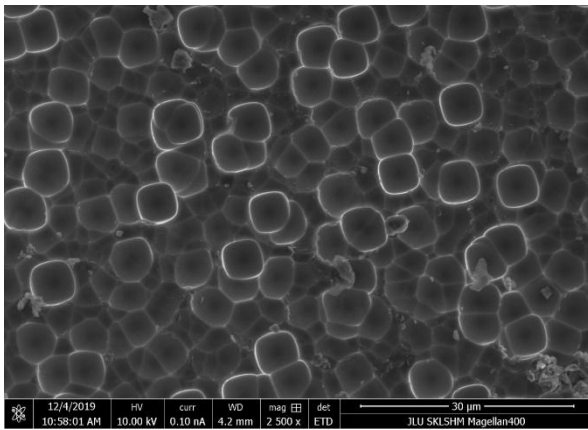
В роботі для структурно-хімічної модифікації поверхні масиву КНН використовувалися два види додаткових травників (ізотропний та анізотропний) в поєднанні з 3 видами вуглецевих модифікаторів (фулерни, БВНТ, графен). Спочатку відбувалася структурна модифікація протягом 30 с, як описано в підрозділі 4.2.1, далі відбувалася хімічна модифікація, як описано в підрозділі 4.2.2.

### **4.3 Поверхнева морфологія та хімічний аналіз модифікованої поверхні масиву КНН**

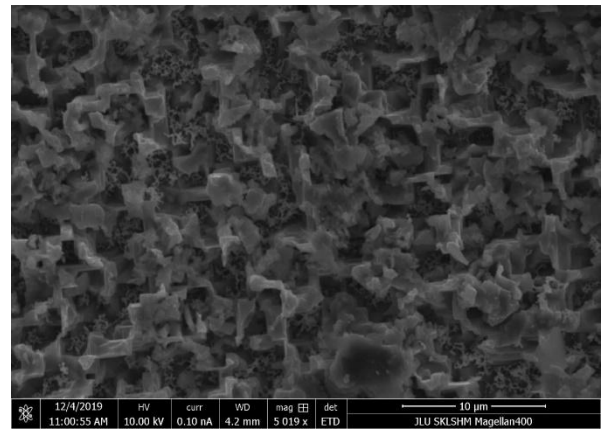
Поверхнева морфологія модифікованого масиву КНН вивчалася за допомогою методів СЕМ та АСМ. Відповідне вимірювальне обладнання та методика проведення експерименту описана в підрозділі 2.2.

**4.3.1 Структурна модифікації поверхні масиву КНН.** СЕМ зображення модифікованої поверхні масиву КНН ізотропним травником наведено на рис. 4.2, а і в. Видно, що на поверхні масиву з'являються отвори за рахунок травлення з однаковою швидкістю різних кристалографічних граней монокристала. Утворені отвори є квадратної форми з розміром сторони близько 3 мкм, що суцільно вкривають поверхню досліджуваного зразку (рис.4.2, а). Більш детально вигляд модифікованої поверхні можна побачити на 3D зображенні (рис.4.2, в). Зокрема видно, що модифікована таким чином поверхня має вигляд honey comb структури.

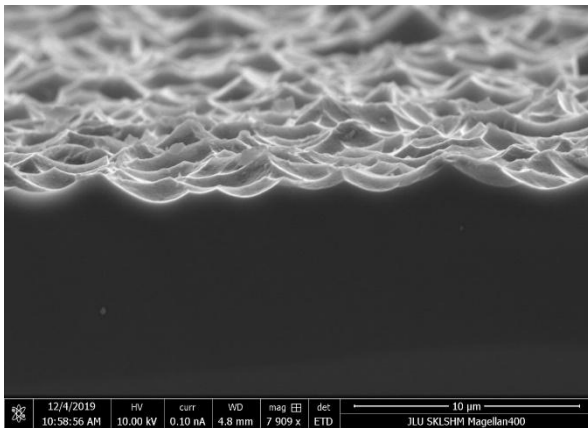
СЕМ зображення модифікованої поверхні масиву КНН анізотропним травником наведено на рис. 4.2, б і г. Видно, що на поверхні масиву з'являються витравлені відокремлені стінки в масиві КНН, що мають вигляд основи інвертованої піраміди. На відмінну від ізотропного травлення анізотропне залежить від



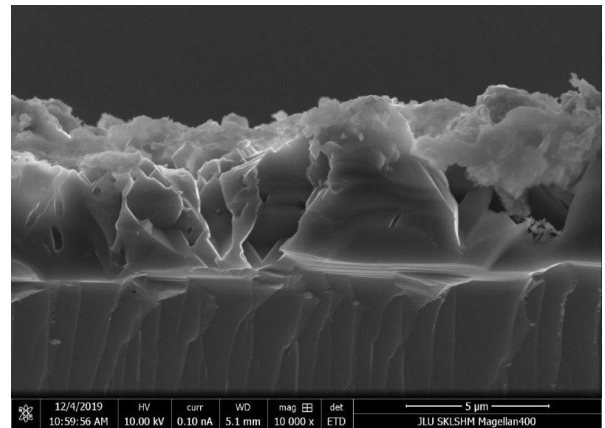
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.2 – Вплив структурної модифікації на СЕМ зображення поверхні масиву КНН: ізотропний травник (а-2D, в-3D); анізотропний травник (б-2D, г-3D)

кристалографічної орієнтації. Це означає, що процес травлення здійснюється вздовж певних кристалографічних напрямків. Більш детально вигляд модифікованої поверхні можна побачити на 3D зображенні (рис.4.2, г). Також було досліджено поверхневу морфологію модифікованого масиву КНН методом АСМ. Встановлено вплив ізотропного та анізотропного травника на висоту та форму масиву КНН. Так, додавання ізотропного травника в пост обробку сенсора викликало збільшення висоти масиву КНН з 1472 до 2933 мкм. Також з 2D зображення на рис. 4.3, а видно, що додавання ізотропного травника призвело до утворення отворів в масиві КНН, який на 3D зображенні (рис. 4.3, в) має вигляд honey comb структури. Відомо, що ізотропний травник в залежності від концентрації розчину може мати поліруючі властивості, здійснюючи травлення в першу чергу, виступів на поверхні [78]. При

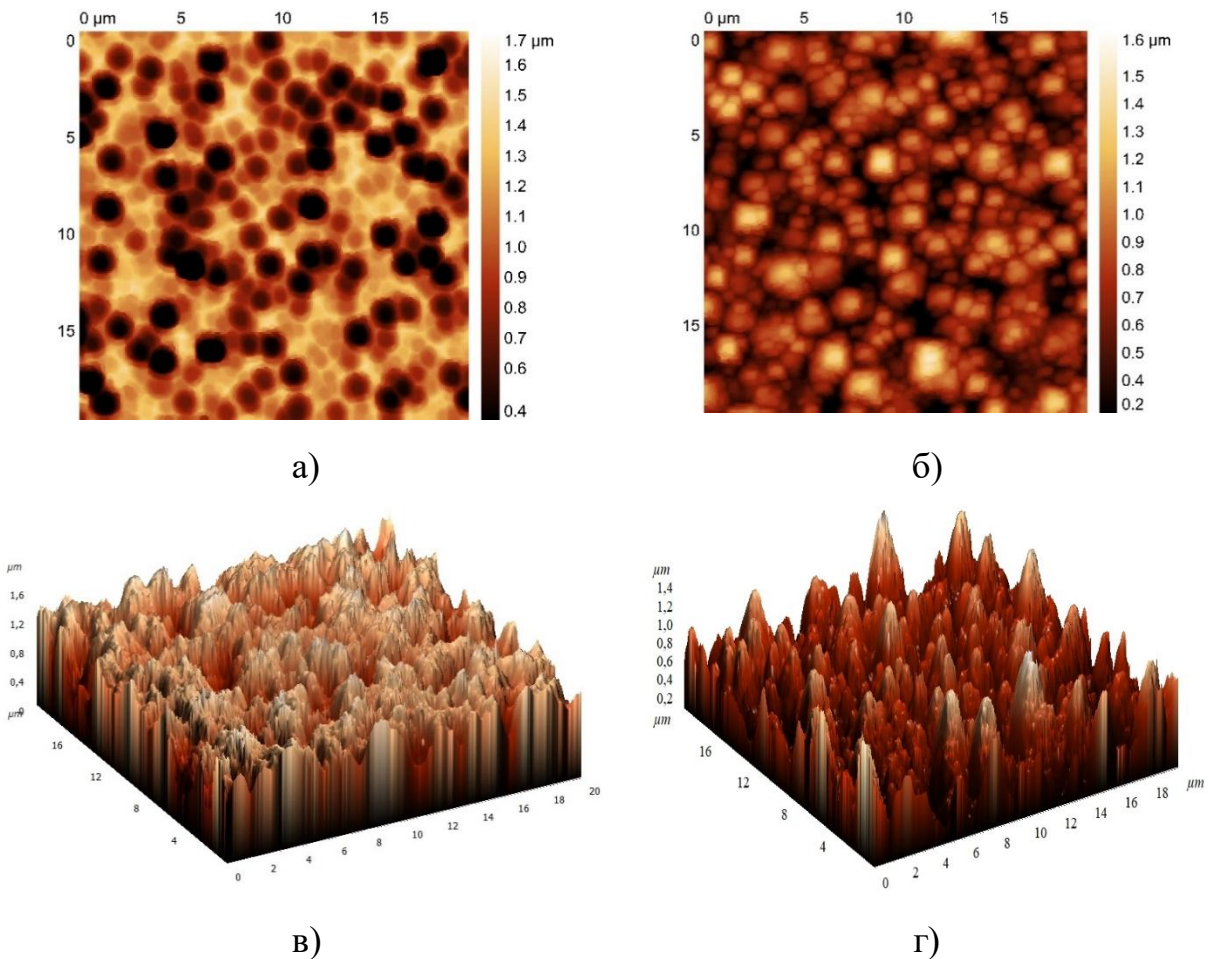


Рисунок 4.3 – Вплив структурної модифікації на АСМ зображення

поверхні масиву КНН: ізотропний та анізотропний травник (а,б-2D, в,г-3D)

обробці масиву КНН в ізотропному травнику спостерігається травлення переважно вершин нанониток і згладжування їх бічних стінок з утворенням honey comb структури. Додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить також до зростання висоти масиву нанониток з 1472 до 3751 мкм. Як видно з рис. 4.3, б і г, анізотропна обробка призводить до утворення масиву КНН пірамідальної форми, що спостерігається зазвичай під час процесу текстурування. Відомо, що лужний травник призводить до звуження КНН, за рахунок різної швидкості травлення вздовж різних кристалографічних напрямків [76].

**4.2.2 Хімічна модифікації поверхні масиву КНН.** На рис.4.4, а наведено СЕМ знімок хімічно модифікованої поверхні масиву КНН за допомогою фулеренів. Можна бачити, що поверхня масиву щільно вкрита скупченнями сферичної форми модифікатора (світлі плями на СЕМ знімках). З рис. 4.4, б видно розподіл хімічних елементів, присутніх на поверхні масиву.



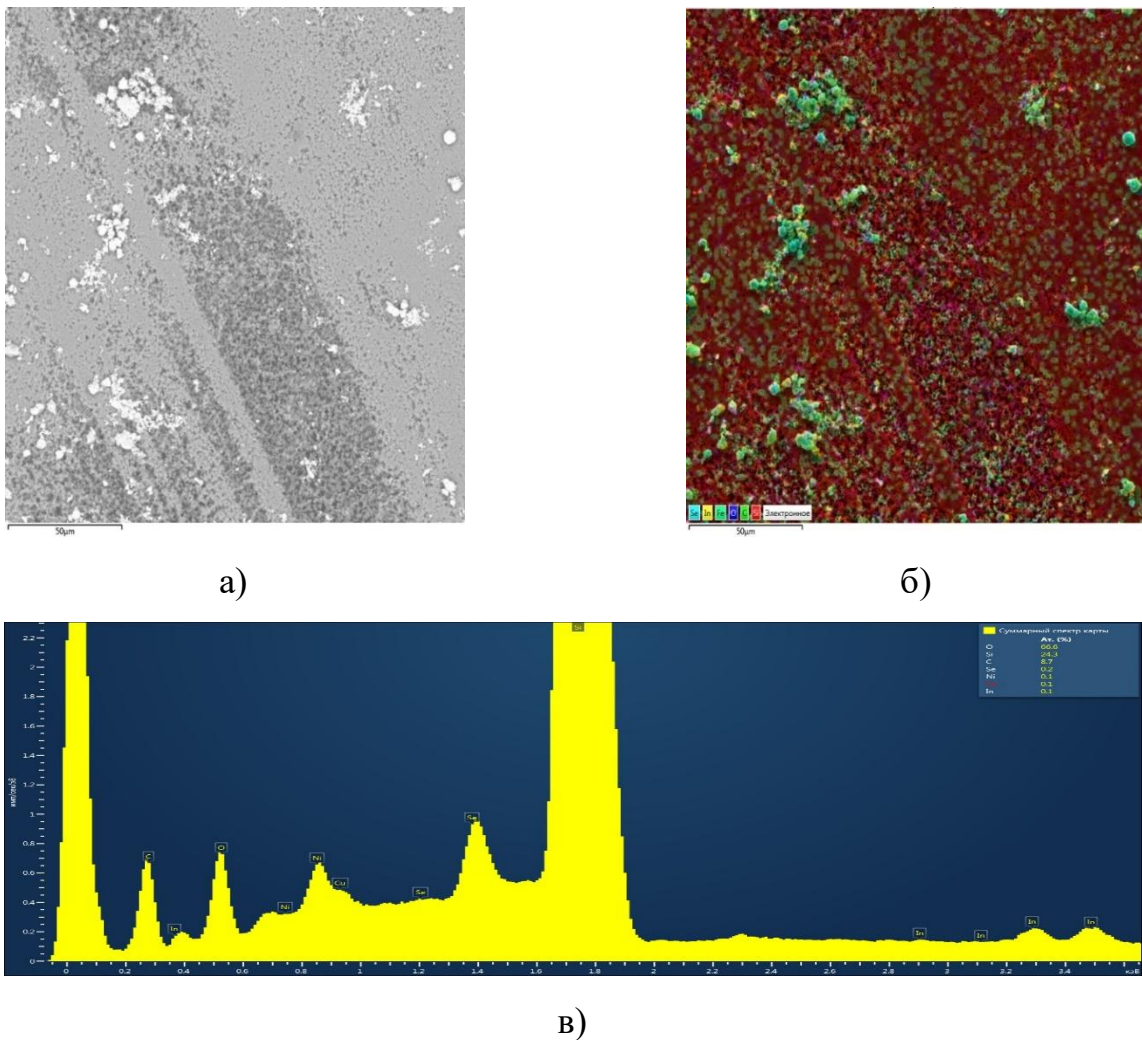
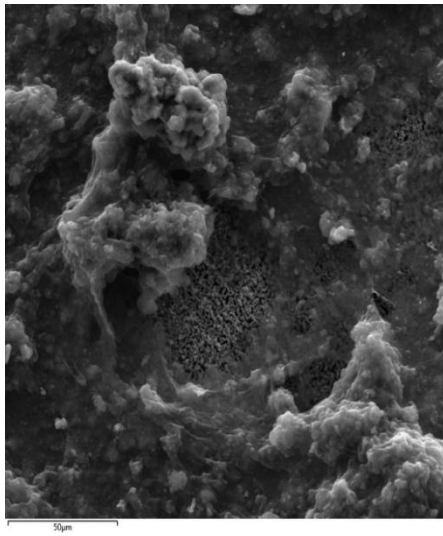


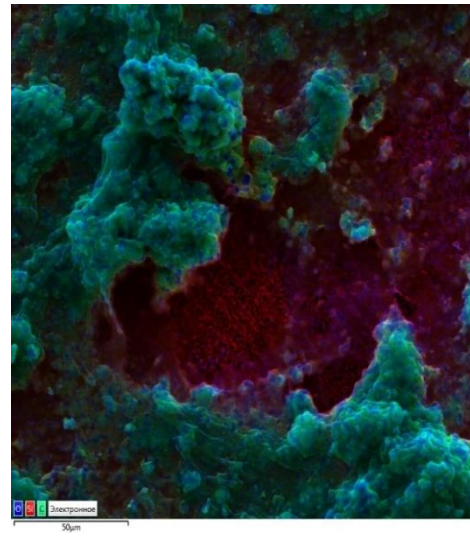
Рисунок 4.4 – Вплив хімічної модифікації фулеренами на SEM зображення поверхні масиву КНН: SEM знімок (а), mapping SEM знімка (б), EDXS спектр (в)

Ділянки на знімку червоного кольору відповідають за кремній (24,3 %), а ділянки зеленого кольору – за вуглець (8,7 %), блакитного – за селен (0,2 %) та жовтого кольору – за індій (0,1 %). Зокрема можна бачити, що в центрі модифікатор рівномірно розподілився на поверхні масиву КНН, і тільки на деяких ділянках є невелика їх агломерація. На рис.4.5, а наведено SEM знімок хімічно модифікованої поверхні масиву КНН за допомогою БВНТ. Можна бачити, що поверхня масиву щільно вкрита згустками модифікатора (світлі плями на SEM знімках). З рис. 4.5, б видно розподіл хімічних елементів, присутніх на поверхні масиву. Ділянки на знімку червоного кольору відповідають за кремній (33,3 %), а ділянки зеленого кольору – за

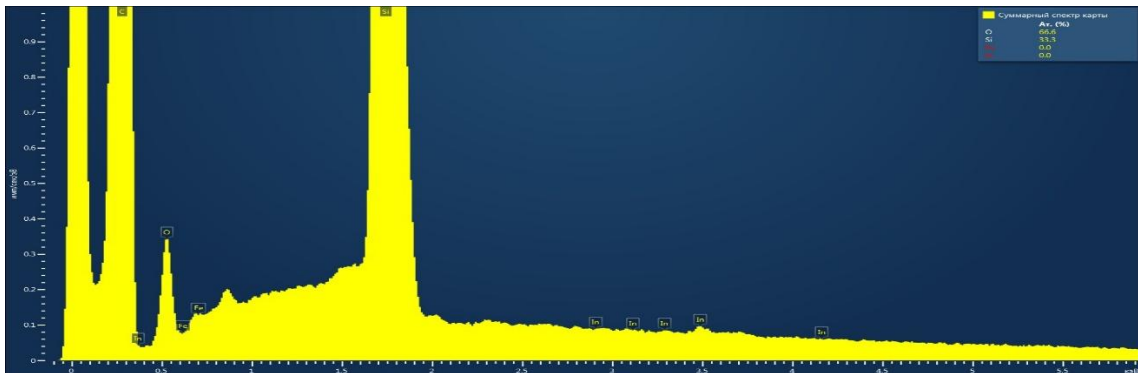
вуглець (35 %). Зокрема можна бачити, що в центрі знімка є ділянка масиву КНН, некритого модифікатором, а навколо – весь масив вкритий БВНТ.



а)



б)



в)

Рисунок 4.5 – Вплив хімічної модифікації БВНТ на SEM зображення поверхні масиву КНН: SEM знімок (а), mapping SEM знімка (б), EDXS спектр (в)

На рис.4.6, а наведено SEM знімок хімічно модифікованої поверхні масиву КНН за допомогою графену. Можна бачити, що поверхня масиву щільно вкрита пластівцями модифікатора (світлі плями на SEM знімках). З рис. 4.6, б видно розподіл хімічних елементів, присутніх на поверхні масиву. Ділянки на знімку червоного кольору відповідають за кремній (8,5%), а ділянки зеленого кольору – за вуглець (24,8 %). Зокрема можна бачити, що майже по всій ділянці масиву КНН присутній модифікатор, але не так щільно як в попередніх випадках.



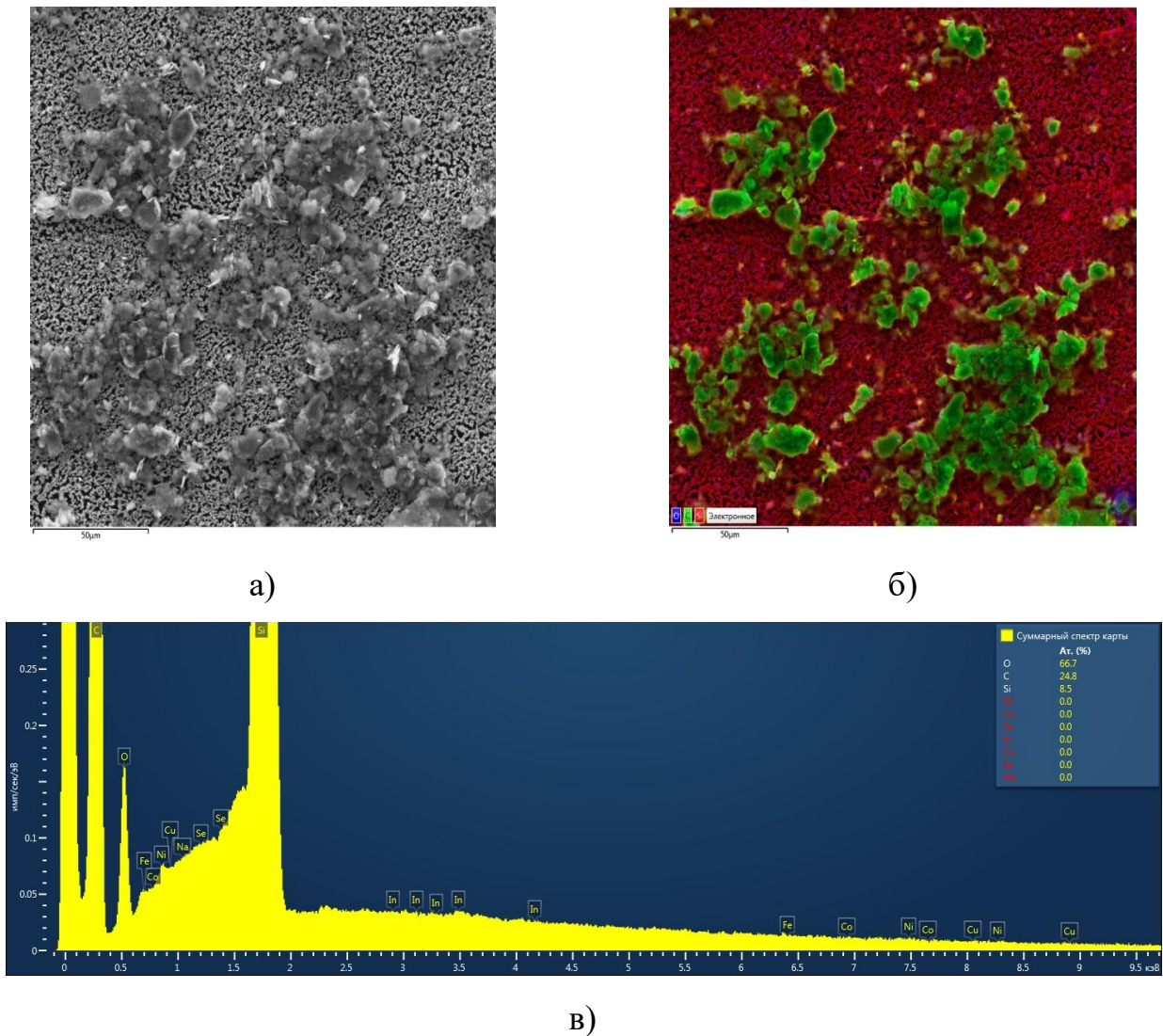


Рисунок 4.6 – Вплив хімічної модифікації графеном на SEM зображення поверхні масиву КНН: SEM знімок (а), mapping SEM знімка (б), EDXS спектр (в)

Дослідження в атомно-силовому мікроскопі також встановили відмінності в поверхневій морфології немодифікованого масиву КНН та після його модифікації трьома різними вуглецевими модифікаторами (рис. 4.7). В роботі встановлено вплив кожного модифікатора на морфологію масиву КНН. На рис. 4.7, а наведено 2D зображення масиву КНН без модифікаторів. Видно, що масив складається з конусоподібних нанониток (світлі області) та прогалів між ними (темні області). При цьому висота масиву нанониток становила 760 нм. Нанесення модифікаторів призводить до значної зміни перепаду висот по поверхні масиву. Осадження фулеренів та графену призводить до зменшення висоти до 504 та 360 нм відповідно. Натомість осадження БВНТ викликає значне зростання висоти до 5,06 мкм.

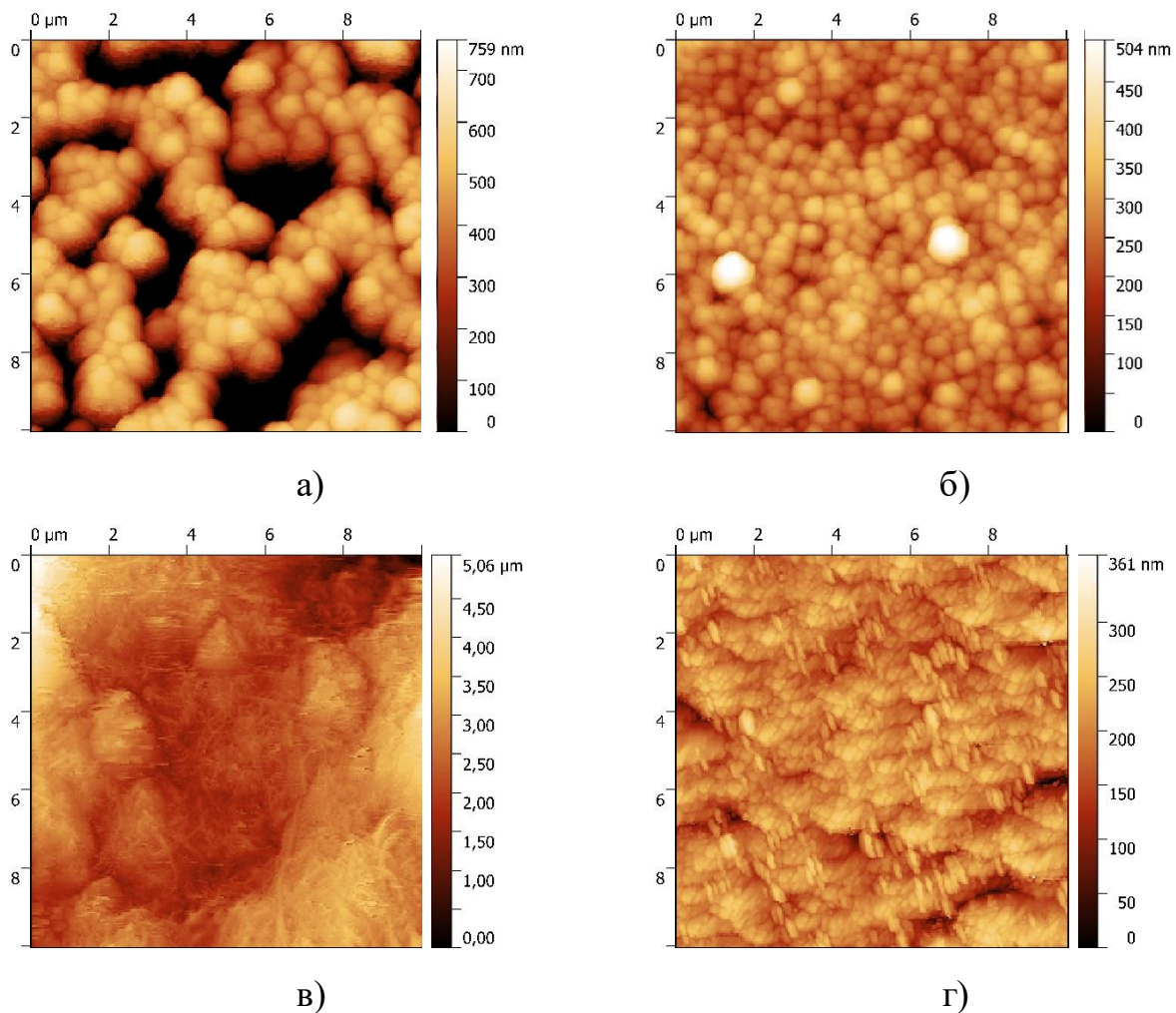


Рисунок 4.7 – Вплив хімічної модифікації вуглецевими модифікаторами на АСМ зображення поверхні масиву КНН: без модифікатора (а), фулеренами (б), БВНТ (в), графеном (г)

Очевидно, це пов'язано з особливостями покриття масиву КНН різними вуглецевими модифікаторами. Як видно з наведених АСМ знімків (рис. 4.7, б), фулерени осаджуються на поверхню масиву у вигляді сферично подібних агломератів, рівномірно розподілених по поверхні, які частково заповнюють прогалини між нанонитками, зменшуючи перепад висот по поверхні. Це підтверджується даними по шорсткості поверхні: с.к.з шорсткості зменшилося більш, ніж в 4 рази після модифікації фулеренами. Значне зростання висоти масиву після нанесення БВНТ може бути обумовлене тим, що завдяки своїй переплетеній волокнистій структурі БВНТ погано заповнює прогалини між нанонитками в масиві (рис. 4.7, в). При цьому модифікація поверхні також значно збільшила поверхневу шорсткість з 232 до 766 нм, що збільшує площу чутливої поверхні. У свою чергу з

рис. 4.7, г видно, що модифікація масиву КНН графеном призводить до утворення однорідної та гладкої поверхні з менш вираженими нерівностями, про що свідчить зменшення с.к.з шорсткості в 7 разів (до 35нм). Очевидно, що нанопластівцям графену легко вдається проникнути в порожини між нанонитками і забезпечити їх рівномірне покриття. Отже, як видно з результатів АСМ, різні вуглецеві модифікатори утворюють різноманітні структури на поверхні масиву КНН, що можуть здійснювати відмінний вплив на статичні та динамічні параметри сенсорів.

Для дослідження мікроструктури та хімічного складу вуглецевих модифікаторів було здійснено їх рентгеноструктурний та рентгенофлуоресцентний аналіз. Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV. Зйомку проводили в дискретному режимі: швидкість зйомки  $2^\circ/\text{хв}$ , інтервал зйомки 5 -  $100^\circ$ , крок сканування  $0,04^\circ$ , експозиція в точці 3 с. Зйомку і аналіз дослідних зразків здійснювався за допомогою програмного забезпечення Rigaku Control Panel та Standard Measurement. Рентгенівські дифрактограми різних вуглецевих модифікаторів (фулеренів  $C_{82}$ , багатошарових вуглецевих нанотрубок та графену) представлені на рис. 4.8.

Для фулеренів спостерігається шість інтенсивних дифракційних піків, кутове положення яких становить  $24^\circ$ ,  $27^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $53^\circ$ , та  $78^\circ$ , які відповідають площинам кристалічної ґратки з індексами Міллера  $Se(100)$ ,  $C(002)$ ,  $Se(101)$ ,  $Se(111)$ ,  $C(021)$ ,  $C(110)$  відповідно (рис. 4.8, а). Для БВНТ спостерігається 2 дифракційні піки, кутове положення яких становить  $26^\circ$  та  $43^\circ$ , які відповідають площинам кристалічної ґратки з індексами Міллера  $C(002)$  та  $Diа(111)$  відповідно (рис. 4.8, б). На рентгенівській дифрактограмі для графену можна бачити шість інтенсивних дифракційних піків, кутове положення яких становить  $27^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $84^\circ$  та  $87^\circ$ , що відповідають площинам кристалічної ґратки з індексами Міллера Graphite-2H(002), Graphite-2H(100), Graphite-2H(101), Graphite-2H(004), Graphite-2H(110) Graphite-2H(112), та Graphite-2H(006) відповідно (рис. 4.8, с). Визначення елементного хімічного складу

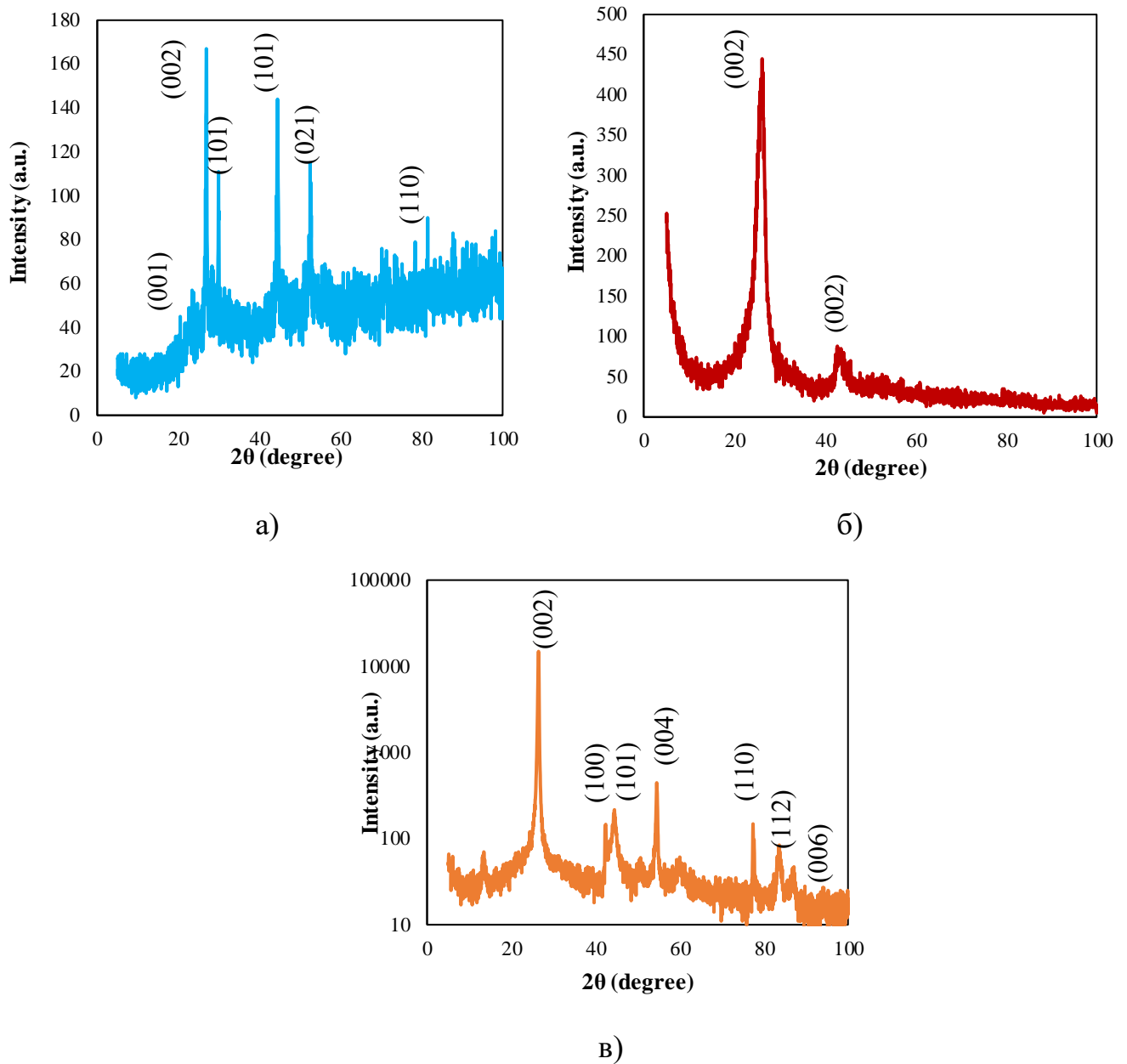


Рисунок 4.8 – Дифрактограми вуглецевих наноструктур: а) фулерени, б) вуглецеві багат шарові нанотрубки, в) графен

модифікаторів проводилося з використанням методу рентгенофлуоресцентного аналізу за допомогою спектрометра ElvaX Pro. Роздільна здатність рентгенівського детектора складає 165 еВ при 5,9 кеВ (лінія Mn K $\alpha$ ). Обробка отриманих енергетичних спектрів проводилася в програмному комплексі підтримки експерименту ElvaX. Результатом аналізу підтверджено наявність у складі модифікаторів переважну більшість легких елементів, включаючи карбон (90-99%). Крім того, модифікатори мають в своєму складі інші домішки. Для фулеренів було

виявлено Se (5.3%), In (2.8%), Cu (1.4%), Si (0.4%), для БВНТ було виявлено Ni (2.3%), Fe (0.8%), Co (0.6%) та для графену було виявлено Na (0.6%), Fe (0.2%).

#### 4.4 Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах температури

**4.4.1 Резистивні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 2.3. Розраховані параметри занесено в табл. Б.14.

**Структурна модифікація.** На рис.4.9, а, наведено криві відгуку сенсорів з немодифікованою та структурно модифікованою поверхнею. Дані криві характеризуються лінійністю в логарифмічному масштабі, оскільки температурна залежність опору є експоненціальною. Як видно з наведених кривих, структурна модифікація не порушує отримані залежності. Однак вони змінюють величину термочутливості, що видно з нахилу кривих. При цьому величина зміни термочутливості сенсора визначається типом модифікатора та часом обробки.

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) та часу обробки (10с-5хв) на відгук резистивних сенсорів температури. Так, додавання ізотропного травника в пост обробку сенсора викликало погіршення термочутливих характеристик сенсора: відгук зменшився з 13 до 7. Це пояснюється утворенням наноотворів в масиві КНН, що зменшує кількість

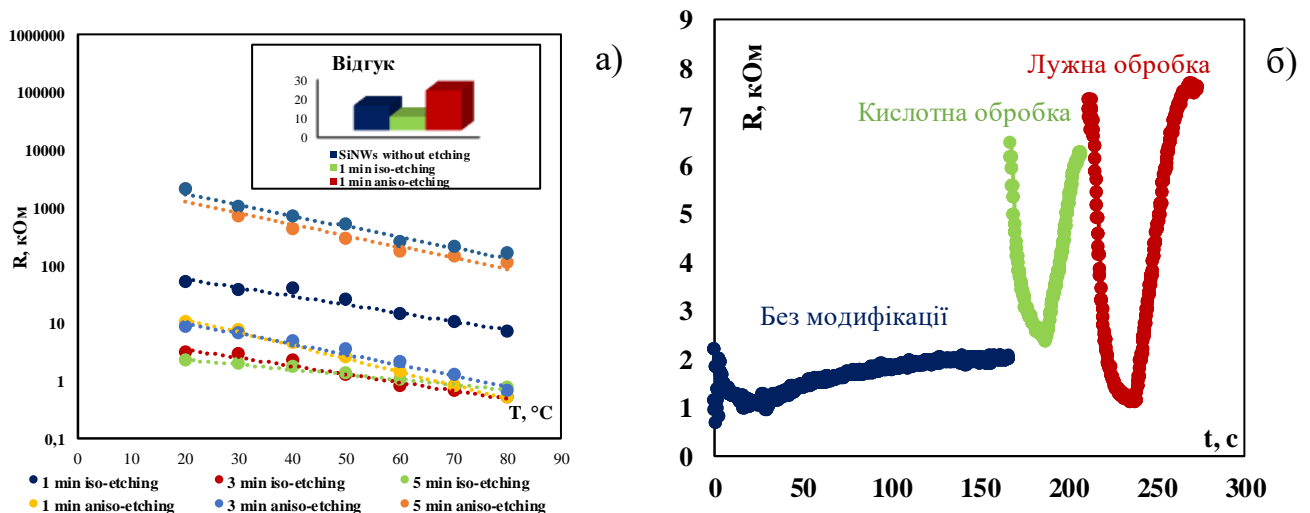


Рисунок 4.9 – Вплив структурної модифікації на термочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри



нанониток, тобто чутлива площа сенсора зменшується. Збільшення часу додаткової обробки з 10 с до 5 хв призвело до поступового погіршення відгуку сенсора. В свою чергу, додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить до покращення термочутливих характеристик сенсора: відгук зріс з 13 до 21. Це можна пояснити збільшенням чутливої площі сенсора за рахунок значного збільшення висоти масиву КНН. Збільшення часу додаткової обробки з 10 с до 5 хв призвело до поступового покращення відгуку сенсора. Для порівняння величина термочутливості сенсора без структурної модифікації склала 4400 К, що в 2 рази є гіршим, аніж максимальне значення цього коефіцієнта для модифікованих резистивних сенсорів температури (лужна обробка тривалістю 5 хв – 8200 К).

На рис. 4.9, б показано криві динамічного відгуку датчиків з немодифікованою та структурно модифікованою поверхнею. Ці криві являють собою зміну опору в часі при зміні температури в діапазоні 20°C-80°C-20°C. Як видно з наведених кривих, застосування модифікаторів змінює тривалість наростаючого і спадного фронтів сигналу, які визначають швидкодію пристрою. Величина зміни швидкості датчика визначається видом модифікатора. Час відгуку та час відновлення пристроїв визначали, як описано в підрозділі 2.3. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14. Для порівняння величина часу відгуку/відновлення сенсора без модифікацій склала 1,8/5,4 с відповідно, що значно гірше, ніж найкраще значення часу відгуку/відновлення для сенсорів з модифікованою поверхнею (кислотна обробка тривалістю 5 хв – 0,6/2,32 с.).

**Хімічна модифікація.** На рис. 4.10, а показані криві відгуку датчиків температури з немодифікованою та модифікованою вуглецевими матеріалами поверхнями. Ці криві характеризуються лінійністю в логарифмічному масштабі, оскільки температурна залежність опору напівпровідника є експоненціальною. Як видно з наведених кривих, нанесення модифікаторів не порушує отримані залежності. Однак вони змінюють значення термочутливості, що видно з нахилу кривих. В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також питомого опору підкладки на термочутливі характеристики сенсорів. Зокрема

встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів температури на основі КНН, покращують відгук сенсорів в 2.5-3 рази для обох типів підкладок. Збільшення концентрації фулеренів в розчині від 20 мг – 140 мг призводить до поступового зростання зміни величини відгуку приладів від 1,3 до 3 разів. Однак подальше зростання кількості модифікатора в розчині призводить до погіршення значень відгуку. Нанесення багатошарових вуглецевих нанотрубок на поверхню сенсорів покращують відгук сенсорів на 9% для підкладки КДБ1 та 2.7 рази для підкладки КДБ-10. Збільшення концентрації БВНТ в розчині від 20 мг – 180 мг призводить до поступового зменшення зміни величини відгуку приладів від 2,7 до 0,8 разів. Нанесення графену на поверхню сенсорів покращують відгук майже в 2.6 рази для підкладки КДБ-1 та в 6 разів для підкладки КДБ-10. Збільшення концентрації графену в розчині від 20 мг – 180 мг призводить до поступового зменшення величини відгуку приладів від 6 до 2,3 разів. Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також типу підкладки на зміну відгуку сенсора температури наведена на рис. 4,11, а (червона та зелена криві). По величенні впливу різних вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): БВНТ-фулерени-графен. Покращена термочутливість сенсорів, модифікованих графеном, очевидно обумовлена його найбільшою теплопровідністю поміж інших модифікаторів. Слід зазначити, що

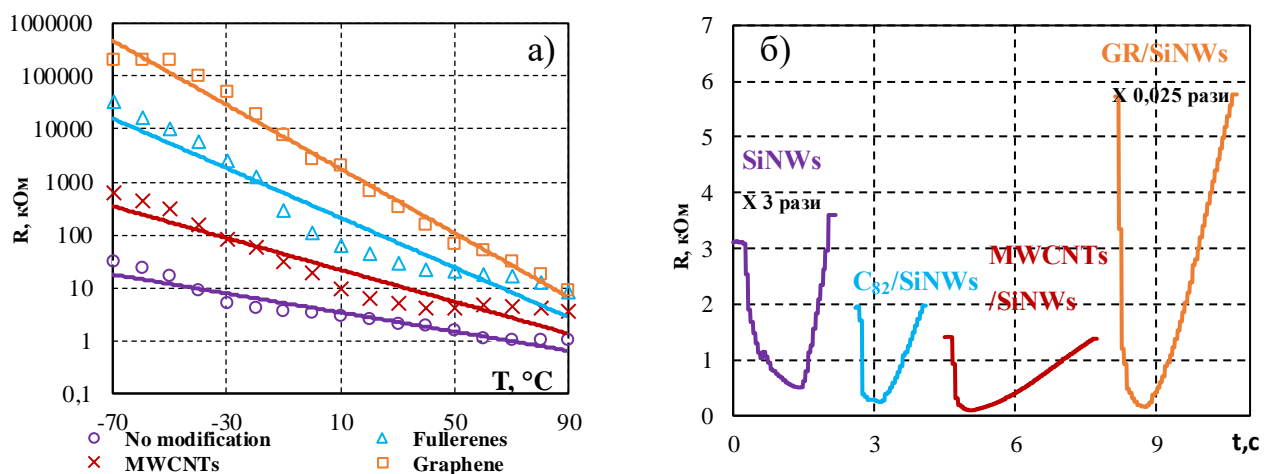


Рисунок 4.10 – Вплив хімічної модифікації на термочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

максимальне покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією графену 20 мг на підкладці КДБ -10. Вплив питомого опору підкладки на чутливість сенсорів температури очевидно пов'язаний з відмінностями у швидкості травлення під час створення КНН, що визначає висоту нанониток, а відтак величину чутливої поверхні. Концентраційна залежність термочутливості від вмісту вуглецевих модифікаторів має декілька особливостей. По перше, для фулеренів потрібна більша концентрація в розчині модифікатора, щоб досягнути кращі статичні характеристики сенсорів температури, в той час як для БВНТ та графену потрібна мінімальна концентрація в розчині. Така залежність пов'язана з густиною вуглецевих модифікаторів, а саме: густина модифікованих фулеренів ( $C_{82}$ ) є найбільшою, а БВНТ найменшою поміж всіх модифікаторів. Тому вміст фулеренів в розчині має бути вищим для рівномірного огортання поверхні КНН. По друге, для всіх модифікаторів встановлено, що їх надмірний вміст на поверхні призводить до переважно нагромадження (агломерації) на поверхні КНН, аніж їх рівномірного покриття або проникнення всередину масиву, що видно з даних АСМ знімків (рис.4.7).

Для порівняння величина відгуку сенсора без модифікацій склала 50, що більш,

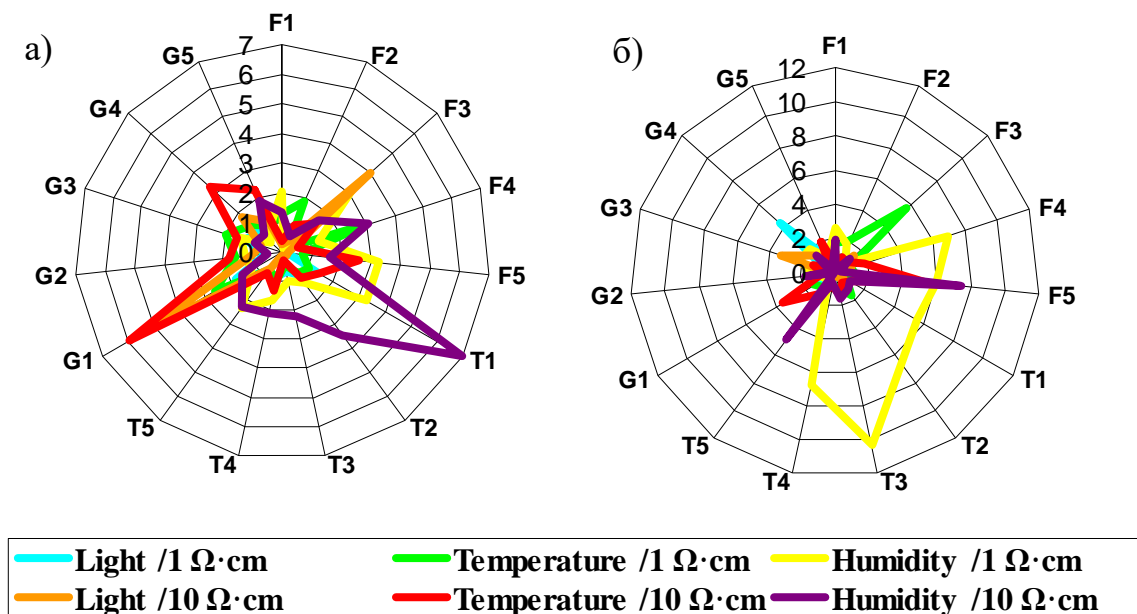


Рисунок – 4.11 Пелюсткові діаграми, що показують вплив для всіх типів сенсорів природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також питомого опору вихідної підкладки на значення: а) відгуку, б) час відгуку



ніж на 2 порядки є гіршим, аніж максимальне значення відгуку для резистивних сенсорів температури з вуглецевими модифікаторами ( $22,7 \cdot 10^3$  для графену). В свою чергу, коефіцієнт термочутливості також значно покращився з використанням модифікаторів. Так, термочутливість сенсора без модифікатора становила 4400 К, що також є гіршим більш, ніж в два рази, аніж максимальне значення цього коефіцієнта для модифікованих сенсорів температури (графен 9200 К).

На рис. 4.10, б показано криві динамічного відгуку датчиків з немодифікованою та модифікованою вуглецевими матеріалами поверхнями. Ці криві являють собою зміну опору в часі при зміні температури в діапазоні  $20^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ - $20^\circ\text{C}$ . Як видно з наведених кривих, застосування модифікаторів змінює тривалість наростаючого і спадного фронтів сигналу, які визначають швидкодію пристрою. Величина зміни швидкості датчика визначається природою модифікатора. Час відгуку та час відновлення пристроїв визначали, як описано в підрозділі 2.3. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14. Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також типу підкладки на зміну часу відгуку сенсора наведена на рис. 4.11, б (червона та зелена криві). Максимальне покращення часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією фулеренів 100 мг на підкладці КДБ-1. Покращення швидкодії сенсорів, модифікованих фулеренами, може бути пояснене їх найнижчою теплопровідністю поміж інших вуглецевих модифікаторів. Більша швидкодія сенсорів температури на основі підкладок з питомим опором  $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  обумовлена меншим часом життя носіїв заряду, що призводить до швидшої реакції на зміну температури. Для порівняння величина часу відгуку/відновлення сенсора без модифікацій склала 1,8/5,4 с відповідно, що значно гірше, ніж найкраще значення часу відгуку/відновлення для сенсорів з вуглецевими модифікаторами (0,153/0,738 с).

**Структурно-хімічна модифікація.** В роботі був встановлений вплив поєднання структурної та хімічної модифікації на статичні та динамічні параметри сенсорів температури (табл. Б.14). Зокрема було встановлено, що по величині відгуку найкраще значення демонструють сенсори в поєднанні лужної модифікації та графену: величина відгуку покращилася з 50 (без модифікацій),  $22,7 \cdot 10^3$  (хімічна модифікація) до  $50 \cdot 10^3$  (структурно-хімічна модифікація). З точки зору швидкодії,

вдалося досягнути покращення часу відгуку сенсора в поєднанні кислотної модифікації та фулерену: час відгуку покращився з 1,8 с (без модифікацій), 0,153 с (хімічна модифікація) до 0,063 с (структурно-хімічна модифікація).

**4.4.2 Діодні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 3.3. Розраховані параметри занесено в додаток табл. Б.14. З наведених даних видно, що і по величині відгуку, і по швидкодії сенсори на основі підкладок КДБ – 1 переважають сенсори на основі підкладок КДБ – 10. Аналогічна залежність спостерігалася для всіх інших видів діодних сенсорів (освітленості, вологості, вмісту ЛОС), тому надалі аналіз отриманих результатів наводиться лише для підкладки КДБ – 1.

**Структурна модифікація.** Криві відгуку сенсорів з модифікацією та без неї показані на рис.4.12, а. Одержані характеристики відповідають температурній залежності падіння прямої напруги на р-п переході як для класичного діода і апроксимуються лінійною залежністю. З наведених кривих видно, що структурна модифікація змінює величину термочутливості та не порушує лінійність термочутливої характеристики діода на основі КНН. Тому вивчався вплив параметрів структурної модифікації (ізотропний/анізотропний травник, час обробки) на відгук термодіода та швидкодію. При цьому було встановлено, що структурна модифікація за допомогою ізотропного травника призвело до покращення термочутливих

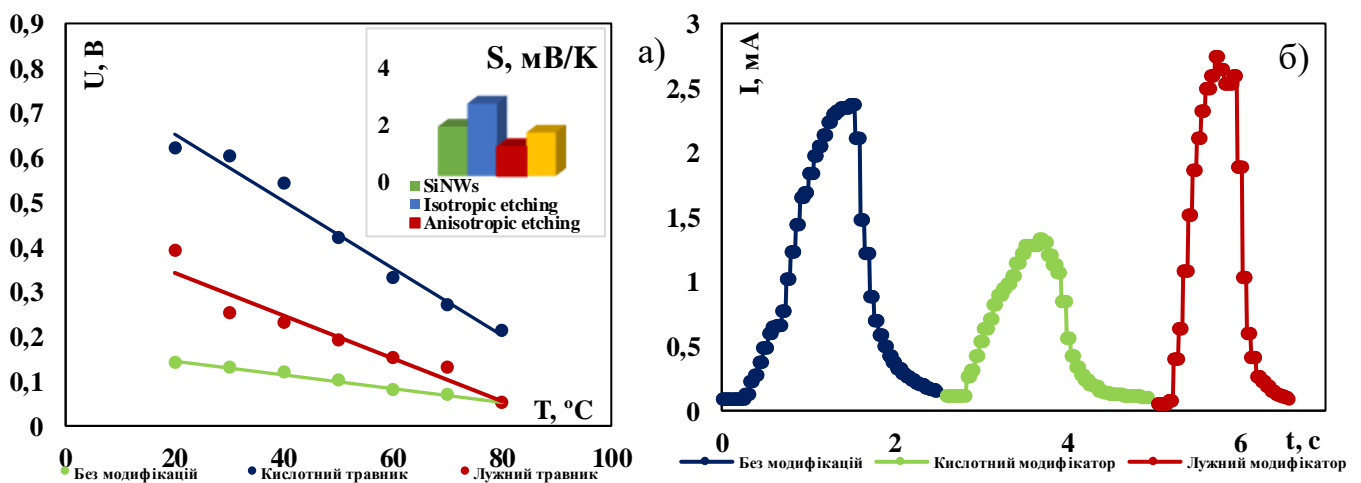


Рисунок 4.12 – Вплив структурної модифікації на термочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри характеристик сенсора на відміну від резистивних сенсорів: відгук зріс з 6,4 до 13.

Відмінність впливу ізотропного травника на резистивні та діодні сенсори пояснюється різним напрямком протікання струму: в резистивних структурах – планарно, в діодних структурах – вертикально. В результаті утворення наноотворів в масиві КНН в резистивних структурах, спостерігаються обриви доріжок протікання струму, в той час як в діодних структурах наноотвори збільшують внутрішню чутливу поверхню сенсора без зміни доріжок протікання струму. Як у випадку сенсорів резистивного типу, збільшення часу травлення в ізотропному травнику призвело до поступового погіршення відгуку сенсора. Модифікація поверхні в анізотропному травнику, в свою чергу, забезпечило покращення термочутливих характеристик сенсора: відгук зріс з 6,4 до 11 разів. Зміна часу травлення з 10 с до 5 хв викликала поступове погіршення відгуку сенсора.

Щоб продемонструвати вплив структурної модифікації, було виміряно величина термочутливості сенсора до та після модифікації. Величина коефіцієнту термочутливості склала 3 мВ/К, що на 33% є гіршим, аніж найкраще значення даного параметру для модифікованих сенсорів (кислотна обробка тривалістю 30 с – 4 мВ/К).

З рис. 4.12, б, було визначено час відгуку та відновлення датчиків до та після структурної модифікації поверхні, як описано в підрозділі 3.3. Визначені параметри наведені в табл. Б.14. Аналіз даних графіків показав, що використання модифікаторів покращує швидкодію приладів, що залежить від природи модифікатора. Так, час відгуку покращився з 0,81 до 0,46 с, а час відновлення залишився без змін 1,5 с (лужна обробка тривалістю 30 с).

**Хімічна модифікація.** На рис. 4.13, а наведено криві термочутливості сенсорів до та після хімічної модифікації, звідки видно вплив природи вуглецевих наноматеріалів на величину термочутливості (по куту нахилу). Також було досліджено вплив кількості вуглецевих модифікаторів на поверхні сенсорів.

Нанесення фулеренів покращує відгук сенсорів: зміна вмісту фулеренів в розчині від 20 мг до 180 мг призводить до поступового зростання величини відгуку приладів до 1,6 разів. Нанесення БВНТ також покращує їх відгук: зміна вмісту БВНТ в розчині від 20 мг – 180 мг призводить до покращення величини відгуку до 1,23 разів. В свою чергу, осадження графену на поверхню сенсорів покращує відгук сенсорів:

зміна вмісту графену в розчині від 20 мг до 100 мг покращує відгук приладів до 1,35 разів. Слід зазначити, що подальше збільшення концентрації до 180 мг графену погіршує відгук приладів.

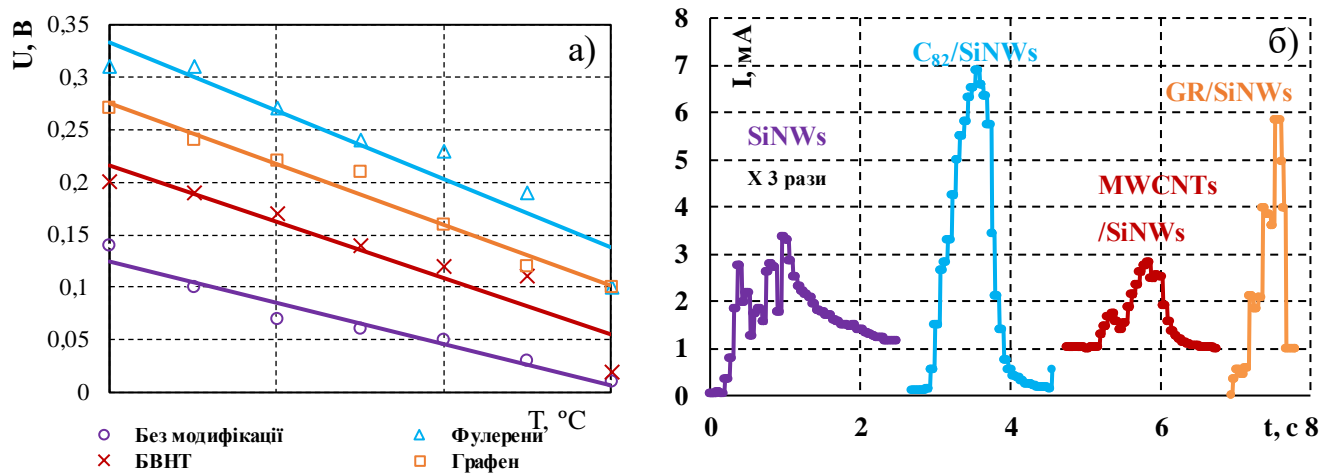


Рисунок 4.13 – Вплив хімічної модифікації на термочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

На рис. 4,14, а (червона та зелена криві) продемонстровано вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів на зміну відгуку сенсора. За величиною впливу даних модифікаторів їх можна розташувати в наступній послідовності (від меншого до більшого): БВНТ-графен-фулерени. Це можна пояснити кращою проникною здатністю фулернів в масив КНН, аніж інших вуглецевих наноматеріалів (видно зі знімків АСМ на рис. 4.7). Не дивлячись на нижчу теплопровідність фулернів, вони здатні покращити термочутливість р-п переходу по всій довжині нанонитки. В той час як інші вуглецеві модифікатори покращують термочутливість р-п переходу лиш на вершинах нанониток. Відмінність в результатах впливу вуглецевих модифікаторів в резистивних та діодних структурах, очевидно, обумовлена напрямком протікання струму: в резистивних структурах струм протікає горизонтально, а в діодних – вертикально. Це призводить до того, що в резистивній структурі нанесення модифікатору з більшою теплопровідністю (графен) покращує термовідгук, оскільки струм протікає по поверхні масиву і модифікатора, а нижня частина масиву в цьому процесі може бути не задіяна. Встановлено, що для всіх вуглецевих модифікаторів

потрібна більша концентрація, щоб досягнути кращі статичні характеристики сенсорів.

Як і у випадку структурної модифікації, для ілюстрації впливу хімічної модифікації було проведено вимірювання статичних характеристик сенсора до та після нанесення вуглецевих наноматеріалів. Величина відгуку сенсора без модифікацій склала 6,4, а після модифікації – 11,1 разів (для фулеренів). При цьому термочутливість також покращилася після осадження модифікаторів: коефіцієнт термочутливості сенсора збільшився з 3 до 4,5 мВ/К (для фулеренів).

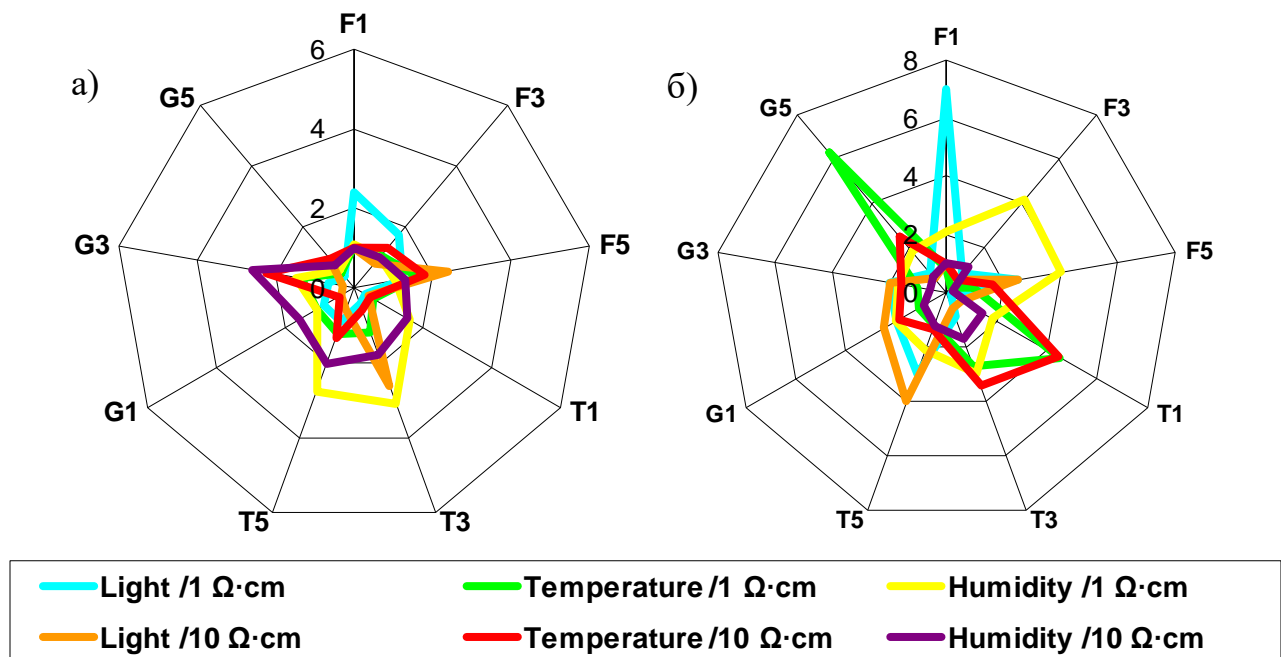


Рисунок 4.14 – Пелюсткові діаграми, що показують вплив для всіх типів сенсорів природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також питомого опору вихідної підкладки на значення: а) відгуку, б) часу відгуку

Рис. 4.13, б ілюструє криві, з яких було визначено час відгуку/відновлення сенсорів (як описано в підрозділі 3.3) до та після хімічної модифікації, звідки видно вплив природи вуглецевих наноматеріалів на швидкодію приладів (табл. Б.14.). Сумарний вплив природи та кількості модифікаторів на динамічні параметри сенсора температури показаний на рис. 4.14, б (червона та зелена криві). Найбільше покращення швидкодії спостерігалось для сенсора з осадженим графеном з концентрацією 180 мг. Це пов'язано з найменшим впливом графену на величину

відгуку діодних сенсорів температури. До модифікації величина часу відгуку/відновлення сенсора становила 0,81/1,5с відповідно, а після хімічної модифікації – 0,34/0,22 с.

**Структурно-хімічна модифікація.** Також в роботі був використаний підхід об'єднання двох вище зазначених видів модифікації (структурної та хімічної модифікації) з метою покращення як статичних, так і динамічних параметрів сенсорів температури (табл. Б.14). Було показано, що найбільше покращення відгуку спостерігається в результаті поєднання кислотного травлення та нанесення фулеренів: відгук зріс з 6,4 (без модифікацій), 11,1 (хімічна модифікація) до 23,5 (структурно-хімічна модифікація). Аналіз швидкодії приладів показав, що найменший час відгуку сенсора спостерігався під час поєднання лужного травлення та нанесення графену: час відгуку покращився з 0,81 с (без модифікацій), 0,34 с (хімічна модифікація) до 0,17 с (структурно-хімічна модифікація). Порівняння характеристик отриманих сенсорів температури зі світовими аналогами наведено в табл. Б.15.

#### 4.5. Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах освітленості

**4.5.1 Резистивні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 2.4. Розраховані параметри занесено в табл. Б14.

**Структурна модифікація.** Вплив структурної модифікації на резистивні структури на основі КНН продемонстровано на рис.4.15, а. Всі наведені криві характеризуються наявністю двох ділянок – лінійної та сублінійної, не залежно від використання структурної модифікації. Проте величина фоточутливості, що визначається за нахилом кривих, залежить від типу травника та часу травлення.

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) та часу обробки (10с-5хв) на відгук резистивних сенсорів освітленості. Так, додавання ізотропного травника в пост обробку за низьких часів травлення (до 1 хв) викликало покращення фоточутливих характеристик сенсора з 4,3 до 5, а подальше зростання часу травлення (до 5 хв) викликає погіршення

фоточутливості до 1,6. Це може бути пояснено тим, що за малого часу травлення в ізотропному травнику всередині масиву КНН утворюються наноотвори, що ефективно захоплюють світло. Однак, подальше травлення призводить до переважно поліруючого ефекту, що призводить до згладжування поверхні, на якій має місце більше відбивання світла. Додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить до погіршення фоточутливих характеристик сенсора за низьких часів травлення (до 3 хв), але при 5 хв фотовідгук значно покращується до 101. Очевидно, утворення конусоподібних і вузьких нанониток за малого часу травлення призводить порушення умов геометричної пастки і відбивання світла за межі масиву КНН. Однак, текстурування поверхні, яке спостерігається при подальшому травленні в анізотропному травнику, забезпечує відновлення ефективного захоплення світла.

Було встановлено, що фоточутливість сенсора до структурної модифікації склала 120 %/лмВ, що на 24% є гіршим, аніж після модифікації (лужна обробка тривалістю 5 хв – 149 %/лмВ).

На рис. 4.15, б представлено криві, що ілюструють динамічний відгук датчиків із немодифікованою та модифікованою поверхнею. Ці графіки демонструють зміну опору з часом у відповідь на увімкнення та вимкнення джерела світла. Як видно, модифікація поверхні суттєво впливає на тривалість наростання і спаду сигналу, що безпосередньо визначає швидкодію датчика. Тип модифікатора впливає на величину зміни швидкості роботи пристрою. Визначення часу відгуку та відновлення

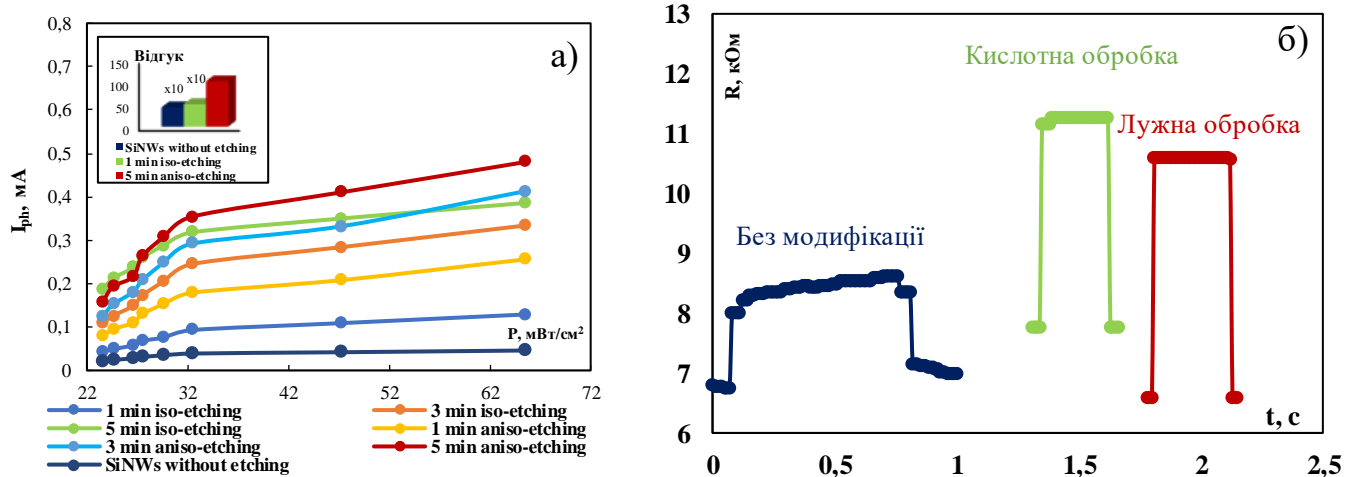


Рисунок 4.15 – Вплив структурної модифікації на фоточутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

здійснювалося відповідно до методики, описаної у підрозділі 2.4. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14.

З точки зору динамічних характеристик, додаткове хімічне травлення покращило швидкодію приладів, а саме: час відгуку/відновлення отриманих сенсорів становив 0,63/0,9 с (без модифікації) та 0,27/0,81 с відповідно (з кислотною обробкою тривалістю 30 с).

**Хімічна модифікація.** Криві fotocутливості резистивних сенсорів освітленості до та після хімічної модифікації вуглецевими наноматеріалами наведені на рис.4.16, а. Дані криві характеризуються сублінійною поведінкою, як і у випадку структурної модифікації. При цьому величина fotocутливості визначається природою та кількістю модифікатора, що видно з нахилу кривих.

В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також питомого опору підкладки на fotocутливі характеристики сенсорів. Зокрема встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів на основі КНН, покращує відгук майже в 4 рази для підкладки КДБ-10 та погіршують відгук для підкладки КДБ-1. Найкращі значення відгуку спостерігалися при концентрації фулеренів в розчині 100 мг. Однак подальше зростання кількості модифікатора в розчині призводить до погіршення значень відгуку. Нанесення багат шарових вуглецевих нанотрубок на поверхню сенсорів на основі КНН, покращують відгук сенсорів на 10-40% для обох типів підкладок. Найкращі значення відгуку спостерігалися при концентрації БВНТ в розчині 20 мг. Однак подальше зростання кількості модифікатора в розчині призводить до погіршення значень відгуку. Нанесення графену на поверхню сенсорів на основі КНН, покращують відгук на 80% для підкладки КДБ-1 та в 20 разів для підкладки КДБ-10. Збільшення концентрації графену в розчині від 20 мг до 180 мг призводить до поступового зменшення зміни величини відгуку сенсорів.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також типу підкладки на зміну відгуку сенсора наведена на рис. 4.11, а (блакитна та помаранчева криві). За величиною впливу вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): БВНТ-фулерени-графен. Покращений фотовідгук сенсорів, модифікованих



графеном, може бути поясненим його ультрашироким спектром поглинання. Зокрема було показано, що максимальне покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією графену 20 мг на підкладці КДБ -10. Вплив питомого опору підкладки на чутливість сенсорів пов'язаний з різною висотою нанониток, що описано вище. Концентраційна залежність фоточутливості від вмісту вуглецевих модифікаторів має такі ж особливості, як і концентраційна залежність термочутливості.

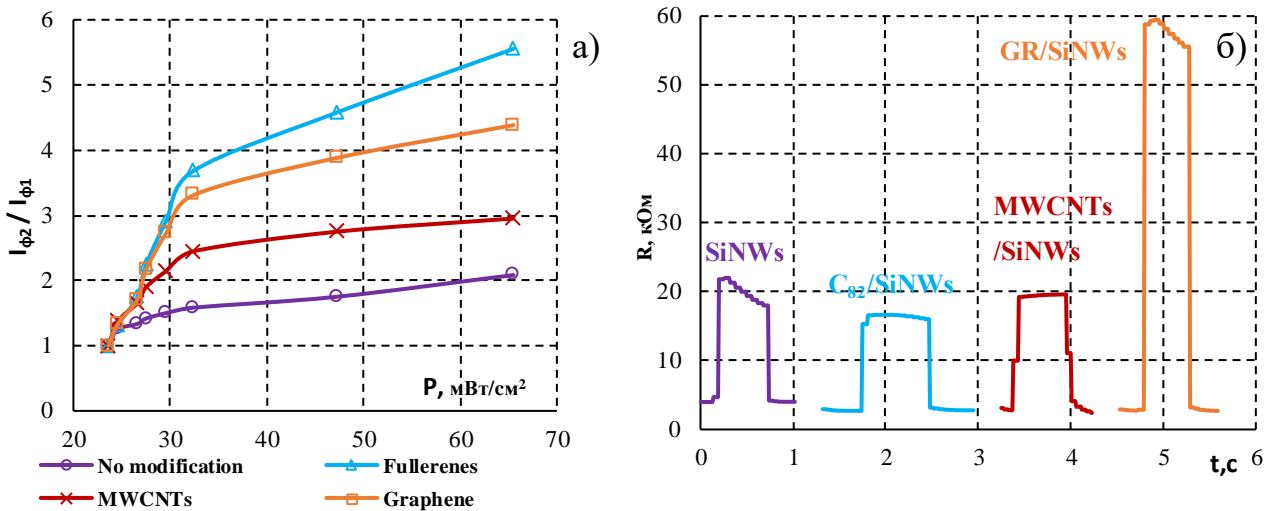


Рисунок 4.16 –Вплив хімічної модифікації на фоточутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

Найбільше значення відгуку для сенсорів з вуглецевими модифікаторами становило 98 для графену, що є в 20 разів кращим на противагу відгуку цього ж сенсора до модифікації (4,6). Крім того, фоточутливість сенсора також покращилася в 6 разів (з 120 до 731  $\%/lm$ ) при нанесенні фулеренів.

Динамічні характеристики сенсорів до та після хімічної модифікації наведено на рис. 4.16, б, звідки видно, що нанесення модифікаторів змінює тривалість переднього та заднього фронтів сигналу в залежності від природи та кількості модифікатора.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також типу підкладки на зміну часу відгуку сенсора світла наведена на рис. 4.11, б (блакитна та помаранчева криві). Максимальне покращення часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією графену 140 мг на підкладці КДБ-1. Покращення швидкодії сенсорів, модифікованих графеном, потребує подальшого

дослідження. Більша швидкодія сенсорів освітленості на основі підкладок з питомим опором 1 Ом·см обумовлена меншим часом життя носіїв заряду, що призводить до швидшої реакції на зміну освітленості.

Для встановлення максимального ефекту нанесення вуглецевих модифікаторів на швидкодію приладів, вимірювання часу відгуку/відновлення здійснювалося на сенсорі до та після нанесення модифікатора. Час відгуку/відновлення сенсора без модифікацій склав 0,63/0,9 с відповідно, на противагу сенсорам з вуглецевими модифікаторами, час відгуку/відновлення яких становив 0,081/0,198 с.

**Структурно-хімічна модифікація.** У дослідженні було проаналізовано вплив поєднання структурної та хімічної модифікації на статичні й динамічні характеристики сенсорів освітленості (табл. Б.14). Зокрема, встановлено, що найвищу чутливість продемонстрували сенсори зі структурною модифікацією (лужна обробка): відгук зріс з 40 (без модифікацій) до 101, тоді як хімічна модифікація дала результат 98, а структурно-хімічна — 97. Щодо швидкодії, найкращі результати було досягнуто при поєднанні кислотного травлення з нанесенням графену: час відгуку скоротився з 0,63 с (без модифікацій) до 0,027 с (структурно-хімічна модифікація), тоді як структурна модифікація забезпечила 0,27 с, а хімічна — 0,081 с.

**4.5.2 Діодні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 3.4. Розраховані параметри занесено в додаток табл. Б.14.

**Структурна модифікація.** Діодні структури на основі кремнієвих одновимірних наноструктур з немодифікованою та структурно модифікованою поверхнею характеризуються кривими відгуку, що наведені на рис.4. 17, а. З даних кривих видно вплив структурної модифікації на фоточутливі характеристики по нахилу кривих до осі абсцис.

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) та часу обробки (10с-5хв) на відгук діодних сенсорів освітленості. Так, додавання ізотропного травника в пост обробку за низьких часів травлення (до 1 хв) викликало покращення фоточутливих характеристик сенсора з 39 до 84 разів, а подальше зростання часу травлення (до 5 хв) викликає погіршення

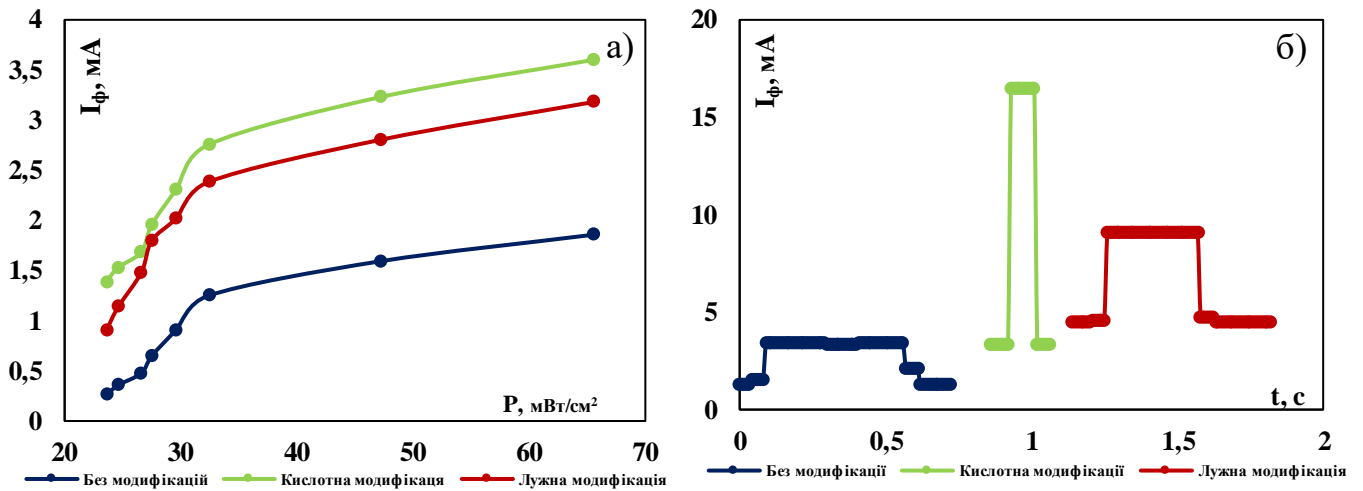


Рисунок 4.17 – Вплив структурної модифікації на фоточутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

фоточутливості до 42. Це може бути пояснено тим, що за малого часу травлення в ізотропному травнику всередині масиву КНН утворюються наноотвори, що ефективно захоплюють світло. Однак, подальше травлення призводить до переважно поліруючого ефекту, що призводить до згладжування поверхні, на якій має місце більше відбивання світла. Додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить до погіршення фоточутливих характеристик сенсора. Очевидно, утворення конусоподібних і вужчих нанониток за малого часу травлення призводить порушення умов геометричної пастки і відбивання світла за межі масиву КНН.

В свою чергу, величина фоточутливості сенсора також покращилася з використанням структурної модифікації з 3,2 до 4 мА/лмВ (кислотна обробка тривалістю 5 хв).

Час відгуку та час відновлення визначався з кривих, зображених на рис. 4.17, б, які являли собою зміну зворотного струму в часі при включені та виключені джерела освітлення. Аналіз даних графіків показав, що застосування модифікаторів суттєво змінює тривалість наростаючого і спадного фронтів сигналу, які визначають час відгуку та час відновлення відповідно. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14. Порівняння часу відгуку/відновлення сенсора з та без додаткового хімічного травлення показало, що час відгуку/відновлення після структурної модифікації покращився в 2 рази до 0,027/0,027 с відповідно (кислотна обробка тривалістю 1 хв).

**Хімічна модифікація.** Нанесення вуглецевих модифікаторів здійснює вплив на криві фотовідгуку одержаних сенсорів (рис.4.18, а), звідки видно, що хімічна модифікація не видозмінює форму кривих, однак змінює величину фоточутливості, що видно з нахилу кривих в залежності природи та кількості модифікатора.

В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів на фоточутливі характеристики сенсорів. Зокрема встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів світла на основі КНН, покращують відгук сенсорів. Збільшення концентрації фулеренів в розчині від 20 мг до 180 мг призводить до поступового покращення зміни величини відгуку до 1,23 разів. Нанесення багат шарових вуглецевих нанотрубок та графену на поверхню сенсорів світла на основі КНН, погіршує відгук сенсорів незалежно від концентрації модифікатора.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів на зміну відгуку сенсора наведена на рис. 4.14, а (блакитна та помаранчева криві). За величиною впливу вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): БВНТ-графен-фулерен. Покращений фотовідгук сенсорів, модифікованих фулеренами, може бути пояснений його гарною проникною здатністю в масив КНН та покращеними фоточутливими властивостями [83]. Зокрема було показано, що максимальне

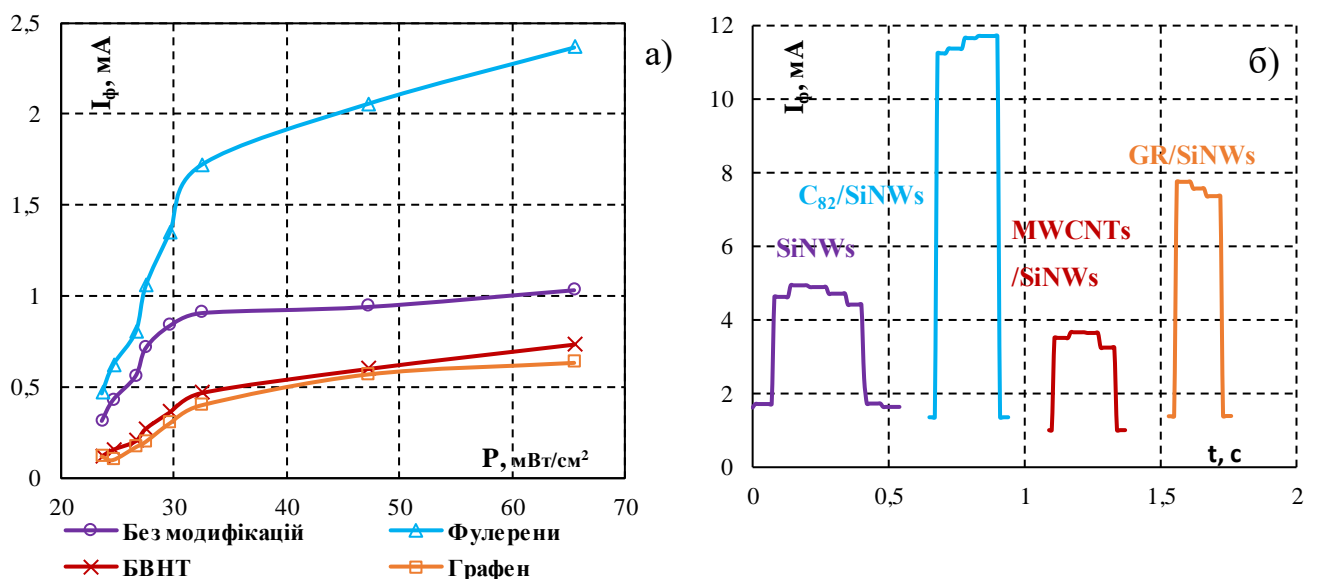


Рисунок 4.18 – Вплив хімічної модифікації на фоточутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією фулеренів 180 мг. Концентраційна залежність фоточутливості від вмісту вуглецевих модифікаторів має такі ж особливості, як і концентраційна залежність термочутливості.

Слід зазначити, що величина відгуку сенсора без вуглецевих наноструктур становила 39, що а з вуглецевими модифікаторами – 54 (нанесення фулеренів). В свою чергу, фоточутливість сенсора без модифікатора становила 3,2 мА/лмВ, що є гіршим, аніж максимальне значення цього коефіцієнта для модифікованих сенсорів (фулерен 4,8 мА/лмВ).

Було встановлено, що нанесення модифікаторів змінює тривалість переднього та заднього фронтів сигналу, що видно на рис. 4.18, б, на якому наведено динамічні криві відгуку сенсорів з немодифікованою та модифікованою вуглецевими наноструктурами поверхнею.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів на зміну часу відгуку сенсора світла наведена на рис. 4.14, б (блакитна та помаранчева криві). Максимальне покращення часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією фулеренів 20 мг. Покращення швидкодії сенсорів, модифікованих фулеренами, потребує подальшого дослідження.

Порівняння динамічних характеристик сенсорів до та після модифікації встановило, що час відгуку/відновлення сенсора без вуглецевих наноматеріалів скоротився більш, ніж в три рази при використанні фулеренів до 0,018/0,018 с відповідно.

**Структурно-хімічна модифікація.** Вплив одночасного використання структурної та хімічної модифікації на параметри сенсорів освітленості наведено в табл. Б.14. За величиною впливу різних видів модифікації на відгук сенсорів освітленості їх можна розташувати в наступній послідовності: 39 (без модифікацій), 54 (хімічна модифікація), 84 (структурна модифікація) та 162 (структурно-хімічна модифікація). Максимальне покращення відгуку мало місце під час кислотної модифікації в поєднанні з осадженням фулеренів. За величиною впливу різних видів модифікації на час відгуку сенсорів освітленості їх можна розташувати в наступній послідовності: 0,063 с (без модифікацій), 0,027 с (структурна модифікація), 0,018 с

(хімічна модифікація) та 0,009с (структурно-хімічна модифікація). Максимальне покращення часу відгуку мало місце під час лужної модифікації та осадження графену. Порівняння характеристик отриманих сенсорів освітленості зі світовими аналогами наведено в табл. Б.16.

#### 4.6 Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах вологості

**4.6.1 Ємнісні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 2.5. Розраховані параметри занесено в табл. Б.14.

**Структурна модифікація.** Вплив додаткового травлення (ізотропного/анізотропного) на вологочутливість масиву КНН показано на рис.4.19, а. Дані криві характеризуються експоненціальною залежністю ємності від рівня відносної вологості, незалежно від виду та тривалості структурної модифікації. Однак вони змінюють величину вологочутливості, що видно з нахилу кривих.

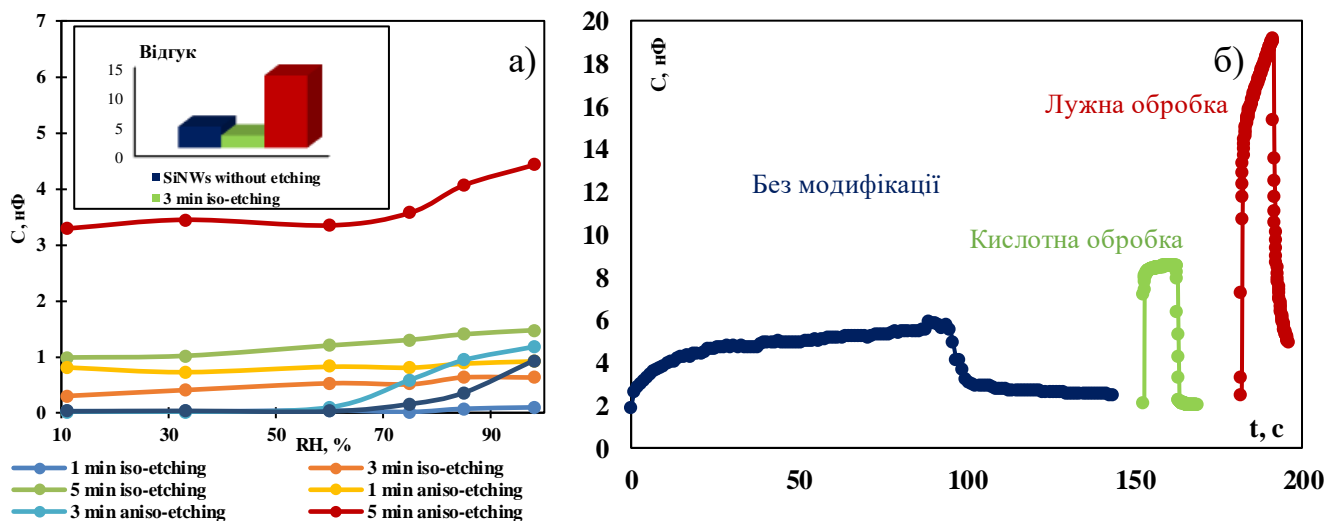


Рисунок 4.19 – Вплив структурної модифікації на вологочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) та часу обробки (10с-5хв) на відгук сенсорів вологості. Так, додавання ізотропного травника викликало значне погіршення відгуку сенсора з 3,9 до 2,1. Це пояснюється утворенням наноотворів в масиві КНН, що зменшує кількість

нанониток, тобто вологочутлива площа сенсора зменшується. Додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить до покращення відгуку до 12, що очевидно, обумовлено зростанням висоти масиву КНН, а отже кількості адсорбційних центрів на поверхні сенсора.

Чутливість немодифікованого сенсора вологості становила  $1,43 (\%RH)^{-1}$ , що вдвічі поступається максимальному значенню цього показника для резистивних сенсорів, модифікованих шляхом додаткового лужного травлення протягом 30 с ( $3,05 (\%RH)^{-1}$ ).

Криві швидкодії сенсорів вологості з немодифікованою та структурно модифікованою поверхнею зображені на рис. 4. 19, б. Ці криві являють собою зміну ємності в часі при зміні вологості 11%-98%-11%. Величина зміни швидкості датчика визначається видом модифікатора. Час відгуку та час відновлення пристроїв визначали, як описано в підрозділі 2.6. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14.

Для порівняння, час відгуку та відновлення немодифікованого сенсора становив відповідно 65 та 34 с, що суттєво поступається найкращим показникам модифікованих сенсорів вологості, оброблених кислотним травником протягом 30 с (8,2 та 3,6 с відповідно).

**Хімічна модифікація.** Вплив природи вуглецевих модифікаторів на сенсори вологості ємнісного типу зображено на рис. 4.20, а, звідки видно, що нанесення модифікаторів не змінює експоненціальну залежність кривих відгуку. Натомість було встановлено, що вологочутливість сенсора визначається природою модифікатора та його кількістю.

В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також питомого опору підкладки на вологочутливі характеристики сенсорів. Зокрема встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів вологості на основі КНН покращують відгук сенсорів в 2-3 рази для обох типів підкладок. Найбільше покращення величини відгуку спостерігалось при нанесенні фулеренів з концентрацією в розчині 60-100 мг для обох типів підкладок. Однак подальше зростання кількості модифікатора в розчині призводить до погіршення значень

відгуку. Нанесення багатошарових вуглецевих нанотрубок на поверхню сенсорів вологості на основі КНН, покращують відгук сенсорів майже в 3,2 рази для підкладки

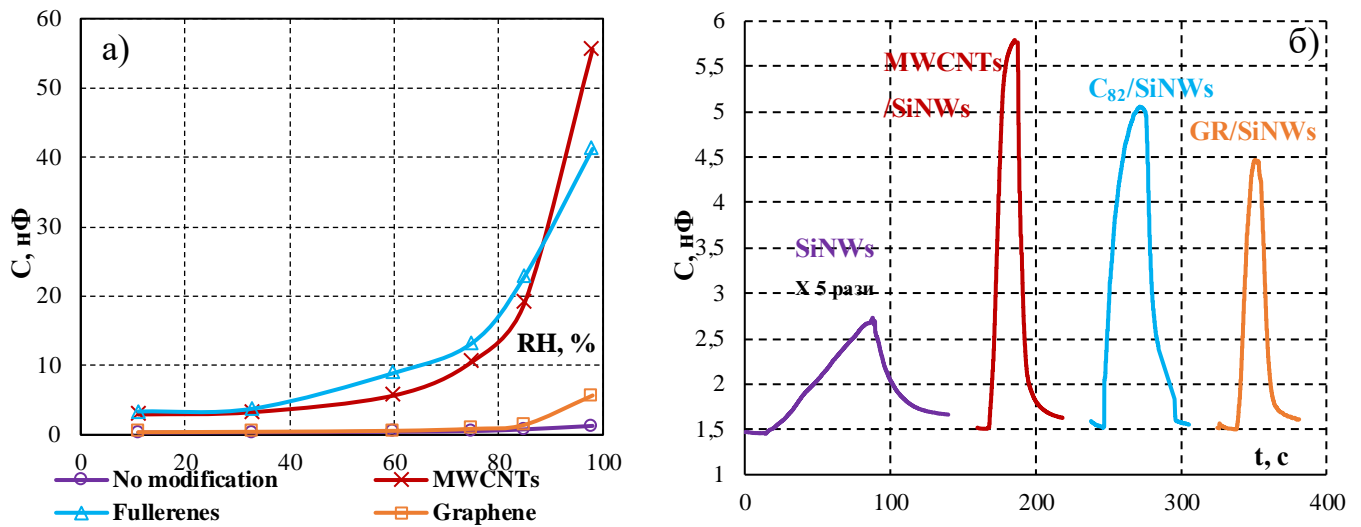


Рисунок 4.20 – Вплив хімічної модифікації на вологочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

КДБ1 та в 10 разів для підкладки КДБ-10. Збільшення концентрації БВНТ в розчині від 20 мг до 180 мг призводить до поступового зменшення зміни величини відгуку сенсорів температури від 10 до 2,3 разів. Нанесення графену на поверхню сенсорів вологості на основі КНН, покращують відгук сенсорів на 50-80%. Найбільше покращення величини відгуку спостерігалось при нанесенні графену з концентрацією в розчині 100 мг для обох типів підкладок.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також типу підкладки на зміну відгуку сенсора вологості наведена на рис.4.11 а (жовта та фіолетова криві). За величиною впливу вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів вологості їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): графен- фулерени-БВНТ. Покращена вологочутливість сенсорів, модифікованих БВНТ, може бути пояснена їх волокнистою (переплетеною структурою), завдяки якій різко зростає кількість обірваних зразків, що виступають центрами адсорбції вологості [6]. Максимальне покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією БВНТ 20 мг на підкладці КДБ-10. Вплив питомого опору



підкладки на чутливість сенсорів вологості пов'язаний з різною висотою нанониток, що описано вище. Концентраційна залежність вологочутливості від вмісту вуглецевих модифікаторів має такі ж особливості, як і концентраційна залежність термо- та фоточутливості.

Аналіз порівняння отриманих результатів показав, що відгук немодифікованого сенсора становив 3,9, що більш, ніж у 5 разів менше порівняно з найкращим відгуком сенсорів вологості з вуглецевими модифікаторами (19 для БВНТ). Використання вуглецевих модифікаторів також значно підвищило коефіцієнт вологочутливості: у немодифікованого сенсора він дорівнював  $1,43 (\%RH)^{-1}$ , що вдвічі поступається максимальному значенню, досягнутому при використанні фулерену ( $3,23 (\%RH)^{-1}$ ).

На рис. 4.20, б показано динамічні криві відгуку сенсорів із поверхнею, що містить вуглецеві наноструктури та без них. З графіків видно, що використання модифікаторів впливає на тривалість підйому та спаду сигналу, які є ключовими характеристиками швидкодії сенсора. Ступінь змін у швидкодії сенсора залежить від природи використаного модифікатора.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також типу підкладки на зміну часу відгуку сенсора вологості наведена на рис.4.11 б (жовта та фіолетова криві). Максимальне покращення часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією БВНТ 100 мг на підкладці КДБ-1. Покращена швидкодія сенсорів, модифікованих БВНТ, може бути пояснена механізмом фізичної адсорбції вологості на їх поверхні [6]. Більша швидкодія сенсорів вологості на основі підкладок з питомим опором 1 Ом·см обумовлена меншим часом життя носіїв заряду, що призводить до швидшої реакції на зміну вологості.

Аналіз швидкодії сенсорів показав, що час відгуку та відновлення сенсора без модифікацій становив відповідно 65 та 34 с. Ці показники значно поступаються найкращим результатам, досягнутим для сенсорів вологості, модифікованих вуглецевими матеріалами. Зокрема, сенсори з вуглецевими модифікаторами демонструють час відгуку 11,5 с та час відновлення 3,3 с, що свідчить про суттєве покращення їх характеристик у порівнянні з немодифікованими аналогами.

**Структурно-хімічна модифікація.** В роботі був встановлений вплив поєднання структурної та хімічної модифікації на статичні та динамічні параметри сенсорів вологості (табл. Б.14). Зокрема було встановлено, що по величині відгуку найкраще значення демонструють сенсори з поєднанням кислотної модифікації та БВНТ: величина відгуку покращилася з 3,9 (без модифікацій), 12 (структурна модифікація), 19 (хімічна модифікація) до 68 (структурно-хімічна модифікація). З точки зору швидкодії, вдалося досягнути покращення часу відгуку сенсора з поєднанням кислотної модифікації та БВНТ: час відгуку покращився з 65 с (без модифікацій), 8,2 с (структурна модифікація), 11,5 с (хімічна модифікація) до 5,7 с (структурно-хімічна модифікація).

**4.6.2 Діодні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 3.5. Розраховані параметри занесено в додаток табл. Б.14.

**Структурна модифікація.** Вплив ізотропного та анізотропного травлення на криві відгуку сенсорів вологості діодного типу наведено на рис.4.22, а. Дані криві характеризуються експоненціальною залежністю зворотного струму від рівня відносної вологості. При цьому додаткове хімічне травлення (вид травника та час травлення) не порушує отримані залежності, однак змінює величину вологочутливості, що видно з нахилу кривих.

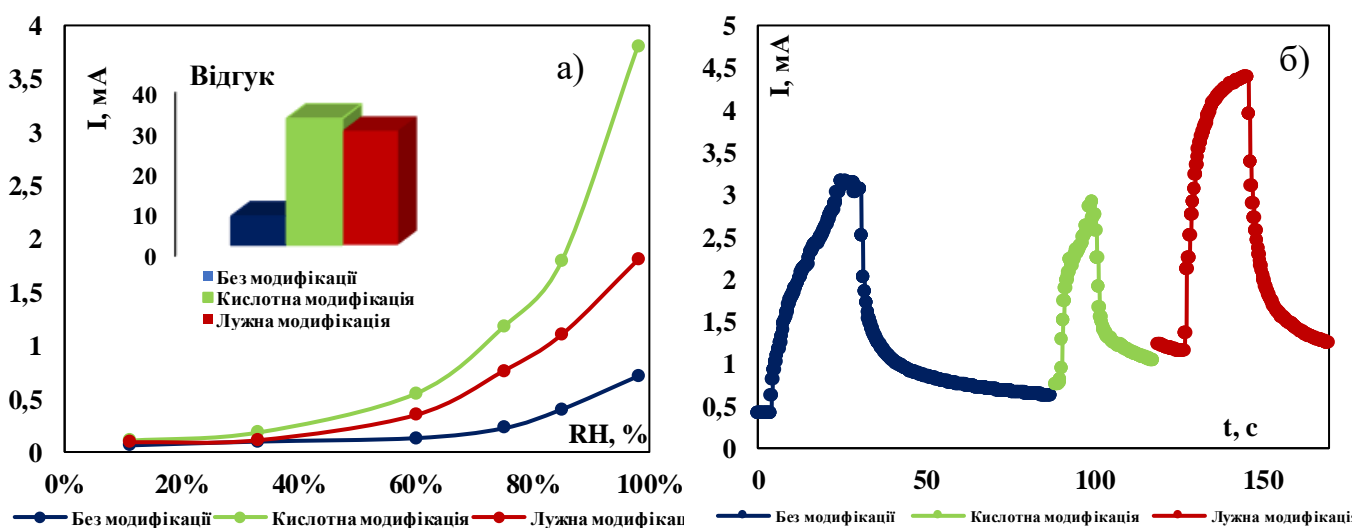


Рисунок 4.21 – Вплив структурної модифікації на вологочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) та часу обробки (10с-5хв) на відгук діодних сенсорів вологості. Так, додавання ізотропного травника в пост обробку за низьких часів травлення (до 30 с) викликало покращення вологочутливих характеристик сенсора з 7 до 31 разів, а подальше зростання часу травлення (до 5 хв) викликає погіршення вологочутливості. Це може бути пояснено тим, що за малого часу травлення в ізотропному травнику всередині масиву КНН утворюються наноотвори, що ефективно адсорбують вологу. Однак, подальше травлення призводить до переважно поліруючого ефекту, що призводить до згладжування поверхні, на якій має місце зменшення вологочутливої поверхні. Додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить до меншого покращення вологочутливих характеристик сенсора з 7 до 28 разів. Очевидно, утворення конусоподібних і вузьких нанониток призводить до менш ефективної адсорбції вологості.

Для порівняння, вологочутливість сенсорів без структурної модифікації становила  $3,6 \text{ (RH)}^{-1}$ , що поступається максимальному значенню цього коефіцієнта, досягнутому для модифікованих сенсорів вологості. Зокрема, після обробки кислотним травником протягом 5 хв чутливість таких сенсорів зросла до  $4,8 \text{ (RH)}^{-1}$ , що свідчить про суттєве покращення їх експлуатаційних характеристик завдяки застосуванню модифікацій.

На рис. 4.21, б показано криві динамічного відгуку датчиків з немодифікованою та структурно модифікованою поверхнею. Ці криві являють собою зміну зворотного струму в часі при переміщенні сенсора з середовища 11% RH в 98% RH та навпаки. Як видно з наведених кривих, застосування модифікаторів змінює тривалість наростаючого і спадного фронтів сигналу, які визначають швидкодію пристрою. Величина зміни швидкості датчика визначається видом модифікації. Час відгуку та час відновлення пристроїв визначали, як описано в підрозділі 3.5. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14.

Дослідження впливу структурної модифікації з точки зору швидкодії сенсора показало, що час відгуку та відновлення немодифікованого сенсора становив 18 с та 28 с відповідно, що значно поступається показникам модифікованих діодних сенсорів

вологості. Найкращі результати були досягнуті після додаткового кислотного травлення поверхні сенсора протягом 1 хв, яка забезпечила час відгуку 10 с та час відновлення 12 с. Таким чином, модифікація поверхні суттєво підвищила швидкодію сенсора, покращуючи його здатність швидко реагувати на зміни рівня вологості та відновлюватися до початкового стану.

**Хімічна модифікація.** Криві відгуку сенсорів до та після хімічної модифікації зображені на рис. 4.22, а. Не залежно від природи та кількості модифікатора криві відгуку описуються експоненціальним законом, лиш змінюючи вигин кривих, що визначає вологочутливість.

В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів на вологочутливі характеристики сенсорів. Зокрема встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів вологості на основі КНН, покращують відгук сенсорів на 10% при 20 мг концентрації в розчинні. Нанесення багат шарових вуглецевих нанотрубок на поверхню сенсорів вологості на основі КНН, покращує відгук сенсорів в 3 рази. Збільшення концентрації БВНТ в розчині від 20 мг до 180 мг призводить до поступового покращення зміни величини відгуку до 3,1 разів. Нанесення графену на поверхню сенсорів вологості на основі КНН, покращують відгук сенсорів. Збільшення концентрації графену в розчині від 20 мг – 100 мг

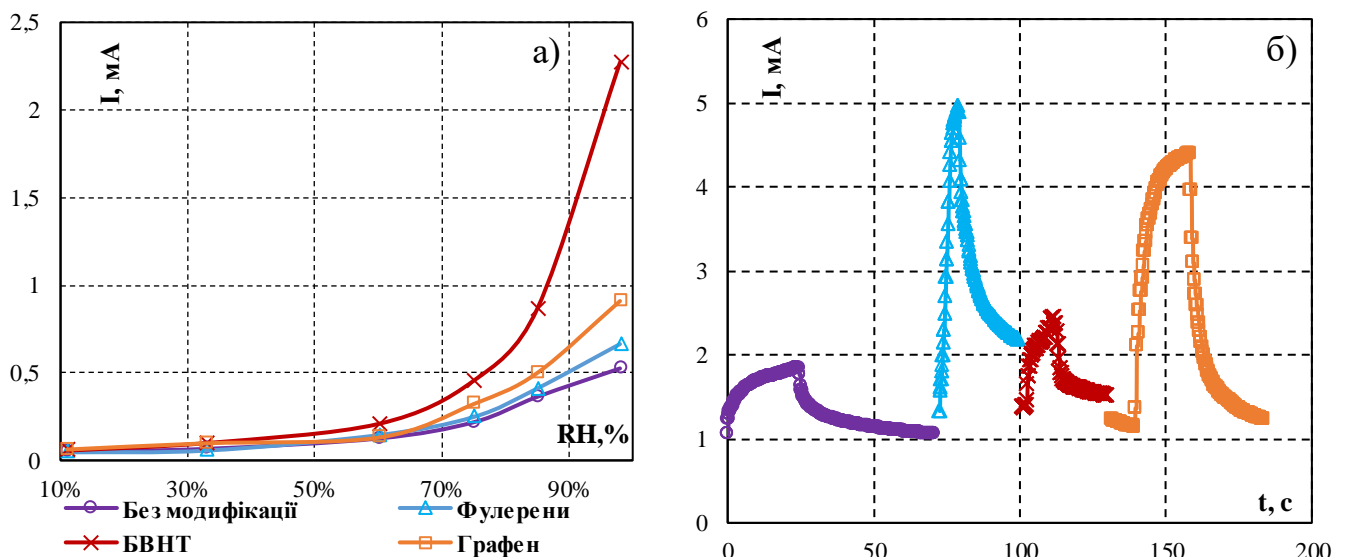


Рисунок 4.22 – Вплив хімічної модифікації на вологочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

призводить до поступового зростання зміни величини відгуку приладів до 1,48 разів. Але подальше збільшення концентрації погіршує відгук приладів.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів на зміну відгуку сенсора вологості наведена на рис. 4.14, а (жовта та фіолетова криві). За величиною впливу вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів вологості їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): фулерен-графен-БВНТ. Покращена вологочутливість сенсорів, модифікованих БВНТ, може бути пояснена їх волокнистою (переплетеною структурою), завдяки якій різко зростає кількість обірваних зразків, що виступають центрами адсорбції вологості [6]. Максимальне покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією БВНТ 180 мг.

Для порівняння величина відгуку сенсора без модифікацій склала 7, що є гіршим, ніж максимальне значення відгуку для сенсорів вологості з вуглецевими модифікаторами (24 для БВНТ). В свою чергу, коефіцієнт вологочутливості також покращився з використанням модифікаторів. Так, вологочутливість сенсора без модифікатора становила  $3,6 \text{ (RH)}^{-1}$ , що на 44 % є гіршим, ніж максимальне значення цього коефіцієнта для модифікованих сенсорів вологості (БВНТ  $5,2 \text{ (RH)}^{-1}$ ).

Вплив хімічної модифікації на динамічні характеристики сенсорів наведені на рис. 4.21, б. Як видно з наведених графіків, нанесення модифікаторів змінює швидкодію сенсора на величину, що визначається природою модифікатора.

Ілюстрація сукупного впливу природи та кількості вуглецевих модифікаторів на зміну часу відгуку сенсора світла наведена на рис. 4.14, б (блакитна та помаранчева криві). Максимальне покращення часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією фулеренів 100 мг. Покращення швидкодії сенсорів, модифікованих фулеренами, потребує подальшого дослідження.

Для порівняння характеристик модифікованих сенсорів вологості було виготовлено сенсор без модифікацій. Час відгуку/відновлення сенсора без модифікацій склав 18/28 с відповідно, що є значно гіршим, ніж найкраще значення часу відгуку/відновлення для сенсорів з вуглецевими модифікаторами (4,34/1,3 с).

**Структурно-хімічна модифікація.** У ході дослідження було встановлено вплив комбінованої структурної та хімічної модифікації на статичні й динамічні характеристики сенсорів вологості (табл. Б.14). Зокрема, найвищу чутливість продемонстрували сенсори зі структурною модифікацією (обробка кислотою): їхній відгук зріс із 7 (без модифікації) до 24 (хімічна модифікація) і до 31 (структурна модифікація). Щодо швидкодії, найбільш значне покращення досягнуто при поєднанні кислотної модифікації з нанесенням графеном: час відгуку зменшився з 18 с (немодифіковані сенсори) до 10 с (структурна модифікація), 4,3 с (хімічна модифікація) і до 1,26 с у випадку комбінованої модифікації. Порівняння характеристик отриманих сенсорів вологості зі світовими аналогами наведено в табл. Б.17.

#### 4.7 Використання модифікованого масиву КНН в сенсорах вмісту ЛОС

**4.7.1 Резистивні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 2.7. Розраховані параметри занесено в табл. Б.14.

**Структурна модифікація.** На рис.4.23, а, наведено криві відгуку сенсорів з немодифікованою та структурно модифікованою поверхнею. Дані криві характеризуються лінійною залежністю опору від рівня концентрації аналіту (гідрооксиду амонію). Як видно з наведених кривих, структурна модифікація не порушує отримані залежності, однак змінює величину газочутливості, що видно з нахилу кривих. При цьому величина зміни газочутливості сенсора визначається типом модифікатора та часом обробки.

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) та часу обробки (10с-5хв) на відгук резистивних сенсорів вмісту ЛОС. Використання обробки в додатковому ізотропному та анізотропному травнику незалежно від часу травлення значно погіршило газочутливі характеристики сенсорів, а саме: величину відгуку з 4,6 до 1,3 та 1,8 відповідно. Це пояснюється утворенням структурно видозміненої поверхні масиву КНН, яка

характеризується погіршеною адсорбційною здатністю до молекул гідроксиду амонію.

Порівняння газочутливості сенсорів з та без структурної модифікацій показало значну відмінність її величини: 9,4 %/мкл для немодифікованого масиву КНН та 3,25 %/мкл для модифікованого масиву КНН (лужна обробка тривалістю 30 с).

Динамічні характеристики сенсора до та після модифікації зображені на рис. 4.23, б. Ці криві являють собою зміну опору в часі при переміщенні сенсора з середовища з цільовим газом аналізу та на повітря. Застосування модифікаторів різної природи змінює тривалість наростаючого і спадного фронтів сигналу, які визначають швидкодію пристрою. Час відгуку та час відновлення пристроїв визначали, як описано в підрозділі 2.7. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14.

Було встановлено, що максимальна відмінність динамічних характеристик сенсорів з та без структурної модифікації становила: час відгуку/відновлення приладу зменшився з 33/35 с до 28/27 с відповідно для сенсора з модифікованою поверхнею (кислотна обробка тривалістю 5 хв).

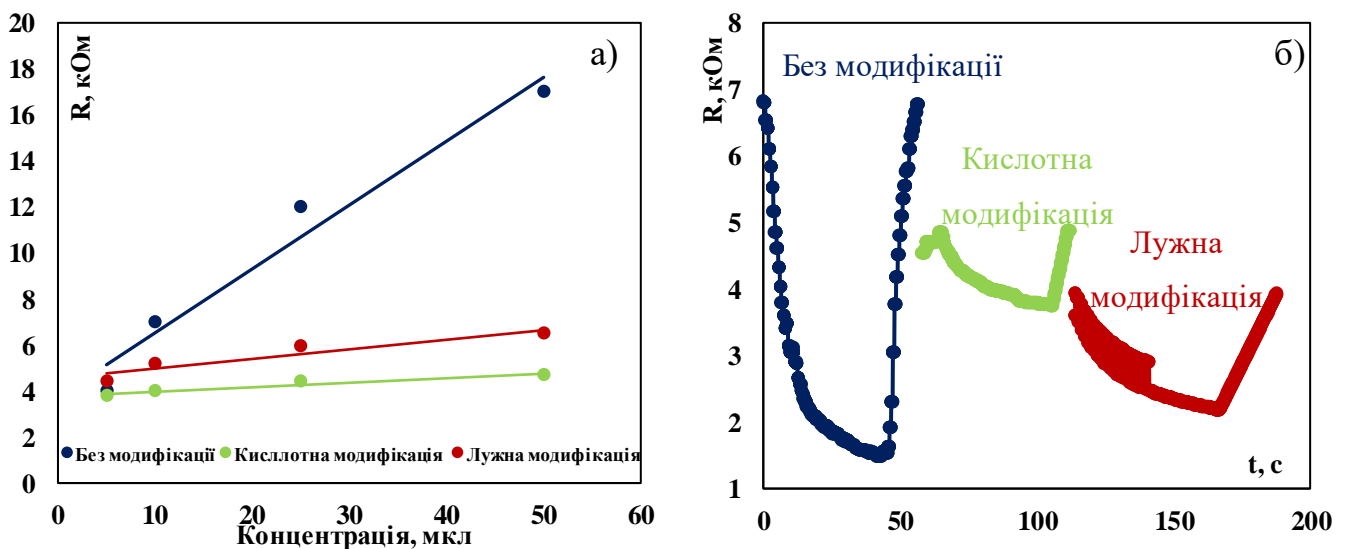


Рисунок 4.23 – Вплив структурної модифікації на газочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

**Хімічна модифікація.** Вплив хімічної модифікації на відгук сенсора до вмісту гідроксиду амонію проілюстровано на рис.4.24. Було показано, що лінійність кривих відгуку не змінюється після нанесення модифікатора, але змінюється кут нахилу, що

визначає чутливість приладу. Змінна газочутливості залежить від природи та кількості вуглецевих модифікаторів.

В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів, а також питомого опору підкладки на газочутливі характеристики сенсорів. Зокрема встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів вмісту ЛОС на основі КНН, погіршують відгук сенсорів незалежно від типу підкладки. Нанесення багат шарових вуглецевих нанотрубок на поверхню сенсорів вмісту ЛОС на основі КНН, покращують відгук сенсорів на 13% у випадку підкладки КДБ-10 та погіршують у випадку підкладки КДБ-1.

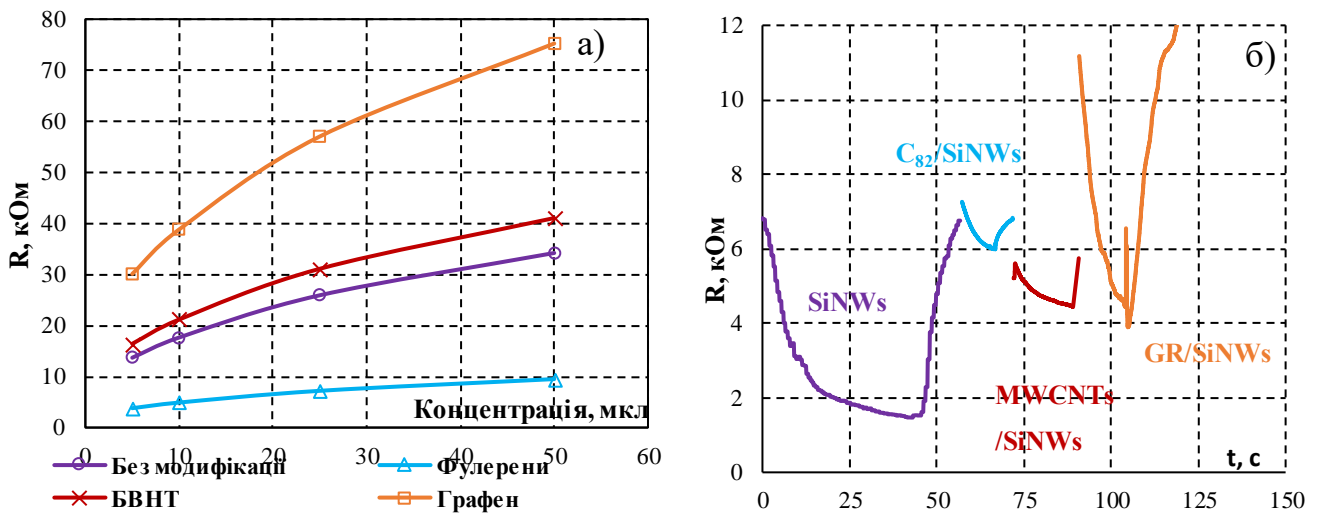


Рисунок 4.24 – Вплив хімічної модифікації на газочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

Найкращі значення відгуку спостерігалися при концентрації БВНТ в розчині 20 мг. Однак подальше зростання кількості модифікатора в розчині призводить до погіршення значень відгуку. Нанесення графену на поверхню сенсорів вмісту ЛОС на основі КНН, покращують відгук сенсорів більш, ніж в 2 рази для підкладки КДБ-10 та погіршують у випадку підкладки КДБ-1. Збільшення концентрації графену в розчині від 20 мг до 180 мг призводить до поступового зменшення зміни величини відгуку сенсорів вмісту ЛОС. За величиною впливу вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів вмісту ЛОС їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): фулерени-БВНТ-графен. Покращений відгук модифікованих графеном



сенсорів може бути пояснений його великою площею питомої поверхні та винятковими електропровідними властивостями, що забезпечують таким приладам кращу ефективність. Зокрема було показано, що максимальне покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацію графену 20 мг на підкладці КДБ-10. Вплив питомого опору підкладки на чутливість сенсорів вмісту ЛОС пов'язаний з різною висотою нанониток. Концентраційна залежність відгуку до ЛОС від вмісту вуглецевих модифікаторів має такі ж особливості, як і концентраційна залежність фоточутливості. Для порівняння, відгук сенсора без будь-яких модифікацій склав 4,6, що значно поступається максимальному значенню, досягнутому сенсорами з вуглецевими модифікаторами, зокрема 10,3 для сенсорів, модифікованих графеном. Крім того, використання модифікаторів суттєво підвищило коефіцієнт газочутливості. У немодифікованого сенсора цей показник становив 9,4 %/мкл, тоді як для модифікованих сенсорів вмісту летких органічних сполук (ЛОС), таких як графен, він досяг максимального значення 16 %/мкл. Це підкреслює ефективність вуглецевих модифікаторів у покращенні сенсорних характеристик.

На рис. 4.24, б наведено динамічні криві відгуку сенсорів з немодифікованою та модифікованою вуглецевими наноструктурами поверхнею. Як видно з наведених кривих, нанесення модифікаторів змінює тривалість переднього та заднього фронтів сигналу, що визначають швидкодію сенсора. При цьому величина зміни швидкодії сенсора визначається природою модифікатора. Максимальне покращення часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацію фулеренів 60 мг на підкладці КДБ-1. Покращення швидкодії сенсорів, модифікованих фулереном, потребує подальшого дослідження. Більша швидкодія сенсорів вмісту ЛОС на основі підкладок з питомим опором 1 Ом·см обумовлена меншим часом життя носіїв заряду, що призводить до швидшої реакції на зміну вмісту ЛОС. Для порівняння характеристик модифікованих сенсорів летких органічних сполук було виміряно параметри сенсора до і після модифікації. Час відгуку та відновлення цього немодифікованого сенсора становив 33 і 35 с відповідно, що суттєво поступається характеристикам сенсорів з вуглецевими модифікаторами. Зокрема, найкращі значення часу відгуку та відновлення для модифікованих сенсорів досягали 11,4 і 10,5 с відповідно.

**Структурно-хімічна модифікація.** Для подальшого покращення характеристик сенсорів вмісту ЛОС було застосовано одночасно обидва види модифікації (структурна та хімічна) та встановлено їх вплив на параметри приладів (табл. Б.14). Найкраще значення відгуку демонструють сенсори з хімічною модифікацією за допомогою графену. Так, величина відгуку покращилася з 4,6 (без модифікацій), 5 (структурно-хімічна модифікація) до 10,3 (хімічна модифікація). Найбільше покращення швидкодії сенсора мало місце в результаті кислотної модифікації та осадження фулеренів: час відгуку покращився з 33 с (без модифікацій), 28 с (структурна модифікація), 11,4 с (хімічна модифікація) до 2,5 с (структурно-хімічна модифікація).

**4.7.2 Діодні сенсори.** Методика вимірювань та вимірювальне обладнання було таке ж, як описано в підрозділі 3.6. Розраховані параметри занесено в додаток табл. Б.14.

**Структурна модифікація.** Робочі характеристики сенсорів вмісту ЛОС до та після структурної модифікації побудовані на рис.4.25, а. Дані криві характеризуються лінійною залежністю зворотного струму від концентрації аналіту (гідрооксиду амонію), що не порушується від використання модифікації. При цьому величина зміни газочутливості сенсора визначається типом та тривалістю модифікації.

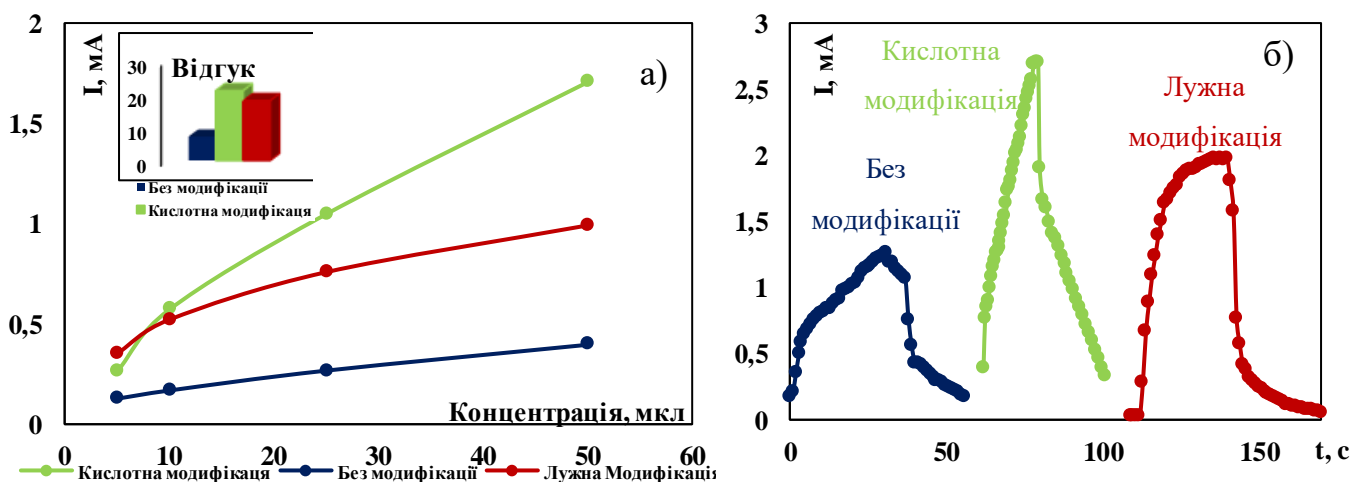


Рисунок 4.25 – Вплив структурної модифікації на газочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

В роботі досліджувався вплив виду структурної модифікації (ізотропного та анізотропного травника) на відгук діодних сенсорів. Так, додавання ізотропного травника в пост обробку (30 с) викликало покращення газочутливих характеристик сенсора з 7,2 до 21 разів. Це може бути пояснено тим, що при ізотропному травленні всередині масиву КНН утворюються наноотвори, що ефективно адсорбують молекули аналіту. Додавання анізотропного травника в пост обробку поверхні сенсора призводить до меншого покращення газочутливих характеристик сенсора з 7,2 до 18 разів. Очевидно, утворення конусоподібних і вужчих нанониток призводить до менш ефективної адсорбції газу аналіту.

Максимальна величина газочутливості сенсора з структурною модифікацією становить 71%/мкл (кислотна обробка тривалістю 5 хв), для порівняння даний параметр без структурної модифікації складає 16,2 %/мкл.

Для дослідження впливу структурної модифікації було виміряно динамічні криві до та після модифікації (рис. 4.25, б). Дані криві являють собою зміну опору з часом при переміщенні сенсора в середовище з цільовим газом аналіту та на повітря. Встановлено, що застосування модифікаторів змінює тривалість наростаючого і спадного фронтів сигналу, які визначають швидкодію пристрою. Час відгуку та час відновлення пристроїв визначали, як описано в підрозділі 2.7. Розраховані параметри наведені в табл. Б.14.

Отже, було показано, що структурна модифікація незначно скоротила час реакції сенсора з 28/24,4 с до 23/20 с (час відгуку/відновлення відповідно) у випадку кислотної обробки.

**Хімічна модифікація.** Нанесення вуглецевих наноструктур на поверхню масиву КНН призводить до зміни газочутливості діодних структур на його основі, що видно з кривих на рис.4.26, а, які характеризуються лінійними залежностями. При цьому величина зміни газочутливості сенсора визначається природою та кількістю модифікатора.

В роботі досліджувався вплив природи та кількості вуглецевих модифікаторів на газочутливі характеристики сенсорів. Зокрема встановлено, що нанесення фулеренів на поверхню сенсорів вмісту ЛОС на основі КНН, покращують відгук

сенсорів до 3,5 разів при 20 мг концентрації в розчині. Нанесення багатощарових вуглецевих нанотрубок на поверхню сенсорів вологості на основі КНН покращує відгук сенсорів до 1,8 разів при 100 мг концентрації в розчині. Нанесення графену на поверхню сенсорів вмісту ЛОС на основі КНН погіршують відгук сенсорів незалежно від концентрації. За величиною впливу вуглецевих модифікаторів на відгук сенсорів вмісту ЛОС їх можна розташувати в такій послідовності (від меншого до більшого): графен-БВНТ-фулерени. Покращена газочутливість сенсорів, модифікованих фулеренами, може бути пояснена їх кращою проникною здатністю. Максимальне покращення відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією фулеренів 20 мг.

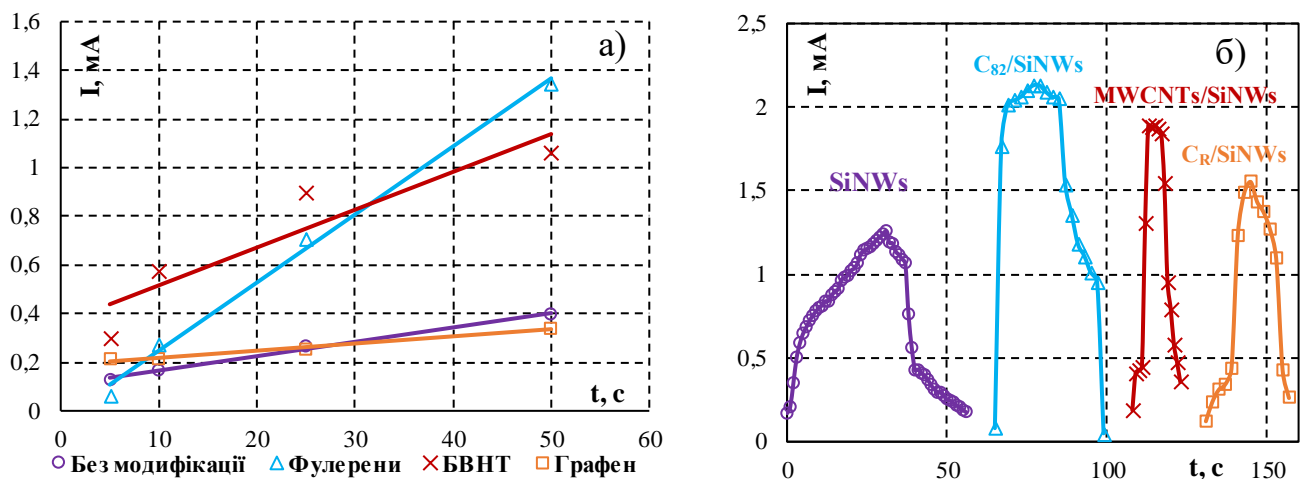


Рисунок 4.26 – Вплив хімічної модифікації на газочутливі характеристики сенсорів на основі КНН: а) статичні параметри; б) динамічні параметри

Порівняння сенсорів з та без вуглецевих наноматеріалів встановило покращення відгуку з 7,2 до 25,2 разів у випадку нанесення фулеренів. В свою чергу, коефіцієнт газочутливості також покращився з використанням вуглецевих наноматеріалів з 16,2 до 106%/мкл у випадку нанесення фулеренів.

На рис. 4.26, б показано динамічні криві реакції сенсорів із немодифікованою поверхнею та поверхнею, покритою вуглецевими наноструктурами. Зіставлення кривих свідчить, що застосування модифікаторів впливає на тривалість зростання і спаду сигналу, які визначають швидкодію сенсора. Водночас ступінь зміни швидкодії залежить від властивостей використаного модифікатора. Максимальне покращення

часу відгуку спостерігалось для сенсора з концентрацією графену 180 мг. Покращення швидкодії сенсорів, модифікованих графеном, потребує подальшого дослідження.

Для оцінки впливу наявності вуглецевих наноматеріалів в складі сенсорів вмісту ЛОС на їх швидкодію було здійснено порівняння характеристик модифікованих та немодифікованих сенсорів. Час відгуку/відновлення сенсора без модифікацій склав 28/24 с відповідно, що значно гірше, ніж найкраще значення часу відгуку/відновлення для сенсорів вмісту ЛОС з вуглецевими модифікаторами (7,2/6,3 с).

**Структурно-хімічна модифікація.** В роботі був встановлений вплив поєднання структурної та хімічної модифікації на статичні та динамічні параметри сенсорів вмісту ЛОС (табл. Б.14). Зокрема було встановлено, що по величині відгуку найкраще значення демонструють сенсори зі структурно-хімічною модифікацією (кислотна модифікація з фулеренами): величина відгуку покращилася з 7,2 (без модифікацій), 21 (структурна модифікація), 25 (хімічна модифікація) до 56 (структурно-хімічна модифікація). З точки зору швидкодії, вдалося досягнути покращення часу відгуку сенсора в поєднанні лужної модифікації та графену: час відгуку покращився з 28 с (без модифікацій), 23 с (структурна модифікація), 7,2 с (хімічна модифікація) до 2,7 с (структурно-хімічна модифікація). Порівняння характеристик отриманих сенсорів вмісту ЛОС зі світовими аналогами наведено в табл. Б.18.

#### **Висновки до розділу 4**

В даному розділі було наведено результати дослідження виготовлених чутливих структур на основі модифікованого масиву КНН для резистивних та діодних сенсорів фізичних величин (температури, освітленості та вологості) та хімічних величин (вмісту ЛОС). Встановлено вплив параметрів модифікації масиву КНН (час та тип структурної модифікації, а також природа та кількість хімічного модифікатора) на статичні параметри (відгук та чутливість) та динамічні параметри (час відгуку та час відновлення) сенсорів на їх основі. Показано, що модифікація поверхні масиву КНН призвела до значного покращення чутливості сенсорів на їх основі. В терморезисторах відгук зріс з 50 до  $50 \cdot 10^3$  разів, а в термодіодах з 6,4 до 23,5

разів. В фоторезисторах відгук зріс з 40 до 101 разів, а в фотодіодах з 39 до 162 разів. В сенсорах вологості ємнісного типу відгук зріс з 3,9 до 68 разів, в той час як для даних сенсорів діодного типу – з 7 до 31 разів. Нарешті в сенсорах вмісту ЛОС резистивного типу відгук зріс 4,6 до 10,3 разів, а в сенсорах діодного типу – з 7,3 до 56 разів.

Було встановлено, що зміни технологічних параметрів модифікації поверхні масиву КНН мають різний вплив на створені сенсори і можуть як покращувати, так і погіршувати чутливість приладу. Зокрема було встановлено, що ізотропна структурна модифікація найбільше покращує відгук в діодних сенсорах фізичних та хімічних величин, в свою чергу анізотропна структурна модифікація найбільше покращує відгук в резистивних/ємнісних сенсорах. З точки зору хімічної модифікації поверхні масиву КНН, були встановлені наступні тенденції впливу модифікаторів різної природи. Графен найбільше покращує відгук в терморезисторі та сенсорі вмісту ЛОС резистивного типу. Фулерени найбільше покращують відгук в термодіодах, фоторезисторах, фотодіодах та вмісту ЛОС сенсорів діодного типу. БВНТ найбільше покращують відгук сенсорів вологості як ємнісного, так діодного типу.

Одержані результати свідчать про те, що використання простої та дешевої технології модифікації масиву КНН є ефективним для виробництва сенсорів фізичних та хімічних величин. Напрямом подальших досліджень може бути розробка на основі створених структур мультипараметричних сенсорів для одночасного вимірювання базових параметрів навколишнього середовища (температура, освітленість та вологість), сенсорів подиху людини на основі сенсорів вмісту ЛОС, в яких на величину сигналу впливає вологість, температура і хімічний склад подиху, сенсорів потужності сонячного випромінення, в яких на величину сигналу впливає освітленість та температура, а також сенсорів запаху для електронного носу, в яких на величини сигналу впливає вологість та хімічний склад рідин та твердих речовин.

## Розділ 5. ЗАСТОСУВАННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ МАСИВУ КНН В МЕДИЦИНІ ТА ПРОМИСЛОВОСТІ

### 5.1. Сенсори подиху на основі масиву КНН

**5.1.1 Актуальність розробки сенсорів подиху.** Розробка сенсорів подиху має важливе значення як для механічних, так і для хімічних досліджень подиху, оскільки вони дозволяють проводити неінвазивні діагностичні тести з високою чутливістю та селективністю. Сенсори на основі кремнієвих нанониток мають унікальні властивості, які роблять їх ефективними у виявленні навіть наднизьких концентрацій летких органічних сполук і біомаркерів у диханні. Це особливо корисно для точного хімічного аналізу, оскільки дозволяє швидко виявляти специфічні маркери, наприклад, ацетон, що є індикатором діабету, або азотовмісні сполуки, пов'язані з патологіями легень і нирок. Також такі сенсори є ключовими в механічних дослідженнях подиху в реальному часі, оскільки можуть використовуватися для виявлення змін у фізичному стані під час стресу або фізичних навантажень. У спорті такі сенсори можуть контролювати стан спортсменів, аналізуючи темп дихання та обмінні процеси через хімічний склад дихання, що дозволяє оперативно коригувати тренування і відстежувати рівень втоми або стресу. Відомо, що для різних видів діяльності людини притаманний різний темп подиху: 10-14 подихів /хв – стан сну, 14-24 подихів /хв – стан фізіологічного спокою, 25-40 подихів /хв – фізичні тренування помірної інтенсивності, 50-60 подихів /хв – інтенсивні фізичні тренування. Очевидно, для аналізу дихальної активності людини під час різних видів діяльності необхідно розробити сенсори, які б реагували на діапазон кількості подихів за хвилину 10-60.

**5.1.2 Методика досліджень сенсорів подиху.** В даній роботі дослідження дихальної активності людини проводили на відкритому повітрі, для чого сенсор кріпився на нерухомій підставці на рівні обличчя людини. Під час тестування сенсорів здійснювався вдих-видих на робочу поверхню приладу. Для діагностики були обрані ємнісні сенсори з та без поверхневої модифікації з найбільшим відгуком та швидкодією. Сигнал сенсора представляв зміну ємності з часом під час вдиху –

видиху. Вимірювання зміни ємності з часом проводилося за допомогою RLC метра ET4401 на частоті 1 кГц, який передавав інформацію на комп'ютер за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення з використанням протоколу SCPI. За допомогою сенсорів проводилося дослідження дихання із двома різними темпами: повільний – дихання у стані спокою та швидкий – дихання після інтенсивного фізичного навантаження. Також проводилося вимірювання параметрів сенсорів за різного способу видиху повітря (ротом та носом). Також досліджувалася реакція сенсора на затримку дихання (рис. 5.1).

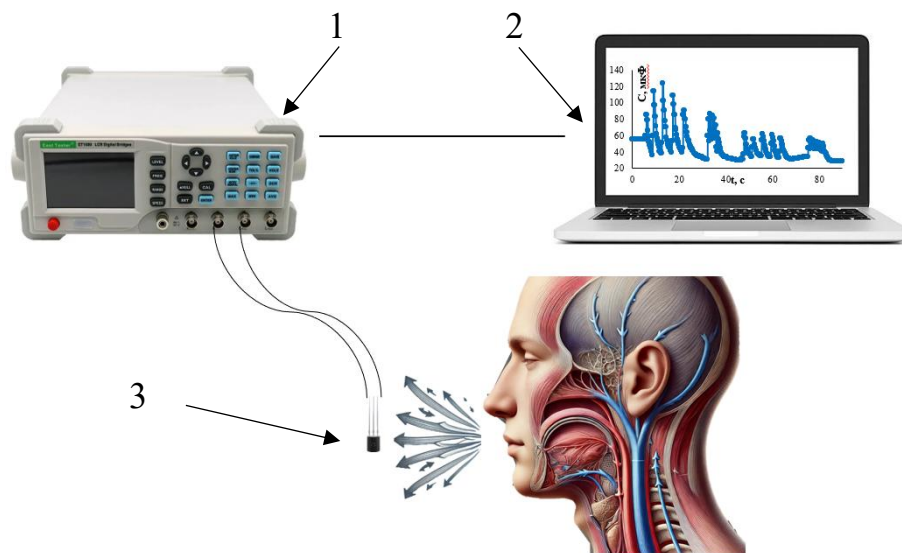


Рисунок 5.1 – Схематичне зображення стенду для тестування сенсору подиху: 1 – RLC meter; 2 – комп'ютер; 3 – розроблений сенсор подиху

**5.1.3 Результати тестування сенсорів подиху на основі масиву КНН для аналізу механічних характеристик подиху людини.** Для тестування сенсорів подиху були обрані: сенсор без масиву КНН, з немодифікованим масивом КНН та з модифікованим масивом КНН (кислотна модифікація з фулеренами, лужна модифікація з фулеренами, лужна модифікація з БВНТ, лужна модифікація з графеном). Було встановлено, що сенсор без КНН реагував тільки на дихання людини ротом в стані фізіологічного спокою (максимум 20 подихів/хв), був нестабільним в часі під час видиху ротом та не розрізняв вид дихання (видих ротом чи носом). Додавання до складу сенсора масив КНН призвело до здатності розрізняти дихання



людини під час незначного фізичного навантаження (27 подихів/хв), покращеної стабільності та здатності розрізняти вид подиху (видих ротом чи носом) (рис.5.2 , а).

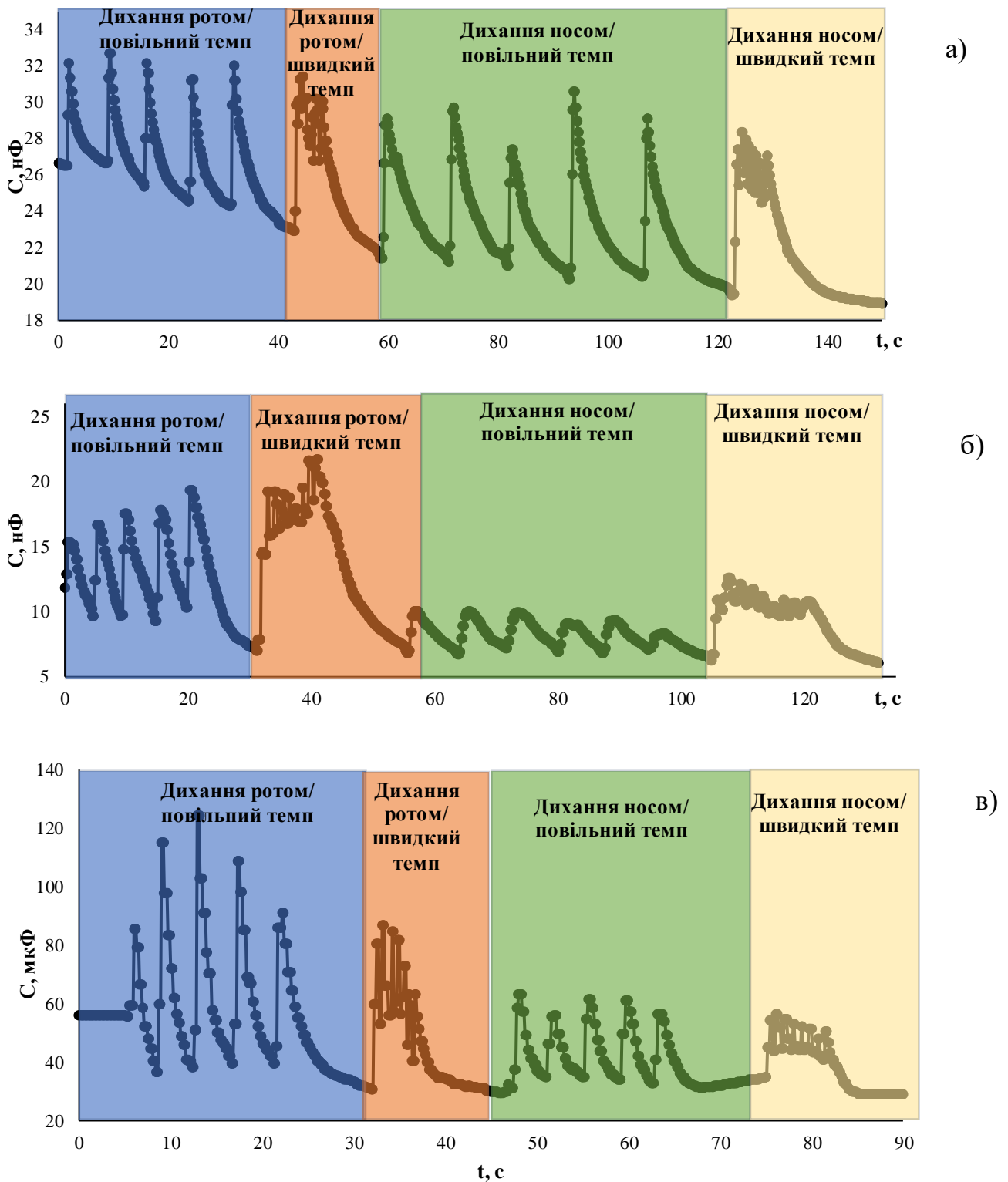


Рисунок 5.2 – Вплив наявності масиву КНН та структурно-хімічної модифікації масиву на статичні та динамічні характеристики сенсорів подиху: а) без наявності масиву; б) з масивом КНН; в) зі структурно-хімічно модифікованим масивом КНН

Структурно-хімічна модифікація поверхні масиву КНН значно вплинула на швидкість реакції сенсора. Зокрема було встановлено, що кислотна модифікація незначно покращила швидкодію сенсора (30 подихів/хв) на відмінну від лужної модифікації, використання якої дало змогу отримати сенсор, що здатний розрізняти дихання людини під час фізичного навантаження середньої інтенсивності (35 подихів/хв) (рис. 5.2, б). В свою чергу додавання хімічного модифікатора (графену) до лужно-модифікованого масиву КНН значно покращило швидкодію до 52 подихів/хв, що дало змогу розрізняти дихання людини під час інтенсивного фізичного навантаження (рис. 5.2, в). Також слід зазначити, що всі отримані сенсори здатні відображати затримку дихання, що важливо під час діагностики захворювання дихальної або серцево-судинної системи людського організму (апное уві сні, інфаркт міокарда тощо). Однак для оцінки темпу подиху під час заняття спортом (наприклад, бігом) важливо вимірювати дихання людини через ніс, а також для інших видів спорту з метою виготовлення носимого сенсора. Тому було досліджено темп подиху людини через ніс. Зокрема було показано, що величина відгуку сенсора на видих носом є значно меншою, аніж на видих ротом, що очевидно, обумовлено меншим рівнем відносної вологості та температури повітря, що видихається, порівняно з видихом через рот. Слід зазначити, що не дивлячись на меншу величину відгуку, сенсори з модифікованою поверхнею гарно розрізняли різні темпи видиху носом до (60 подихів за хвилину), тому розроблені сенсори пропонуються для носимих сенсорів подиху для заняття спортом.

## 5.2. Сенсори запаху на основі масиву КНН

**5.2.1 Актуальність розробки сенсорів запаху.** Сенсори запаху, що використовуються в електронному носі знаходять широке застосування в харчовій промисловості (використовується для контролю якості та свіжості продуктів, ідентифікації фальсифікатів, а також для оптимізації процесів дозрівання та зберігання харчових продуктів), медицина (допомагає виявляти захворювання на основі аналізу повітря, що видихається, оскільки певні патології супроводжуються

характерними змінами в хімічному складі дихання), екологічний моніторинг (використовується для контролю якості повітря, виявлення токсичних речовин і моніторингу промислових викидів), військова галузь та боротьба з тероризмом (виявлення вибухівки). Одним із перспективних матеріалів для створення таких сенсорів є масив КНН, які демонструють високу чутливість до летких органічних сполук завдяки унікальним електричним і структурним властивостям. Однак, ефективність сенсорів на основі КНН значною мірою залежить від оптимізації їх структури. Тому потрібно розробити високочутливий та селективний сенсор запаху на основі масиву КНН, здатний ефективно розпізнавати та класифікувати різноманітні групи та класи харчових продуктів, напоїв та ефірів, завдяки детекції різноманітних ЛОС у газовій фазі. Сенсор має бути здатним ідентифікувати специфічні запахи, наприклад, для застосування в харчовій промисловості, контролі якості напоїв або для медичної діагностики.

**5.2.2 Методика досліджень сенсорів запаху.** Сенсори в даній роботі були досліджені на вплив парів напоїв, парів твердих продуктів та парів ефірів. Вимірювання проводили за однакового об'єму тестових контейнерів та за однакової маси або об'єму цільового продукту (для харчових продуктів та рідин/ефірів відповідно). Після кожного виміру реакції на кожену групу речовин відбувалася продувка теплим повітрям (для очищення поверхні сенсора). Виміри зміни ємності масиву КНН проводилися за допомогою RLC-метр ET4401 з точністю 0,01%. Ефективність сенсорів оцінювалася на основі таких параметрів: величина сигналу сенсора, селективність, швидкодія та реверсивність (рис.5.3). Величина сигналу сенсора (зміна ємності) до кожного цільового продукту розраховувалася як різниця максимальної та мінімальної ємності приладу. Селективність в кожній групі цільових продуктів оцінювалася як відносна зміна сигналу сенсора на продукти, що викликають найбільшу та найменшу реакцію приладу. Швидкодію приладу визначали як тривалість одного циклу виміру (відгуку та відновлення сенсора після переміщення з чистого повітря до середовища, що містить цільовий продукт і навпаки). Реверсивність оцінювали на основі здатності сенсора повернутися до початкового стану після реакції на цільовий продукт.

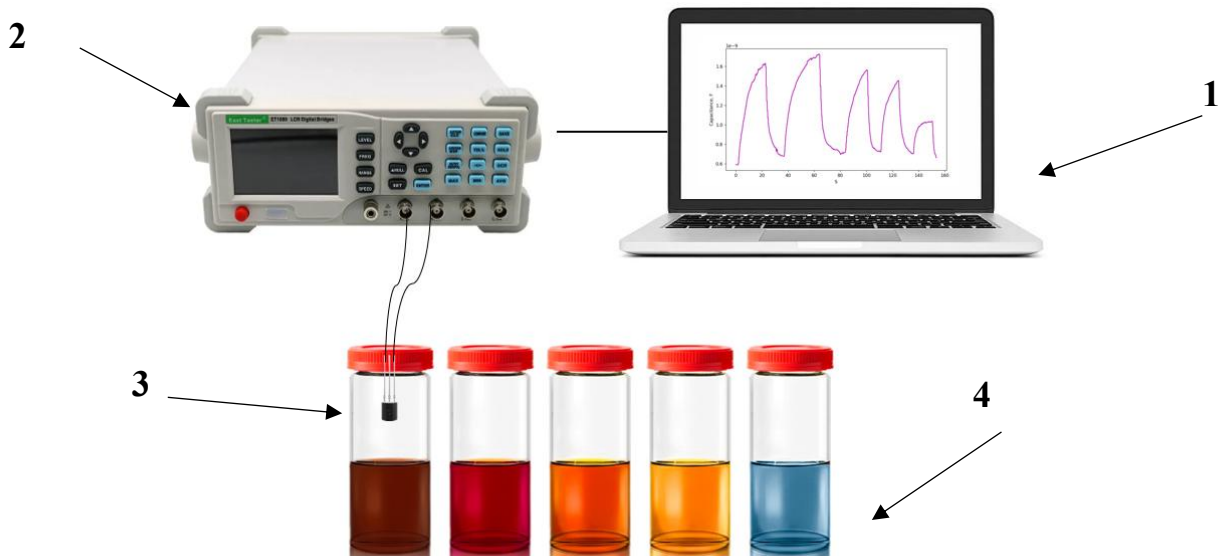


Рисунок 5.3 – Схема вимірювального стенду датчиків запаху: 1 – ноутбук; 2 – вимірювач RLC; 3 – розроблений датчик запаху; 4 – тестові контейнери

Для дослідження сенсору запаху для різного застосування та встановлення селективності було запроваджено такі групи речовин: безалкогольні негазовані напої (чиста вода, вода з яблучним смаком, вода з лимонним смаком, сік вишневий, сік мультифруктовий, сік гранатовий, сік томатний), безалкогольні газовані напої (кока-кола, фанта, тонік), охолоджені до кімнатної температури гарячі напої (чай зі смаком персику, бергамоту, саусепу та цитрус/меліса, натуральна кава, охолоджена кава з молоком), молочні напої (молоко, айран, кефір), слабоалкогольні напої (бермікс, сидр, світле пиво, темне пиво, міцне пиво), вермути (вино біле сухе та напівсолодке, вино червоне сухе та напівсолодке, вино ігристе), міцні алкогольні напої (текіла, коньяк, горілка, віскі та спирт), ефіри (олія сосни, кедру, гвоздики, м'яти, лаванди та чайного дерева), тверді продукти харчування (слива, диня, сир, яйця, філе курки, свіжа риба, оселедець, скумбрія).

**5.2.3 Результати тестування сенсорів запаху на основі масиву КНН для аналізу різних видів ефірних олій.** Ідея виміру відгуку сенсора на різні види ефірів полягає в ілюстрації здатності розрізняти ним різноманітні запахи між собою, що може використовуватися в парфумерії, медицині та виробництві косметики і побутових хімічних засобів. Для тестування сенсорів запаху ефірів були обрані

наступні зразки: сенсор без масиву КНН, сенсор з масивом КНН та сенсор з модифікованим масивом КНН (кислотна та лужна структурна модифікація, кислотна модифікація з БВНТ, лужна модифікація з БВНТ, кислотна модифікація з графеном). Кислотна модифікація призвела до значного покращення швидкодії (рис. 5.4). Зокрема один цикл виміру присутності ефіру в околі сенсора становив близько 53 с для сенсора на основі КНН та 33 с для сенсорів з кислотною модифікацією.

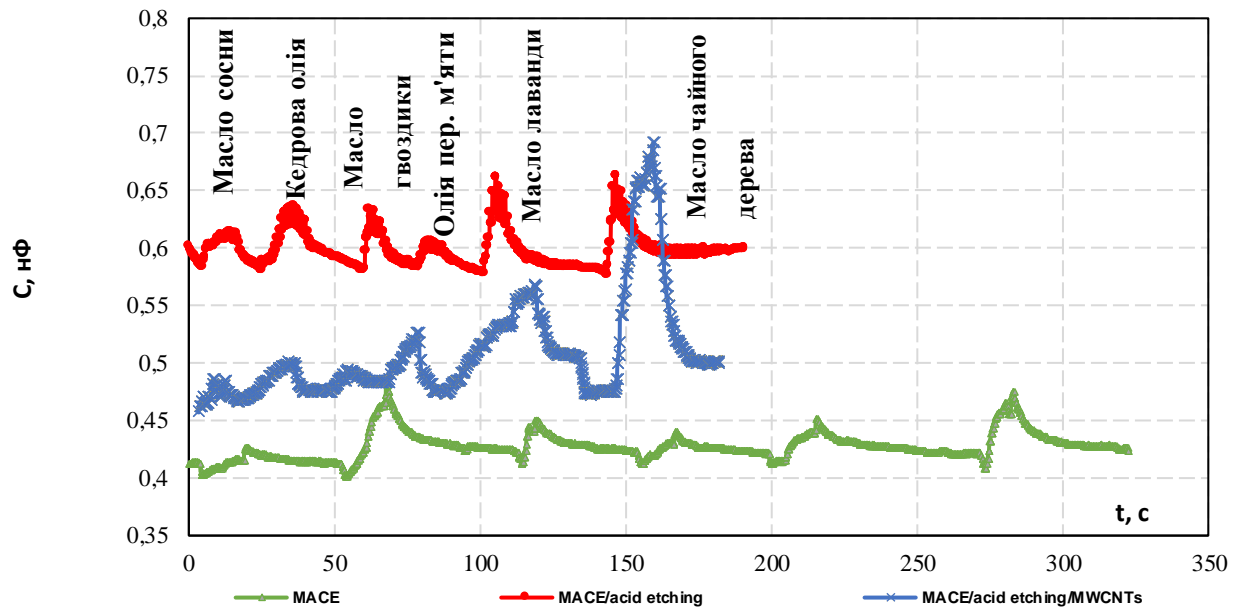


Рисунок 5.4 – Криві відгуку сенсора з немодифікованою та модифікованою поверхнею на різні види ефірних олій

Також було встановлено, що кислотна модифікація призводить до покращення реверсивності роботи приладу, тобто сенсор з модифікованою поверхнею відновлювався до початкового значення вимірів на відміну від сенсора з немодифікованою поверхнею. Однак слід зазначити, що кислотна модифікація призводить до незначного покращення селективності до різних видів ефірних олій. Величина селективності для немодифікованого та структурно модифікованого сенсора становила 3 та 4,4 разів відповідно. В свою чергу, додавання БВНТ до структурно модифікованого масиву КНН збільшило селективність сенсора в 3,2 рази. Наприклад, відгук структурно та хімічно модифікованого сенсора на ефірну олію сосни відрізняється від відгуку на ефірну олію чайного дерева майже в 14 разів. При цьому швидкодія сенсора не погіршилася.

**5.2.4 Результати тестування сенсорів запаху на основі масиву КНН для аналізу різних видів харчових продуктів.** Ідея дослідження відгуку сенсорів на різні види твердих продуктів полягає в тому, що такі сенсори можуть бути використані для ідентифікації різних видів продуктів за їх запахом, наприклад, для встановлення ступені готовності продукту під час виготовлення, для перевірки свіжості продуктів під час зберігання (електронний ніс) тощо. Тому дослідні продукти були розбиті на такі групи як: фрукти (диня та слива), молочні (сир), м'ясо (філе курки), риба (свіжа риба, оселедець та скумбрія). Для тестування сенсорів запаху харчових продуктів були обрані наступні зразки: сенсор без масиву КНН, сенсор з немодифікованим масивом КНН та сенсор з модифікованим масивом КНН (кислотна та лужна структурна модифікація, кислотна модифікація з БВНТ, лужна модифікація з БВНТ, кислотна модифікація з графеном). Кислотна модифікація призвела до значного покращення швидкодії (рис. 5.5). Зокрема один цикл виміру присутності парів їжі в околі сенсора (відгук та відновлення) становив близько 90 с для сенсора на основі КНН та 30 с для сенсорів з кислотною модифікацією. Також було встановлено, що кислотна модифікація призводить до покращення максимальної зміни сигналу сенсору на досліджувану речовину в 3 рази на відміну від сенсора з немодифікованою поверхнею. Однак слід зазначити, що кислотна модифікація призводить до незначного погіршення селективності до парів різних продуктів. Величина селективності для немодифікованого та структурно модифікованого сенсора становила 1,9 та 1,75 разів відповідно. В свою чергу, додавання БВНТ до структурно модифікованого масиву КНН збільшило селективність сенсора в 1,5 рази. Наприклад, реакція структурно та хімічно модифікованого сенсора на пари дині відрізняється від реакції на пари свіжої риби майже в 2,7 рази. Варто зазначити, що нанесення БВНТ на структурно модифіковану поверхню сенсора призводить до подальшого покращення максимальної зміни його сигналу в 2,4 рази. При цьому швидкодія такого сенсора (65 с) погіршилося порівняно зі структурно модифікованим сенсором, але значно покращилося порівняно з сенсором без модифікації. Окремо слід зазначити, що отримані сенсори проявляють кращу реверсивність сигналу при дії парів харчових продуктів, аніж до парів ефірів. Як видно з рис. 5.5 структурна та хімічна модифікація

масиву КНН дала можливість сенсору на його основі розрізняти продукти, які відносяться до різних категорій: фрукти–кисломолочні–м’ясні та рибні продукти.

В роботі також проводилося тестування сенсора для оцінки свіжості продуктів. Зокрема було встановлено, що максимальна зміна величини сигналу зростає майже у два рази, після двох діб зберігання м’яса курки на відкритому повітрі (на вставці рис. 5.5). Це свідчить про зміну хімічного складу ЛОС, що виділяються з поверхні несвіжого продукту.

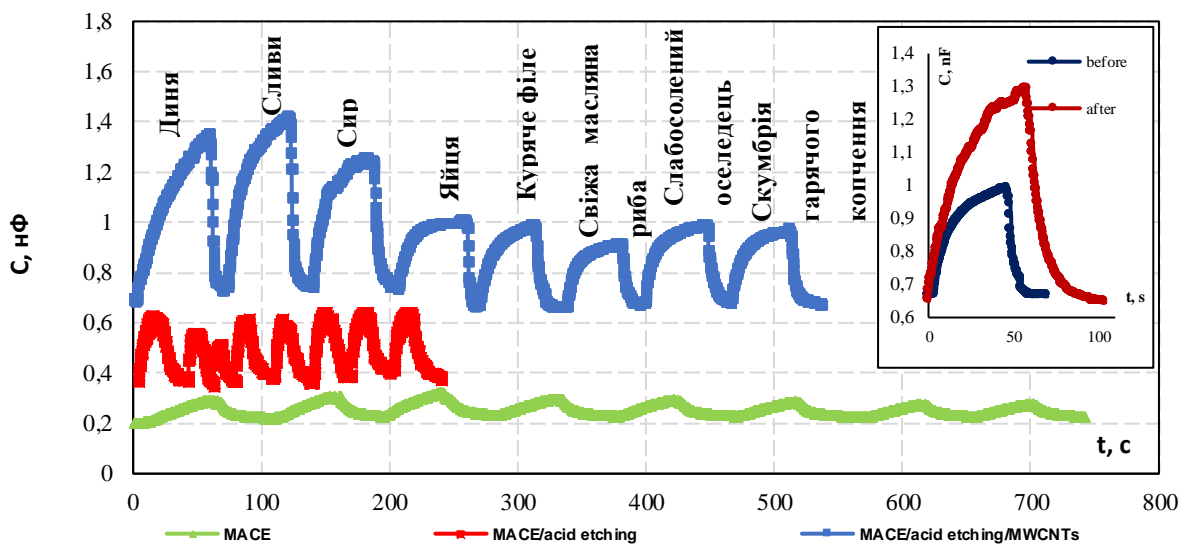


Рисунок 5.5 – Криві відгуку сенсора з немодифікованою та модифікованою поверхнею на різні види харчових продуктів. На вставці наведено порівняння відгуку сенсора на свіжий та несвіжий запах м’яса курки

**5.2.4 Результати тестування сенсорів запаху на основі масиву КНН для аналізу різних видів напоїв.** Ідея дослідження відгуку сенсорів на різні види напоїв полягає в тому, що такі сенсори можуть бути використані для ідентифікації різних видів напоїв за їх запахом, наприклад, для встановлення ступені готовності продукту під час виготовлення, для захисту від підробки маркованих напоїв (електронного сомельє) тощо. Тому дослідні напої були розбиті на такі групи як: міцні алкогольні напої (> 30 % об), вермути (>10% об<30% об), слабоалкогольні напої (<10% об), гарячі напої, безалкогольні газовані напої, безалкогольні негазовані напої та молочні напої. Для тестування сенсорів запаху напоїв були обрані наступні зразки: сенсор без масиву КНН, сенсор з масивом КНН та сенсор з модифікованим масивом КНН

(кислотна та лужна структурна модифікація, кислотна модифікація з БВНТ, лужна модифікація з БВНТ, кислотна модифікація з графеном). На рис. 5.6 наведено реакцію сенсорів на різні види напоїв з групи міцні алкогольні напої. Кислотна модифікація призвела до значного покращення швидкодії. Зокрема один цикл виміру присутності парів напоїв в околі сенсора становив близько 80 с для сенсора на основі КНН та 36 с для сенсорів з кислотною модифікацією. Також було встановлено, що кислотна модифікація призводить до покращення максимальної зміни сигналу сенсором на досліджувану речовину майже на порядок на відміну від сенсора з немодифікованою поверхнею. Однак слід зазначити, що кислотна модифікація призводить до погіршення селективності до парів різних продуктів. Величина селективності для немодифікованого та структурно модифікованого сенсора становила 2,9 та 1,63 разів відповідно. В свою чергу, додавання БВНТ до структурно модифікованого масиву КНН збільшило селективність сенсора в 1,9 рази. Наприклад, реакція структурно та хімічно модифікованого сенсора на пари віскі відрізняється від реакції на пари чистого етилового спирту в 3,14 рази. Варто зазначити, що нанесення БВНТ на структурно модифіковану поверхню сенсора призводить до подальшого покращення максимальної зміни його сигналу в 3,24 рази. При цьому швидкодія такого сенсора не погіршилася (32 с) порівняно зі структурно модифікованим сенсором, але значно покращилося порівняно з сенсором без модифікації. Окремо слід зазначити, що отримані сенсори проявляють кращу реверсивність сигналу при дії парів напоїв, аніж до парів ефірів. Як видно з рис. 5.6, структурна та хімічна модифікація масиву КНН дала можливість сенсором на його основі розрізняти різні види міцного алкоголю. Велика відмінність між напоями в групі міцних алкогольних напоїв та чистим етиловим спиртом свідчить про значний вплив ароматичних добавок до напоїв, а не вміст алкоголю. В роботі також проводилося тестування сенсора між різними групами алкогольних напоїв, які суттєво відрізняються вмістом алкоголю. Зокрема було встановлено, що максимальна зміна величини сигналу різко зростає при переході між групами слабоалкогольні напої – вермути – міцні алкогольні напої (вставка до рис. 5.6). Отримані результати підтверджують здатність розроблених сенсорів використовуватися для виготовлення електронного сомельє.



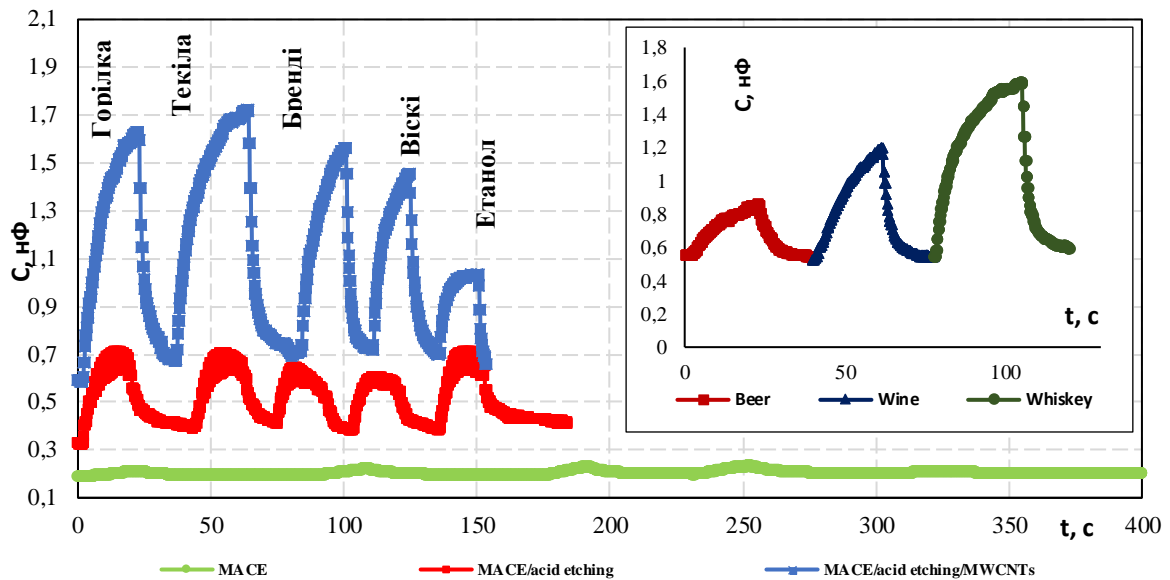


Рисунок 5.6 – Криві відгуку сенсора з не модифікованою та модифікованою поверхнею на різні види міцних алкогольних напоїв. На вставці наведено порівняння відгуку сенсора з модифікованою поверхнею на різні групи алкогольних напоїв

Результати дослідження сенсорів на інші групи напоїв наведені в табл. Б.19. Можна бачити, що структурна модифікація поверхні масиву КНН призвела до переважного зростання сигналу сенсора до різних груп напоїв, в той час як додавання хімічної модифікації сенсора призвела до збільшення сигналу сенсора на 1-2 порядки. Окрім того з табл. Б.19 видно, що сенсори без модифікації проявили найкращу селективність в групі слабоалкогольних напоїв, а саме: величина сигналу такого сенсора на бермікс та темне пиво відрізняється в 1,9 разів. В свою чергу сенсори з структурною модифікацією проявили найкращу селективність в групах гарячі напої, безалкогольні, газовані та негазовані напої. Наприклад, для групи безалкогольних газованих напоїв відмінність у сигналі сенсора на тонік і колу становила 1.6 разів. В групі гарячі напої сенсор забезпечував відмінність у відгуку в два рази на каву з молоком та чай цитрус/меліса. В свою чергу в групі без алкогольні негазовані напої відмінність у сигналі становила майже 3 рази (вода – гранатовий сік). Структурно та хімічно модифіковані сенсор продемонстрував найкращу селективність в групах напоїв міцні алкогольні напої, вермути та молочні напої (3,14, 2,14 та 1,65 разів

відповідно). Зокрема відмінність у відгуку сенсора на молоко та айран становила 1,65 разів. В групі вермутів сигнал сенсора відрізнявся в 2,14 разів при переході від білого напівсолодкого до червоного сухого вина. Найбільша селективність спостерігалася в групі міцних алкогольних напоїв: в 3,14 разів відрізняється сигнал сенсора при переході від етилового спирту до віскі. Також було встановлено, що для всіх досліджених груп напоїв, немодифіковані сенсори демонструють найповільніший відгук (від 70 до 93 с), а найшвидший відгук спостерігався для сенсора зі структурною модифікованою поверхнею (від 19 до 46 с). При цьому хімічна модифікація поверхні сенсора незначно погіршила його швидкодію (від 32 до 53 с).

### 5.3 Сенсори диму на основі масиву КНН

**5.3.1 Актуальність розробки сенсорів диму.** Сенсори диму на основі КНН розробляються для виявлення та моніторингу шкідливих газів і частинок, що містяться в диму. Завдяки унікальним електронним і структурним властивостям кремнієвих нанониток, такі сенсори здатні виявляти незначні концентрації токсичних газів, зокрема чадного газу (CO), діоксиду азоту (NO<sub>2</sub>), летких органічних сполук та дрібнодисперсних частинок, які часто супроводжують дим під час пожеж або паління цигарок. Розроблені сенсори можуть використовуватися в системах раннього виявлення пожеж, що сприятиме швидшому реагуванню і зменшенню ризику поширення пожежі. В системах моніторингу якості повітря в закритих приміщеннях: сенсори можуть постійно контролювати рівень забруднення повітря в приміщеннях, де використовуються джерела вогню або палять цигарки незалежно від їх типу, попереджаючи мешканців про підвищені рівні токсичних газів. В системах соціального моніторингу: сенсори можуть контролювати зловживанням заборонаю паління цигарок в заборонених місцях.

**5.3.2 Методика досліджень сенсорів диму.** Сенсори в даній роботі були досліджені на дим різних цигарок, як ароматичних, так і з різним вмістом нікотину. Вимірювання проводили за однакового об'єму тестової камери та повністю спаленої цигарки. Для подачі диму від спаленої цигарки в камеру та очищення її від залишків

диму використовувався компресор. Виміри зміни ємності масиву КНН проводилися за допомогою RLC-метр ET4401 з точністю 0,01%. Ефективність сенсорів оцінювалася на основі таких параметрів: величина сигналу сенсора, селективність, швидкодія та реверсивність. Величина сигналу сенсора (зміна ємності) до кожного типу цигарок розраховувалася як різниця максимальної та мінімальної ємності приладу. Селективність оцінювалася як відносна зміна сигналу сенсора на дим цигарок, що викликають найбільшу та найменшу реакцію приладу. Швидкодію приладу визначали як тривалість одного циклу виміру (відгуку та відновлення сенсора після переміщення з чистого повітря до середовища, що містить дим цигарок і навпаки). Реверсивність оцінювали на основі здатності сенсора повернутися до початкового стану після реакції на дим цигарок. Безпосередньо приймали участь в дослідженні цигарки таких сортів: Demi Blue , Demi Purple, Demi Coral, Demi Amber, Demi Green, Demi Mix Royals, Royals Red.

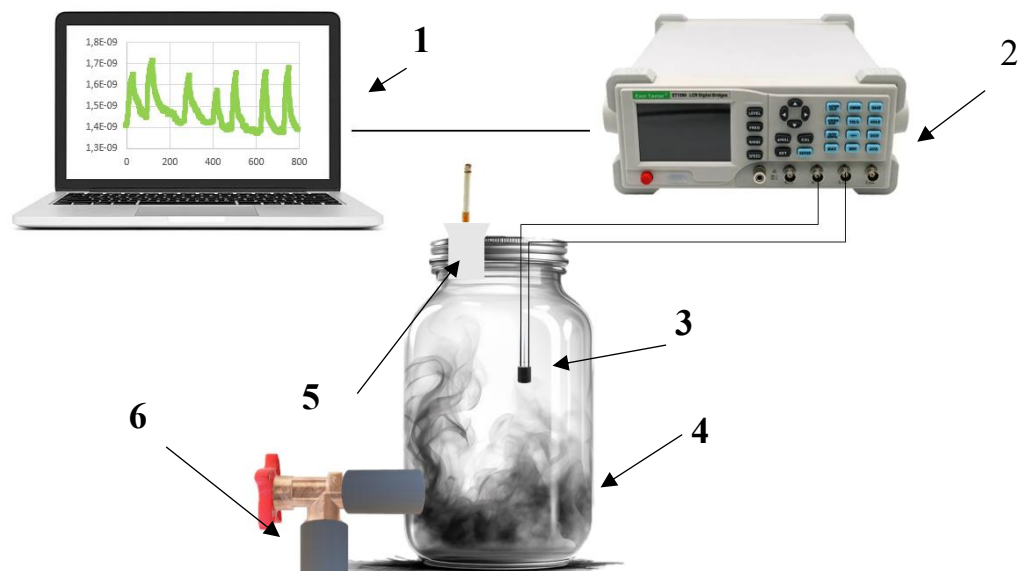


Рисунок 5.7 – Схема вимірювального стенду датчиків диму: 1 – ноутбук; 2 – вимірювач RLC ; 3 – датчик запаху; 4 – тестова камера; 5 – оснастка для цигарки; 6 – система відкачування повітря

**5.3.3 Результати тестування сенсорів диму на основі масиву КНН для аналізу різних видів цигарок.** Ідея дослідження відгуку сенсорів на дим цигарок полягає в тому, що такі сенсори можуть бути використані для виявлення куріння в заборонених місцях та ідентифікації різних видів цигарок за їх запахом, наприклад, для попередження куріння в приміщеннях з вибухонебезпечними речовинами,

громадських місцях та неповнолітніми в навчальних закладах. Крім того, ідентифікація марки цигарок за їх запахом є важливою в боротьбі з підробками та в криміналістиці. Тому дослідні зразки були підібрані одного виробника, але з різними ароматичними добавками та вмістом нікотину. Для тестування сенсорів диму цигарок були обрані наступні зразки: сенсор без масиву КНН, сенсор з немодифікованим масивом КНН та сенсор з модифікованим масивом КНН (кислотна та лужна структурна модифікація, кислотна модифікація з БВНТ, лужна модифікація з БВН, кислотна модифікація з графеном).

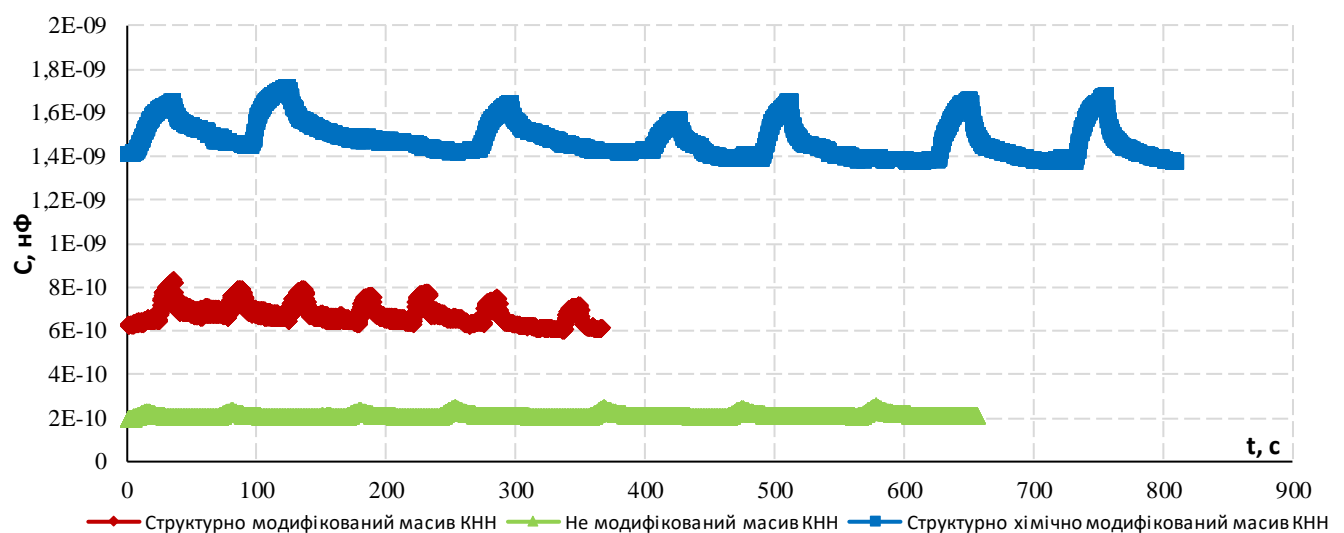


Рисунок 5.8 – Криві відгуку сенсора з не модифікованою та модифікованою поверхнею на різні види диму цигарок

Було встановлено, що сенсор без КНН характеризувався найнижчою величиною сигналу та селективністю до диму цигарок різних марок (0,12 нФ та 1,26 відповідно), а також низькою швидкодією (115 с). Додавання до складу сенсору масиву КНН призвело до кращої здатності розрізняти дим цигарок різних марок (1,74), а також до дещо покращеної швидкодії (93 с). Структурна модифікація поверхні масиву КНН значно вплинула на швидкість реакції сенсора. Зокрема кислотна та лужна модифікація покращили швидкодію сенсора до 52 та 49 с відповідно. Однак при цьому дещо погіршується селективність приладів (до 1,25-1,69). В свою чергу додавання хімічного модифікатора (БВНТ) до лужно-модифікованого масиву КНН значно покращило селективність сенсора до 2 разів

(рис. 5.8), що дало змогу ефективно розрізняти марки цигарок. Слід зазначити, що сенсор з такою модифікацією має своїм недоліком погіршену швидкодію. Тому в залежності від області застосування рекомендується наступне: для швидкої детекції наявності диму цигарок використовувати лужно модифікований масив КНН, а для більшої селективності – лужно модифікований масив КНН з нанесеним шаром БВНТ.

### **Висновки до розділу 5**

В даному розділі було наведено результати дослідження виготовлених ємнісних сенсорів для аналізу подиху, запаху та диму. Зокрема було встановлено, що сенсори з модифікованою поверхнею (лужна модифікація та шар графену) найкраще розрізняли різні темпи видиху людини, причому як ротом, так і носом, тому розроблені сенсори пропонуються для використання в носимих приладах для аналізу подиху під час заняття спортом. В свою чергу, для сенсорів запаху, які реєструють різні види ефірів, напоїв та харчових продуктів, найкращі результати щодо селективності та швидкодії забезпечувала кислотна модифікація з шаром БВНТ. Отримані сенсори можуть бути використані для розробки електронного носа, який може визначати свіжість продуктів харчування (побут, харчова промисловість), запобігати підробці алкогольних напоїв (побут, індустрія напоїв) та ефірних олій (побут, парфумерія та косметика). Для сенсорів диму в залежності від області застосування рекомендується наступне: для швидкої детекції наявності диму цигарок використовувати лужно модифікований масив КНН, а для більшої селективності – лужно модифікований масив КНН з нанесеним шаром БВНТ. Таким чином, в даному розділі було продемонстровано можливість використовувати сенсори на основі масиву КНН з модифікованою поверхнею в медицині та промисловості.

## ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В даній роботі розроблено масив кремнієвих одновимірних наноструктур з модифікованою поверхнею для сенсорів фізичних та хімічних величин. Отримані такі основні результати:

1) Вперше встановлено вплив технологічних параметрів створення масиву КНН методом метало-стимульованого хімічного травлення (типу вихідної підкладки, вмісту травників та часу травлення в них) на статичні (відгук та чутливість) та динамічні (час відгуку та час відновлення) параметри сенсорів фізичних та хімічних величин резистивного (ємнісного) та діодного типу на його основі. Зокрема було встановлено, що збільшення питомого опору підкладки призводить до значного погіршення відгуку для сенсорів температури обох типів і освітленості резистивного типу, але до покращення в сенсорах вологості та вмісту ЛОС обох типів та освітленості діодного типу. Додаткова обробка перед операцією МСХТ (текстурування) покращило відгук для сенсорів освітленості обох типів, але для сенсорів температури, вологості та вмісту ЛОС обох типів погіршило відгук. Збільшення часу осадження AgNPs призвело до погіршення відгуку для всіх сенсорів резистивного типу та освітленості і вмісту ЛОС діодного типу, а також до покращення для сенсорів температури та вологості діодного типу. Збільшення вмісту нітрату срібла під час першого етапу МСХТ до 68 мг призводить до покращення відгуку у всіх сенсорах діодного типу. Збільшення часу травлення кремнію до 90 хв призводить до покращення відгуку у всіх сенсорах. Збільшення вмісту  $H_2O_2$  в розчині до 0,8 мл призводить до покращення відгуку всіх сенсорів. Показано, що додавання одновимірних кремнієвих наноструктур до складу сенсорів фізичних та хімічних величин значно покращило їх відгук та швидкодію в порівнянні з сенсорами без КНН. Так, відгук сенсорів температури покращився в 120 разів, сенсорів освітленості – 36 разів, сенсорів вологості – 250 разів, сенсорів вмісту ЛОС – 27 разів. В свою чергу час реакції сенсора температури скоротився в 15 разів, сенсорів освітленості – 3 рази, сенсорів вологості – 5 разів та сенсорів вмісту ЛОС – 4 рази. Однак розроблені

сенсори для прикладного застосування можуть мати недостатньо високу швидкодію, стабільність (реверсивність) та селективність.

2) З метою подальшого покращення швидкодії та стабільності сигналу сенсора в роботі вперше здійснено структурну модифікацію поверхні масиву КНН шляхом додаткового хімічного травлення після процесу створення масиву КНН в ізотропному або анізотропному травнику, та встановлено вплив виду та тривалості обробки на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних та хімічних величин. Було встановлено, що ізотропна структурна модифікація найбільше покращує відгук в діодних сенсорах фізичних та хімічних велич, в свою чергу анізотропна структурна модифікація найбільше покращує відгук в резистивних/ємнісних сенсорах. Встановлено, що структурна модифікація в ізотропному травнику призводить до більшого покращення швидкодії в порівнянні з анізотропним травником. Зокрема показано, що проведення структурної модифікації, значно покращило швидкодію сенсорів в порівнянні з сенсорами без модифікації. Так, час реакції сенсора температури скоротився в 3 рази, сенсорів освітленості – 2,3 рази, сенсорів вологості – 1,8 разів та сенсорів вмісту ЛОС – 1,2 рази.

3) З метою подальшого покращення величини відгуку та селективності в роботі вперше здійснено хімічну модифікацію поверхні масиву КНН шляхом нанесення вуглецевих наноматеріалів (фулеренів, багат шарових вуглецевих нанотрубок або графену) та встановлено вплив природи та кількості модифікаторів на статичні та динамічні параметри сенсорів фізичних та хімічних величин. Було встановлено, що графен найбільше покращує відгук в терморезисторі та сенсорів вмісту ЛОС резистивного типу, фулерени найбільше покращують відгук в термодіодах, фоторезисторах, фотодіодах та вмісту ЛОС сенсорів діодного типу, БВНТ найбільше покращують відгук сенсорів вологості як ємнісного, так діодного типу. При цьому, фулерени покращили швидкодію в терморезисторах, фотодіодах, в сенсорах вологості діодного типу та сенсорах вмісту ЛОС резистивного типу, в той час як графен покращив час відгуку в термодіодах, фоторезисторах та сенсорах вмісту ЛОС діодного типу, а БВНТ – в фотодіодах. Зокрема показано, що проведення хімічної модифікації, значно покращило відгук сенсорів в порівнянні з сенсорами без

модифікації. Так, відгук сенсорів температури покращився в 100 разів, сенсорів освітленості – 20 разів, сенсорів вологості – 5 разів, сенсорів вмісту ЛОС – 3,5 разів.

4) З метою покращення статичних і динамічних параметрів сенсорів в роботі вперше здійснено структурно-хімічну модифікацію поверхні масиву КНН шляхом поєднання додатково хімічного травлення та нанесення вуглецевих наноматеріалів та встановлено технологічні умови модифікації, що покращили робочі характеристики сенсорів фізичних та хімічних величин. Це дало змогу підвищити величину відгуку отриманих сенсорів на 1-3 порядків: для сенсорів температури відгук сягав  $50 \cdot 10^3$  разів, для сенсорів освітленості – 160 разів, для сенсорів вологості – 70 разів та сенсорів вмісту ЛОС – 60 разів. В свою чергу, швидкодію даних сенсорів вдалося покращити більш, ніж на порядок: для сенсорів температури до 60 мс, для сенсорів освітленості до 9 мс, для сенсорів вологості до 1 с та сенсорів вмісту ЛОС до 2,5 с.

У роботі показана можливість використання масиву кремнієвих одновимірних наноструктур з модифікованою поверхнею для аналізу дихальної активності людини (сенсори подиху), для аналізу запахів ефірів, напоїв та харчових продуктів (електронний ніс), для аналізу диму (димоміри).



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Я.О. Ліневич, В.М. Коваль “Сенсори на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для промислового, екологічного та медичного моніторингу,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т.27, №2, С. 264376-1-264376-28, Сер. 2022. doi:10.20535/2523-4455.
- [2] H. Huilin, et al. "One-dimensional mesoporous inorganic nanostructures and their applications in energy, sensor, catalysis and adsorption," *Progress in Materials Science*, vol. 113, p.100671, April 2020. doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.1006.
- [3] H. Hou, L. Wang, F. Gao, et al. “General strategy for fabricating thoroughly mesoporous nanofibers”, *J Am Chem Soc*, vol. 13, pp.16716–9, Oct. 2014, doi: 10.1021/ja508840c.
- [4] H. Hou, M. Shang, L. Wang, Li W, B. Tang. “Efficient photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> hollow fibers with mixed phases and mesoporous walls”, *Sci Rep* vol. 5, pp.15228, Octob. 2015, doi: 10.1038/srep15228.
- [5] X. Ren, H. Hou, Z. Liu et al. “Shape-enhanced photocatalytic activities of thoroughly mesoporous ZnO nanofibers”, *Small*, vol.12 pp.4007–17, Jul. 2016, doi: 10.1002/smll.201600991.
- [6] H. Hou, M. Shang, F. Gao, et al. “Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution in ternary hybrid TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu thoroughly mesoporous nanofibers,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol; 8, pp.20128–37, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b06644.
- [7] M. Shang, H. Hou, F. Gao, et al.” Mesoporous Ag@TiO<sub>2</sub> nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution”. *RSC Adv*, vol. 7, pp.30051–9, Jul. 2017, doi:10.1039/C7RA03177G.
- [8] A. Leonardi, J. Maria, and I. Alessia. "Silicon nanowires synthesis by metal-assisted chemical etching: a review," *Nanomaterials*, vol. 11.2, p. 383, Feb. 2021, doi: 10.3390/nano11020383.
- [9] M. Kumar Chini, V. Kumar, Ariba Javed, S. Satapathi. “Graphene quantum dots and carbon nano dots for the FRET based detection of heavy metal ions,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 19, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.nanoso.2019.100347.

[10] M. Zeraati, et al. "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, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jpics.2021.110146.

[11] V.Koval, Yu. Yakymenko, A. Ivashchuk, M. Dusheyko, M. Fadieiev, T. Borodina, D. Didichenko. "Application of Au Nanoparticles for Silicon Heterojunction Solar Cells," *IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. Conference Proceedings, 24-26 April, 2018. – Kyiv, Ukraine. – p. 186 – 190. doi: 10.1109/ELNANO.2018.8477552.

[12] Y. Xi, et al. "A facile synthesis of silicon nanowires/micropillars structure using lithography and metal-assisted chemical etching method," *Journal of Solid State Chemistry*, 258, pp. 181-190, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jssc.2017.07.034.

[13] J. Xu, H.i Zhou, Y. Zhang, Y. Zhao, H. Yuan, X. He, Y. Wu, S. Zhang, "Copper nanoclusters-based fluorescent sensor array to identify metal ions and dissolved organic matter," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 428, p. 128158, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.128158.

[14] A. Nafis, et al. "Study the effect of plasma power density and gold catalyst thickness on Silicon Nanowires growth by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition," *Materials Letters*, vol.219, pp. 127-130, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.086.

[15] B.Eisenhawer, et al. "Radial heteroemitter solar cells based on VLS grown silicon nanowires," *physica status solidi (a)*, vol.210, pp. 695-700, Apr. 2013, <https://doi.org/10.1002/pssa.201200374>.

[16] D. Bagur, et al. "Advanced VLS growth of gold encrusted silicon nanowires Mediated by porous Aluminium Oxide template," *Vacuum*, vol. 185, p. 109991, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109991.

[17] M. Tintelott, et al. "Process variability in top-down fabrication of silicon nanowire-based biosensor arrays," *Sensors*, vol. 21, pp. 5153,2021, doi: 10.3390/s21155153.

[18] A. Zainol, et al. "Femtomolar Dengue Virus Type-2 DNA Detection in Back-gated Silicon Nanowire Field-effect Transistor Biosensor," *Current Nanoscience*, vol.18.1, pp. 139-146, Feb. 2022 doi: 10.2174/1573413717666210226120940.

[19] T. Adhila, et al. "Kinked silicon nanowires prepared by two-step MACE process: synthesis strategies and luminescent properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 140, pp.111308, Jun. 2021, doi:10.1016/j.materresbull.2021.111308.

[20] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, Y. Yakymenko, M. Lakyda, "1D Silicon Nanostructures for Detection of Volatile Organic Compounds," 2024 *43th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Apr. 2024. – Kyiv, Ukraine. pp. 98-102.

[21] N. Singh, M. Kumar Sahoo, and P. G. Kale. "Effect of MACE parameters on length of porous silicon nanowires (PSiNWs)," *Journal of Crystal Growth* 496 (2018):vol.156,pp.110146,May2021, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.05.019>.

[22] K. Zhang, SW Qin, PG Tang, YJ Feng, DQ Lee, "Ultra-sensitive ethanol gas sensors based he nanosheet-assembled hierarchical ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures," *J. Hazard. Mater*, vol.391, pp.122191, Jun. 2020, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122191.

[23] Q.Yuxiang, X. Wang, and J. Zang. "Ultrasensitive ethanol sensor based on nano-Ag&ZIF-8 co-modified SiNWs with enhanced moisture resistance," *Sensors and Actuators B: Chemical* , vol. 340, pp. 129959, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129959.

[24] P. Bindra, and A. Hazra. "Capacitive gas and vapor sensors using nanomaterials," *Journal of materials science: Materials in electronics*, vol. 29, pp. 6129-6148, Jun. 2018, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8606-2>.

[25] Q.Yuxiang, X. Wang, and J. Zang. "Room-temperature ethanol sensor based on ZIF-67 modified silicon nanowires with expanded detection range and enhanced moisture resistance," *Chemical Physics Letters*, vol. 765, pp. 138302, Feb. 2021, doi: [doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138302](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138302).

[26] G. Varsha, et al. "Ultrasensitive detection of formaldehyde at room temperature using Si-chip assisted MOS/SiNWs nanocomposite based sensor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 919, pp.165840, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165840.

[27] N. Pei, et al. "Preparation of a pure ZIF-67 membrane by self-conversion of cobalt carbonate hydroxide nanowires for H<sub>2</sub> separation" *CrystEngComm*, vol. 20/27, pp. 2440-2448, Feb. 2018, <https://doi.org/10.1039/C8CE00238J>.

[28] A. Kumar, et al. "Highly sensitive MWCNTs/SiNWs hybrid nanostructured sensor fabricated on silicon-chip for alcohol vapors detection," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 127, p. 114538, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.physe.2020.114538.

[29] L. Jian, S. Chen, and C. Feng. "Characterization of silicon nanoporous pillar array as room-temperature capacitive ethanol gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 461-465, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.09.021.

[30] J. Mondher, et al. "Response modulation of silicon nanowires-based sensor to carbon number in petroleum vapor detection," *Fuel*, vol 304, p. 121260, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121260.

[31] L. Song, et al. "Reduced graphene oxide-coated Si nanowires for highly sensitive and selective detection of indoor formaldehyde," *Nanoscale research letters*, vol. 14.1, pp. 1-9, Jun. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2921-2.

[32] G.Varsha, et al. "Silicon nanowires/reduced graphene oxide nanocomposite based novel sensor platform for detection of cyclohexane and formaldehyde," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.123, pp. 105571, Aug 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105571.

[33] J Cui, L. Shi, T. Xie, D. Wang, 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, Dec. 2016. [doi/10.1016/j.snb.2015.12.010](https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.010)

[34] X. Song, et al. "Highly sensitive ammonia gas detection at room temperature by integratable silicon nanowire field-effect sensors," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol.13.12, pp.14377-14384, Mar. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c00585.

[35] Y. Qin, et al. "Polypyrrole shell (nanoparticles)-functionalized silicon nanowires array with enhanced NH<sub>3</sub>-sensing response," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 258, pp. 246-254, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.11.089.

[36] C.-K. Liu, J.-M. Wu, H.C. Shih, "Application of plasma modified multi-wall carbon nanotubes to ethanol vapor detection," *Sens. Actuators B Chem.* 150, 641–648, Aug. 2010 doi: 10.1016/j.snb.2010.08.026.

[37] M. Dusheiko, V. Koval, and T. Obukhova. "Silicon nanowire arrays synthesized using the modified MACE process: Integration into chemical sensors and solar cells," *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 25.1, pp. 058-067, Feb. 2022, doi: 10.15407/spqeo25.01.058.

[38] C. Xuejiao, et al. "Humidity sensing behavior of silicon nanowires with hexamethyldisilazane modification," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156.2, pp. 631-636, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.02.009.

[39] T. Bairui, et al. "Capacitive humidity sensors based on Ni/SiNWs nanocomposites," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 136.1, pp.144-150, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.snb.2008.10.039.

[40] L. Huilin, et al. "Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41.4, pp. 600-604, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.physe.2008.10.016.

[41] D.Toan, et al. "High thermosensitivity of silicon nanowires induced by amorphization," *Materials Letters*, vol. 177, pp. 80-84, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.04.171.

[42] A. Kumar, et al. "Fabrication of SiNWs/Graphene nanocomposite for IR sensing," *Materials Today: Proceedings*, vol. 32, pp. 397-401, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.086.

[43] D. Li, J. Hu, R. Wu, J. G. Lu,"Conductometric chemical sensor based on individual CuO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 485502, Nov. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/48/485502.

[44] Z., Longhui, et al. "Ultrafast and sensitive photodetector based on a PtSe<sub>2</sub>/silicon nanowire array heterojunction with a multiband spectral response from 200 to 1550 nm," *NPG Asia Materials*, vol.10.4, pp.352-362, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41427-018-0035-4.

[45] W. Shun, and H. Shen. "Fast response and broadband self-powered photodetectors based on CZTS/SiNW core-shell heterojunctions for health monitoring,"

*Ceramics International*, vol. 48.8, pp. 10779-10788, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.294.

[46] H, Han, Z. Huang, and W. Lee. "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications," *Nano today*, vol. 9.3, pp. 271-304, Jun. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.04.013>

[47] P. Yong, et al. "Direct ink writing combined with metal-assisted chemical etching of microchannels for the microfluidic system applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 315, p.112320, Nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112320>

[48] Li, Shaoyuan, et al. "Fabrication of p-type porous silicon nanowire with oxidized silicon substrate through one-step MACE," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 213 pp. 242-249, May 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.02.037>

[49] V.Koval, Yu. Yakymenko, A. Ivashchuk, M. Dusheyko, O. Masalskyi, M. Koliada, D. Kulish. "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon for Photovoltaic Application," *IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings*, 16-18 April, 2019. – Kyiv, Ukraine. – p. 282 – 287, doi 10.1109/ELNANO.2019.8783506

[50] Ya. Linevych, et al. "Application of silicon nanowires in sensors of temperature, light and humidity," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 184, p. 108773, Dec. 2024, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108773>.

[51] W. Yifei, et al. "A systematic study of the impact of etching time to the sensitivity of SiNW sensor fabricated by MACeTch process," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 56, pp. 307-312, Dec. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.09.002>.

[52] C. Céline, S. Bastide, and C. Lévy-Clément. "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 5509-5516, Jul. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009>.

[53] N, Liang, et al. "Fabrication and electrical characterization of silicon nanowires based resistors," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 6, No. 1, p. 012013, 2009, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/6/1/012013>

[54] D. Toan, et al. "Thermoresistive effect for advanced thermal sensors: Fundamentals, design considerations, and applications," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 26.5, pp. 966-986, Jun. 2017, DOI:[10.1109/JMEMS.2017.2710354](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2017.2710354).

[55] Rose, A. Concepts in photoconductivity and allied problems/ A. Rose. – New York, USA : Interscience Inc. 1963. 168.

[56] T. Hao, et al. "Carrier dynamics in Si nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching," *Acs Nano*, vol. 6.9, pp. 7814-7819, Apr. 2012, DOI: [10.1021/nn301891s](https://doi.org/10.1021/nn301891s).

[57] R. Ulbricht, R. Kurstjens, and M. Bonn. "Assessing charge carrier trapping in silicon nanowires using picosecond conductivity measurements," *Nano letters*, vol. 12.7, pp 3821-3827, Jun. 2012, DOI: [10.1021/nl3017835](https://doi.org/10.1021/nl3017835)

[58] W. Yun, et al. "A capacitive humidity sensor based on ordered macroporous silicon with thin film surface coating," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 149.1, pp. 136-142, Aug. 2010, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.010>.

[59] V. R. Karrevula, et al. "Effect of pre-adsorbed moisture and humidity on I–V characteristics of Si PIN diode," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 1047, p. 167832, Dec. 2023, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.167832>.

[60] J. Tao, et al. " Physical Adsorption: Theory of van der Waals Interactions between particles and clean surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 112.10 p. 106101, March. 2014, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.106101>.

[61] Z. S. Feng, et al. "A novel humidity sensor based on alumina nanowire films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45.22, p. 225305, May 2012, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/22/225305>

[62] A. Kumar, G. Gupta, K. Bapna, and D. D. Shivagan, "Semiconductor-metal-oxide-based nano-composites for humidity sensing applications," *Materials Research Bulletin*, vol. 158. Feb. 01, 2023. doi: [10.1016/j.materresbull.2022.112053](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112053).

[63] S. Zeng *et al.*, "Ultrafast response of self-powered humidity sensor of flexible graphene oxide film," *Mater Des*, vol. 226, p. 111683, Feb. 2023, doi: [10.1016/j.matdes.2023.111683](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111683).

[64] D. Zhao *et al.*, “A review of methods for measuring oil moisture,” *Measurement*, vol. 217, p. 113119, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.measurement.2023.113119.

[65] Коваль. В.М. Фізичні основи сенсорики. Конспект лекцій: навчальний посібник для студентів спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» / В.М. Коваль. – Електронні текстові данні. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 130 с.

[66] Vančik, H. Electrophilic Substitutions. “In: Basic Organic Chemistry for the Life Sciences,” *Springer, Cham*, 2014 [https://doi.org/10.1007/978-3-030-92438-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92438-6_9)

[67] Akbari-Saatlu, Mehdi, et al. "Silicon nanowires for gas sensing: a review," *Nanomaterials*, vol. 10.11, p. 2215, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10112215>

[68] C. Zhi, *et al.* “Humidity sensors: a review of materials and mechanisms,” *Sensor letters*, vol. 3.4, p. 274-295, Dec.2005 . <https://doi.org/10.1166/sl.2005.045>

[69] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda, Y. Yasiievych, and S. Maliuta. "Silicon 1D Structures for Resistive and Diode Temperature Sensors," *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, vol. 22, № 2, pp. 335–351, Jun. 2024. <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.335>

[70] Я.О. Ліневич, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О Лакида “Сенсори температури на основі кремнієвих нанониток, одержаних методом металостимульованого хімічного травлення,” *Перспективні технології та прилади*, №21, с. 137-145, Лютий 2023. <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2022-21-21>.

[71] H. Farahani, W.Rahman, and N. Hamidon. "Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review," *Sensors*, vol. 14.5, pp. 7881-7939, Apr. 2014 <https://doi.org/10.3390/s140507881> .

[72] J. P. Lukaszewicz. "An application of carbon-type semiconductors for the construction of a humidity-sensitive diode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 6.1-3, pp. 61-65, Jan. 1992, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80031-R](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80031-R)

[73] Y. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko , and M. Lakyda, “Humidity Diode Sensors Based on 1D Nanosized Silicon Structures,” *Sci. innov.*, vol. 20, no. 3, pp. 67–81, May 2024. <https://doi.org/10.15407/scine20.03.067>



[74] Xie, Wenxiang, et al. "High efficiency chemical mechanical polishing for silicon wafers using a developed slurry," *Surfaces and Interfaces* vol. 38, p.102833, Jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102833>

[75] Lee, Youngseok, et al. "Study of metal assisted anisotropic chemical etching of silicon for high aspect ratio in crystalline silicon solar cells," *Materials Science in Semiconductor Processing* vol. 40, pp. 391-396, Dec. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.011>

[76] T. Bartschmid, et al. "Recent advances in structuring and patterning silicon nanowire arrays for engineering light absorption in three dimensions," *ACS Applied Energy Materials* vol. 5.5, pp. 5307-5317, Oct. 2021. DOI: 10.1021/acsaem.1c02683

[77] Z. Chen, et al. "Flexible temperature sensors based on carbon nanomaterials," *Journal of Materials Chemistry B* vol. 9.8, pp. 1941-1964, Dec. 2020 <https://doi.org/10.1039/D0TB02451A>

[78] L. Mingsheng, Z. Zhang, and X. Meng. "Fullerenes," *Functional Carbon Materials*. Bristol, UK: IOP Publishing, pp. 1-1, 2022. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-4972-7ch1>

[79] S. Nagaraj, et al. "Versatile fullerenes as sensor materials," *Materials Today Chemistry*, vol. 20, p. 100454, Jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100454>

[80] T. Kun, et al. "Humidity sensitivity enhancement effects of metal nanoparticles loaded fullerene," *Sensors and actuators B: Chemical*, vol.329, p. 129086, Feb. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129086>

[81] J. Fei, et al. "Developing a high response and low hysteresis humidity sensor based on C60-Lys," *Vacuum*, vol.214, p. 112242, Aug. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112242>

[82] S. Mingming, et al. "Molecular engineering for high-performance fullerene broadband photodetectors," *Nanoscale Advances*, vol. 3.4, pp. 1096-1105, Dec. 2020. <https://doi.org/10.1039/D0NA00981D>

[83] N. Anindya, et al. "Multi-walled carbon nanotubes-based sensors for strain sensing applications," *Sensors*, vol. 21.4, p. 1261, Feb. 2021. <https://doi.org/10.3390/s21041261>

- [84] N. Bonabi, et al. "Functionalized MWCNTs effects on dramatic enhancement of MWCNTs/SnO<sub>2</sub> nanocomposite gas sensing properties at low temperatures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.223, pp. 252-260, Feb. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.088>
- [85] N. Gupta, S. Gupta, and S. K. Sharma. "Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications," *Carbon Letters*, vol. 29, pp. 419-447, Jul, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>
- [86] S. Anuluxan, et al. "Graphene synthesis and its recent advances in applications—a review," *C*, vol.7.4, p. 76, Nov. 2021. <https://doi.org/10.3390/c7040076>
- [87] T. Chenggang, et al. "A review of graphene-based temperature sensors," *Microelectronic Engineering*, vol. 278, p. 112015, Jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2023.112015>
- [88] G. Xiao-Guang, et al. "Graphene and its derivatives-based optical sensors," *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, p. 615164, Feb. 2021. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.615164>
- [89] G. Silin, et al. "Wing surface deformation reconstruction by graphene-based e-skin," *Measurement*, vol. 237, p. 115230, Sep. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.115230>
- [90] L. Hyo-Ryoung, et al. "Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment," *Advanced Materials*, vol. 32.15, p. 1901924, Jul. 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201901924>
- [91] L. Lin-Bao, et al. "Light trapping and surface plasmon enhanced high-performance NIR photodetector," *Scientific reports*, vol.4.1, p. 3914, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1038/srep03914>
- [92] D. Guérin, et al. "Synthesis and electrical properties of fullerene-based molecular junctions on silicon substrate," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20.13 pp. 2680-2690, Feb. 2010. <https://doi.org/10.1039/B924255D>

[93] Y.L. Kim, et al. "Voltage-switchable photocurrents in single-walled carbon nanotube–silicon junctions for analog and digital optoelectronics," *Nature Photonics*, vol. 8.3, pp. 239-243, Feb. 2014. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.1>

[94] M. Krajewski, et al. "Optical properties and light-induced charge transfer in selected aromatic C60 fullerene derivatives and in their bulk heterojunctions with poly (3-hexylthiophene)," *Materials*, vol. 15.19, p. 6908, Oct. 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15196908>

## ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] **Я.О. Ліневич**, В.М. Коваль. “Сенсори на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для промислового, екологічного та медичного моніторингу,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т.27, №2, сс. 264376-1-264376-28, Серп. 2022. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.me.264376> (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б*).

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою проведено літературний огляд з новими розробками та дослідженнями у сфері сенсорів фізичних та хімічних величини, підготовано текст оглядової статті та проведено обговорення із співавторами.

[2] **Я.О. Ліневич**, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О Лакида “Сенсори температури на основі кремнієвих нанониток, одержаних методом металостимульованого хімічного травлення,” *Перспективні технології та прилади*, №21, с. 137-145, Лютий 2023. <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2022-21-21>. (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б*).

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів температури резистивного та діодного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу вихідної підкладки, часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту  $H_2O_2$  на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури резистивного та діодного типу на основі масиву КНН та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[3] **Y. Linevych**, V. Koval, M. Dusheiko and M. Lakyda, “Influence of Surface Morphology of Silicon Nanowire Array on Their Humidity-Sensitive Characteristics,” *Radioelectron.Commun.Syst*, vol. 66, pp. 422–431 August 2023. <https://doi.org/10.3103/S0735272723110018>.

*(Стаття у закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 4 квартилю (Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції виготовлення сенсорів вологості діодного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу поверхневої морфології на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри, які приводять до поверхневої морфології з кращими вологочутливими характеристиками. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[4] **Я. Ліневич**, В. Коваль, М. Душейко, В. Сачевнік, і М. Лакида, “Дослідження впливу параметрів синтезу кремнієвих нанониток на характеристики фоточутливих сенсорів”, *Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування*, вип. 66(2), с. 52–59, Груд 2023. [https://doi.org/10.20535/1970.66\(2\).2023.294961](https://doi.org/10.20535/1970.66(2).2023.294961) *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).*

**Особистий внесок здобувача:** **Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні фоточутливих сенсорів діодного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу вихідної підкладки, часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення фоточутливих сенсорів діодного типу на основі масиву КНН та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[5] **Y. Linevych**, V. Koval, M. Dusheiko, and M. Lakyda, “Humidity Diode Sensors Based on 1D Nanosized Silicon Structures,” *Sci. innov.*, vol. 20, no. 3, pp. 67–81, May 2024. <https://doi.org/10.15407/scine20.03.067> *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії А, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 3 квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів вологості діодного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу вихідної підкладки, часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів вологості діодного типу на основі масиву КНН та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[6] **Ya. Linevych**, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda, Y. Yasiievych, and S. Maliuta. "Silicon 1D Structures for Resistive and Diode Temperature Sensors," *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, vol. 22, № 2, pp. 335–351, Jun. 2024. <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.335> (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії А, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 4 квартилю (Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank*).

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів температури резистивного та діодного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу попередньої додаткової обробки текстурування поверхні масиву КНН та додаткові постоброби в ізотропному/анізотропному травнику на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури резистивного та діодного типу на основі масиву КНН та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[7] **Ya. Linevych**, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda. "Application of Silicon Nanowires in Sensors of Temperature, Light And Humidity", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.183, p.108671, Dec. 2024, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108773>. (*Стаття у закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та*

*віднесеному до 1 квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів температури та освітленості резистивного типу та сенсорів вологості ємнісного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу вихідної підкладки, часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту  $H_2O_2$  на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури та освітленості резистивного типу та сенсорів вологості ємнісного типу на основі масиву КНН та встановлено механізм дії даних сенсорів.

[8] Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda, N. Kavraska. “Odor Sensors Based on Silicon Nanowires with a Modified Surface for Electronic Nose Application”, *IEEE Sensors Letters*, pp. 1-4. December 2024. <https://doi.org/10.1109/LESENS.2024.3509996>

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів запаху ємнісного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу виду модифікації на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення таких сенсорів.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] В. Лапшуда, **Я. Ліневич**, О. Яценко, А. Гондовська “Резистивні сенсори вологи на основі наноцелюлози” Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2021, 18-20 травня, Львів, Україна, ст.52.

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів вологості, проведено обговорення результатів та написання доповіді разом із співавторами.

[2] **Y. Linevych**, V. Koval, M. Dusheiko, Y. Yakymenko, M. Lakyda and V. Barbash, “Silicon Diode Structures Based on Nanowires for Temperature Sensing

Application”, 2022 41th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 2022. – Kyiv, Ukraine. pp.190-195. <https://10.1109/ELNANO54667.2022.9927122>.

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів температури діодного типу на основі масиву КНН в режимі постійного струму та постійної напруги, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури резистивного та діодного на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури діодного типу. Підготовлені тези та доповідь на конференцію. Здійснено виступ на конференції.

[3] **Y. Linevych**, V. Koval, M. Dusheiko, Y. Yakymenko, M. Lakyda and V.Barbash, “1D Silicon Nanostructures for Detection of Volatile Organic Compounds”, 2024 42th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 2024. – Kyiv, Ukraine. pp.98-102. [10.1109/ELNANO63394.2024.10756859](https://10.1109/ELNANO63394.2024.10756859)

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів летких органічних сполук діодного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури резистивного та діодного на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення сенсорів температури діодного типу. Підготовлено доповідь на конференцію. Здійснено виступ на конференції.

[4] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and **Y. Linevych**. “Disposable Bend Sensors Based on Nanocellulose Composites for Muscle Activity Monitoring” *IEEE Conference Elnano-2024* p. 270 – 275. [10.1109/ELNANO63394.2024.10756892](https://10.1109/ELNANO63394.2024.10756892)



**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем проведено тестування сенсорів вигину на тілі людини з метою вивчення м'язової активності людини, проведено обговорення результатів та написання доповіді разом із співавторами.

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[1] **Я.О. Ліневич**, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О. Лакида. “Синтез та дослідження кремнієвих 1D нанорозмірних структур для застосування в сенсорах освітленості,” *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Т.33, №4, с.327-337, Черв. 2022. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.4/50>. *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).*

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні фоточутливих сенсорів діодного та резистивного типу на основі масиву КНН, проведено вимірювання статичних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу вихідної підкладки, часів травлення/осадження, кількості AgNPs, та вмісту  $H_2O_2$  на робочі характеристики приладів, встановлено технологічні параметри для виготовлення фоточутливих сенсорів діодного та резистивного типу на основі масиву КНН та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[2] **В. А. Лапшуда**, **Я. О. Ліневич**, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, і В. А. Барбаш, “Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки” *ТКЕА*, №. 4-6, С. 3-9. 2022. <https://doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.03> . *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).*

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем проведено вимірювання вологочутливих характеристик сенсорів, проведено обговорення результатів та написання статті із співавторами.

[3] **В. А. Лапшуда**, **Я. О. Ліневич**, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, В. А. Барбаш, “Ємнісні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т.27(1), 2022 с.255990-1.

<https://doi.org/10.20535/2523-4455.me.255990> (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б*).

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем проведено вимірювання вологочутливих характеристик сенсорів, проведено обговорення результатів та написання статті із співавторами.

[4] А. Найдъонов, В. Коваль, М. Душейко, А. Барбаш, Я. Ліневич. “Аналіз формування тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів для сенсорів вигину,” *Перспективні технології та прилади*, ЛНТУ, Том 1, № 24, квітень 2024, <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2024-24-12> (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б*).

**Особистий внесок здобувача:** Здобувачем проведено вимірювання сенсорів на тілі людини з метою вивчення м'язової активності людини та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

## ДОДАТОК Б Таблиці параметрів досліджених сенсорів

Таблиця Б.1 – Робочі параметри сенсорів етанолу на основі КНН

Матеріал сенсора	Принцип дії	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відг. / час відн, с	Робоча температура, °С	Посилання
			Концентрація аналіту, ppm	Rg/Ra			
MWCNTs/КНН	Резистивний	–	1	1.42	3/5	20	28
ZIF-67@КНН	Резистивний	0,25–200	200	8.57	6/36	20	43
ZIF8&Ag@КНН	Резистивний	0,125–50	50	6.46	20/48	20	42
Ag@КНН	Резистивний	5–50	50	1.5	–/–	20	42
КНН	Резистивний	10–20	20	1.2	–/–	20	42
КНН	Ємнісний	0-500	50	0,2	15/30	20	41
MWNTs/ZnO	–	20-30000	–	–	4/20	200–320	45
фторовані MWCNTs	–	50–400	–	1.13	95/227	20	46

Таблиця Б.2 – Робочі параметри сенсорів формальдегіду на основі КНН

Матеріал Сенсора	Робочий діапазон , ppm	Відгук сенсора		Час відг. / час відн, с	Робоча температур а, °C	Посила ння
		Концентраці я аналіту, ppm	Rg/Ra			
КНН	-	10	2.5	11/-	300	31
ZnO @КНН	0,01– 1000	0,01	1.27	19/14	20	26
rGO@p- КНН	0,1–100	1	1,01	30/3	25	32
rGO@n- КНН	5–50	10	6.4	13/–	300	31
ZnO/nano fiber	100- 1000	100	12.61	31/17	25	33

Таблиця Б.3 – Робочі параметри сенсорів аміаку на основі КНН

Матеріал	Принцип дії	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відг. / час відн, с	Робоч а темпе ратура , °C	Поси ланн я
			Конце нтраці я аналіт у, ppm	Rg/Ra / (Rg- Ra)/Ra*10 0%			
КНН	Резистив ний	10-100	10	- /99	68/210	25	36
PPy- NPs@LN Ws	Резистив ний	1–500	10	2,4/ -	-/-	20	35

Продовження таблиці Б.3

Матеріал	Принцип дії	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відг. / час відн, с	Робоча температура, °C	Посилання
			Концентрація аналіту, ppm	$R_g/R_a / (R_g - R_a)/R_a * 100\%$			
PPy-shell@LNWs	Резистивний	0,136–500	10	10,1/ -	-/-	25	35
КНН	Польовий транзистор	0,1–200	100	- /75	360/1440	25	34
ZnO	Польовий транзистор	-	20	- /1	100/200	180	37

Таблиця Б.4 – Робочі параметри сенсорів азоту на основі КНН

Матеріал Сенсора	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відг. / час відн, с	Робоча температура, °C	Посилання
		Концентрація аналіту, ppm	$\Delta R/R_a$			
КНН	1-5	5	2,36	18/92	25	24
Cu <sub>2</sub> O/КНН	0,54–500	1	64	3/3.38	20	24
КНН/WO <sub>3</sub>	0,25–5	2	2,88	-/-	25	27
OTS/КНН	0,1–250	250	41,6	9/185	25	41
CuO nanowires	-	50	1,15		350	42

Таблиця Б.5 – Робочі параметри сенсорів рівня рН на основі КНН

Матеріал Сенсора	Робочий діапазон, рН	Відгук сенсора		Посилання
		Концентрація аналіту, ppm	dU/d(pH)	
КНН	3-10.5	8	5 мВ/рН	46
double-gate КНН FET	4–10	10	75,71 мВ/рН	47
КНН-FETs	1-12	12	54,5 мВ/рН	48
DG-FET/КНН	2-10	10	1437,8 мВ/рН	49
IGZO/КНН	2-10	10	50 мВ/рН	45

Таблиця Б.6 – Технологічні параметри створення резистивних сенсорів фізичних та хімічних величин на основі КНН

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки, хв
Серія 1								
55	КДБ-1	-	-	-	-	-	-	-
56	КДБ-1	20	20	90	68	-	-	-
57	КДБ-1	60	60	90	68	-	-	-
58	КДБ-1	20	20	30	68	-	-	-
59	КДБ-1	20	20	60	68	-	-	-
60	КДБ-1	20	20	150	68	-	-	-
61	КДБ-1	20	20	90	68	-	Кислотний	5
62	КДБ-1	20	20	90	68	-	Лужний	5
63	КДБ-1	20	20	90	68	+	-	15

Продовження таблиці Б.6

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки, хв
Серія 1								
64	КДБ-1	-	-	-	-	+	-	15
Серія 2								
73	КДБ-20	20	30	68	0,8	-	-	-
74	КДБ-20	20	90	68	0,8	-	-	-
75	КДБ-20	60	90	68	0,8	-	-	-
76	КДБ-20	60	30	68	0,8	-	-	-
Серія 3								
01	КДБ-10	-	-	-	-	-	-	-
02	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	-	-
03	КДБ-10	60	90	68	0,8	-	-	-
04	КДБ-10	20	30	68	0,8	-	-	-
05	КДБ-10	20	60	68	0,8	-	-	-
06	КДБ-10	20	150	68	0,8	-	-	-
07	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Кислотний	5
08	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Лужний	5
09	КДБ-10	20	90	68	0,8	+	-	15
Серія 4								
5-1	КДБ-10	-	-	-	-	-	-	-
5-2	КДБ-10	20	5	68	0,8	-	-	-
5-3	КДБ-10	20	10	68	0,8	-	-	-
5-4	КДБ-10	20	20	68	0,8	-	-	-
5-5	КДБ-10	20	25	68	0,8	-	-	-

Продовження таблиці Б.6

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки, хв
5-6	КДБ-10	60	5	68	0,8	-	-	-
5-7	КДБ-10	60	10	68	0,8	-	-	-
5-8	КДБ-10	60	20	68	0,8	-	-	-
5-9	КДБ-10	20	90	68	0,2	-	-	-
5-10	КДБ-10	20	90	68	0,6	-	-	-
5-11	КДБ-10	20	90	68	1	-	-	-
5-12	КДБ-10	20	90	68	1,2	-	-	-
5-13	КДБ-10	20	90	68	1,4	-	-	-
5-14	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Кислотний	1
5-15	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Кислотний	3
5-16	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Лужний	1
5-17	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Лужний	3

Таблиця Б.7 – Структурні параметри масиву КНН

Номер зразку	С.к.з. шорсткості, нм	Середня висота нанониток, нм	Макс. висота нанониток, нм	Поруватість, %
<b>30</b>	5	34	154	-
<b>31</b>	198	683	1499	60
<b>32</b>	226	736	2146	82,5
<b>33</b>	315	893	2244	90
<b>34</b>	753	1346	4066	98
<b>35</b>	92	333	854	84
<b>36</b>	117	393	905	84
<b>37</b>	186	531	1175	82
<b>38</b>	262	698	1675	79
<b>39</b>	262	1014	1992	61
<b>40</b>	396	1237	1908	62



Продовження таблиці Б.7

Номер зразку	С.к.з. шорсткості, нм	Середня висота нанониток, нм	Макс. висота нанониток, нм	Поруватість, %
41	47	324	668	44
42	247	733	1738	67
43	182	732	1340	52
44	435	1079	2150	72
45	63	421	582	47
46	273	962	2472	77
47	101	821	1158	54
48	355	1395	2220	65
49	686	1156	3877	99
50	654	1378	3407	98
51	591	1101	2650	92
52	707	1279	3049	96
53	590	1507	2774	56
54	558	1153	2671	-

Таблиця Б.8 – Розраховані коефіцієнти, які описують механізми чутливості резистивних сенсорів температури та освітленості на основі масиву КНН

№ зразку	Енергія активації	( $\gamma$ )
55	0,15	0,93
56	0,74	0,86
57	-	0,93
58	-	0,96
59	-	1,01
60	-	0,66
61	-	1,01
62	-	0,62
63	-	0,31
64	-	0,9
73	-	0,87

Продовження таблиці Б.8

№ зразку	Енергія активації	( $\gamma$ )
74	0,21	0,65
75	-	0,57
76	-	1,04
0,1	0,01	0,77
0,2	0,44	0,69
0,3	-	0,5
0,4	-	0,97
0,5	-	1
0,6	-	0,74
0,7	-	0,63
0,8	-	0,97
0,9	-	0,35
0,10	-	1,28
5-1	0,21	1,1
5-2	-	1,1
5-3	-	1,07
5-4	-	1,02
5-5	-	1,06
5-6	-	1,02
5-7	-	1,03
5-8	-	0,96
5-9	0,31	0,57
5-10	0,09	0,76
5-11	0,39	0,7
5-12	0,26	0,92
5-13	0,17	0,75

Продовження таблиці Б.8

№ зразку	Енергія активації	( $\gamma$ )
5-14	0,30	0,99
5-15	0,29	1
5-16		1,03
5-17		1,03

Таблиця Б.9 – Розраховані коефіцієнти, які описують механізми чутливості ємнісних сенсорів вологості на основі масиву КНН

№ зразку	Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Фрейндліха			Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Ленгмюра		
	n	K	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	$\Gamma_{\infty}$	R <sup>2</sup>
55	123,1	671,3	0,058	1844,6	664,6	0
56	2,5	2,4	0,49	9,7	2,1	0,39
57	1,6	2,9	0,73	4,1	2,8	0,7
58	3,9	635,8	0,94	11,9	634,1	0,83
59	14,9	155,8	0,65	63,9	154,2	0,46
60	3,6	2,5	0,32	16,4	2,3	0,27
61	10,1	250,2	0,58	40,8	246,7	0,47
62	0,9	894,3	0,68	1,5	670,0	0,62
63	1,9	670,2	0,71	4,6	653,5	0,74
64	1,2	967,6	0,88	1,0	1571,9	0,95
73	0,4	652,5	0,83	1,6	9,5	0,94
74	0,5	30,4	0,91	0,7	9,5	0,94
75	0,3	23,9	0,99	1,6	0,1	0,96
76	2,2	257,5	0,82	5,9	252,7	0,75
0.1	0,6	9,5	0,75	0,4	11,7	0,75

Продовження таблиці Б.9

№ зразку	Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Фрейндліха			Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Ленгмюра		
	n	K	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	Γ <sub>∞</sub>	R <sup>2</sup>
0.2	0,8	21,5	0,57	2,1	10,4	0,49
0.3	1,1	7,4	0,92	0,4	26,2	0,99
0.4	3,3	8,7	0,61	10,8	8,4	0,61
0.5	6,2	74,0	0,59	24,3	72,0	0,48
0.6	1,7	3,2	0,54	5,0	2,8	0,62
0.7	5,8	135,3	0,82	21,4	132,9	0,65
0.8	13,0	376,8	0,54	55,8	372,0	0,4
0.9	1,3	3589,0	0,85	2,0	4061,7	0,87
0.10	2,3	476,4	0,79	3,7	574,2	0,92
5-1	22,8	90,8	0,76	93,0	90,4	0,61
5-2	84,2	33,2	0,8	344,3	33,2	0,66
5-3	12,7	54,6	0,7	51,8	54,1	0,54
5-4	9,5	30,6	0,61	39,1	30,1	0,47
5-5	16,2	33,1	0,56	67,2	32,8	0,44
5-6	57,4	64,2	0,71	251,8	64,1	0,5
5-7	10,9	39,6	0,58	47,2	39,0	0,41
5-8	3,2	33,9	0,57	12,0	31,6	0,47
5-9	1,6	5,4	0,93	1,8	7,7	0,98
5-10	5,1	22,9	0,65	20,5	22,1	0,47
5-11	1,2	187,1	0,98	0,5	555,1	0,99
5-12	2,8	142,7	0,98	6,4	150,8	0,97
5-13	2,2	231,2	0,86	3,0	293,9	0,96
5-14	1,8	6,4	0,86	4,1	6,5	0,81
5-15	2,9	61,5	0,95	7,1	63,7	0,93

Продовження таблиці Б.9

№ зразку	Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Фрейндліха			Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Ленгмюра		
	n	K	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	Γ <sub>∞</sub>	R <sup>2</sup>
5-16	0,4	67,0	0,79	0,4	13,5	0,74
5-17	0,4	74,8	0,79	0,4	13,3	0,75

Таблиця Б.10 – Розраховані статичні та динамічні параметри резистивних та ємнісних сенсорів фізичних та хімічних величин на основі масиву КНН

№ зразку	Статичні параметри (відгук/коефіцієнт чутливості)						Динамічні параметри (Час відгуку/відновлення)					
	Сенсори температури, К		Сенсори освітленості, i, %/lmV		Сенсори вологості, (%RH) <sup>-1</sup>		Сенсори температури, с		Сенсори освітленості, с		Сенсори вологості, с	
<b>55</b>	1,1		4	77,6	1,0	0,07	13,32	99,7	0,45	0,45	36	41,4
<b>56</b>	3,2		4,17	73,8	20,2	2,67	7,38	83	2,25	0,9	53,1	27
<b>57</b>	4,2		7,85	101,5	8,5	1,48	15,8	37,7	2,97	2,25	25,2	20,7
<b>58</b>	4,1		40	100,9	1,8	0,67	17,6	94,3	0,99	0,9	91,8	47,7
<b>59</b>	4,2		106,6	90,6	1,1	0,16	1,08	10	0,18	0,18	90,9	45
<b>60</b>	1,0		6,2	55,7	14,4	1,89	14,8	38,9	2,16	2,07	81	16,2
<b>61</b>	2,1		10,5	193,0	4,4	1,14	3,42	2,16	0,72	0,63	41,4	58,5
<b>62</b>	2,5		5,5	52,4	21,2	3,71	14,49	60,48	0,72	0,45	51,3	39,6
<b>63</b>	9,0		8,8	24,9	14,7	2,46	11,61	18,36	0,72	0,27	43,2	12,6
<b>64</b>	0,9		1,1	92,0	7,7	2,24	32,85	70	2,97	1,35	86,4	56,7
<b>73</b>	2,5		15,7	90,7	251,5	5,09	7,65	12,24	0,63	0,72	81	47,7

Продовження таблиці Б.10

№ зразку	Статичні параметри (відгук/коефіцієнт чутливості)						Динамічні параметри (Час відгуку/відновлення)					
	Сенсори температури , %/K		Сенсори освітленості, i,%/lmV		Сенсори вологості, (%RH) <sup>-1</sup>		Сенсори температури, с		Сенсори освітленості, с		Сенсори вологості, с	
<b>74</b>	9,0		2,9	53,7	41,1	4,61	22,6	46	1,17	1,62	76,5	22,5
<b>75</b>	9,4		2,7	49,3	209,3	7,34	21,6	38,7	0,72	0,27	85,5	28,8
<b>76</b>	10,3		13,7	210,1	3,5	1,44	3,7	57	1,89	2,52	43,2	35,1
<b>01</b>	0,8		1,07	85,3	314,0	6,09	27,8	79	1,8	2	44,1	88,2
<b>02</b>	4,3	4422	4,29	49,2	37,0	4,24	3	13,3	0,81	0,36	61	20,7
<b>03</b>	1,1		1,28	39,5	16,8	1,98	2,25	11,8	1,08	0,54	41,4	18
<b>04</b>	4,5	2900	12,56	104,5	5,7	1,39	14,4	46	0,18	0,63	48,6	43,2
<b>05</b>	4,4	2160	129,7	127,2	1,8	0,54	12,5	59,5	0,18	0,63	80	43,2
<b>06</b>	1,1	2451	2,81	87,2	49,2	3,7	6,93	16,29	1,53	0,27	60,3	22,5
<b>07</b>	1,6	1915	1,55	51,5	1,4	1,13	3,69	18,27	0,63	0,9	54	63,9
<b>08</b>	3,8	4982	101	149,3	1,3	0,3	15,75	54,09	0,18	0,27	84,6	53,1
<b>09</b>	8,5		3,9	42,0	7,4	2,3	9,45	41,22	0,81	0,81	86,4	26,1
<b>010</b>	0,8		1,09	257,8	2,1	0,74	8	69,21	0,63	0,27	25,2	46
<b>5-1</b>	4,5		1,44	149,1	1,0	0,04			0,27	0,36	71,1	56,7
<b>5-2</b>	10,4	4044	23,09	68,2	1,0	0,03	18,45	8,55	0,18	0,63	39,6	41,4

## Продовження таблиці Б.10

№ зразку	Статичні параметри (відгук/коефіцієнт чутливості)						Динамічні параметри (Час відгуку/відновлення)					
	Сенсори температури , %/K		Сенсори освітленості, i,%/lmV		Сенсори вологості, (%RH) <sup>-1</sup>		Сенсори температури, с		Сенсори освітленості, с		Сенсори вологості, с	
<b>5-3</b>	6,7	2856	3,49	108,4	1,5	0,4	4,95	10,9	0,72	0,63	55,8	54,9
<b>5-4</b>	9,7	5217	12,2	119,9	1,6	0,41	6,75	12,3	0,45	0,45	55,8	46,5
<b>5-5</b>	7,9	2992	2,57	120,9	1,3	0,28	14,4	43,2	0,45	0,54	60,3	56,7
<b>5-6</b>	27,9		11,7	93,3	1,0	0,00	3,7	16	0,27	0,18	45,9	60,3
<b>5-7</b>	6,9		3,06	65,6	1,8	0,62	17,3	23,13	0,81	0,45		
<b>5-8</b>	6,3		2,14	91,7	2,8	1,17	2,43	5,4	0,54	0,63	29,7	24,3
<b>5-9</b>	4,5	3952	1,35	63,5	2,5	1,13	5,4	13,9	1,98	3,87	46,8	34,2
<b>5-10</b>	3,2	1031	1,43	74,2	1,8	0,71	22,2	63,2	8,46	5,85	42,3	27,9
<b>5-11</b>	21,9	4725	2,52	63,9	6,7	1,95	2	26	0,72	0,54	52,2	26,1
<b>5-12</b>	26,0	3532	4,91	86,7	2,5	0,97	2,88	9,54	0,54	0,63	42,3	18,9
<b>5-13</b>	10,3	2170	6,80	55,6	3,5	1,13	1,8	5,4	0,63	0,72	67,9	23,6
<b>5-14</b>	2,3	3397	5,03	64,1	3,3	1,59	14,5	14,6	0,54	0,9	36	46,8
<b>5-15</b>	8,0	3031	2,04	98,2	2,1	0,84	2,88	15,12	0,27	0,81	74,7	62,1
<b>5-16</b>	6,9	5234	2,03	90,2	1,1	0,23	14,31	23	0,63	0,54	60,3	45,9
<b>5-17</b>	5,9	4325	2,34	112,1	174,3	7	14	28,8	0,63	0,27	33,3	56,7

Таблиця Б.11 – Технологічні параметри створення діодних сенсорів фізичних та хімічних величин на основі КНН

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки
Серія 1								
1-1	КДБ-1	20	30	68	0,8	-	-	-
1-2	КДБ-1	20	30	68	0,8	-	-	-
1-3	КДБ-1	20	30	68	0,8	-	-	-
2-1	КДБ-1	60	30	68	0,8	-	-	-
2-2	КДБ-1	60	30	68	0,8	-	-	-
2-3	КДБ-1	60	30	68	0,8	-	-	-
7	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	-	-
9	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	-	-
11-1	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	Кислотний	15/5 хв.
11-2	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	Лужний	15/5 хв
11-3	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	-	15 хв
12-1	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	Кислотний	5 хв
12-2	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	Лужний	5 хв
Серія 2								
2	КДБ-1	25	30	68	0,8	-	-	-
3	КДБ-10	20	30	68	0,8	-	-	-
5	КДБ-1	25	90	68	0,8	-	-	-
6	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	-	-
7	КДБ-10	10	45	68	0,8	-	-	-
12	КДБ-1	10	30	68	0,8	-	-	-



Продовження таблиці Б.11

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки
14	КДБ-1	40	30	68	0,8	-	-	-
16	КДБ-1	60	30	68	0,8	-	-	-
19	КДБ-1	20	90	68	0,4	-	-	-
20	КДБ-1	20	150	68	0,4	-	-	-
24	КДБ-1	20	90	34	0,8	-	-	-
Серія 3								
1	КДБ-1	20	90	34	0,4	-	-	-
2	КДБ-1	20	90	34	0,8	-	-	-
3	КДБ-1	20	90	34г	1,2	-	-	-
4	КДБ-1	20	45	34	0,8	-	-	-
5	КДБ-1	20	135	34	0,8	-	-	-
6	КДБ-1	60	45	34	0,8	-	-	-
7	КДБ-1	60	90	34	0,8	-	-	-
8	КДБ-1	60	135	34	0,8	-	-	-
Серія 4								
100	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	-	-
101	КДБ-1	60	90	68	0,8	-	-	-
102	КДБ-1	20	30	68	0,8	-	-	-
104	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	Кислотний	5 хв
105	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	Лужний	5 хв
106	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	-	-
109	КДБ-1	60	30	68	0,8	+	-	-
110	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	Кислотний	15/5 хв

Продовження таблиці Б.1

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки
111	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	Лужний	15/5 хв
112	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	-	-
113	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	-	15 хв
Серія 5								
30	КДБ-10	-	-	-	-	-	-	-
31	КДБ-10	10	90	68	0,8	-	-	-
32	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	-	-
33	КДБ-10	40	90	68	0,8	-	-	-
34	КДБ-10	60	90	68	0,8	-	-	-
35	КДБ-10	20	15	68	0,8	-	-	-
36	КДБ-10	20	30	68	0,8	-	-	-
37	КДБ-10	20	45	68	0,8	-	-	-
38	КДБ-10	20	60	68	0,8	-	-	-
39	КДБ-10	20	135	68	0,8	-	-	-
40	КДБ-10	20	150	68	0,8	-	-	-
41	КДБ-10	20	30	34	0,8	-	-	-
42	КДБ-10	20	30	136	0,8	-	-	-
43	КДБ-10	20	90	34	0,8	-	-	-
44	КДБ-10	20	90	136	0,8	-	-	-
45	КДБ-10	20	30	68	0,4	-	-	-
46	КДБ-10	20	30	68	1,6	-	-	-
47	КДБ-10	20	90	68	0,4	-	-	-

Продовження таблиці Б.11

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки
48	КДБ-10	20	90	68	1,6	-	-	-
49	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Кислотний	5 хв
50	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Лужний	5 хв
51	КДБ-10	20	90	68	0,8	+	Кислотний	15/5 хв
52	КДБ-10	20	90	68	0,8	+	Лужний	15/5 хв
53	КДБ-10	20	90	68	0,8	+	-	15 хв
54	КДБ-10	-	-	-	-	+	-	15 хв
Серія 6								
65	КДБ-20	-	-	-	-	-	-	-
66	КДБ-20	20	90	68	0,8	-	-	-
67	КДБ-20	20	90	68	0,8	-	Кислотний	5 хв
68	КДБ-20	20	90	68	0,8	-	Лужний	5 хв
69	КДБ-20	20	90	68	0,8	+	Кислотний	15/5 хв
70	КДБ-20	20	90	68	0,8	+	Лужний	15/5 хв
71	КДБ-20	20	90	68	0,8	+	-	15 хв
72	КДБ-20	-	-	-	-	+	-	15 хв
Серія 7								
77	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	-	-
78	КДБ-1	20	30	68	0,8	-	-	-
79	КДБ-1	20	30	34	0,8	-	-	-
80	КДБ-1	20	30	136	0,8	-	-	-
81	КДБ-1	20	90	34	0,8	-	-	-
82	КДБ-1	20	90	136	0,8	-	-	-

Продовження таблиці Б.11

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки
83	КДБ-1	20	30	68	0,4	-	-	-
84	КДБ-1	20	30	68	1,6	-	-	-
85	КДБ-1	20	90	68	0,4	-	-	-
86	КДБ-1	20	90	68	1,6	-	-	-
87	КДБ-1	-	-	-	-	+	-	15 хв
88	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	-	15 хв
89	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	Кислотний	5 хв
90	КДБ-1	20	90	68	0,8	-	Лужний	5 хв
91	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	Кислотний	15/5 хв
92	КДБ-1	20	90	68	0,8	+	Лужний	15/5 хв
93	КДБ-1	10	90	68	0,8		-	-
94	КДБ-1	40	90	68	0,8		-	-
95	КДБ-1	60	90	68	0,8		-	-
96	КДБ-1	20	150	68	0,8		-	-
97	КДБ-1	20	90	68	0,8		-	-
98	КДБ-1	20	90	68	0,8		-	-
Серія 8								
4-1	КДБ-10	-	-	-	-	-	-	-
4-2	КДБ-10	20	5	68	0,8	-	-	-
4-3	КДБ-10	20	10	68	0,8	-	-	-
4-4	КДБ-10	20	20	68	0,8	-	-	-
4-5	КДБ-10	20	25	68	0,8	-	-	-

Продовження таблиці Б.11

№ зразку	Параметри стандартного процесу МСХТ					Додаткові технологічні операції до або після процесу МСХТ		
	Тип підкладки	t <sub>осад.</sub> 1, с	t <sub>трав.</sub> 2, хв	AgN O <sub>3</sub> , мг	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	Текстурування	Додатковий травник	Час додаткової обробки
4-6	КДБ-10	60	5	68	0,8	-	-	-
4-7	КДБ-10	60	10	68	0,8	-	-	-
4-8	КДБ-10	60	20	68	0,8	-	-	-
4-9	КДБ-10	20	90	68	0,2	-	-	-
4-10	КДБ-10	20	90	68	0,6	-	-	-
4-11	КДБ-10	20	90	68	1	-	-	-
4-12	КДБ-10	20	90	68	1,2	-	-	-
4-13	КДБ-10	20	90	68	1,4	-	-	-
4-14	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Кислотний	1 хв
4-15	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Кислотний	3 хв
4-16	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Лужний	1 хв
4-17	КДБ-10	20	90	68	0,8	-	Лужний	3 хв

Таблиця Б.12– Розраховані статичні та динамічні параметри діодних сенсорів фізичних та хімічних величин на основі масиву КНН

№ зразку	Статичні параметри				Динамічні параметри	
	Коеф. випрямлення	Коеф. Термочутливості, мВ/К	Коеф. Фоточутливості, мА/лмВ	Коеф. Волгочутливості, (%RH) <sup>-1</sup>	Час відгуку/відновлення сенсорів вологості, с	
<b>1-1</b>	1,7	0,02	60,6	-		
<b>1-2</b>	2,5	0	54,41	-		

Продовження таблиці Б.12

№ зразку	Статичні параметри				Динамічні параметри	
	Коеф. випрямлення	Коеф. Термочутливості, мВ/К	Коеф. Фоточутливості, мА/лмВ	Коеф. Волгочутливості, (%RH) <sup>-1</sup>	Час відгуку/відновлення сенсорів вологості,с	
1-3	4,7	0,17	76,04	-		
2-1	41,0	0,67	56,5	-		
2-2	16,1	0,05	91,8	-		
7	569,4	2,17	25,8	0,96		
9	-	-	25,6	-		
11-1	28	1	6,9	1,88	25,0	30,0
11-2	3,1	0,05	77,4	0,14		
11-3	441,4	2,17	35,9	-		
12-1	676	2,17	11,31	3,70	60,0	55,0
12-2	16	0,67	144,9	0,01		
2	133	1,33	1,53	3,30		
3	489	1,16		4,02	25,0	45,0
5	1.15	3		0,35		
6	730	1,6		3,75		
7	128	1.83		2,71		
12	100	1,73	1,07	0,95		
14	159	1,46	0,97	2,44		
16	739	1,66		3,53		
19	618	1	1,02	3,32	80,0	50,0
20	1207	1,33	0,66	2,09		
24	865	2,16		2,33		
1	123	2,3	2,6	1,1	124	92
2	165	0,9	1,2	2	46	46

Продовження таблиці Б.12

№ зразку	Статичні параметри				Динамічні параметри	
	Коеф. випрямлення	Коеф. термочутливості /відгук	Коеф. фоточутливості/відгук	Коеф. вологочутливості/відгук	Час відгуку/відновлення сенсорів вологості,с	
3	90	1,3	0,8	1	60	68
4	48	2	2,1	1	84	92
5	6	1,3	0,8	0,5	76	52
6	77	1,3	2,3	1,4	86	94
7	152	1,8	1,5	0,8	52	52
8	44	1,3	1,2	1	57	57
100	55	1,7	2,8	1,5	20	36
101	13	0,8	2,3	2,1	44	36
102	57	1,5	3,1	0,8	92	68
104	1924	2,3	2,1	3	92	68
105	2	0,2	1,2	0,2	76	60
106	2503	2			76	48
109	1745	2,5	2,5	4,9	53	61
110	32	1	2,4	1,8	44	28
111	54	1,7	2,3	3,2	68	60
112	90	1,5	2,2	0,8	86	77
113	123	2,3	1,5	1,6	124	92

Таблиця Б.13 – Розраховані параметри термочутливості діодних сенсорів на основі КНН

Зразок	2	3	5	6	7	12	14	16	19	20	24
$S_1$ , мВ/К ( $I=100\mu A$ )	1,33	1,16	3	1,6	1,83	1,73	1,46	1,66	1	1,33	2,16
$S_2$ , а.о./К <sup>-1</sup> ( $U=1B$ )	415	488	383	837	1368	208	1565	551	752	465	49
$S_3$ , а.о./К <sup>-1</sup> ( $U=-1V$ )	1488	2181	2531	3051	2402	1609	2847	2775	2292	6130	2801

Таблиця Б.14– Розраховані статичні та динамічні параметри резистивних сенсорів фізичних та хімічних величин на основі модифікованого масиву КНН фулеренами, БВНТ та графеном

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
Модифікація Фулеренами КДБ-1																
Ф1	37,8	0,054	9,5	0,504	1,9	43,2	-	-	13,9	0,18	12,3	0,297	3,8	16,56	1,1	1,4
Ф2	9,4	0,018	3,3	0,324	21,6	29	-	-	7,0	0,081	6,2	0,162	3,0	16,29	1,5	11,4
Ф3			24,0	0,558	2,0	14,76	-	-	3,3	0,072	6,5	0,099	6,2	19,62	1,2	0,72
Ф4	19,7	0,189	3,8	0,153	2,4	56,43	-	-	6,6	0,072	10,9	0,162	3,1	8,1	1,5	5,6
Ф5	15,0	0,018	11,3	0,396	1,2	83,25	-	-	2,6	0,063	8,1	0,315	3,8	13,95	1,43	4,8
Модифікація Фулеренами КДБ-1 + Кислотно модифікований масив																
Ф1	1,6	0,081	3,2	0,126	3,2	29,4	-	-	1,4	0,144	4,1	0,072	2,1	14,4	-	-
Ф2	1,5	0,09	5,2	0,18	6,2	15,39	-	-	1,3	0,135	5,2	0,108	3,7	18,45	-	-
Ф3	3,4	0,027	6,8	0,198	3,2	24,48	-	-	1,6	0,162	7,0	0,216	3,3	8,82	-	-
Ф4	4,0	0,045	6,5	0,144	1,5	22,41	-	-	1,8	0,018	4,2	0,108	2,3	30,69	-	-
Ф5	2,0	0,027	5,2	0,144	3,3	39,06	-	-	1,4	0,144	4,9	0,072	3,0	22,41	-	-



Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
<b>Модифікація Фулеренами КДБ-1 + Лужно модифікований масив</b>																
Ф1	1,7	0,054	4,1	0,099	3,0	27,63	-	-	1,2	0,297	4,2	0,099	3,2	26,73	-	-
Ф2	1,7	0,027	5,6	0,09	2,1	5,49	-	-	1,4	0,135	5,8	0,09	1,2	40,59	-	-
Ф3	2,0	0,162	6,5	0,18	2,0	35,28	-	-	1,6	0,216	7,0	0,171	2,7	11,88	-	-
Ф4	1,7	0,144	3,9	0,108	5,3	108	-	-	1,3	0,198	4,0	0,117	4,3	12,33	-	-
Ф5	1,5	0,171	3,6	0,099	1,5	14,22	-	-	1,2	0,234	3,9	0,108	3,6	38,79	-	-
<b>Модифікація Фулеренами КДБ-10</b>																
Ф1	14,8	0,054	18,6	0,198	2,9	17,46	-	-	3,7	0,045	7,1	0,432	3,9	9,09	1,63	1,125
Ф2	17,8	0,018	-	-	1,3	13,87	-	-	7,8	0,144	19,7	0,342	13,1	84,96	-	-
Ф3	25,8	0,027	17,0	0,144	2,2	21,69	-	-	14,0	0,018	25,1	0,162	3,6	18,66	3,8	3,2
Ф4	44,9	0,018	15,2	0,279	1,4	4,86	-	-	11,2	0,018	8,0	0,153	4,9	16,92	2,6	9
Ф5	20,0	0,018	3,5	0,585	1,8	85,68	-	-	4,4	0,099	9,0	0,108	2,9	11,52	-	-

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
Модифікація Фулеренами КДБ-10 + Кислотно модифікований масив																
Ф1	75,8	0,027	7,5	0,225	1,6	23,58	-	-	41,7	0,018	10,7	0,288	2,7	21,69	5	18,9
Ф2	34,8	0,09	6,8	0,171	1,7	19,71	-	-	20,2	0,018	7,8	0,207	4,5	37,71	4,5	5,85
Ф3	25,6	0,027	9,5	0,531	2,3	21,24	-	-	7,3	0,054	5,4	0,063	4,6	16,65	3,9	2,43
Ф4	5,8	0,018	6,7	0,162	2,2	16,56	-	-	2,0	0,063	7,2	0,099	3,4	6,39	2,3	9,5
Ф5	40,5	0,018	14,5	0,468	1,2	25,65	-	-	12,9	0,054	16,6	0,108	4,7	11,07	2,2	18,36
Модифікація Фулеренами КДБ-10 + Лужно модифікований масив																
Ф1	6,4	0,027	10,0	0,315	2,2	6,3	-	-	3,6	0,234	13,5	0,306	4,2	5,76	1,56	18
Ф2	2,8	0,018	6,5	0,342	4,8	70,92	-	-	2,3	0,027	9,0	0,261	3,9	6,3	1,8	19
Ф3	4,2	0,027	12,1	0,333	6,2	21,87	-	-	2,9	0,027	13,8	0,342	6,0	4,59	2,4	24
Ф4	2,6	0,018	6,6	0,36	2,6	9,18	-	-	1,6	0,036	8,7	0,252	3,7	15,66	2,1	21
Ф5	2,4	0,054	5,8	0,36	3,8	9,27	-	-	2,3	0,081	7,8	0,252	4,0	4,23	2,8	27

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
<b>Модифікація БВНТ КДБ-1</b>																
Ф1	1,2	0,135	2,1	0,099	1,9	33,21	-	-	1,3	0,243	2,2	0,117	6,0	2,88	2,37	26
Ф2	1,8	0,027	3,8	0,135	4,1	4,95	-	-	1,7	0,126	3,3	0,081	5,1	7,38	4,25	25
Ф3	1,9	0,054	8,7	0,144	2,6	51,12	-	-	1,3	0,198	3,8	0,162	2,6	4,95	1,5	14
Ф4	1,4	0,108	1,6	0,099	3,0	24,3	-	-	1,2	0,279	1,5	0,117	4,9	3,6	1,12	11,3
Ф5	1,7	0,108	5,6	0,207	1,4	39,69	-	-	1,4	0,171	4,3	0,189	3,2	48,87	1,3	2,5
<b>Модифікація БВНТ КДБ-1 + Кислотно модифікований масив</b>																
Ф1	2,7	0,09	3,1	0,126	8,7	37,98	-	-	1,8	0,261	2,9	0,117	4,4	22,05	-	-
Ф2	5,0	0,036	6,2	0,36	2,8	9,81	-	-	1,3	0,162	2,0	0,25	4,1	36,45	-	-
Ф3	5,6	0,09	9,4	0,288	1,5	10,71	-	-	1,8	0,135	3,8	0,18	26,3	31,23	-	-
Ф4	3,2	0,081	4,3	0,279	3,0	9,36	-	-	2,3	0,153	4,4	0,18	9,7	24,48	-	-
Ф5	3,8	0,036	7,3	0,36	4,3	20,34	-	-	1,5	0,135	3,8	0,396	6,7	39,24	-	-

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
<b>Модифікація БВНТ КДБ-1 + Лужно модифікований масив</b>																
Ф1	6,7	0,036	5,1	0,126	7,3	12,33	-	-	2,8	0,108	8,4	0,117	4,6	8,01	-	-
Ф2	59,9	0,027	11,3	0,423	2,0	22,77	-	-	5,8	0,108	2,5	0,027	1,8	18,18	-	-
Ф3	17,2	0,072	9,4	0,252	2,0	9,72	-	-	1,7	0,144	3,2	0,153	2,8	14,31	-	-
Ф4	55,4	0,036	25,2	0,315	2,7	22,14	-	-	6,1	0,135	2,5	0,27	1,7	6,75	-	-
Ф5	11,9	0,081	6,1	0,297	6,2	32,94	-	-	6,4	0,072	10,6	0,111	2,7	34,65	-	-
<b>Модифікація БВНТ КДБ-10</b>																
Ф1	21,7	0,045	5,5	0,342	5,9	42,39	-	-	4,0	0,081	14,6	0,315	6,0	14,22	5,2	7,3
Ф2	14,3	0,036	4,8	0,441	2,0	33,9	-	-	1,7	0,09	5,3	0,594	2,9	26,91	3,15	17,9
Ф3	8,2	0,02	10,8	0,531	2,0	37,71	-	-	1,5	0,086	3,2	0,378	4,3	24,48	1,9	6,2
Ф4	38,9	0,054	3,6	0,45	6,0	29,88	-	-	5,1	0,162	4,8	0,558	3,4	49,68	3	9,3
Ф5	3,3	0,081	5,5	0,342	5,9	42,39	-	-	2,2	0,153	4,6	0,216	3,4	8,73	4	14

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
Модифікація БВНТ КДБ-10 + Кислотно модифікований масив																
Ф1	4,5	0,045	20,0	0,405	2,4	36,27	-	-	2,1	0,153	19,3	0,378	4,4	12,24	1,4	3,6
Ф2	4,8	0,018	5,9	0,432	4,6	4,41	-	-	1,3	0,108	3,2	0,648	13,7	97,551	2	15
Ф3	9,9	0,045	10,4	0,684	8,9	8,19	-	-	1,6	0,072	3,2	0,351	9,4	66,6	1,4	7,2
Ф4	2,7	0,045	8,0	0,306	1,6	2,502	-	-	1,7	0,144	6,5	0,432	1,9	5,67	1,6	10,8
Ф5	6,8	0,045	9,5	0,657	1,8	6,39	-	-	1,3	0,117	3,6	0,486	2,3	13,77	-	-
Модифікація БВНТ КДБ-10 + Лужно модифікований масив																
Ф1	4,0	0,045	8,0	0,513	1,9	14,13	-	-	1,9	0,117	8,3	0,36	2,5	16,47	4,64	36
Ф2	3,7	0,099	7,2	0,423	12,5	5,67	-	-	1,1	0,144	2,1	0,36	2,0	29,61	2,1	32
Ф3	6,7	0,045	9,7	0,459	9,5	15,48	-	-	2,1	0,141	5,4	0,342	11,7	51,21	1,3	11
Ф4	8,5	0,063	15,4	0,45	19,4	18,27	-	-	1,4	0,117	3,8	0,486	2,1	11,07	1,5	15
Ф5	2,8	0,027	6,4	0,396	4,9	11,97	-	-	1,1	0,108	2,0	0,243	2,5	7,29	1,6	3,59

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
<b>Модифікація Графеном КДБ-1</b>																
Ф1	15,2	0,036	6,8	0,306	2,2	12,6	-	-	27,5	0,027	17,7	0,207	2,7	22,5	2	10
Ф2	5,1	0,063	4,6	0,108	5,7	15,3	-	-	2,9	0,117	7,2	0,072	7,3	12,15	3,6	7
Ф3	12,9	0,036	4,7	0,099	2,9	41,22	-	-	17,4	0,054	9,3	0,153	4,3	19,17	1,42	3,2
Ф4	4,4	0,117	5,1	0,198	5,7	13,68	-	-	4,7	0,027	7,0	0,198	2,9	6,93	-	-
Ф5	7,0	0,063	10,5	0,432	2,4	4,68	-	-	-	-	-	-	-	-	1,89	1,44
<b>Модифікація Графеном КДБ-1 + Кислотно модифікований масив</b>																
Ф1	1,5	0,054	6,7	0,144	3,8	20,7	-	-	1,3	0,279	8,9	0,081	2,4	43,11	-	-
Ф2	2,4	0,36	7,2	0,153	2,2	7,11	-	-	2,2	0,126	7,6	0,099	2,7	20,07	-	-
Ф3	1,5	0,45	2,1	0,099	7,2	8,64	-	-	1,5	0,234	3,7	0,099	10,3	8,28	-	-
Ф4	2,2	0,027	3,0	0,162	4,2	10,44	-	-	2,5	0,072	6,8	0,108	3,0	14,67	-	-
Ф5	3,1	0,18	7,7	0,153	6,7	31,86	-	-	2,5	0,108	11,6	0,171	2,5	16,83	-	-

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
Модифікація Графеном КДБ-1 + Лужно модифікований масив																
Ф1	1,1	0,144	1,8	0,054	4,4	7,74	-	-	1,3	0,558	2,5	0,126	4,1	3,96	-	-
Ф2	1,2	0,117	2,9	0,135	6,3	66,87	-	-	1,2	0,36	3,0	0,117	6,6	39,6	-	-
Ф3	1,2	0,108	1,6	0,063	1,3	64,26	-	-	1,3	0,288	1,7	0,126	2,3	37,98	-	-
Ф4	1,4	0,243	4,4	0,144	4,3	50,94	-	-	1,4	0,387	4,5	0,108	3,6	27	-	-
Ф5	1,5	0,153	5,1	0,153	2,3	88,11	-	-	1,4	0,333	5,3	0,126	1,3	9,72	-	-
Модифікація Графеном КДБ-10																
Ф1	11,2	0,036	6,1	0,891	1,5	3,24	-	-	56,4	0,081	36,3	0,252	2,4	77,13	5,8	19,8
Ф2	4,7	0,027	4,5	0,216	13,1	36,63	-	-	4,9	0,099	8,2	0,306	6,9	20,88	2,12	28
Ф3	30,9	0,09	14,0	0,405	1,3	10,98	-	-	23,1	0,027	22,7	0,297	1,3	44,83	2,4	27
Ф4	10,4	0,054	3,7	0,108	8,0	26,01	-	-	18,7	0,036	12,1	0,306	6,8	17,37	4	6,3
Ф5	43,8	0,018	21,4	0,441	1,5	27	-	-	50,3	0,036	48,6	0,225	2,7	96,6	1,26	2,32

Продовження таблиці Б.14

Номер зразку	Сенсори освітленості до модифікації		Сенсори температури до модифікації		Сенсори вологості до модифікації		Сенсори вмісту ЛОС до модифікації		Сенсори освітленості після модифікації		Сенсори температури після модифікації		Сенсори вологості після модифікації		Сенсори вмісту ЛОС після модифікації	
	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с	Відгук, разів	Час відгуку, с
Модифікація Графеном КДБ-10 + Кислотно модифікований масив																
Ф1	3,4	0,027	5,5	0,144	2,2	2,88	-	-	2,8	0,072	10,8	0,126	3,6	78,93	2,3	8,1
Ф2	5,4	0,027	11,2	0,54	1,0	5,85	-	-	4,7	0,027	18,6	0,252	2,2	5,67	2,8	6,3
Ф3	4,5	0,09	19,2	0,288	1,9	37,17	-	-	4,1	0,081	29,6	0,342	2,2	31,14	2,2	5,7
Ф4	1,3	0,081	7,0	0,306	4,0	31,32	-	-	1,3	0,387	9,5	0,279	2,6	20,16	1,7	7,8
Ф5	5,0	0,009	28,4	0,288	3,4	25,65	-	-	3,2	0,378	37,7	0,261	2,6	31,59	2,4	22
Модифікація Графеном КДБ-10 + Лужно модифікований масив																
Ф1	1,8	0,09	5,3	0,144	13,9	28,53	-	-	2,1	0,054	6,6	0,198	11,6	13,14	2,6	18
Ф2	3,5	0,009	14,5	0,261	3,3	15,66	-	-	3,1	0,009	15,0	0,252	4,2	19,8	3	28
Ф3	4,1	0,045	19,5	0,198	8,0	12,87	-	-	3,6	0,027	23,6	0,27	4,0	44,37	1,8	4,8
Ф4	3,5	0,036	12,0	0,252	9,9	28,08	-	-	2,1	0,063	10,8	0,198	8,2	15,75	-	-
Ф5	2,1	0,063	6,6	0,216	7,8	8,46	-	-	2,5	0,099	10,7	0,153	8,6	11,07	3,4	17



Таблиця Б.15 – Порівняльна таблиця розроблених сенсорів температури зі світовими аналогами

Марка сенсору	Країна виробник	Матеріал	Відгук	Чутливість, (β), К	Час відгуку, с	Посилання
-	Лабораторія напівпровідникових перетворювачів, НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”	Модифікований масив КНН	$50 \cdot 10^3$	9200	0,063	-
NTCLE100E3	Vishay Intertechnology, (USA)	металооксидні	237	2880	1,2	[ <a href="https://www.rcscomponents.kiev.ua/datasheets/tentcle100e3683j-datasheet.pdf">https://www.rcscomponents.kiev.ua/datasheets/tentcle100e3683j-datasheet.pdf</a> ]
MF52B2	Dale/Vishay Intertechnology, (USA)	металооксидні	$3,4 \cdot 10^3$	3950	7	[ <a href="https://www.tme.eu/Document/f9d2f5e38227fc1c7d979e546ff51768/NTCM-100K-B3950.pdf">https://www.tme.eu/Document/f9d2f5e38227fc1c7d979e546ff51768/NTCM-100K-B3950.pdf</a> ]
NXFT15 XW222E EAB021	Murata's Company, (Japan)	металооксидні	$5,2 \cdot 10^3$	3998	3	[ <a href="https://www.rcscomponents.kiev.ua/datasheets/tentcle100e3683j-datasheet.pdf">https://www.rcscomponents.kiev.ua/datasheets/tentcle100e3683j-datasheet.pdf</a> ]

Таблиця Б.16 – Порівняльна таблиця розроблених сенсорів освітленості зі світовими аналогами

Марка сенсору	Країна виробник	Матеріал	Відгук	Чутливість, (γ)	Час відгуку, мс	Час відновлення, мс	Посилання
-	Лабораторія напівпровідникових перетворювачів, НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”	Модифікований масив КНН	101	0,9	27	27	-
PGM5516	Token Electronics Industry, (Taiwan)	Сульфід кадмію (CdS)	20	0,6	30	40	<a href="http://www.token.com.tw/resistor/photo-cds.htm?id=light-sensor?_1">[http://www.token.com.tw/resistor/photo-cds.htm?id=light-sensor?_1]</a>
PDV-P8103	Advanced Photonix, (USA)	Сульфід кадмію (CdS)	30	0,75	60	25	<a href="https://imrad.com.ua/userdata/modules/productFiles/pk1Njw1w_FR12_100.pdf">[https://imrad.com.ua/userdata/modules/productFiles/pk1Njw1w_FR12_100.pdf]</a>
VT90N1	Parallax Inc.(USA)	Сульфід кадмію (CdS)	33	0,8	78	8	<a href="https://www.rlocman.ru/datasheet/pdf.html?di=165937">[https://www.rlocman.ru/datasheet/pdf.html?di=165937]</a>

Таблиця Б.17 – Порівняльна таблиця розроблених сенсорів вологості зі світовими аналогами

Марка сенсору	Країна виробник	Матеріал	Відгук	Чутливість, ( $\alpha$ ), pF/% RH	Час відгуку, с	Час відновлення, с	Посилання
-	Лабораторія напівпровідникових перетворювачів, НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”	Модифікований масив КНН	68	200	5,7	1,26	-
HS1101LF	TE Connectivity, (Switzerland)	Полімер	1,2	0.31	10	10	[ <a href="https://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/241417/HUMIREL/HS1101LF.html">https://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/241417/HUMIREL/HS1101LF.html</a> ]
P14-W	IST (Switzerland)	Полімер	1,3	0,25	8	8	[ <a href="https://www.ist-ag.com/sites/default/files/downloads/DHP14-W_E.pdf">https://www.ist-ag.com/sites/default/files/downloads/DHP14-W_E.pdf</a> ]
HCH-1000	Honeywell International Inc.(USA)	Полімер	1,44	0,6	15	15	[ <a href="http://www.kosmodrom.com.ua/pdf/HCH-1000.pdf">http://www.kosmodrom.com.ua/pdf/HCH-1000.pdf</a> ]

Таблиця Б.18 – Порівняльна таблиця розроблених сенсорів вмісту ЛОС зі світовими аналогами

Марка сенсору	Країна виробник	Матеріал	Відгук	Чутливість, %/ppm	Час відгуку, с	Час відновлення, с	Посилання
-	Лабораторія напівпровідникових перетворювачів, НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”	Модифікований масив КНН	56	4	2,7	6,3	-
-	Патент на корисну модель, (Україна)	Наноструктури ZnO/ електроосадження з водного розчину	3	1,7	50	180	<a href="https://ua.patents.su/6-111415-rezistivnijj-sensor-amiaku.html">[https://ua.patents.su/6-111415-rezistivnijj-sensor-amiaku.html]</a>
-	Arab Academy for Science and Technology, and Maritime Transport, (Egypt)	Плівка ZnO/ термічне випаровування	1,9	1,9	100	300	<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400519308688">[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400519308688]</a>
MQ-135	Winsen Electronics Co, (China)	SnO <sub>2</sub>	6	5,6	20-30	40-60	<a href="https://www.electronicoscaldas.com/datasheet/MQ-135_Hanwei.pdf">[https://www.electronicoscaldas.com/datasheet/MQ-135_Hanwei.pdf]</a>

Таблиця Б.19 – Параметри сенсорів електронного носу на основі КНН

	Тип обробки	Міцні напої	Вермути	Слабоалкогольні	Гарячі напої	Безалкогольні газ	Безалкогольні негазовані нап.	Молочні напої
Максимальна зміна сигналу, nF	МСХТ	0,035	0,049	0,031	0,064	0,035	0,087	0,054
Селективність		2,9	1,47	1,9	1,96	1,51	2,36	1,36
Швидкодія, с		80	70	74	92	93	93	80
Максимальна зміна сигналу, nF	МСХТ /кислотне травлення	0,326	0,13	0,31	0,342	0,22	0,068	0,405
Селективність		1,63	2,02	1,67	2,01	1,62	2,87	1,26
Швидкодія, с		36	22	46	42	43	19	43
Максимальна зміна сигналу, nF	МСХТ /кислотне травлення /БВНТ	1,06	1,13	0,36	0,43	0,35	0,458	0,452
Селективність		3,14	2,14	1,26	1,87	1,24	1,60	1,65
Швидкодія, с		32	50	38	45	43	53	50