

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
Odessa I. I. Mechnikov National University

**СЕНСОРА
ЕЛЕКТРОНІКА
І МІКРОСИСТЕМНІ
ТЕХНОЛОГІЇ
2018 — Т. 15, № 2**

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року.
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського фізичного товариства

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 8131

Журнал входить до переліку фахових видань
ВАК України з фізико-математичних,
технічних та біологічних наук

Журнал реферується РЖ «Джерело»
і ВІНІТІ (Росія), включено в міжнародні бази
Index Copernicus, РІНЦ, наукова електрон-
на бібліотека Cross Ref. Elibrary, Directory of
Research Journal Indexing, General Impact Factor

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 10 від 26.06.2018 р.

Адреса редакції:
вул. Дворянська, 2, МННФТЦ (НДЛ-3),
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, Одеса, 65082, Україна.
Тел./Факс: +38(048)723-34-61

**SENSOR
ELECTRONICS
AND MICROSYSTEM
TECHNOLOGIES
2018 — VOL. 15, № 2**

Scientific and Technical Journal

It is based 13.11.2003 року.
The Journal issue four times a year

UDC 681.586

Founded by Odessa I. I. Mechnikov
National University

At support of the Ukrainian Physical Society

Certificate of State Registration KB № 8131

The Journal is a part of list of the issues
recommended by SAK of Ukraine on physical and
mathematical, engineering and biological sciences

The Journal is reviewed by RJ «Djerelo»
and RJ ICSTI (Russia), is included in the
International Base Index Copernicus, RSCI,
Cross Ref. Elibrary, Directory of Research
Journal Indexing, General Impact Factor

Publishes on the resolution of Odessa
I. I. Mechnikov National University
Scientific Council. *Transaction № 10,*
June, 26, 2018

Editorial address:
2, Dvoryanskaya Str., ISEPTC (RL-3),
Odessa I. I. Mechnikov National University,
Odessa, 65082, Ukraine.
Ph./Fax: +38(048)723-34-61

Редакційна колегія

Головний редактор – **В. А. Сминтина**
Заступник головного редактора – **Я. І. Леніх**
А. П. Балабан (Одеса, Україна)

відповідальний секретар

О. Є. Бєляєв (Київ, Україна)
І. В. Блонський (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. В. Гуляєв (Москва, Росія)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Джаффрезік Рене (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
Є. Д. Крушкін (Іллічівськ, Україна)
Вільхо Лантто (Оулу, Фінляндія)
В. Г. Литовченко (Київ, Україна)
С. В. Ленков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
І. Г. Неівестний (Новосибірськ, Росія)
О. О. Птащенко (Одеса, Україна)
Д. Д. Ряботягов (Одеса, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
О. П. Солдаткін (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
Й. М. Стахіра (Львів, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
О. В. Третяк (Київ, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)

Editorial Board

Editor-in-Chief – **V. A. Smyntyna**
Vice Editor-in-Chief – **Ya. I. Lepikh**
A. P. Balaban (Odessa, Ukraine)

responsible editor

A. E. Belyaev (Kiev, Ukraine)
I. V. Blonskii (Kiev, Ukraine)
V. G. Verbitsky (Kiev, Ukraine)
B. M. Galkin (Odessa, Ukraine)
Yu. A. Gulyaev (Moscow, Russia)
Yu. O. Gunchenko (Odessa, Ukraine)
A. D'Amiko (Rome, Italy)
N. Jaffrezik Renault (Lyon, France)
S. V. Dzyadevych (Kiev, Ukraine)
G. V. Elskaya (Kiev, Ukraine)
V. O. Ivanytsia (Odessa, Ukraine)
O. M. Kalashnikov (Nottingham, United Kingdom)
I. A. Kravchenko (Odessa, Ukraine)
E. D. Krushkin (Illyichevsk, Ukraine)
Vilho Lantto (Oulu, Finland)
V. G. Litovchenko (Kiev, Ukraine)
S. V. Lenkov (Kiev, Ukraine)
E. V. Malakhov (Odessa, Ukraine)
I. G. Neizvestny (Novosibirsk, Russia)
A. A. Ptashchenko (Odessa, Ukraine)
D. D. Ryabotyagov (Odessa, Ukraine)
S. M. Ryabchenko (Kiev, Ukraine)
A. P. Soldatkin (Kiev, Ukraine)
N. F. Starodub (Kiev, Ukraine)
J. M. Stakhira (Lviv, Ukraine)
M. V. Strikha (Kiev, Ukraine)
A. V. Tretyak (Kiev, Ukraine)
A. Chaundhri (Chandigarh, India)

Науковий редактор випуску
та відповідальний за випуск – **Я. І. Леніх**

ЗМІСТ**CONTENTS****Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors***V. V. Khomyak*PHYSICAL PROCESSES THAT DETERMINE THE BEHAVIOR OF CURRENT IN n -ZnO/ p -Si HETEROJUNCTIONS CREATED BY RF MAGNETRON SPUTTERING..... 5*В. В. Хомяк*ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ЗУМОВЛЮЮТЬ ПОВЕДІНКУ СТРУМУ В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ n -ZnO/ p -Si, СТОВРЕНИХ ВЧ МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ*V. P. Makhniy, M. M. Berezovskiy, V. M. Sklyarchuk, A. M. Slyotov*

DETERMINATION OF BARRIER HEIGHT OF Ni-SEMICONDUCTOR CONTACTS BY PHOTOELECTRIC METHOD 13

В. П. Махний, М. М. Березовський, В. М. Склярчук, А. М. Сльотов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ БАРЬЕРА КОНТАКТОВ Ni - ПОЛУПРОВОДНИК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
Optical and optoelectronic and radiation sensors***M. M. Slyotov, V. V. Melnyk, O. M. Slyotov*HETEROLAYERS OF ANISOTROPIC α -ZnSe FOR PHOTODIODES 20*М. М. Сльотов, В. В. Мельник, О. М. Сльотов*ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОДІОДІВ**Біосенсори
Biosensors***D. V. Knyzhnykova, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin*

DEVELOPMENT OF AN AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR THE ACETYLCHOLINE DETERMINATION IN BIOLOGICAL SAMPLES 28

Д. В. Книжникова, І. С. Кучеренко, О. О. Солдаткін, С. В. Дзядевич, О. П. Солдаткін

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЦЕТИЛХОЛІНУ В БІОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКАХ

D. Yu. Kucherenko, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, Ya. V. Topolnikova, D. V. Knyzhnykova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin

AN ARRAY OF ENZYME BIOSENSORS FOR THE DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF NEUROTRANSMITTERS AND METABOLITES 39

Д. Ю. Кучеренко, І. С. Кучеренко, О. О. Солдаткін, Я. В. Топольнікова, Д. В. Книжникова, С. В. Дзядевич, О. П. Солдаткін

МАСИВ ФЕРМЕНТНИХ БІОСЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ НЕЙРОТРАНСМІТЕРІВ ТА МЕТАБОЛІТІВ

O. O. Soldatkin, S. V. Marchenko, A. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin

MULTIBIOSENSOR SYSTEM BASED ON PH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF GLUCOSE, CREATININE AND UREA..... 54

*О. О. Солдаткін, С. В. Марченко, О. Л. Кукла, В. В. Хомяк
О. С. Павлюченко, С. В. Дзядевич,
О. П. Солдаткін*

МУЛЬТИБІОСЕНСОРНА СИСТЕМА НА
ОСНОВІ PH-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ
ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОДНОЧАСНОГО
ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ, КРЕАТИНІНУ
ТА СЕЧОВИНИ

V. Borysiuk, S. Nedilko, Yu. Hizhnyi

PROSPECTS FOR THE USE OF CARBON
NANOTUBES AS RESISTIVITY SENSORS
OF CrO_4^{2-} MOLECULAR ANIONS..... 67

В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК
ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ
МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

V. V. Khomyak

STRUCTURE AND OPTICALLY
PROPERTIES OF THE ZnSO LAYERS
PREPARED BY THERMAL OXIDATION
OF ZnS THIN FILMS 80

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnSO ,
ОДЕРЖАНИХ ТЕРМІЧНИМ
ОКИСЛЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

**Сенсори та інформаційні системи
Sensors and information systems**

*L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych,
O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi*

GAS ANALYSIS SYSTEM BASED ON THE
POROUS SILICON STRUCTURES 88

*Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич,
О. І. Петришин, В. М. Лозинський*
СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ
СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

**Рецензія на підручник «Молекулярна
фізика» авторів: П. М. Якібчука
і М. М. Клима..... 97**

**Світлої пам'яті професора
Бойчука Василя Івановича 98**

**Інформація для авторів.
Вимоги до оформлення
статей у журнал 100**

**Information for contributors. The
requirements on papers preparation..... 103**

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

УДК.621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136882>

ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ЗУМОВЛЮЮТЬ ПОВЕДІНКУ СТРУМУ В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$, СТВОРЕНИХ ВЧ МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ

В. В. Хомяк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Коцюбинського 2, v.khomyak@chnu.edu.ua

ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ЗУМОВЛЮЮТЬ ПОВЕДІНКУ СТРУМУ В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$, СТВОРЕНИХ ВЧ МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ

В. В. Хомяк

Анотація. Нанесенням тонких плівок ZnO на p-Si підкладки методом реактивного високочастотного магнетронного розпилювання при різних температурах вирощування і співвідношеннях парціальних тисків кисню та аргону створено гетероструктури $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$. Регулювання кількості кисню в період зростання дає можливість контролювано керувати фізичними властивостями тонких плівок ZnO, включаючи і гетеропереходи $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$. Вольт-амперні характеристики створених структур володіли чітко вираженими випрямляючими властивостями. Для з'ясування фізичних процесів, що зумовлюють поведінку струму при прямому і зворотному зміщеннях, побудовано та проведено аналіз зонних енергетичних діаграм, створених електричних переходів.

Ключові слова: гетероструктури $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$, вольт-амперні характеристики, механізми струмопереносу, тунелювання

PHYSICAL PROCESSES THAT DETERMINE THE BEHAVIOR OF CURRENT IN n -ZnO/ p -Si HETEROJUNCTIONS CREATED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

V. V. Khomyak

Abstract. By setting down of ZnO thin films onto p -Si substrates by reactive high-frequency magnetron sputtering method at different growth temperatures and ratios of oxygen and argon partial pressures n -ZnO/ p -Si heterostructures have been obtained. Adjustment of the oxygen amount during growth enables to control the physical properties of ZnO thin films as well as n -ZnO/ p -Si heterojunctions. Current-voltage characteristics of these structures had distinct rectifying properties. To find out the physical processes that determine the behavior of current at forward and reverse bias the energy band diagrams of created electrical junctions have been built and analyzed.

Keywords: n -ZnO/ p -Si heterostructures, current-voltage characteristics, current-transport mechanisms, tunneling

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ ТОКА В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ n -ZnO/ p -Si, СОЗДАНЫХ ВЧ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В. В. Хомяк

Аннотация. Нанесением тонких пленок ZnO на p -Si подложки методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления при различных температурах выращивания и соотношениях парциальных давлений кислорода и аргона созданы гетероструктуры n -ZnO/ p -Si. Регулирование количества кислорода в период роста дает возможность контролируемо управлять физическими свойствами тонких пленок ZnO, включая и гетеропереходы n -ZnO/ p -Si. Вольт-амперные характеристики созданных структур обладали четко выраженными выпрямляющими свойствами. Для выяснения физических процессов, обуславливающих поведение тока при прямом и обратном смещениях построено и проведен анализ зонных энергетических диаграмм, созданных электрических переходов.

Ключевые слова: гетероструктуры n -ZnO/ p -Si, вольт-амперные характеристики, механизмы токопереноса, тунелирование

Вступ

Одними із перспективних, економічно ефективних та гнучких технологій, поєднаних з кремнієвою, є створення тонкоплівкових випрямляючих структур, фотодіодів, ультрафіолетових випромінювачів і сонячних елементів на основі гетеропереходів n -ZnO/ p -Si [1-7]. Більшість робіт, як правило, присвячено дослідженню структур n -ZnO/ p -Si як світлово-промінювачів та фотодіодів [1-4].

В багатьох роботах показано, що температура і матеріал підкладки, а також проведення легування та післяростового відпалу сильно впливають на структурні й фізичні властивості тонких плівок ZnO, включаючи і створювані гетеропереходи n -ZnO/ p -Si [1,2,7-12]. Зокрема відомо що, властивості вирощених плівок багато в чому визначаються температурою вирощування, а також концентрацією вільних носіїв, контрольованих кисневими вакансіями [8,13]. Отже регулювання кількості кисню в

період зростання або зміна температури росту чи проведення післяростового відпалу може слугувати важливим фактором контролюваного керування фізичними властивостями як ZnO, так і створюваних структур $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ [8,9,12-17].

Широко використовуваним в даний час методом формування тонких плівок ZnO є реактивне магнетронне розпилення [8,9,18,19]. Метод дозволяє в широких діапазонах варіювати умови осадження, що визначають електрофізичні та структурні властивості плівок, що наносяться. Однак, незважаючи на велику кількість робіт, взаємозв'язок між умовами осадження тонких плівок ZnO та електричними властивостями гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ є ще на сьогодні не цілком зрозумілим і навіть дискусійним, що спричинено складним характером механізмів переносу носіїв через межу розділу. Тому, не втрачає актуальності створення випрямляючих структур $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$, при різних технологічних умовах, з метою оптимізації і поліпшення їх електричних параметрів.

Метою даної роботи є створення гетероструктур $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ методом реактивного ВЧ магнетронного розпилювання, при різних умовах осадження ZnO, та з'ясування фізичних процесів, що зумовлюють поведінку струму в цих структурах, на основі аналізу побудованих зонних енергетичних діаграм.

Експеримент

Нанесення тонких плівок ZnO проводили на $\text{c-Al}_2\text{O}_3$, сітало́ві та $p\text{-Si}$ (100), леговані бором ($p \sim 3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\rho \sim 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) підкладки (типорозміром $5 \times 5 \times 0,3 \text{ мм}$), на промисловій установці ВУП-5 М методом реактивного ВЧ магнетронного розпилювання з частотою ВЧ-генерації 13,56 МГц. Розпилення проводилося при двох фіксованих температурах підкладок (T_s) – кімнатній (КТ) і 350°C та при співвідношеннях парціальних тисків високочистих кисню і аргону $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 1,0$ і $2,0$. Для розпилення використовували мішень, виготовлену у вигляді диска діаметром 40 мм із цинку класу чистоти (6N). Питомий опір і концентрація електронів плівок ZnO вимірювалися при кімнатній температурі компенсаційним методом

на постійному струмі, а також з допомогою чотиризондового методу. Омичні електричні контакти до плівок ZnO для холлівських вимірювань, а також фронтальні та тильові контакти до гетеропереходів створювалися методом термічного осадження алюмінію при 100°C . Вольт-амперні характеристики (ВАХ) гетероструктур $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ досліджувалися при кімнатній температурі.

Результати і обговорення

Спектри дифракції рентгенівських променів вказали, що всі плівки були полікристалічними високотекстурованими з переважаючою кристалографічною орієнтацією в площині (002) уздовж c -осі, перпендикулярної до поверхні підкладки.

Виміряні концентрації електронів (n) та питомий опір (ρ) плівок ZnO, вирощених при різних температурах підкладки T_s та при різних процентних співвідношеннях парціальних тисків кисню і аргону в робочій камері сильно залежать як від T_s , так і співвідношення $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$.

Гетеропереходи $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ були створені за схемою наведеною на рис. 1.

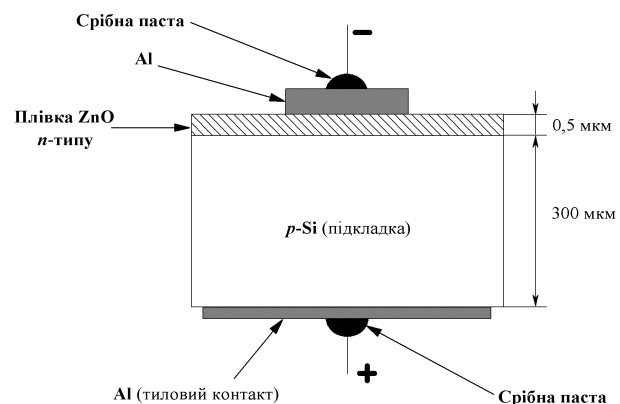


Рис. 1. Схема створення гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$.

Якість алюмінієвих контактів до ZnO перевіряли з допомогою вимірювання ВАХ в інтервалі напруг $-0,3 \text{ В} < U < 0,3 \text{ В}$ при кімнатній температурі. Залежності $I(U)$ контактів були лінійними (вставка на рис. 2), що вказує на їх омичність.

Створені гетеропереходи $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ з пліvkами ZnO, вирощеними при різних температурах

турах та співвідношеннях парціальних тисків кисню та аргону P_{O_2}/P_{Ar} , володіли чітко вираженими випрямляючими властивостями.

Типові ВАХ структур, створених при $T_s = \text{КТ}$ і 350°C і різних співвідношеннях парціальних тисків кисню та аргону $P_{O_2}/P_{Ar} = 1,0$ і $2,0$ при прямому і зворотному зміщеннях в напівлогарифмічному масштабі, наведені на рис. 2. В табл.1 наведені визначені нами значення концентрації електронів і оптичної ширини забороненої E_g плівок ZnO, вирощених при цих технологічних умовах.

Діодні коефіцієнти випрямлення, визначені як відношення величин прямих струмів до зворотних струмів при напругах 5 В і -5 В відповідно, знаходились в межах від $3,4 \times 10^4$ до $6,2 \times 10^4$.

[20,21], для пояснення поведінки струму при прямому і зворотному зміщеннях в отриманих структурах $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$. Зазначимо, що структури створювалися нанесенням плівок ZnO на $p\text{-Si}$ при $T_s = \text{КТ}$ і 350°C і $P_{O_2}/P_{Ar} = 1,0$ і $2,0$, тобто з низькими концентраціями носіїв в шарах ZnO (відповідно ($n \sim 8,1 \cdot 10^{16}$; $3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і $n \sim 4,2 \cdot 10^{15}$; $6,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, табл. 1). Подібні зонні діаграми для $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ гетеропереходу були запропоновані також в роботах [2,6,10]. Для їх побудови використані такі енергетичні параметри напівпровідників: значення ширини забороненої зони $E_g(\text{Si}) = 1,12 \text{ eV}$ [21] і $E_g(\text{ZnO})$, розраховані нами за спектрами поглинання, спорідненість до електрона $\chi(\text{Si}) = 4,05 \text{ eV}$ і

Таблиця 1.

Параметри плівок ZnO, вирощених реактивним ВЧ магнетронним розпилюванням

Зразок	Температура підкладки T_s , $^\circ\text{C}$	Співвідношення P_{O_2}/P_{Ar}	Концентрація електронів, см^{-3}	Ширина забороненої зони E_g , eV
1	КТ	1,0	$8,1 \cdot 10^{16}$	3,31
2	350	1,0	$4,2 \cdot 10^{15}$	3,30
3	КТ	2,0	$3,3 \cdot 10^{16}$	3,31
4	350	2,0	$6,0 \cdot 10^{14}$	3,30

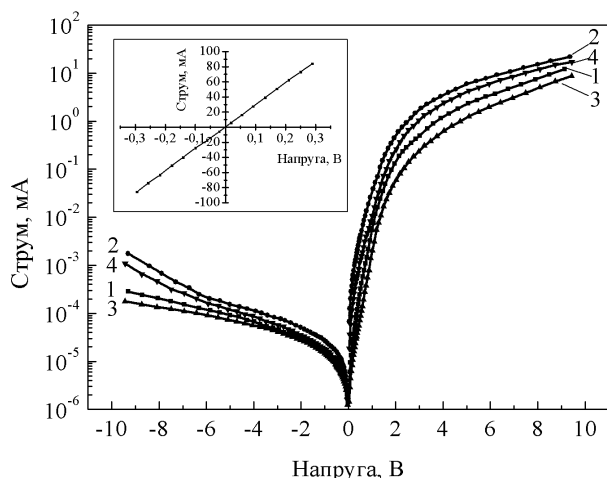


Рис. 2. ВАХ гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ при прямому і зворотному зміщеннях в напівлогарифмічному масштабі, створених при різних температурах T_s і співвідношеннях парціальних тисків кисню та аргону P_{O_2}/P_{Ar} (нумерація зразків відповідно до табл. 1). На вставці наведена ВАХ Al/ZnO контакту.

На рис. 3 наведені зонні енергетичні діаграми, з використанням моделі Андерсона

$\chi(\text{ZnO}) = 4,35 \text{ eV}$ [2,10]. Абсолютні значення розривів дозволених енергетичних зон визначалися згідно співвідношень:

$$\Delta E_c = \chi(\text{ZnO}) - \chi(\text{Si}), \quad (1)$$

$$\Delta E_v = E_v(\text{ZnO}) - E_v(\text{Si}) = [\chi(\text{ZnO}) + E_g(\text{ZnO})] - [\chi(\text{Si}) + E_g(\text{Si})] = E_g(\text{ZnO}) - E_g(\text{Si}) + \Delta E_c. \quad (2)$$

Величина розриву зони провідності $\Delta E_c = 0,3 \text{ eV}$, а величина розриву валентної зони ΔE_v – змінюється від 2,54 до 2,48 eV зі зміною парціального тиску кисню через зміну $E_g(\text{ZnO})$. Обидва розриви зон ΔE_v і ΔE_c з'являються через різницю в електронній спорідненості і значенні ширини забороненої зони двох матеріалів, що утворюють перехід. Треба зазначити, що розрив валентної зони (ΔE_v) значно перевищує розрив зони провідності (ΔE_c).

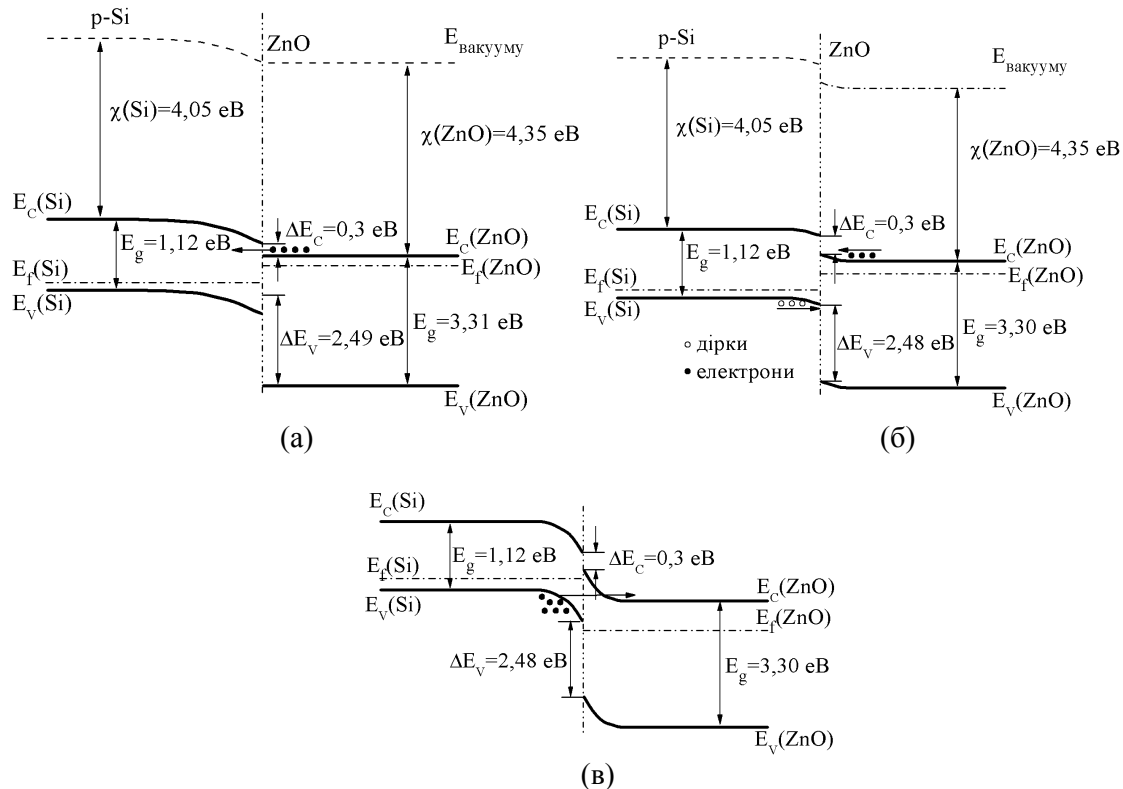


Рис. 3. Зонні енергетичні діаграми гетеропереходів n -ZnO/ p -Si з плівками ZnO, вирощеними при $T_s = KT$ і $350^\circ C$ з низькими концентраціями носіїв: (а) і (б) – пряме зміщення, $T_s = KT$ і $350^\circ C$ відповідно; (в) – зворотне зміщення, $T_s = 350^\circ C$.

Для гетеропереходів 1 і 3, створених при KT , концентрація носіїв заряду в плівках ZnO ($\sim 8,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і $\sim 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) приблизно в 30 – 10 разів більша відповідно ніж в Si (див. табл. 1) і майже вся збіднена область знаходиться з боку Si. Отже, при прямому зміщенні, тунельно - рекомбінаційний струм формується в основному тунелюванням електронів з боку ZnO в сторону Si, як показано на рис. 3 (а). Для структур 2 і 4 з плівками ZnO, вирощеними при $T_s = 350^\circ C$, тобто з більш низькими концентраціями носіїв ($\sim 4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і $\sim 6,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), збіднена область знаходиться по обидва боки переходу, тобто як з боку Si, так і з боку ZnO. Тунельно-рекомбінаційний струм складаються з тунелювання електронів і дірок, як показано на рис. 3 (б).

Зворотний струм всіх гетеропереходів, створених при KT , трохи менший ніж створених при $350^\circ C$ (рис. 1). Це пояснюється тим, що тим більша частина вбудованої або зовнішньої напруги спадає на збідненій області ZnO з більш низькою концентрацією носіїв

(див. табл.1). При значному зворотному зміщенні дно зони провідності ZnO опускається навіть нижче ніж вершина валентної зони Si (рис. 3 (в)). У цьому випадку, велика кількість електронів може тунелювати в середину зони провідності ZnO, як показано на рис. 3 (в), і єдиним джерелом інжекції електронів з боку p -Si в n -ZnO є тунелювання і струми, обмежені просторовим зарядом. Із проведених досліджень випливає, що електричні характеристики гетеропереходів n -ZnO/ p -Si є доволі складними. Вони залежить, в першу чергу, від концентрації носіїв, щільності дефектів в обох шарах матеріалів і структури енергетичних зон гетеропереходу. Це вказує на необхідність проведення ретельного підбору параметрів осадження плівок ZnO для поліпшення характеристик гетеропереходів n -ZnO/ p -Si.

Висновок

Створено гетеропереходи n -ZnO/ p -Si з плівками ZnO, вирощеними при різних тех-

нологічних умовах, та досліджені їх електричні властивості. Всі структури володіли чітко вираженими випрямляючими властивостями. Діодні коефіцієнти випрямлення, визначені при напругах 5 В і -5 В, знаходились в межах від $3,4 \times 10^4$ до $6,2 \times 10^4$.

Побудовано енергетичні діаграми *n-ZnO/p-Si* і показано, що основні механізми переносу заряду через поверхнево-бар'єрні структури *n-ZnO/p-Si* при прямих зміщеннях добре описуються в рамках моделей тунельно-рекомбінаційних струмів. Тунельно - рекомбінаційний струм формується в основному тунелюванням електронів з боку ZnO в сторону Si, при більш високих концентраціях електронів в ZnO ($\sim 8,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і $\sim 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Для структур з плівками ZnO, вирощеними з більш низькими концентраціями носіїв ($\sim 4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і $\sim 6,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), збіднена область знаходиться по обидва боки переходу, тобто як з боку Si, так і з боку ZnO. Тунельно-рекомбінаційний струм складаються з тунелювання електронів з ZnO і дірок з Si.

При значних зворотних зміщеннях джерелом інжекції електронів з боку *p-Si* в *n-ZnO* є тунелювання і струми, обмежені просторовим зарядом.

Список використаної літератури

- [1]. Y. W. Zhang, X. M. Li, W. D. Yu, X. D. GaO, Y. F. Gu, C. Yang, J. L. Zhao, X. W. Sun, S. T. Tan, J. F. Kong, and W. Z. Shen. Epitaxial growth and luminescence properties of ZnO – based heterojunction light-emitting diode on Si (111) substrate by pulsed laser deposition // J. Phys. D: Appl. Phys., 41, p. 205105 (2008).
- [2]. J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, W. Liu, S. M. Liu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng. Electroluminescent and transport mechanisms of *n-ZnO/p-Si* heterojunctions // Appl. Phys. Lett., 88, pp. 182112-(1-3) (2006).
- [3]. J. Y. Lee, Y. S. Choi, W. H. Choi, H. W. Yeom, Y. K. Yoon, J. H. Kim, S. Im. Characterization of films and interfaces in *n-ZnO/p-Si* photodiodes // Thin Solid Films, 420 – 421, pp. 112 – 116 (2002).
- [4]. Y. S. Choi, J. Y. Lee, S. Im. Photoresponse characteristics of *n-ZnO/p-Si* heterojunction photodiodes // J. Vac. Sci. Technol. B, 20, pp. 2384 – 2387 (2002).
- [5]. Baik D. G., Cho S. M., Application of sol-gel derived films for ZnO/*n-Si* junction solar cells // Thin Solid Films, 354, pp. 227–231 (1999).
- [6]. R. S. Ajimsha, M. K. Jayaraj, and L. M. Kukreja. Electrical characteristics of *n-ZnO/p-Si* heterojunction diodes grown by pulsed laser deposition at different oxygen pressures // J. Elektron. Mater., 37(5), pp. 770 – 775 (2008).
- [7]. S-H. Jeong, B-S. Kim, B-T. Lee. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si (100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient // Appl. Phys. Lett., 82(16), pp. 2625 – 2627 (2003).
- [8]. V. V. Khomyak, M. M. Slyotov, I. I. Shtepliuk, G. V. Lashkarev, O. M. Slyotov, P. D. Marianchuk, V. V. Kosolovskiy. Annealing effect on the near-band edge emission of ZnO // J. Phys. Chem. Sol., 74 pp. 291-297 (2013).
- [9]. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov, V. Kosolovskiy. Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // Acta Physica Polonica A, 122(6), pp. 1039 – 1041 (2012).
- [10]. P. L. Chen, X. Y. Ma, and D. R. Yang. Ultraviolet electroluminescence from ZnO/*p-Si* heterojunctions // J. Appl. Phys., 101, pp. 053103-(1-4) (2007).
- [11]. J. W. Sun, Y. M. Lu, Y. C. Liu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. H. Li, J. Y. Zhang, B. Yao, D. X. Zhao, and X. W. Fan. Excitonic electroluminescence from ZnO-based heterojunction light emitting diodes // J. Phys. D: Appl. Phys., 41, pp. 155103-(1-5) 2008.
- [12]. T. Yen, D. Strome, C. J. Kim, A. N. Cartwright and W. A. Anderson. Annealing studies on zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering // J. Elektron. Mater., 37(5), pp. 764–769 (2008).
- [13]. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. Transparent conductive zinc oxide: Basics and applications in thin film solar cells. – Springer, 445 p. (2008).
- [14]. Ü. Özgür, Ja. I. Alilov, C. Lin, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. -J. Cho, H. Morkoe. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys., 98, pp. 041301-(1-103) (2005).
- [15]. F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, B. C. Shin. The role of oxygen vacancies in epitaxial-deposited ZnO thin films // J. Appl. Phys., 101, pp. 053106-(1-8) (2007).

- [16]. C-H. Min, S. Cho, S-H. Lee, D-Y. Cho, W. G. Park, J. G. Chung, E. Lee, J. C. Lee, B. Anass, J. H. Lee, C. S. Hwang, S-J. Oh. Effect of oxygen partial pressure on the Fermi level of ZnO_{1-x} films fabricated by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Lett., 96, pp. 201907 (2010).
- [17]. S. Lee, Y. E. Jeong, D. Lee, J. S. Bae, W. J. Lee, K. H. Park, S. D. Bu, S Park. Oxygen partial pressure dependent electrical conductivity type conversion of phosphorus-doped ZnO thin films // J. Phys. D: Appl. Phys., 47, pp. 065306 (1-5) (2014).
- [18]. R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Giani, A. Foucaran. Structural properties of zinc oxide thin films prepared by r. f. magnetron sputtering // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. Elsevier, 97(1), pp. 68-73 (2003).
- [19]. W. Gao, Z. Li. ZnO thin films produced by magnetron sputtering // Ceramics International. 30, pp. 1155-1159 (2004).
- [20]. A. Milns, D. Foiht. Geteroperehody i perehody v poluprovodnikah. Mir, M. 432 s. (1975).
- [21]. S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. Wiley, New York. 868 p. (1981).

Стаття надійшла до редакції 14.05.2018 р.

UDC 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136882>

PHYSICAL PROCESSES THAT DETERMINE THE BEHAVIOR OF CURRENT IN $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ HETEROJUNCTIONS CREATED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

V. V. Khomyak

Fedkovich Chernivtsi national university, 2 Kotsubinsky str., 58012 Chernivtsi, Ukraine
e-mail: v.khomyak@chnu.edu.ua

Summary

The purpose of this paper is the growth of $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ heterostructures by the method of reactive radio-frequency (rf) magnetron sputtering at different conditions of ZnO deposition, and reveal of the physical processes which determine the behavior of the current in these structures, based on the analysis of the plotted band energy diagrams.

Methods of research. Specific resistance and concentration of electrons (n) in ZnO films were measured at room temperature by compensating method at a direct current and with the help of a four probe method. The current-voltage characteristics of $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ film were studied within the standard procedure at room temperature.

Results of research. All structures revealed the straightening properties. Energy diagrams, constructed for $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$, show that the main mechanisms of charge transfer through $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ surface-barrier structures, at direct bias, are well described in the models of tunneling-recombination currents. For the structures with bigger concentration of electrons in ZnO ($\sim 8,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $\sim 3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), the current is formed, mainly, by tunneling of electrons from ZnO into Si. For the structures grown with smaller carrier concentrations ($\sim 4,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and $\sim 6,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) in ZnO, the current is formed by tunneling of electrons from ZnO and holes from Si.

At the essential reverse bias of electrons, produced by injection source in $p\text{-Si}$ into $n\text{-ZnO}$, there is tunneling and currents limited by spatial charge.

Conclusions. The results of research prove that electric characteristics of n -ZnO/ p -Si heterojunctions are rather complicated. They depend on the concentration of carriers, the density of defects in both materials and the structure of the energy bands of heterojunction. These features indicate that one should carefully select the deposition parameters of ZnO film in order to improve the characteristics of n -ZnO/ p -Si heterojunctions.

Keywords: n -ZnO/ p -Si heterostructures, current-voltage characteristics, current-transport mechanisms, tunneling

УДК 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136882>

ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ЗУМОВЛЮЮТЬ ПОВЕДІНКУ СТРУМУ В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ n -ZnO/ p -Si, СТВОРЕНИХ ВЧ МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ

В. В. Хомяк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Коцюбинського 2, v.khomyak-chnu.edu.ua

Реферат

Метою даної роботи є створення гетероструктур n -ZnO/ p -Si методом реактивного ВЧ магнетронного розпилювання, при різних умовах осадження ZnO, та з'ясування фізичних процесів, що зумовлюють поведінку струму в цих структурах, на основі аналізу побудованих зонних енергетичних діаграм.

Методи дослідження. Питомий опір і концентрація електронів (n) плівок ZnO вимірювалися при кімнатній температурі компенсаційним методом на постійному струмі, а також з допомогою чотиризондового методу. Вольт-амперні характеристики n -ZnO/ p -Si досліджувалися за стандартною методикою при кімнатній температурі.

Результати дослідження. Всі структури володіли випрямляючими властивостями. Побудовано енергетичні діаграми n -ZnO/ p -Si і показано, що основні механізми переносу заряду при прямих зміщеннях добре описуються в рамках моделей тунельно-рекомбінаційних струмів. Для структур з більшими концентраціями електронів в ZnO ($\sim 8,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і $\sim 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) струм формується в основному тунелюванням електронів з ZnO в Si. Для структур, вирощених з меншими концентраціями носіїв в ZnO ($\sim 4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і $\sim 6,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), струм формується з тунелювання електронів з ZnO і дірок з Si.

При значних зворотних зміщеннях джерелом інжекції електронів з p -Si в n -ZnO є тунелювання і струми, обмежені просторовим зарядом.

Висновки. Із проведених досліджень випливає, що електричні характеристики гетеропереходів n -ZnO/ p -Si є доволі складними. Вони залежить від концентрації носіїв, щільності дефектів в обох матеріалах і структури енергетичних зон гетеропереходу. Це вказує на необхідність проведення ретельного підбору параметрів осадження плівок ZnO для поліпшення характеристик гетеропереходів n -ZnO/ p -Si.

Ключові слова: гетероструктури n -ZnO/ p -Si, вольт-амперні характеристики, механізми струмопереносу, тунелювання

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

PHYSICAL SENSORS

УДК 621.382.2

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136883>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ БАРЬЕРА КОНТАКТОВ Ni - ПОЛУПРОВОДНИК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. П. Махний⁺, М. М. Березовский, В. М. Склярчук, А. М. Слётов⁺⁺

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича
Украина, г. Черновцы, ул. Коцюбинского 2, 58012, 0(37) 224 42 21
[+vpmakhniy@gmail.com](mailto:vpmakhniy@gmail.com), ++O.Slyotov@chnu.edu.ua

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ БАРЬЕРА КОНТАКТОВ Ni - ПОЛУПРОВОДНИК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. П. Махний, М. М. Березовский, В. М. Склярчук, А. М. Слётов

Аннотация. Анализируются спектры фототока структур, полученных вакуумным напылением полупрозрачных слоев Ni на химически травленные подложки ряда полупроводников (Si, GaAs, GaP, CdTe и ZnSe) n-типа проводимости. Все структуры обладают фоточувствительностью в области энергий фотонов меньше ширины запрещенной зоны полупроводника при освещении как со стороны никеля, так и со стороны подложки. Оба эти спектральные участки построенные в фаулеровских координатах приводят к одинаковым значениям высоты потенциального барьера для каждого из исследуемых контактов Ni-полупроводник.

Ключевые слова: контакт металл-полупроводник, высота барьера, фоточувствительность, метод Фаулера

ВИЗНАЧЕННЯ ВИСОТИ БАР'ЄРА КОНТАКТІВ Ni - НАПІВПРОВІДНИК ФОТОЕЛЕКТРИЧНИМ МЕТОДОМ

В. П. Махній, М. М. Березовський, В. М. Склярчук, О. М. Сльотов

Анотація. Аналізуються спектри фотоструму структур, отриманих вакуумним напиленням напівпрозорих шарів Ni на хімічно травлених підкладках ряду напівпровідників (Si, GaAs, GaP, CdTe та ZnSe) n-типу провідності. Всі структури володіють фоточутливістю в області енергій фотонів менших за ширину забороненої зони напівпровідника при освітленні як зі сторони нікелю, так і зі сторони підкладки. Ці обидві спектральні ділянки побудовані в фаулерівських координатах призводять до однакових значень висоти потенціального бар'єру для кожного з досліджуваних контактів Ni-напівпровідник.

Ключові слова: контакт метал-напівпровідник, висота бар'єру, фоточутливість, метод Фаулера

DETERMINATION OF BARRIER HEIGHT OF Ni-SEMICONDUCTOR CONTACTS BY PHOTOELECTRIC METHOD

V. P. Makhniy, M. M. Berezovskiy, V. M. Sklyarchuk, A. M. Slyotov

Abstract. The photocurrent spectra of structures obtained by vacuum deposition of semitransparent Ni layers on the chemically etched substrates of a number of semiconductors (Si, GaAs, GaP, CdTe, and ZnSe) of n-type conductivity are analyzed. All structures have photosensitivity in the region of photon energies less than the width of the semiconductor band gap under irradiation from both the nickel side and the substrate side. Both these spectral regions plotted in the Fowler coordinates lead to the same values of the potential barrier height for each of the Ni-semiconductor contacts that investigated.

Keywords: metal-semiconductor contact, barrier high, photosensitivity, Fowler's method

Без преувеличения можно считать, что в данное время трудно найти твердотельные электронные приборы различного уровня интеграции, в которых отсутствуют контакты металл-полупроводник (КМП) [1]. При этом в роли активного элемента выступают КМП с нелинейными вольтамперными характеристиками (ВАХ), одним из главных параметров которых является высота потенциального барьера ϕ_0 . Отметим, что она не только определяет механизм протекания электронных процессов в таких контактах, но и основные физико-технические параметры приборов на их основе – численные значения темновых токов, напряжение пробоя, величину фотоэдс, отношение сигнал/шум и т. п. В связи с этим, разработка

и создание полупроводниковых устройств на базе КМП требует, в первую очередь, адекватной информации о величине ϕ_0 .

Для ее нахождения используют различные методы [2], среди которых следует выделить фотоэлектрический, который считается прямым и самым точным. Его основой является фотоэмиссия электронов из металла в полупроводник, когда энергия фотонов $\hbar\omega$ больше высоты барьера, но меньше ширины запрещенной зоны E_g полупроводника. В этом случае зависимость фототока I_p от $\hbar\omega$ описывается формулой Фаулера [3]

$$I_p \sim (\hbar\omega - \phi_0)^2, \quad (1)$$

в связи с чем участок $\phi_0 < \hbar\omega < E_g$ часто называют фаулеровской областью, а способ нахождения ϕ_0 – методом Фаулера. Очевидно, что при полупрозрачном барьерном контакте, найденная этим методом высота барьера, не должна зависеть от способа освещения структуры – со стороны металла или подложки. Это связано с тем, что большинство полупроводников являются практически прозрачными для фотонов с $\hbar\omega < E_g$ [4] которые, как и в первом случае, частично поглощаясь в металле, вызывают фототок в фаулеровской области. Именно поэтому метод Фаулера широко используется для измерения ϕ_0 контактов металл-полупроводник с различными комбинациями и чередованием компонент этих структур [2, 5, 6].

Исключением из этого правила являются контакты Ni-n-GaAs, исследуемые в работах [7, 8], в которых вообще не наблюдается фаулеровская область при освещении со стороны полупрозрачного Ni. Обнаруженную особенность авторы объясняют отсутствием поглощения фотонов с энергией 0,8-1,3 эВ в слое Ni вследствие сильного зеркального отражения. Однако, этот вывод противоречит результатам исследований тех же авторов контактов Au-n-GaAs [8], поскольку известно [9, 10], что коэффициент отражения золота в указанном выше диапазоне заметно выше нежели никеля. Еще одним весомым аргументом авторы [7, 8] считают также отсутствие в известных авторитетных источниках [2,5] значений ϕ_0 для контактов Ni-n-GaAs определенных фотоэлектрическим методом.

Неоднозначность и противоречивость изложенных выше результатов вызывает необходимость проведения дополнительных исследований, отсутствующих в работах [7, 8]. Главным из них являются измерение и анализ спектров fotocувствительности и оптического пропускания T_ω в фаулеровской области структур Ni-полупроводник на основе более широкого класса материалов. Кроме того, следует использовать вариант освещения структуры со стороны подложки, который был предложен теми же авторами для измерения ϕ_0 контактов Au-n-GaAs [11] и совершенно проигнорирован ими для контактов Ni-n-GaAs.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве базовых подложек нами использовались пластины ряда полупроводников (Si, GaAs, GaP, CdTe и ZnSe,) с электронной проводимостью 10^{-2} - 10^0 Ом⁻¹ см⁻¹ при 300 К. Полупроводниковые пластинки представляли собой квадраты со стороной ~ 4 мм и толщиной 0,3 - 0,5 мм, которые после обработки в соответствующих травителях имели зеркальные поверхности. На одной из больших сторон пластин создавались вплавные омические контакты, которые обладали линейными и симметричными ВАХ. Затем на противоположную сторону подложек через молибденовую маску с отверстием диаметром ~ 3,5 мм напылялся полупрозрачный слой никеля в вакууме не хуже 10^{-4} Торр. Толщина слоя контролировалась «свидетелем» и варьировалась в пределах 15-30 нм путем изменения времени напыления.

Спектры фототока I_p и оптического пропускания T_ω структур измерялись с помощью дифракционного монохроматора типа МДР-23. Источником служила галогенная лампа мощностью 100 Вт с «гладким» спектром излучения, а приемником – германиевый фотодиод с известным спектром чувствительности. Использование специального преобразователя «ток-напряжение» позволяло измерять токи в диапазоне 10^{-12} - 10^{-3} А. Для исключения при измерениях спектров фототока и пропускания «краевых» засветок освещение структур проводилось коллимированным пучком сечением в 2-3 раза меньше диаметра Ni-контакта. Все спектры корректировались с учетом соответствующих аппаратных функций измерительной установки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Детальный анализ спектральных характеристик контактов Ni-полупроводник позволил выделить наиболее характерные особенности, которые присущи всем исследуемым структурам, рис. 1.

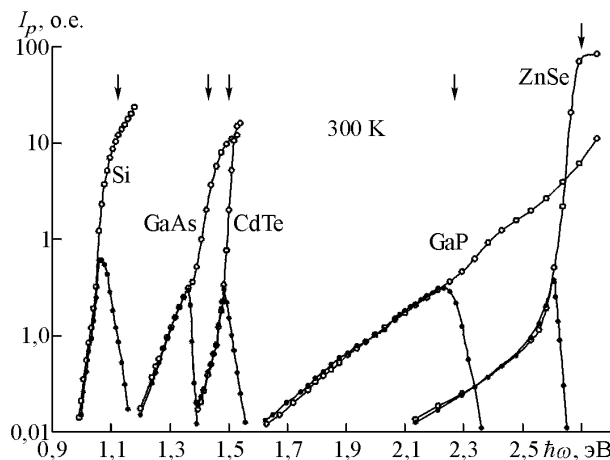


Рис. 1 Низкоэнергетические участки спектров фототока контактов Ni с различными полупроводниками. Вертикальными стрелками отмечены значения E_g используемых подложек.

В первую очередь обратим внимание на наличие фоточувствительности в диапазоне энергий фотонов меньше ширины запрещенной зоны материала подложки, т.е. фаулеровской области. Во-вторых, форма этого фаулеровского «крыла» спектральных характеристик для каждого отдельного КМП практически не зависит от того, с какой стороны освещается структура. Наблюдаемое же резкое уменьшение чувствительности в области энергий фотонов больше E_g при освещении КМП со стороны подложки обусловлено фундаментальным поглощением в последней. И наконец, отметим, что участки спектров фоточувствительности всех исследуемых образцов при $\hbar\omega < E_g$, построенные в фаулеровских координатах, аппроксимируются прямыми, отсекающими на оси энергий величины ϕ_0 . Обратим внимание на то, что значение ϕ_0 для каждого конкретного контакта Ni-полупроводник не зависит от стороны освещения выпрямляющей структуры. Хотя на рис. 2 эти зависимости приведены только для двух образцов, аналогичные результаты получены для всех исследуемых КМП, а численные значения ϕ_0 при 300 K приведены в табл. 1.

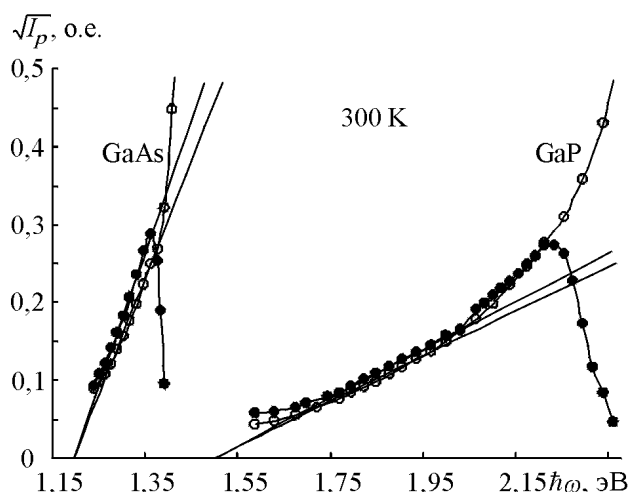


Рис. 2 Сопоставление с формулой Фаулера (1) низкоэнергетических участков спектров фототока двух КМП при освещении со стороны Ni (не заполненные кружки) и полупроводника (заполненные кружки).

Изложенное выше подтверждается также результатами исследования спектров оптического пропускания, что иллюстрируется рис. 3 на примере двух контактов Ni-полупроводник. Видно, что для них отношения T_ω^m/T_ω^s в фаулеровской области, ограниченной энергиями $\phi_0 - E_g$, являют собой прямые линии параллельные оси абсцисс, что эквивалентно равенству $T_\omega^m/T_\omega^s = \text{const}$. Здесь T_ω^m и T_ω^s – спектры пропускания КМП, измеренные при освещении со стороны выпрямляющего контакта и полупроводниковой подложки соответственно.

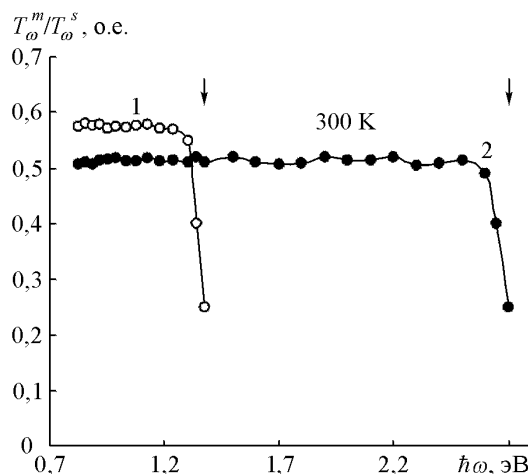


Рис. 3 Спектры относительного пропускания структур Ni-GaAs (1) и Ni-ZnSe (2) при их освещении со стороны металла T_ω^s и полупроводника T_ω^m . Вертикальными стрелками отмечены E_g подложек.

Таблица 1.

Значения величины ϕ_0 для всех исследуемых КМП

подложка	Si	GaAs	CdTe	GaP	ZnSe
ϕ_0 , эВ	0,96	1,2	1,2	1,5	1,71

В заключение обсудим влияние толщины слоя никеля на форму и абсолютное значение ординат спектров фототока исследуемых структур. Их анализ, без нарушения общности обсуждения, проведем на примере двух контактов Ni-n-GaAs, отличающихся толщиной d слоя никеля. Различие в значениях d контролировалось по величине пропускания структур при $\hbar\omega = 1$ эВ, которые в данном случае прозрачны независимо от направления освещения, рис. 3. Исследования показали, что увеличение толщины слоя никеля приводит только к уменьшению эффективности фотопреобразования без изменения формы спектра во всем исследуемом диапазоне энергий фотонов. Это иллюстрируется данными рис. 4, на котором приведен спектр фототока для одной из толщин, а также отношение спектров для отношения $d_2/d_1 = 2$ в диапазоне $\hbar\omega \approx 1,25-2,0$ эВ, которое не зависит от энергии падающего на выпрямляющий контакт излучения. Неселективность поглощения тонких слоев Ni в более широком диапазоне 0,8-2,0 эВ подтверждается также отсутствием особенностей в спектрах пропускания слоев никеля, напыленных на стеклянные пластинки в процессе изготовления барьерных контактов на подложках n-GaAs, рис. 4.

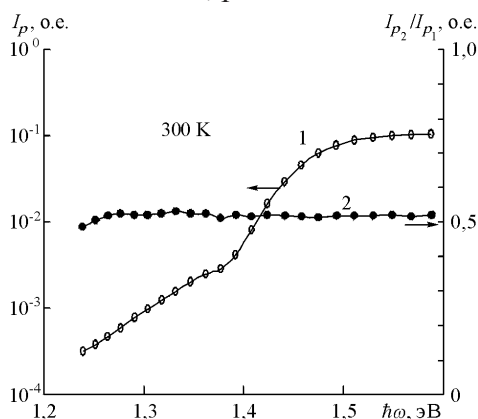


Рис. 4 Типичный спектр фототока структуры Ni-GaAs (1) при освещении со стороны металлического контакта, а также отношение спектров фоточувствительности (2) при соотношении толщин пленки никеля $d_2/d_1 = 2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе доказана правомерность использования фотоэлектрического метода для измерения высоты барьера структур, изготовленных вакуумным напылением слоев Ni на подложки ряда полупроводников (Si, GaAs, GaP, CdTe и ZnSe,) n-типа проводимости. Экспериментально установлено, что фаулеровские участки в спектрах фоточувствительности отчетливо наблюдаются при освещении образцов как со стороны полупрозрачного барьерного контакта, так и со стороны полупроводниковой подложки. Отсутствие же этих участков в диодах на базе n-GaAs с химически осажденным никелем, по-видимому, связано с образованием некоего промежуточного слоя, который почему-то эффективно отражает кванты с энергией 0,9-1,25 эВ. Вместе с тем, решение этого вопроса выходит за рамки данной работы и требует проведения дополнительных исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. K. A. Valiev, Yu. I. Pashintsev, G. V. Petrov. Application of a metal-semiconductor contact in electronics. Radio i svyaz, M. 303 p. (1980).
- [2]. S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. Second Edition. John Wiley & Sons, New Jersey 868 p. (1981).
- [3]. R. H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. // Rhys. Rew, 38 (1), pp. 45-56 (1931).
- [4]. V. I. Gavrilenko, A. M. Grekhov, D. V. Korbutyak, V. G. Litovchenko. Optical properties of semiconductors. Directory. Naukova Dumka, Kiev. 607 p. (1987).

[5]. C. A. Mead Metal-semiconductor for surface barrier // Solid-State Electron, 9(11/12), pp. 1023-1033 (1966).

[6]. V. I. Strikha, E. V. Buzanova, I. P. Radzievsky. Semiconductor devices with a Schottky barrier (physics, technology, application). Sov. Radio, M. 248 c. (1974).

[7]. D. Melebayew, G. D. Melebayewa, Yu. V. Rud, V. Yu. Rud. Photosensitivity spectrums of Ni-n-GaAs surface-barrier structures // TKEA, 1, pp. 31-34 (2008).

[8]. D. Melebayew, G. D. Melebayewa, Yu. V. Rud, V. Yu. Rud. Photosensitivity of Ni-n-GaAs Schottky barrier // FTP, 43 (1), pp. 34-37 (2009).

[9]. J. Kay, T. Leby. Tables of physical and chemical constants. Gos. izdat. of fiz. mat. lit., M., 248 c. (1962).

[10]. K. L. Chopra, S. R. Das Thin Film Solar Cells. Plenum, New York 607 p. (1983).

[11]. D. Melebayew, G. D. Melebayewa, Yu. V. Rud, V. Yu. Rud. New possibilities of photoelectric method of determination barrier height in structures Au-n-GaAs // TKEA, 3, pp. 33-37 (2007).

Стаття надійшла до редакції 25.05.2018 р.

UDC 621.382.2

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136883>

DETERMINATION OF BARRIER HEIGHT OF Ni-SEMICONDUCTOR CONTACTS BY PHOTOELECTRIC METHOD

V. P. Makhniy⁺, M. M. Berezovskiy, V. M. Sklyarchuk, A. M. Slyotov⁺⁺

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsjubynskyi Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
0(37)2244221

⁺vpmakhniy@gmail.com, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

Summary

The height of the potential barrier j_0 is one of the fundamental parameters of devices based on metal-semiconductor contacts, which are widely used in micro and optoelectronics. Among the known methods of finding j_0 , the photovoltaic method which is based on Fowler's phenomenological theory is considered to be direct and most accurate. A relatively simple expression relating photocurrent to barrier height fairly well describes the experimental dependences of photocurrent on photon energy within a certain spectral range. Instead, the limited number of studies in this context of the Ni-semiconductor structures, as well as the lack of photosensitivity in the Fowler region in the contacts created by the chemical precipitation of Ni on the n-GaAs substrates, led to the appearance of this work.

In this paper, the photocurrent spectra of the structures obtained by vacuum sputtering of semitransparent Ni layers on the chemically etched substrates of a number of semiconductors (Si, GaAs, GaP, CdTe and ZnSe) of n-type conductivity are analyzed. All structures have photosensitivity in the region of photon energies less than the width of the semiconductor band gap under irradiation from both the nickel side and the substrate side. These two spectral regions plotted in the Fowler coordinates lead to the same values of the potential barrier height for each of the Ni-semiconductor contacts under study.

It is established that the shape of the optical transmission spectra in the energy region of $\varphi_0 - E_g$ does not depend of the irradiation side of the rectifying structure. It has been experimentally shown that an increase in the thickness of the nickel layer from 15 to 30 nm leads to a decrease in the photocurrent value by a factor of two in the entire spectral range when the structure is irradiated from the side of the rectifying contact.

Keywords: metal-semiconductor contact, barrier height, photosensitivity and optical transmission spectra, Fowler's method

УДК 621.382.2

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136883>

ВИЗНАЧЕННЯ ВИСОТИ БАР'ЄРА КОНТАКТІВ Ni - НАПІВПРОВІДНИК ФОТОЕЛЕКТРИЧНИМ МЕТОДОМ

В. П. Махній⁺, М. М. Березовський, В. М. Склярчук, О. М. Сльотов⁺⁺

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221
⁺vpmakhniy@gmail.com, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

Реферат

Висота потенціального бар'єра j_0 є одним з фундаментальних параметрів приладів на основі контактів метал-напівпровідник, які знаходять широке застосування в мікро- та оптоелектроніці. Серед відомих способів знаходження j_0 прямим і найбільш точним вважається фотоелектричний метод, що базується на феноменологічній теорії Фаулера. Відносно простий вираз, що зв'язує фотострум з висотою бар'єра, непогано описує експериментальні залежності фотоструму від енергії фотона у певному спектральному діапазоні. Натомість, обмежене число досліджень у даному контексті структур Ni-напівпровідник, а також відсутність фоточутливості у фаулерівській області в контактах, створених хімічним осадженням Ni на підкладинки n-GaAs, спричинило появу даної роботи.

У ній аналізуються спектри фотоструму структур, отриманих вакуумним напиленням напівпрозорих шарів Ni на хімічно травлених підкладинках ряду напівпровідників (Si, GaAs, GaP, CdTe та ZnSe) n-типу провідності. Всі структури володіють фоточутливістю в області енергій фотонів менших за ширину забороненої зони напівпровідника при освітленні як зі сторони нікелю, так і зі сторони підкладинки. Ці обидві спектральні ділянки, побудовані в фаулерівських координатах, приводять до однакових значень висоти потенціального бар'єру для кожного з досліджуваних контактів Ni-напівпровідник.

Встановлено, що форма спектрів оптичного пропускання в області енергій $\varphi_0 - E_g$ не залежить від сторони освітлення випрямляючої структури. Експериментально показано, що збільшення товщини шару нікелю від 15 до 30 нм призводить до зменшення величини фотоструму в два рази у всьому спектральному діапазоні при освітленні структури зі сторони випрямляючого контакту.

Ключові слова: контакт метал-напівпровідник, висота бар'єра, спектри фоточутливості та оптичного пропускання, метод Фаулера

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.315.592; 535.37

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136885>

ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРІВ

М. М. Сльотов +, В. В. Мельник, О. М. Сльотов ++

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221
+M.Slyotov@chnu.edu.ua, ++O.Slyotov@chnu.edu.ua

ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРІВ

М. М. Сльотов, В. В. Мельник, О. М. Сльотов

Анотація. Досліджено оптичні, люмінесцентні та електричні властивості гетерошарів α -ZnSe отриманих методом ізовалентного заміщення. Встановлено високий квантовий вихід люмінесценції $\eta = 10-12\%$ у короткохвильовій області. Виявлена домінуюча роль анігіляції екситонів і міжзонних переходів вільних носіїв заряду. Виготовлено поверхнево-бар'єрні структури Ni- α -ZnSe, спектральна область фоточутливості яких становить $\hbar\omega = 2,70-3,75$ еВ. Гексагональна модифікація структури отриманих гетерошарів обумовлює їх поляризаційні властивості відбивання і фоточутливості.

Ключові слова: ізовалентне заміщення, гетерошар, оптичне відбивання, люмінесценція, фотопровідність, поляризація

HETEROLAYERS OF ANISOTROPIC α -ZnSe FOR PHOTSENSORS*M. M. Slyotov, V. V. Melnyk, O. M. Slyotov*

Abstract. The optical, luminescence and electrical properties of α -ZnSe heterolayers obtained by the method of isovalent replacement are investigated. The high quantum yield of luminescence $\eta = 10$ -12% in the short-wave region is established. The dominant role of excitons annihilation and interband transitions of free charge carriers is revealed. The surface-barrier structures of Ni- α -ZnSe, whose spectral region of photosensitivity is $\hbar\omega = 2.70$ -3.75 eV, was made. The hexagonal modification of the structure of the obtained heterolayers causes their polarization properties of reflection and photosensitivity.

Keywords: isovalent substitution, heterolayer, optical reflection, luminescence, photoconductivity, polarization

ГЕТЕРОСЛОИ АНИЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРОВ*М. М. Слёттов, В. В. Мельник, А. М. Слёттов*

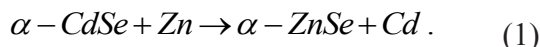
Аннотация. Исследованы оптические, люминесцентные и электрические свойства гетерослоев α -ZnSe полученных методом изовалентного замещения. Установлен высокий квантовый выход люминесценции $\eta = 10$ -12 % в коротковолновой области. Определена доминирующая роль аннигиляции экситонов и межзонных переходов свободных носителей заряда. Изготовлено поверхностно-барьерные структуры Ni- α -ZnSe, спектральная область фоточувствительности которых составляет $\hbar\omega = 2,70$ -3,75 эВ. Гексагональная модификация структуры полученных гетерослоев обуславливает их поляризационные свойства отражения и фоточувствительности.

Ключевые слова: изовалентное замещение, гетерослой, оптическое отражение, люминесценция, фотопроводимость, поляризация

Селенід цинку є одним з базових матеріалів для виготовлення приладів функціональної електроніки [1]. Це обумовлено прямозонністю його енергетичної структури, що забезпечує високу ефективність генераційно-рекомбінаційних процесів у виготовлених на його основі фотодетекторів і джерел оптичного випромінювання. Також важливим фактором постає його ширина забороненої зони $E_g = 2,70$ еВ при 300 К, яка відповідає блакитно-синьому оптичному діапазону. Це дозволяє опановувати короткохвильовий діапазон, який відіграє важливу роль у сучасних системах реєстрації оптичної інформації. В них для різного типу фотодетекторів важливими

параметрами є як спектральний діапазон та величина фоточутливості, так і можливість аналізувати поляризацію випромінювання. Це зумовлює важливість пошуку конструкції відповідних фотодетекторів, а особливо методів отримання базових анізотропних матеріалів. Серед них привертає увагу гексагональна (α) модифікація α -ZnSe. Її використання дозволить не тільки змінити робочий спектральний інтервал, але й отримати нові властивості порівняно з широко використовуваним кубічним (β) ZnSe. Зазначимо, що існуючі епітаксійні методи отримання шарів і вирощування монокристалів β -ZnSe не забезпечують стабільність параметрів і характеристик α -ZnSe.

Показано [2, 3], що перспективним технологічним процесом отримання матеріалів з нестандартною модифікацією кристалічної ґратки може бути метод ізовалентного заміщення (ІВЗ). Він ґрунтується на широко використовуваному дифузійному процесі. Для отримання α -ZnSe проводилася дифузія цинку у пластинки гексагонального α -CdSe. Попередньо проводилася їх хіміко-механічна обробка з використанням розчину $\text{CrO}_3:\text{HCl} = 2:3$. Якість підготовки підкладок контролювалася візуально під мікроскопом, і головним чином за інтенсивністю та спектральним складом люмінесценції. Підкладки α -CdSe розташовувалися у кварцовій ампулі, яка вікуувалася до 10^{-4} Торр. На протилежному від зразка краї знаходилася наважка металічного цинку Zn. Відпал у його насиченій парі проводився при ізотермічних умовах при температурі $T_a = 920 - 940^\circ\text{C}$. На поверхні α -CdSe отримувався гетерошар (ГШ) α -ZnSe внаслідок хімічної реакції ізовалентного заміщення:



Встановлено температурні і часові умови, які забезпечують утворення ГШ з характерним для селеніду цинку жовто-зеленим кольором.

На даний час одним із інформаційних методів визначення досконалості матеріалу і дослідження його властивостей є метод люмінесцентної спектроскопії [4]. Для проведення відповідних досліджень використовувалася універсальна оптична установка, яка дозволяє при однакових умовах проводити комплексні дослідження оптичного пропускання, відбивання і люмінесценції. Такі дослідження проводилися як за класичною методикою, так і з використанням модуляційної спектроскопії (λ -модуляції) [5]. Основними складовими установки є спектральний монохроматор МДР-23, система синхронного детектування, галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром в якості джерела світла, азотний лазер ЛГН-21 ($\lambda = 0,337$ мкм) і фотоелектронний помножувач ФЕП-79. При побудові експериментальних спектрів враховувалася спектральна квантова чутливість установки.

Дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) ГШ α -ZnSe виявили її високу інтенсивність. Квантова ефективність випромінювання, яка визначалася за відомою методикою [6], становить $\eta = 10\text{-}12\%$ при 300 К, напроти $0,1 \div 0,4\%$ для широко використовуваних монокристалів β -ZnSe. Спектр ФЛ охоплює короткохвильовий діапазон $\Delta = 0,40 \div 0,52$ мкм, що відповідає області енергій фотонів $\hbar\omega = 2,4 \div 3,1$ еВ, рис. 1.

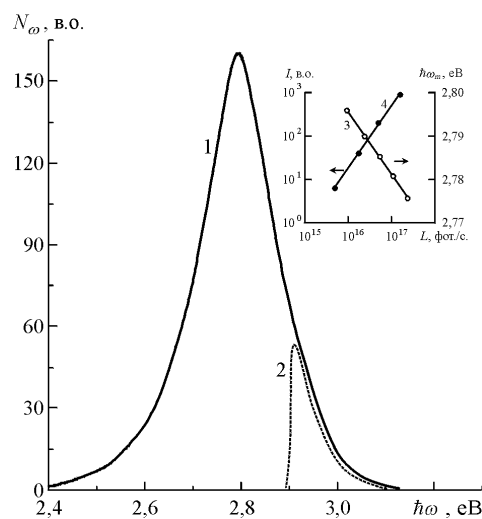


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів α -ZnSe (1) та складова смуга, зумовлена міжзонним випромінюванням (2). На вставці – залежність положення максимуму $\hbar\omega_m$ (3) та інтенсивності I (4) від рівня фотозбудження L . $T = 300$ К.

Дослідження залежності спектрального розподілу ФЛ від рівня фотозбудження L виявили дві основні складові. Для домінуючої смуги характерним є зсув максимуму $\hbar\omega_m$ в область менших енергій фотонів при зменшенні L і залежністю її інтенсивності $I \sim L^{1.5}$. Такі властивості характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіюванні на вільних носіях заряду [7]. В області $\hbar\omega > E_g$ спостерігається друга складова, положення максимуму якої не залежить від L , а інтенсивність $I \sim L^2$. Виявлені залежності притаманні міжзонній рекомбінації вільних носіїв заряду. Форма спектру добре апроксимується відомим аналітичним виразом [4]

$$N_a = (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right), \quad (2)$$

де $E_g = 2,89$ еВ, k – стала Больцмана.

Таким чином, дослідження люмінесцентних властивостей виявили високу квантову ефективність випромінювання, домінуючу роль у його формуванні екситонних переходів та інтенсивну міжзонну рекомбінацію вільних носіїв заряду. Це вказує на високу якість отриманих ГШ α -ZnSe. Додатковим підтвердженням цього є високотемпературність (слабка температурна залежність) їх випромінювання.

Встановлено, що інтенсивність випромінювання отриманих ГШ зменшується у 2,5 рази при нагріванні з 300 К до 540 К. При поверненні до кімнатних температур характер спектрального розподілу повністю повторюється. Це вказує на високу температурну стабільність та повторюваність характеристик і властивостей отриманих ГШ α -ZnSe.

Стабільність властивостей дозволила визначити параметри енергетичної структури. За дослідженнями λ -модульованого оптичного відбивання отримано підтвердження гексагональної модифікації ГШ α -ZnSe і визначені характерні для неї параметри енергетичної структури, рис. 2. На відповідних диференціальних кривих R'_{ω} спостерігається головна особливість при $\hbar\omega = 2,89$ еВ. Отримане значення добре узгоджується з літературними даними, за якими $E_g = 2,88$ еВ [8]. Особливості при 2,96 еВ та 3,26 еВ визначаються оптичними переходами за участю підзон валентної зони, відщеплених під дією кристалічного поля Δ_{CR} і спин-орбітальної взаємодії Δ_{SO} . Вперше визначені відповідні значення цих параметрів, які становлять $\Delta_{CR} = 0,07$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,37$ еВ.

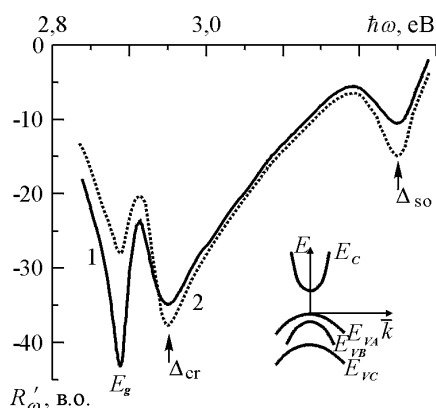


Рис. 2. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання гетерошарів α -ZnSe при орієнтації лінійної поляризації променя паралельно (1) та перпендикулярно (2) до площини.

Важливою властивістю досліджуваних при оптичному відбиванні R'_{ω} переходів є залежність інтенсивності складових смуг від поляризації падаючого оптичного опромінення, крива 2, рис. 2. Зміна орієнтації лінійної поляризації світлового променя призводить до перерозподілу інтенсивностей оптичних переходів за участю підзон Δ_{CR} і Δ_{SO} . Відповідні зміни R'_{ω} свідчать про збільшення ролі переходів за участю підзон, відщеплених спин-орбітальною взаємодією Δ_{SO} і кристалічним полем Δ_{CR} , а також зменшення внеску переходів за участю головної підзони, яка відповідає за міжзонні оптичні переходи E_g . Зазначимо, що аналогічні дослідження впливу поляризації на оптичне відбивання для кристалів β -ZnSe кубічної модифікації не виявили змін у характері та інтенсивності оптичних процесів. Для них характерними є міжзонні переходи за участю головної валентної підзони, які дають величину $E_g = 2,70$ еВ і підзони, відщепленої спин-орбітальною взаємодією $\Delta_{SO} = 0,45$ еВ. Отримані значення узгоджуються з літературними даними [1, 7]. Таким чином, отримані ГШ α -ZnSe є чутливими до поляризації падаючого оптичного випромінювання. Зазначимо, що розглянута вище люмінесценція α -ZnSe також проявляє поляризацію випромінювання, яке формується міжзонною і екситонною рекомбінаціями. Проте їх складний характер потребує окремого детального розгляду.

Важливим для фотосенсорики є залежність фотоструму від поляризації оптичного випромінювання, що реєструється. Дана властивість встановлена на поверхнево-бар'єрних структурах, виготовлених на отриманих ГШ анізотропного α -ZnSe. Такого типу детектори виготовлялися за відомою технологією вакуумного нанесення плівки Ni. Коефіцієнт пропускання плівок, отриманих при відповідних режимах, становив 25-30%, що дозволило реєструвати випромінювання у широкому спектральному діапазоні. Омичними контактами слугували вплавлені кульки In, електропровідність між якими характеризується лінійністю і симетричністю прямої та оберненої віток вольт-амперної характеристики (ВАХ). Напроти, електропровідність бар'єру Ni- α -ZnSe виявляє сильну асиметричність, рис. 3. Коефіцієнт випрямлення при $U = 1,5$ В становить 10^3 .

При освітленні бар'єрної структури спостерігається залежність фотоструму від орієнтації лінійно поляризованого випромінювання від оптичного джерела у широкому спектральному діапазоні, вставка на рис. 3. Реєструвалося відношення величин фотострумів $I/I_{\max}$ при зміні орієнтації поляроїда. Встановлені його положення при I та $I_{\max}$ узгоджуються з $R'_{\parallel}$ і $R'_{\perp}$ при дослідженні спектрів оптичного відбивання. Тому проведена оцінка можливого значення коефіцієнта фотоструму згідно виразу [9]

$$P = \frac{I_{\phi}^{\parallel} - I_{\phi}^{\perp}}{I_{\phi}^{\parallel} + I_{\phi}^{\perp}}. \quad (3)$$

Його величина становить $\sim 33\%$, що свідчить про істотний вплив анізотропії гексагональної модифікації гетерошарів α -ZnSe на поляризаційну чутливість поверхнево-бар'єрних структур, які можливо виготовити на їх основі.

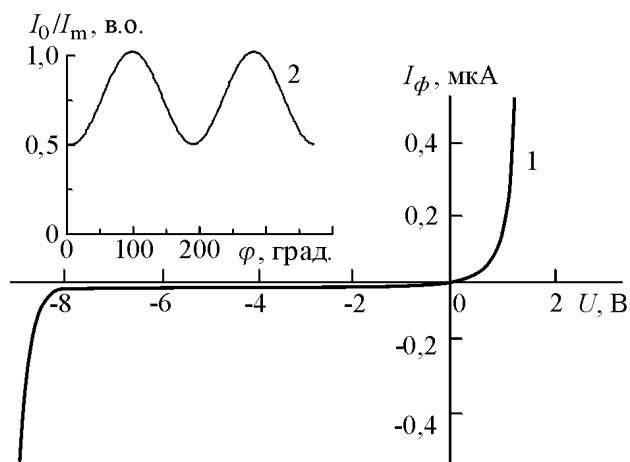


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика структур Ni- α -ZnSe (1). На вставці – залежність відношення величин фотострумів I_0/I_m при зміні орієнтації поляроїда (2).

Зазначимо, що спектральна область фоточутливості охоплює діапазон 2,70–3,75 еВ, рис. 4. Характер спектрального розподілу не залежить від інтенсивності опромінення. Максимум фоточутливості припадає на енергію фотонів $\hbar\omega_m = 2,826$ еВ. Отримана величина відповідає оптичним переходам в області фундаментального поглинання.

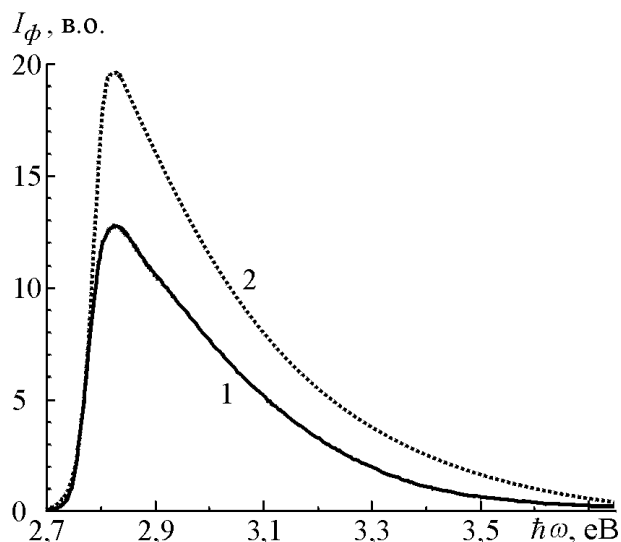


Рис. 4. Спектри фоточутливості структур Ni- α -ZnSe виміряні при інтенсивності опромінення Φ_1 (1) та Φ_2 (2) при $\Phi_1 < \Phi_2$.

Висновки

Використання методу ізовалентного заміщення дозволяє отримати на підкладках кристалів α -CdSe гетерошари селеніда цинку α -ZnSe гексагональної модифікації. Вони характеризуються стабільністю параметрів і характеристик у часі. Оптичні процеси в них і фоточутливість визначаються анізотропією кристалічної структури. Для фотолюмінесценції характерним є висока квантова ефективність $\eta = 10$ –12% і домінуюче випромінювання у короткохвильовій області $\hbar\omega = 2,4 \div 3,2$ еВ, яке визначається анігіляцією екситонів і міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Вказані механізми оптичних процесів визначають фоточутливість виготовлених на основі α -ZnSe поверхнево-бар'єрних структур Ni- α -ZnSe. Спектральна область фоточутливості охоплює діапазон $\hbar\omega = 2,70 \div 3,75$ еВ і виявляє залежність фотоструму від поляризації оптичного випромінювання.

Список використаної літератури

- [1]. N. K. Morozova. Zinc selenide. Obtaining and optical properties. Metallurgy, M. 70 p. (1992).
- [2]. V. P. Makhniy, M. M. Slyotov, M. V. Demych, A. M. Slyotov. Peculiarities of the physical

properties of heterovalent isovalent substitution for wide-gap II-VI compounds // Intern. sci. conf, Minsk, 1, pp. 385-387 (2005).

[3]. M. M. Slyotov, B. M. Sobistchanskiy, E. V. Stets. Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectronic devices // SPIE, 4425, pp. 272-276 (2000).

[4]. Y. Yu Peter, Manuel Cardona. Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties. Fourth Edition. Springer, New York, 793 p. (2010).

[5]. V. P. Makhniy, M. M. Slyotov, E. V. Stets, I. V. Tkachenko, V. V. Gorley, P. P. Horley. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // Thin Solid Films, 450, pp. 222-225 (2004).

[6]. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk,

O. Slyotov and V. Kosolovskiy. Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // Acta Physica Polonica A, 122(6), pp. 1041-1043 (2012).

[7]. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence, 1-2, pp. 514-527 (1970).

[8]. T. V. Gorkavenko, S. M. Zubkova, V. A. Makara, L. N. Rusina. Temperature dependence of the band structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and CdTe wurtzite-type semiconductor compounds // Semiconductors, 41(8), pp. 886-896 (2007).

[9]. F. P. Kesamanly, V. Yu. Rudy, Yu. V. Rudy. Natural photopleochroism in semiconductors // FTP, 30(11), pp. 1921-41 (1996).

Стаття надійшла до редакції 25.05.2018 р.

UDC 621.315.592; 535.37

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136885>

HETEROLAYERS OF ANISOTROPIC α -ZnSe FOR PHOTSENSORS

M. M. Slyotov⁺, V. V. Melnyk, O. M. Slyotov⁺⁺

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsjubynskyi Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
0(37)2244221

⁺*M.Slyotov@chnu.edu.ua*, ⁺⁺*O.Slyotov@chnu.edu.ua*

Summary

Zinc selenide is one of the promising materials of functional photosensors. The transition to a hexagonal structure allows expanding the spectral region to the poorly studied blue-violet range and significantly increases the sensitivity to the polarization of short-wave irradiation due to the anisotropy of the hexagonal modification of the crystalline lattice.

The α -ZnSe heterolayers were obtained by the method of isovalent substitution. High stability and repeatability of their properties were revealed. The optical, luminescent and photovoltaic properties were investigated on the universal installation, which allows complex measurements to be conducted both by classical method and with the use of λ -modulation. The obtained results testify to the high structural perfection of the α -ZnSe heterolayers. The photoluminescence (PL) of heterolayers is characterized by the high quantum efficiency $\eta = 10$ -12% at 300 K and is observed in the region of $\hbar\omega = 2.40$ -3.15 eV. It is established that PL is formed by two components, and one of them which

is dominant in intensity is determined by the annihilation of bound excitons. In the region of photon energies $\hbar\omega > E_g$ the radiation is formed by interband transitions of free charge carriers.

The stability of the properties allowed us to detect the correspondence of the band structure to the hexagonal structure of the crystalline lattice according to the differential curves of the optical reflection R'_ω and first determine the values of valence band splitting into subzones due to the action of the crystalline field ($\Delta_{CR} = 0.07$ eV) and the spin-orbital interaction ($\Delta_{SO} = 0.37$ eV). The value of the band gap width $E_g = 2.89$ eV is consistent with known literary data (2.88 eV). According to the research of R'_ω , the dependence on the polarization of the irradiation of the optical transitions intensity with the participation of the subzones splitted by Δ_{CR} and Δ_{SO} was established. On the basis of the obtained heterolayers the surface-barrier structures of Ni- α -ZnSe have been fabricated. Their photosensitivity covers the range of $\hbar\omega = 2.70$ -3.75 eV. The dependence of the photocurrent on the polarization of optical irradiation is established, whose change factor is $\sim 33\%$ which is determined by the anisotropy of hexagonal modification.

Thus, the method of isovalent substitution allows us to obtain the heterolayers of hexagonal modification with the stable characteristics and properties. They are characterized by high perfection of the crystalline structure. The investigated optical and photoelectric properties revealed significant sensitivity of optical processes to the irradiation polarization of sensory structures.

Keywords: isovalent substitution, heterolayer, optical reflection, luminescence, photoconductivity, polarization

УДК 621.315.592; 535.37

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136885>

ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРІВ

М. М. Сльотов⁺, В. В. Мельник, О. М. Сльотов⁺⁺

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221

⁺*M.Slyotov@chnu.edu.ua*, ⁺⁺*O.Slyotov@chnu.edu.ua*

Реферат

Селенід цинку є одним з перспективних матеріалів функціональної фотосенсорики. Перехід до гексагональної структури дозволяє як розширити спектральну область у мало опановану синьо-фіолетовий діапазон, так і істотно збільшити чутливість до поляризації короткохвильового опромінення, внаслідок анізотропії гексагональної модифікації кристалічної ґратки.

Гетерошари α -ZnSe отримано методом ізовалентного заміщення. Виявлено високу стабільність і повторюваність їх властивостей. Досліджено оптичні, люмінесцентні та фотоелектричні властивості на універсальній оптичній установці, що дозволяє проводити комплексні вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням λ -модуляції. Отримані результати свідчать про високу структурну досконалість гетерошарів α -ZnSe. Їх фотолюмінесценція характеризується високим квантовим виходом $\eta = 10$ -12 % при 300 К і спостерігається у крайовій області при $\hbar\omega = 2,40$ -3,15 eV. Встановлено, що вона формується двома складовими, домінуюча

за інтенсивністю з яких визначається анігіляцією зв'язаних екситонів. В області енергій фотонів $\hbar\omega > E_g$ випромінювання формується міжзонними переходами вільних носіїв заряду.

Стабільність властивостей дозволила виявити за диференційними кривими оптичного відбивання R'_ω відповідність зонної структури гексагональній будові кристалічної ґратки і вперше визначити величини розщеплень валентної зони на підзони внаслідок дії кристалічного поля ($\Delta_{CR} = 0,07$ еВ) і спин-орбітальної взаємодії ($\Delta_{SO} = 0,37$ еВ). Значення ширини забороненої зони $E_g = 2,89$ еВ узгоджується з відомими літературними даними (2,88 еВ). За дослідженням R'_ω встановлена залежність від поляризації опромінення інтенсивності оптичних переходів за участю підзон, відщеплених Δ_{CR} і Δ_{SO} . На основі отриманих гетерошарів виготовлено поверхнево-бар'єрні структури Ni- α -ZnSe, фоточутливість яких охоплює діапазон $\hbar\omega = 2,70$ -3,75 еВ. Встановлена залежність фотоструму від поляризації оптичного опромінення, коефіцієнт зміни якого становить $\sim 33\%$, що визначається анізотропією гексагональної модифікації.

Таким чином, метод ізовалентного заміщення дозволяє отримувати гетерошари гексагональної модифікації зі стабільними характеристиками і властивостями. Вони характеризуються високою досконалістю кристалічної структури. Досліджені оптичні та фотоелектричні властивості виявили істотну чутливість оптичних процесів до поляризації опромінення сенсорних структур.

Ключові слова: ізовалентне заміщення, гетерошар, оптичне відбивання, люмінесценція, фотопровідність, поляризація

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136886>

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЦЕТИЛХОЛІНУ В БІОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКАХ

Д. В. Книжникова^{1,2}, І. С. Кучеренко¹, О. О. Солдаткін^{1,2}, С. В. Дзядевич^{1,2}, О. П. Солдаткін^{1,2}

¹Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03148, м. Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

e-mails: melonika5@gmail.com, kucherenko.i.s@gmail.com, alex_sold@yahoo.com,
dzyad@yahoo.com, a_soldatkin@yahoo.com

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЦЕТИЛХОЛІНУ В БІОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКАХ

Д. В. Книжникова, І. С. Кучеренко, О. О. Солдаткін, С. В. Дзядевич, О. П. Солдаткін

Анотація. Робота присвячена розробці амперометричного біосенсора для визначення ацетилхоліну в біологічних розчинах. В роботі було порівняно різні варіанти коїмобілізації холіноксидази та ацетилхолінестерази, та обрано двошаровий метод іммобілізації (першим шаром наносили мембрану з ацетилхолінестеразою, а другим шаром мембрану з холіноксидазою). Далі було досліджено вплив параметрів розчину (буферна ємність, іонна сила, рН) на аналітичні характеристики біосенсора. Показано, що біосенсор характеризується гарною відтворюваністю сигналу та операційною стабільністю. Також в роботі було перевірено селективність біосенсора на речовини, які можуть бути присутніми в біологічних зразках, та досліджено основні аналітичні характеристики біосенсора: чутливість, лінійний діапазон роботи, мінімальну межу визначення, шум, дрейф та ін. Доведено, що розроблений біосенсор можна використовувати для визначення концентрацій ацетилхоліну в біологічних зразках.

Ключові слова: амперометричний біосенсор, холін, ацетилхолін, холіноксидаза, ацетилхолінестераза

DEVELOPMENT OF AN AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR THE ACETYLCHOLINE DETERMINATION IN BIOLOGICAL SAMPLES

D. V. Knyzhnykova, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin

Abstract. The work is devoted to the development of amperometric biosensor for the determination of acetylcholine in biological samples. In the work, two different variants of co-immobilization of choline oxidase and acetylcholinesterase were compared, and two-layer method of immobilization was selected (acetylcholinesterase-based membrane was deposited as the first layer, and choline oxidase-based membrane – as the second layer). Next, influence of the solution properties (buffer capacity, ionic strength, pH) on the biosensor analytical characteristics was studied. It was shown that the biosensor is characterized by good signal reproducibility and operational stability. Selectivity of the biosensor towards substances, which can be present in biological samples, was evaluated. Main analytical characteristics of the biosensor (sensitivity, linear range, limit of detection, noise, drift, reproducibility of responses) were determined. It was proven that the developed biosensor could be used for the determination of acetylcholine concentrations in biological samples.

Keywords: amperometric biosensor, choline, acetylcholine, choline oxidase, acetylcholinesterase

РАЗРАБОТКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТИЛХОЛИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

Д. В. Книжникова, И. С. Кучеренко, О. О. Солдаткин, С. В. Дзядевич, А. П. Солдаткин

Аннотация. Работа направлена на разработку амперометрического биосенсора для определения ацетилхолина в биологических жидкостях. В работе сравнивались разные варианты коиммобилизации холиноксидазы и ацетилхолинэстеразы и выбрано двухслойный метод иммобилизации (первым слоем наносили мембрану с ацетилхолинэстеразой, а вторым слоем – мембрану с холиноксидазой). Далее было исследовано влияние параметров раствора (буферная емкость, ионная сила, pH) на аналитические характеристики биосенсора. Показано, что биосенсор характеризуется хорошей воспроизводимостью сигнала и операционной стабильностью. Также в работе проверено селективность биосенсора на вещества, которые могут содержаться в биологических образцах, и исследованы основные аналитические характеристики биосенсора: чувствительность, линейный диапазон работы, минимальную границу определения, шум, дрейф, воспроизводимость откликов биосенсора. Доказано, что разработанный биосенсор может быть использован для определения концентраций ацетилхолина в биологических образцах.

Ключевые слова: амперометрический биосенсор, холин, ацетилхолин, холиноксидаза, ацетилхолинэстераза

1. ВСТУП

Ацетилхолін – це органічна сполука, яка є складним ефіром оцтової кислоти та холіну. Ацетилхолін виступає нейромедіатором у нервовій системі багатьох тварин і синтезується в нейронах шляхом ацетилювання холіну ферментом холінацетилтрансферазою. Утворений ацетилхолін зв'язується зі специфічними білками-носіями, утворюючи комплекси, що не розщеплюються ацетилхолінестеразою. Під час проведення нервового імпульсу під дією іонів калію відбувається дисоціація комплексів і виділення ацетилхоліну. Вивільнений ацетилхолін взаємодіє з холінорецепторами постсинаптичної мембрани в синаптичній щілині і спричиняє виникнення нервового імпульсу. Після цього ацетилхолін розщеплюється ацетилхолінестеразою. Цей процес має досить важливе значення, оскільки накопичення ацетилхоліну негативно впливає на обмін речовин в організмі, спричинює сповільнення частоти серцевих скорочень, звуження альвеол бронхів та розширення артерійол, призводить до отруєння організму [1].

Ацетилхолін передає імпульси від одного нейрона до іншого. Головною функцією ацетилхоліна є стимуляція скелетно-м'язової системи. Саме він забезпечує скорочення та розслаблення м'язів. Також ацетилхолін впливає на пам'ять та здатність до навчання. Відсутність ацетилхоліну у певних ділянках головного мозку є причиною розвитку хвороб Альцгеймера, Паркінсона, епілепсії, деменції та інших, коли спостерігаються збої у роботі механізму міжсинаптичної передачі сигналів за участю ацетилхоліну. Для вироблення ацетилхоліну необхідний холін, тому при нестачі холіну виникає дефіцит ацетилхоліну і нервові розлади [2, 3]. Ацетилхолін відповідає за більшу частину стимуляції м'язів, в тому числі м'язів шлунково-кишкового тракту. Він також знаходиться в сенсорних нейронах і в вегетативній нервовій системі і має певну роль в плануванні швидкого руху очей під час сну.

Моніторинг рівня холіну і ацетилхоліну в сироватці крові є дуже важливим для виявлення нервово-м'язових захворювань, таких як міастенія, порушення холінергічної нейротрансмісії [4, 5].

Безпосередній моніторинг нейротрансмітерів у живих організмах, попри численні дослідження, проведені протягом двох останніх десятиріч, все ще не втрачає своєї актуальності. Розмаїття нейротрансмітерів у нейронній мережі мозку поряд з малою концентрацією, за якої вони виділяються у міжклітинному проміжку, становлять серйозну технічну перешкоду, коли йдеться про їхнє визначення. Ацетилхолін є добре відомим трансмітером завдяки його ролі у сигнальних зв'язках мозку. Синтезований у різних нейронних вузлах, від варолієвого мосту до стовбурових мозкових структур, він виділяється у специфічних місцях по-різному у відповідності до поведінкових ситуацій, в яких опиняються тварини (зміна стану від сну до пробудження, увага, стрес і т. ін.).

На теперішній час розроблено велику кількість методів визначення нейротрансмітерів, наприклад, біохімічний аналіз із застосуванням радіоактивних міток [6,7], хроматографічний аналіз (HPLC) [8-10], мас-спектрометрія, мікродіаліз з електрохімічним визначенням [11, 12] та інші. Проте, цим методам притаманні деякі недоліки, основними з яких є довготривалість аналізу, низька анатомічна розподільча здатність при *in vivo* дослідженнях і відносна складність необхідного технічного супутнього обладнання. Розумна альтернатива для подолання цих недоліків вбачається в застосуванні імплантованих до організму мікробіосенсорів.

Існує ряд амперометричних біосенсорів для визначення ацетилхоліну, в основі яких лежать ферменти ацетилхолінестераза і холіноксидаза, які іммобілізовані на платинові електроди [13, 14] чи вуглецеві електроди [15]. Також описано оптичні біосенсиори для визначення ацетилхоліну [16]. Але всі описані біосенсиори мали низьку стабільність при зберіганні, чутливість, або високу складність у виготовленні.

Метою даної роботи було створення простого у виготовленні та використанні амперометричного біосенсора для визначення концентрацій ацетилхоліну у біологічних рідинах.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

2.1. МАТЕРІАЛИ

В роботі було використано ферменти холіноксидазу (ХО) із *Alcaligenes sp.* з активністю 15 од. акт./мг та ацетилхолінестеразу (АХЕ) із *Electrophorus electricus* з активністю 426 од. акт./мг фірми Sigma-Aldrich (США). Бичачий сироватковий альбумін (БСА, фракція V), гліцерол, НЕРЕС, 25 % водний розчин глутарового альдегіду (ГА), холін хлорид, ацетилхолін хлорид, глутамат натрію, лактат натрію, піруват натрію, глюкоза були отримані від фірми Sigma-Aldrich (США). KH_2PO_4 та інші сполуки, що використовувалися в роботі, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти „х.ч.“ та „ч.д.а.“.

2.2. ВИГОТОВЛЕННЯ БІОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Біоселективні елементи біосенсорів отримували шляхом ковалентної зшивки ферментів з ГА на поверхні амперометричного перетворювача. Для виготовлення біоселективної мембрани для визначення ацетилхоліну використовували розчини холіноксидази та ацетилхолінестерази. Вихідний розчин ХО для приготування ферментної мембрани містив 8 % (тут і далі – масова частка) ХО, 4 % БСА, 10 % гліцеролу в 100 мМ фосфатному буферному розчині, рН 6,5. Розчин АХЕ гелю містив 0,5% АХЕ, 5% БСА, 10% гліцеролу в 100 мМ фосфатному буферному розчині, рН 6,5. Гліцерол додавали, щоб стабілізувати фермент впродовж іммобілізації та запобігти передчасному висиханню краплі розчину на перетворювачі і поліпшити адгезію мембрани до поверхні перетворювача. В роботі перевірявся найкращий варіант іммобілізації ХО та АХЕ в різних комбінаціях та послідовностях (коіммобілізація

або двошарове нанесення). Перед нанесенням кожного ферментного гелю на поверхню перетворювачів його змішували з водним розчином глутарового альдегіду (зшиваючого агента) у співвідношенні 1:1. Одразу після цього отриману суміш наносили на робочі поверхні перетворювачів та тримали протягом 10 хв. на повітрі за кімнатної температури. Після іммобілізації, біосенсиори відмивали в робочому буферному розчині від незв'язаних компонентів біоселективної мембрани та надлишку глутарового альдегіду протягом декількох хвилин.

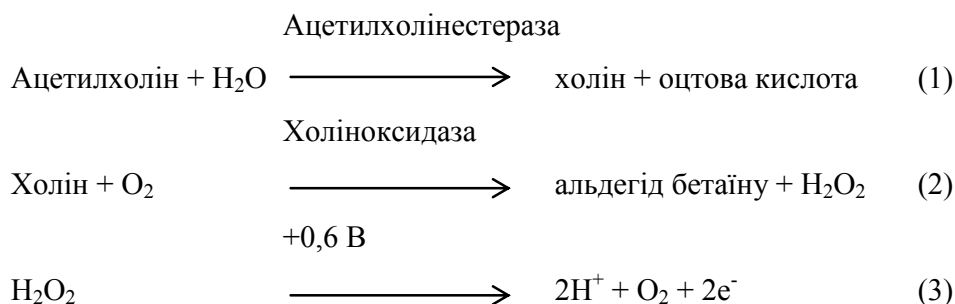
2.3. МЕТОДИКА ВИМІРЮВАННЯ

Для біосенсорних вимірювань використовувалась триелектродна схема амперометричного аналізу. Робочими перетворювачами для створення біосенсорів виступали платинові дискові електроди власного виробництва [17]. Біосенсор, допоміжний платиновий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння під'єднували до потенціостату PalmSens (PalmInstruments BV, Нідерланди). Виміри проводили за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці об'ємом 2,5 мл при постійному перемішуванні та при постійному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Ми використовували робочий фосфатний буфер 5 мМ, рН 6,5. Усі дослідження проводились щонайменше у трьох повторностях. На графіках представлено середнє значення результатів $\pm$ стандартне відхилення.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. ПРИНЦИП РОБОТИ БІОСЕНСОРА

В основі роботи амперометричного біосенсора для визначення ацетилхоліну лежать ферментативні реакції (1) і (2), які відбуваються в біоселективній мембрані. Під дією ацетилхо-



лінестрази, ацетилхолін розкладається на холін і оцтову кислоту. Після цього відбувається окиснення холіну холіноксидазою з утворенням електрохімічно-активного перекису водню. При прикладанні позитивного потенціалу (+0,6 В) на електроді відбувається реакція розкладу перекису водню (3), в результаті якої змінюється сила струму в електрохімічній комірі, яка реєструється вимірною установкою.

3.2. ПІДБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ІММОБІЛІЗАЦІЇ БІОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕМЕНТУ

Робота біосенсора залежить від методики іммобілізації ферменту, використаній при створенні біосенсора, та співвідношення компонентів у біоселективній мембрані. Тому першим етапом нашої роботи був підбір оптимальних умов для створення біоселективної мембрани. Для дослідження було використано 3 варіанти іммобілізації ХО та АХЕ на перетворювачі: (1) іммобілізація ХО першим шаром, АХЕ – другим шаром; (2) іммобілізація АХЕ першим шаром, ХО – другим шаром; (3) коіммобілізація суміші ХО і АХЕ єдиним шаром. Важливими аналітичними характеристиками біосенсорів є мінімальна межа визначення, чутливість до субстрату та відтворюваність відгуків, тому для визначення найкращого варіанту іммобілізації ми проаналізували кількісні зміни цих характеристик для біосенсорів, виготовлених різними способами. Результати наведені в Табл. 1.

Як видно з таблиці, величина відгуку, а отже, і чутливість біосенсора до 1 мМ ацетилхоліну були найбільшими, у біосенсорів на основі двошарової мембрани (перший шар виготовляли змішуванням ферментного гелю з 0,5% АХЕ, а другий шар – 8% ХО). Також при цьому способі іммобілізації можна вимірювати найменші концентрації ацетилхоліну в зразках. Найменша похибка вимірювання спостерігалась при іммобілізації першим шаром 8% ХО, і другим шаром 0,5% АХЕ, але і чутливість до холіну і ацетилхоліну в цьому випадку були найменшими. Біосенсиори, виготовлені шляхом ко-іммобілізації двох ферментів, також мали незадовільні аналітичні характеристики. Таким чином, в подальшій роботі біосенсиори виготовляли шляхом іммобілізації 0,5% АХЕ в першому шарі мембрани та 8% ХО в другому шарі.

3.3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИНУ НА РОБОТУ БІОСЕНСОРА

Оскільки реальні зразки біологічних розчинів зазвичай мають високу іонну силу та буферну ємність, що може ускладнити проведення біосенсорного аналізу, було досліджено вплив основних параметрів розчину на роботу біосенсора для визначення концентрацій ацетилхоліну.

Для перевірки впливу буферної ємності на величину відгуків біосенсорів був використаний робочий буферний розчин HEPES в діапазоні концентрації від 1 мМ до 50 мМ. Ре-

Таблиця 1.

Порівняння аналітичних характеристик біосенсорів для різних методів іммобілізації

Метод іммобілізації	Відгук на 1 мМ ацетилхоліну, нА	Відгук на 1 мМ холіну, нА	Відтворюваність відгуків на ацетилхолін, %	Мінімальна межа визначення ацетилхоліну, мкМ
I шар: ХО 8% II шар: АХЕ 0,5%	13,8	25	10,7	10,3
I шар: АХЕ 0,5% II шар: ХО 8%	65,4	74	13,4	4,6
Ко-іммобілізація: 0,5% АХЕ + 8% ХО	1,6	2,6	18,8	103,9

зультати експерименту представлені на Рис. 1. Експеримент показав, що зміна значення буферної ємності незначною мірою впливає на роботу біосенсора.

У складі біологічних розчинів можуть бути присутні катіони одно- та двовалентних металів, а також аніони органічних та неорганічних кислот. Також, іонна сила розчину змінюється при зміні концентрації буферного розчину. Відповідно, дослідження величин відгуків біосенсорів в умовах різної іонної сили розчину проводили з використанням робочого буферного розчину, що містив KCl в концентрації від 0 мМ до 100 мМ (Рис. 2). З графіку можна зробити висновок, що різні концентрації хлориду калію в розчині суттєво не впливають на чутливість біосенсора до ацетилхоліну.

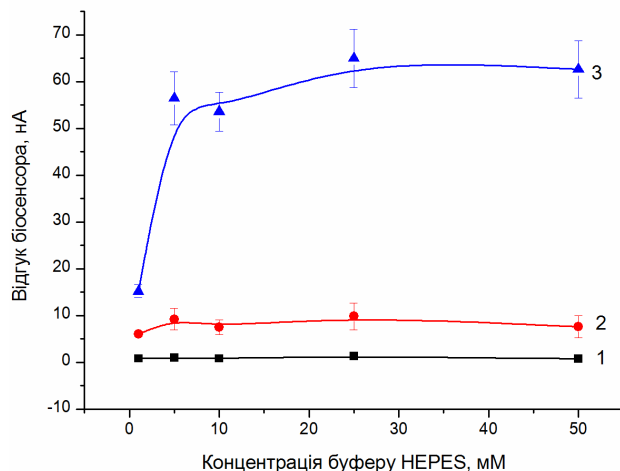


Рис. 1. Залежність величини відгуку біосенсора від концентрації буферного розчину. Концентрації ацетилхоліну – 10 мкМ (1), 100 мкМ (2) та 1000 мкМ (3). Вимірювання проводились в буферному розчині HEPES за різних концентрацій, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Отже, з отриманих даних можна вважати, такі властивості розчину як буферна ємність та іонна сила майже не мають впливу на роботу біосенсора, що є типовим для амперометричних біосенсорів. Відповідно, біосенсор може використовуватися для аналізу біологічних зразків різного складу.

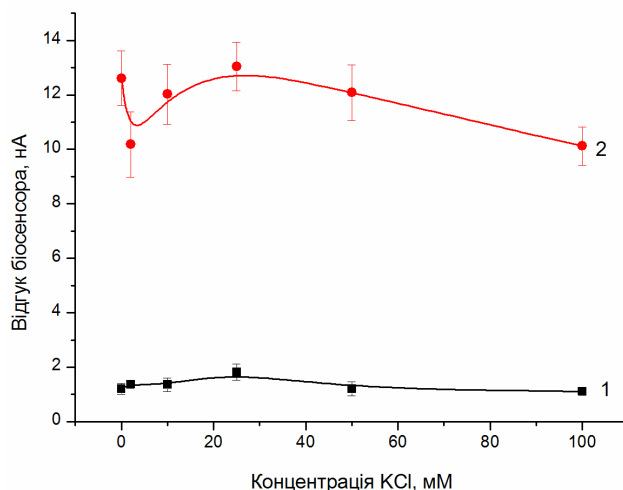


Рис. 2. Вплив іонної сили розчину на величину відгуку біосенсора. Концентрації ацетилхоліну – 10 мкМ (1) та 100 мкМ (2). Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

3.4. ЗАЛЕЖНІСТЬ РОБОТИ БІОСЕНСОРА ВІД рН

Відомо, що швидкість ферментативної реакції залежить від значення рН розчину. Відповідно, необхідно було дослідити вплив рН буферу на роботу розробленого біосенсора, оскільки внаслідок іммобілізації ферменту може змінюватись рН оптимум його роботи. Тому було проведено дослідження впливу рН робочого буферного розчину на роботу біосенсора для визначення ацетилхоліну. Для проведення експерименту було використано універсальний буферний розчин (50 мМ лимонної кислоти, тріс-HCl, калію дигідрофосфату, та тетраборату натрію), який має однакову буферну ємність у широкому діапазоні значень рН. Дослідження проводились у діапазоні рН від 6,16 до 8,69. Результати експерименту наведено на Рис. 3.

Відомо, що для нативних ферментів АцХЕ та ХО рН оптимум лежить в діапазоні від 8 до 8,5. В наших експериментах максимальне значення відгуку біосенсора спостерігалось при рН 8,29, що свідчить про те, що рН-оптимум роботи ферментів практично не змінився після іммобілізації, що ще раз підтверджує адекватність підібраної методики іммобілізації.

Але наш біосенсор в подальшому планується використовувати для вимірювання аце-

тилхоліну в крові, тому наступні експерименти проводились при значенні рН, яке має кров, – 7,4, за якого відгуки біосенсора ще були достатньо високими.

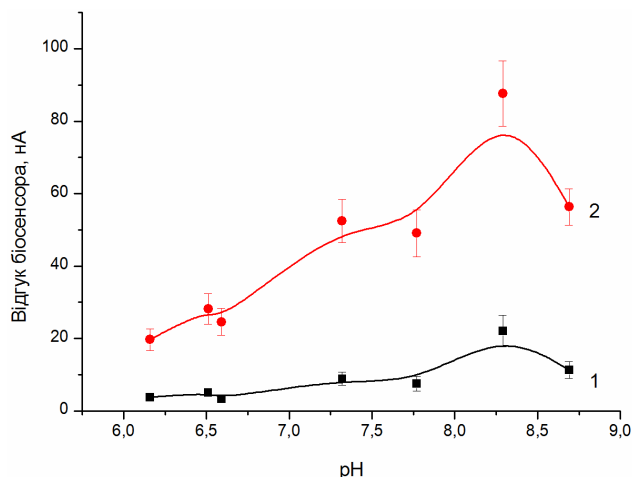


Рис. 3. Залежність величини відгуку біосенсора від рН буферного розчину. Концентрації ацетилхоліну – 100 мкМ (1) та 1000 мкМ (2). Вимірювання проводились у 50 мМ універсальному буферному розчині при різних значеннях рН за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

3.5. ОПЕРАЦІЙНА СТАБІЛЬНІСТЬ БІОСЕНСОРА

Для перевірки можливості стабільної роботи і зберігання біосенсора було перевірено операційну стабільність розробленого біосенсора для визначення ацетилхоліну. Для цього впродовж дня отримували 3 відгуки на дві різні концентрації ацетилхоліну (100 мкМ та 1000 мкМ), після чого біосенсор зберігали в сухому вигляді за температури -18°C до наступного використання. Далі, через кілька діб, експеримент повторювався: знову отримували відгуки біосенсорів на ті ж самі концентрації ацетилхоліну. Сумарний термін зберігання біосенсора становив 7 діб. Результати дослідження представлено на Рис. 4. Як видно з рисунку, відгуки біосенсора поступово зменшувались протягом всього періоду вимірювань, але через 7 діб біосенсор все ще був придатним для використання за умови його додаткового калібрування. За цей час величина відгуків біосенсора впала на 25% або 50%, в залежності від доданої концентрації ацетилхоліну (відповідно, 100 мкМ або 1000 мкМ).

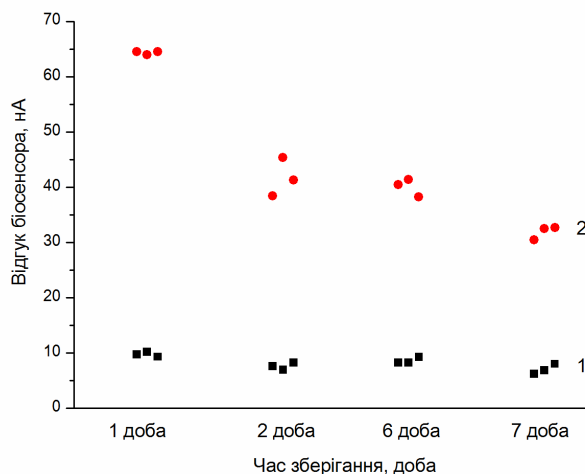


Рис. 4. Операційна стабільність відгуків біосенсора впродовж 7 днів. Концентрації ацетилхоліну – 100 мкМ (1) та 1000 мкМ (2). Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

3.6. ВІДТВОРЮВАНІСТЬ ВІДГУКІВ БІОСЕНСОРА

Для того щоб перевірити наскільки в процесі безперервного використання біосенсора, відбувається вимивання іммобілізованого ферменту і наскільки зменшується активність ферментів, провели перевірку відтворюваності відгуків біосенсора при безперервній роботі. Для цього впродовж одного робочого дня ми отримали 18 відгуків на концентрації ацетилхоліну 100 мкМ та 1000 мкМ (Рис. 5). При цьому біосенсор протягом всього дня знаходився у робочому буферному розчині з перемішуванням. Помітного падіння відгуків за 18 вимірювань не відбувалось: активність впала на 3%, при цьому відносне стандартне відхилення відгуків біосенсора становило 3,5%.

3.7. ДОСЛІДЖЕННЯ СЕЛЕКТИВНОСТІ БІОСЕНСОРА

Оскільки біологічні зразки можуть містити у своєму складі сполуки, що можуть впливати на роботу біосенсора для визначення ацетилхоліну, необхідно було показати специфічність біосенсора саме до ацетилхоліну. Тому було перевірено чутливість біосенсора до деяких можливих інтерферуючих субстратів, таких як піруват, лактат, глутамат, холін та глюкоза. На Рис. 6 показано, що біосенсор на основі ХО та АХЕ не реагує на додавання даних сполук

у вимірювану комірку, і дає відгук лише при додаванні холіну та ацетилхоліну. Реакція на холін, є логічною оскільки в складі біосенсорної мембрани присутня холін оксидаза.

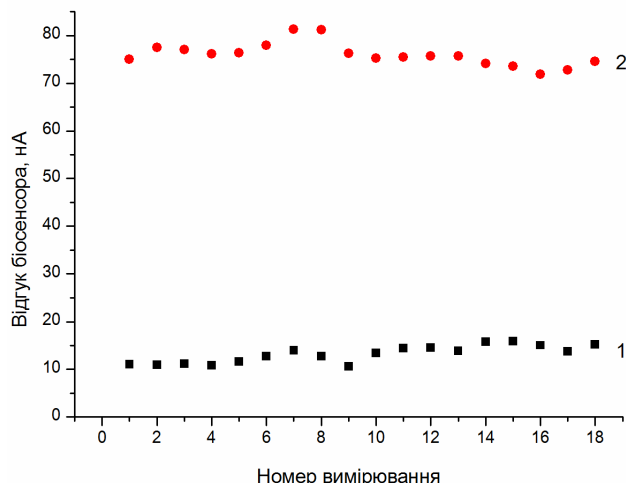


Рис. 5. Відтворюваність відгуків біосенсора на основі ХО та АХЕ при безперервній роботі. Концентрації ацетилхоліну – 100 мкМ та 1000 мкМ. Вимірювання проводились у 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

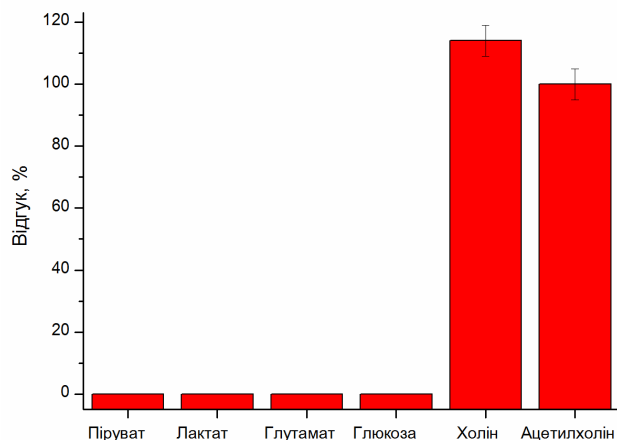


Рис. 6. Відгуки амперометричного біосенсора при додаванні до робочої комірки різних речовин; всі концентрації були по 1 мМ. Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

3.8. АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІОСЕНСОРА

За оптимізованих умов виготовлення та роботи розробленого біосенсора була побудована типова калібрувальна крива біосенсора для визначення ацетилхоліну (Рис. 7) та було визначено основні аналітичні характеристики біосенсора. Лінійна ділянка даної калібрувальної кривої описується рівнянням $I = 1376,5 \cdot C + 2,6$ ($R^2=0,999$), де C – концентрація ацетилхоліну (мМ).

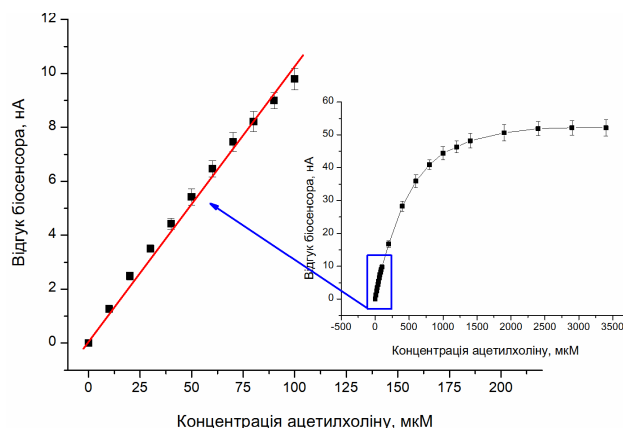


Рис. 7. Калібрувальна крива біосенсора на основі ХО та АХЕ для визначення ацетилхоліну. Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу + 0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Основні аналітичні характеристики біосенсора для визначення АцХ наведено у Табл. 2. З отриманих даних, можна зробити висновок, що біосенсор характеризується високою чутливістю до субстрату за стабільної відтворюваної роботи, а також має досить малий шум та дрейф сигналу, що дає змогу визначати мікромольні концентрації АцХ.

4. ВИСНОВКИ

В роботі розроблено новий біосенсор для визначення АцХ. Для створення біоселективного елементу було перевірено декілька спо-

Таблиця 2.

Основні аналітичні характеристики біосенсора для визначення ацетилхоліну.

Чутливість, нА/мМ	Лінійний діапазон роботи, мкМ	Мінімальна межа вимірювання, мкМ	Шум базової лінії, нА	Відтворюваність відгуків, %	Дрейф базової лінії, нА/с
98	10-200	3,8	0,3	3,5	0,1

собів виготовлення біоселективної мембрани біосенсора. Найкращим методом виявився двошаровий метод іммобілізації ХО та АХЕ: в першому шарі іммобілізували АХЕ, в другому – ХО. Показано, що параметри робочого буферного розчину (буферна ємність та іонна сила) суттєво не впливають на характеристики біосенсора. Максимальні відгуки біосенсора спостерігались при рН 8,29. Біосенсор характеризується гарною відтворюваністю сигналу та операційною стабільністю, з похибкою відтворюваності 3,5%. Перевірено селективність біосенсора відносно речовин, які можуть бути присутніми в біологічних зразках, чутливість до них не виявлено. Визначено основні аналітичні характеристики біосенсора: чутливість – 98 нА/мМ, лінійний діапазон роботи – 10-200 мкМ, мінімальну межу визначення – 3,8 мкМ, шум сигналу – 0,3 нА, дрейф – 0,1 нА/с. Запропонований біосенсор на основі ХО та АХЕ в подальшому можна використати для вимірювання концентрацій ацетилхоліну в реальних біологічних зразках та як складову частину масиву біосенсорів для одночасного вимірювання декількох речовин.

ПОДЯКА

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. К. М. Sitnik, V. O. Topachevsky. *Biologichniy slovnyk. Golovna Redaktsiya Ukraini's'koi Raianskoi Entsiklopedii*, K. 680 s. (1986).
[2]. J. R. Cooper, F. E. Bloom, R. H. Roth. *The Biochemical Basis of Neuropharmacology*. Oxford University Press, USA (2003).
[3]. I. Torshin, A. Gromova. *Ekspertnyy analiz dannykh v molekulyarnoy farmakologii*. MC-NMO, M. 688 s. (2015).
[4]. D. D. Wise, T. V. Barkhimer, P. -A. Brault, J. R. Kirchhoff, W. S. Messer, R. A. Hudson. Internal standard method for the measurement of choline and acetylcholine by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *J.*

Chromatogr. B., 775(1), pp. 49-56 (2002).

[5]. S. Upadhyay, G. R. Rao, M. K. Sharma, B. K. Bhattacharya, V. K. Rao, R. Vijayaraghavan. Immobilization of acetylcholinesterase–choline oxidase on a gold–platinum bimetallic nanoparticles modified glassy carbon electrode for the sensitive detection of organophosphate pesticides, carbamates and nerve agents // *Biosens. Bioelectron.*, 25(4), pp. 832-838 (2009).

[6]. P. G. Guyenet, A. F. Javory, J. C. Beaujouan, B. J. Rossier, J. Glowinski. Effects of dopaminergic receptor agonists and antagonists on the activity of the neo-striatal cholinergic system // *Brain Res.*, 84, pp. 227-244 (1975).

[7]. D. R. Haubrich, N. Gerber, A. B. Pflueger, M. Zweig. Tissue Choline Studied Using a Simple Chemical Assay // *J. Neurochem.*, 36, pp. 1409-1417 (1981).

[8]. R. Bullock, S. P. Butcher, M. H. Chen, L. Kendall, J. McCulloch. Correlation of the extracellular glutamate concentration with extent of blood flow reduction after subdural haematoma in the rat // *J. Neurosurg.*, 74, pp. 794-802 (1991).

[9]. S. Murai, H. Saito, Y. Masuda, O. Itsukaichi, T. Itoh. Basal levels of noradrenaline, dopamine, 5-hydroxytryptamine, and acetylcholine in the submandibular, parotid, and sublingual glands of mice and rats // *Arch. Oral Biol.*, 40, pp. 663- 668 (1995).

[10]. Y. Izaki, K. Hori, M. Nomura. Dopamine and acetylcholine elevation on lever-press acquisition in rat prefrontal cortex // *Neurosci. Lett.*, 258, pp. 33-36 (1998).

[11]. P. Wester, S. Eriksson, A. Forsell, G. Puu, R. Adolfsson. Monoamine metabolite concentrations and cholinesterase activities in cerebrospinal fluid of progressive dementia patients: relation to clinical parameters // *Acta Neurol. Scand.*, 77, pp. 12-21 (1988).

[12]. I. Hanin. *Choline and acetylcholine: handbook of chemical assay methods*. Raven, New York (1974).

[13]. G. Guerrieri, V. Lattanzio, F. Palmisano, P. G. Zambonin. Electrosynthesized poly(pyrrole)/poly(2-naphthol) bilayer membrane as an effective anti-interference layer for simultaneous determination of acetylcholine and choline by a dual electrode amperometric biosensor // *Biosens. Bioelectron.*, 21, pp. 1710–1718 (2006).

- [14]. K. M. Mitchell. Acetylcholine and choline amperometric enzyme sensors characterized in vitro and in vivo // *Anal. Chem.*, 76, pp. 1098-1106 (2004).
- [15]. O. N. Schuvailo, S. V. Dzyadevych, A. V. El'skaya, S. Gautier-Sauvigne, E. Csoregi, R. Cespuglio, A. P. Soldatkin. Carbon-fibre-based microbiosensors for in vivo measurements of acetylcholine and choline // *Biosens. Bioelectron.*, 21, pp. 87-94 (2005).
- [16]. G.-R. Han, C. -H. Jang. Liquid crystal sensor for the detection of acetylcholine using acetylcholinesterase immobilized on a nanostructured polymeric surface // *Colloid Polym. Sci.*, 293(10), pp. 2771-2779 (2015).
- [17]. I. S. Kucherenko, D. Yu. Didukh, O. O. Soldatkin, A. P. Soldatkin. Amperometric biosensor system for simultaneous determination of adenosine-5'-triphosphate and glucose // *Anal. Chem.*, 86, pp. 5455-5462 (2014).

Стаття надійшла до редакції 25.04.2018 р.

UDC: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136886>

DEVELOPMENT OF AN AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR THE ACETYLCHOLINE DETERMINATION IN BIOLOGICAL SAMPLES

D. V. Knyzhnykova^{1,2}, I. S. Kucherenko¹, O. O. Soldatkin^{1,2}, S. V. Dzyadevych^{1,2}, A. P. Soldatkin^{1,2}

¹Institute of Molecular Biology and Genetics of NAS of Ukraine,
Zabolotnogo Str. 150, Kyiv, 03148, Ukraine.

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Volodymyrska Str. 64, Kyiv, 01003, Ukraine.

Summary

Aim: the development of a biosensor based on immobilized enzymes for the determination of acetylcholine in biological samples, selection of the optimal conditions for biosensor work and study of its analytical characteristics.

Methods. The biosensor based on platinum disk electrodes with immobilized acetylcholinesterase and choline oxidase. Immobilization of the enzymes on the sensitive surface of the amperometric transducer was performed using glutaraldehyde. As a result of the enzymatic reactions, hydrogen peroxide was generated, which was determined by chronoamperometric method using three-electrode measuring setup (biosensor, auxiliary platinum electrode, and Ag/AgCl reference electrode).

Results. Several methods of the enzymes immobilization were tested. An optimal one was two-layer immobilization: acetylcholinesterase in the first layer and choline oxidase in the second layer. Influence of the properties of working buffer (buffer capacity, ionic strength, pH) on the biosensors work was studied. Selectivity of the biosensor to the substances that can be present in biological samples (pyruvate, lactate, glutamate, choline and glucose) was examined. Main analytical characteristics of the biosensor (sensitivity, linear range, limit of detection, noise, drift, reproducibility of responses) were studied. A calibration curve for acetylcholine determination was plotted.

Conclusions. An amperometric biosensor for acetylcholine determination was developed. It was characterized by good reproducibility of signal and operational stability. The proposed biosensor

could be further used for the analysis of acetylcholine concentrations in real biological samples and as a part of biosensor array for the simultaneous determination of several substances.

Keywords: amperometric biosensor, choline, acetylcholine, choline oxidase, acetylcholinesterase

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136886>

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЦЕТИЛХОЛІНУ В БІОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКАХ

Д. В. Книжникова^{1,2}, І. С. Кучеренко¹, О. О. Солдаткін^{1,2}, С. В. Дзядевич^{1,2}, О. П. Солдаткін^{1,2}

¹Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03148, м. Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

Реферат

Мета: створення біосенсора на основі іммобілізованих ферментів для визначення ацетилхоліну в біологічних розчинах, підбір оптимальних умов його роботи і дослідження його аналітичних характеристик.

Методи дослідження. Біосенсор базується на платинових дискових електродах з іммобілізованими ацетилхолінестеразою та холіноксидазою. Іммобілізація ферментів на чутливій поверхні амперометричного перетворювача здійснювалась за допомогою плутарового альдегіду. В процесі ферментативних реакцій продукувався пероксид водню, який визначали хроноамперометричним методом із використанням триелектродної схеми підключення (біосенсор, допоміжний платиновий електрод та хлорсрібний електрод порівняння).

Результати дослідження. Перевірено декілька способів іммобілізації ферментів для створення біосенсора; найкращим виявився двошаровий метод іммобілізації ферментів: ацетилхолінестераза у першому шарі та холіноксидаза у другому шарі. Досліджено вплив параметрів робочого буферного розчину (буферна ємність, іонна сила, рН) на характеристики біосенсора. Перевірено селективність біосенсора до речовин, які можуть бути присутніми в біологічних зразках (пірувату, лактату, глутамату, холіну та глюкози). Досліджено основні аналітичні характеристики біосенсора: чутливість, лінійний діапазон роботи, мінімальну межу визначення, шум, дрейф, відтворюваність відгуків біосенсора. Побудовано калібрувальну криву для визначення ацетилхоліну.

Висновки. Розроблено амперометричний біосенсор для визначення ацетилхоліну, що характеризується гарною відтворюваністю сигналу та операційною стабільністю. Запропонований біосенсор в подальшому можна використати для вимірювання концентрацій ацетилхоліну в реальних біологічних зразках та як складову частину масиву біосенсорів для одночасного вимірювання декількох речовин.

Ключові слова: амперометричний біосенсор, холін, ацетилхолін, холіноксидаза, ацетилхолінестераза

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136887>

МАСИВ ФЕРМЕНТНИХ БІОСЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ НЕЙРОТРАНСМІТЕРІВ ТА МЕТАБОЛІТІВ

*Д. Ю. Кучеренко^{1,2}, І. С. Кучеренко¹, О. О. Солдаткін^{1,2}, Я. В. Топольнікова¹,
Д. В. Книжникова², С. В. Дзядевич^{1,2}, О. П. Солдаткін^{1,2}*

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03148, м. Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

e-mails: didukh.d@gmail.com, kucherenko.i.s@gmail.com, alex_sold@yahoo.com, topolnyk.ya@gmail.com, melonika5@gmail.com, dzyad@yahoo.com, a_soldatkin@yahoo.com

МАСИВ ФЕРМЕНТНИХ БІОСЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ НЕЙРОТРАНСМІТЕРІВ ТА МЕТАБОЛІТІВ

*Д. Ю. Кучеренко, І. С. Кучеренко, О. О. Солдаткін, Я. В. Топольнікова, Д. В. Книжникова,
С. В. Дзядевич, О. П. Солдаткін*

Анотація. Метою даної роботи була перевірка можливості створення масиву ферментних біосенсорів для одночасного визначення шістьох речовин у водних розчинах. Ферменти, селективні до глутамату, глюкози, холіну, ацетилхоліну, лактату та пірувату, були іммобілізовані на поверхнях амперометричних перетворювачів. Досліджено вплив рН, іонної сили та буферної ємності розчину на відгуки біосенсорів; оптимізовано умови одночасної роботи всіх біоселективних елементів. Отримано дані про відсутність перекресного впливу субстратів всіх використаних ферментативних систем; показана висока селективність біосенсорів і відсутність впливу інтерферуєючих речовин на їх роботу. Створений масив біосенсорів мав хорошу відтво-

рюваність відгуків та стабільність при зберіганні. Використання однакових перетворювачів і схожих умов іммобілізації ферментів роблять біосенсорний масив перспективним для масового виготовлення. Біосенсорний масив придатний для одночасного, швидкого та простого визначення речовин у водних зразках.

Ключові слова: амперометричний перетворювач, масив біосенсорів, глюкоза, глутамат, холін, ацетилхолін, лактат, піруват

AN ARRAY OF ENZYME BIOSENSORS FOR THE DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF NEUROTRANSMITTERS AND METABOLITES

D. Yu. Kucherenko, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, Ya. V. Topolnikova, D. V. Knyzhnykova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin

Abstract. The purpose of this work was to test the possibility of creating an array of enzyme biosensors for the simultaneous determination of six substances in aqueous solutions. Enzymes, selective for glutamate, glucose, choline, acetylcholine, lactate and pyruvate, were immobilized on the surfaces of amperometric transducers. The influence of pH, ionic strength and buffer capacity of the solution on the response of biosensors was studied; the conditions of simultaneous operation of all bioselective elements were optimized. High selectivity of biosensors and absence of influence of interfering substances on their work was found. The created array of biosensors had good reproducibility of responses and storage stability. The use of identical transducers and similar conditions of immobilization of enzymes make the biosensor array promising for mass production. The biosensor array is suitable for simultaneous, rapid and simple determination of substances in aqueous samples.

Keywords: amperometric transducer, array of biosensors, glucose, glutamate, choline, acetylcholine, lactate, pyruvate

МАССИВ ФЕРМЕНТНЫХ БИОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕЙРОТРАНСМИТТЕРОВ И МЕТАБОЛИТОВ

Д. Ю. Кучеренко, И. С. Кучеренко, О. О. Солдаткин, Я. В. Топольникова, Д. В. Книжникова, С. В. Дзядевич, А. П. Солдаткин

Аннотация. Целью данной работы была проверка возможности создания массива ферментных биосенсоров для одновременного определения шести веществ в водных растворах. Ферменты, селективные к глутамату, глюкозе, холину, ацетилхолину, лактату и пирувату, были иммобилизованы на поверхностях амперометрических преобразователей. Исследовано влияние pH, ионной силы и буферной емкости раствора на отклики биосенсоров; оптимизированы условия одновременной работы всех биоселективных элементов. Получены

данные об отсутствии перекрестного влияния субстратов; показана высокая селективность биосенсоров и отсутствие влияния интерферирующих веществ на их работу. Созданный массив биосенсоров имел хорошую воспроизводимость откликов и стабильность при хранении. Использование одинаковых преобразователей и похожих условий иммобилизации ферментов делают биосенсорный массив перспективным для массового изготовления. Биосенсорный массив пригоден для одновременного, быстрого и простого определения веществ в водных образцах.

Ключевые слова: амперометрический преобразователь, массив биосенсоров, глюкоза, глутамат, холин, ацетилхолин, лактат, пируват

ВСТУП

Одночасне визначення концентрації декількох речовин у зразках за допомогою швидкого, надійного та простого методу є бажаним для наукових досліджень та прикладних завдань. Біосенсиори є простими у використанні і дешевими приладами, які здатні забезпечити швидкий і досить точний аналіз концентрації речовин. За потреби, біосенсиори можуть бути використані для безперервного моніторингу концентрації в реальному часі, наприклад, шляхом поєднання біосенсорів із мікродіалізою системою чи використання в *in vivo* аналізах [1]. Безумовною перевагою біосенсорів є можливість об'єднання декількох біосенсорів у масиви або мультибіосенсиори, що дає змогу одночасно визначати декілька речовин в одному зразку.

Для біологічних досліджень значний інтерес має визначення концентрації нейротрансмітерів та метаболітів. Глутамат та ацетилхолін є найважливішими збуджуючими нейротрансмітерами у нервовій системі. Тому визначення їх концентрації у міжклітинній рідині мозку є актуальною потребою для фармакології та нейрохімії [2], [3]. Холін є попередником у синтезі ацетилхоліну, тому при нестачі холіну виникає ряд нервових розладів [4], [5]. Моніторинг рівня холіну і ацетилхоліну є важливим для виявлення нейродегенеративних захворювань, таких як нервово-м'язові захворювання, хвороба Альцгеймера, міастенія, порушення холінергічної нейротрансмісії [6], [7].

Глюкоза є головним джерелом енергії для функціонування мозку, і займає важливе місце у фізіології мозку. При багатьох хворобах відбуваються порушення мозкового метаболізму глюкози [8]. Піруват утворюється з глюкози як

кінцевий продукт гліколізу, і за аеробних умов може бути далі окиснений до ацетил-коензиму А, який вступає в цикл Кребса. Підвищення рівня пірувату виникає як при підвищеному його утворенні при посиленні аеробних процесів, так і при недостатній утилізації за допомогою піруватдегідрогеназного комплексу. Однак надлишок пірувату швидко перетворюється в лактат при переважанні анаеробних процесів, або ацетил-КоА при переважанні аеробних [9]. Концентрація лактату зростає при гіпоксії, а також при порушеннях системи його утилізації (печінки та нирок). Хоча лактат вважається кінцевим метаболітом у тваринному організмі, існують дані про використання лактату у мозку як джерела енергії та залучення його до інших процесів, через що роль лактату має бути досліджена більш детально [10], [11]. Тому для отримання більш повної картини процесів, що відбуваються в організмі, важливо проводити одночасну оцінку концентрацій глюкози, пірувату та лактату.

Визначення концентрації глюкози, глутамату та лактату є важливим для розуміння динаміки енергетичного балансу мозку [12], [13]. Одночасний моніторинг глюкози, лактату та глутамату є корисним для досліджень енергетичних процесів та комунікації нейронів у мозку [14].

Тому метою нашої роботи було розробити масив біосенсорів для одночасного вимірювання концентрації нейротрансмітерів (глутамату, ацетилхоліну) та метаболітів (глюкози, лактату, пірувату, холіну) у зразках біологічних рідин.

Сучасні методи визначення даних речовин зазвичай базуються на вискоєфективній рідинній хроматографії або капілярному електрофорезі, а також спектрофотометрії [15]–

[17]. Втім, одночасне визначення декількох речовин даними методами неможливо, і необхідно проводити визначення кожної речовини окремо.

На сьогодні описано декілька масивів біосенсорів та мультибіосенсорів, що здатні визначати деякі з вищезгаданих речовин, проте жоден з масивів не здатен одночасно визначати всі речовини. Zhang та Wan розробили масив амперометричних біосенсорів на основі скловуглецевих дискових електродів та іммобілізованих на їх поверхню оксидаз [14]. Біосенсиори були призначені для визначення глюкози, лактату, глутамату та гіпоксантину і мали високу чутливість. Втім, селективність біосенсорів до інтерферентів було досліджено недостатньо (показано відсутність впливу лише аскорбінової та сечової кислот), і немає даних стосовно зберігання біосенсорів. В іншій роботі Yao та Okano запропонували масив амперометричних біосенсорів для визначення глутамату, ацетилхоліну та дофаміну, який базувався на платинових дискових електродах та іммобілізованих на їх поверхню ферментах [2]. Дофамін визначався неселективно за допомогою електроду з нанесеною нафіоновою мембраною. Була добре досліджена селективність біосенсорів, а зберігання біосенсорів не перевіряли. Інший підхід був застосований при створенні мультибіосенсора для визначення холіну, глюкози, глутамату, лактату, лізину та сечової кислоти в роботі [18]. Ферменти були іммобілізовані на поверхню скловуглецевих електродів, а детектували люмінесценцію, що виникала під час окиснення перекису водню. Втім, селективність до інтерферуючих речовин та зберігання біосенсорів не було досліджено.

В даній роботі, описується масив амперометричних біосенсорів, призначений для одночасного визначення глюкози, лактату, пірувату, глутамату, холіну та ацетилхоліну. Запропонований масив може бути використаний для дослідження зразків крові або інших фізіологічних рідин. Також можливе поєднання масиву з мікродіалізною системою для вимірювань концентрації речовин в тканинах в реальному часі.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Матеріали

В роботі використовувались наступні ферменти: глутаматоксидаза (ГЛОД, ЕС 1.4.3.11) з *Streptomyces sp.* (рекомбінантна) з активністю 7 од.акт./мг фірми Yamasa Corporation (Японія), глюкозооксидаза (ГОД, ЕС 1.1.3.4) з *Aspergillus niger* з активністю 272 од.акт./мг фірми Genzyme (Великобританія), а також лактатоксидаза (ЛОД, ЕС 1.1.3.2) з *Pedococcus sp.* з активністю 35 од.акт./мг, піруватоксидаза (ПОД, ЕС 1.2.3.3) з *Aerococcus sp.* з активністю 54 од.акт./мг, холінооксидаза (ХО, ЕС 1.1.3.17) з *Alcaligenes sp.* з активністю 15 од.акт./мг та ацетилхолінестераза (АХЕ, ЕС 3.1.1.7) з *Electrophorus electricus* з активністю 426 од.акт./мг фірми Sigma-Aldrich (США).

Сироватковий альбумін бика (БСА, фракція V), гліцерол, *m*-фенілендіамін, НЕРЕС, 25% водний розчин глутарового альдегіду, фотополімер на основі полівінілалкоголю, що містив стирилпіридинові групи (PVA-SbQ), нітрат магнію, лактат натрію, піруват натрію, хлорид ацетилхоліну, хлорид холіну, глутамат натрію, аскорбінова кислота, дофамін та сечова кислота були виготовлені фірмою Sigma-Aldrich (США). Тіамінпірофосфат (ТПП), у формі ліофілізату для ін'єкцій, був отриманий від фірми Біофарма (Україна), а KH_2PO_4 – від фірми Хелікон (РФ). Інші сполуки, що використовувались в роботі, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти «х.ч.».

Будова амперометричних перетворювачів

Всі біосенсиори в складі масиву містили однакові амперметричні перетворювачі на основі платинових дискових електродів. Перетворювачі виготовлялись у нас в лабораторії згідно з раніше описаним алгоритмом [19], [20]. Чутлива частина перетворювача містила платиновий дріт діаметром 0,4 мм, запаений у кінці скляного капіляра; поверхню періодично поновлювали шліфуванням абразивним папером та мікрочастинками оксиду алюмінію розміром 0,1 мкм та 0,05 мкм. Перед виготовленням біосенсори, поверхню очищували етанолом.

Модифікація амперометричних перетворювачів фенілендіаміном

Запропонований масив біосенсорів призначений для роботи з біологічними зразками, які можуть містити низку електроактивних сполук (аскорбінову кислоту, цистеїн, та ін.). Ці речовини можуть окислюватись на поверхні перетворювача і призводити до хибних результатів біосенсора. Одним з підходів для запобігання цього є нанесення на чутливу поверхню перетворювача напівпроникних мембран перед іммобілізацією біоматеріалу. Такі мембрани можуть обмежувати дифузію великих молекул до поверхні і запобігати їх окисненню.

Простим та ефективним методом нанесення додаткових мембран є електрополімеризація молекул на поверхні електроду при прикладенні потенціалу. Внаслідок цього формується плівка з певним розміром пор. З-поміж широкого класу окси- та аміноароматичних речовин, які здатні до електрополімеризації, в біосенсорах найчастіше використовують ізомери фенілендіаміну [21], [22]. В даних дже-релах було проведено ряд порівняльних досліджень щодо властивостей полімерних мембран на основі полі(фенілендіаміну) (ПФД), отриманих з різних мономерів. В результаті виявилось, що найкращою селективністю характеризувались перетворювачі, модифіковані полімерною плівкою на основі мета-фенілендіаміну. Відповідно, в нашій роботі цю речовину і було використано в якості мономеру для створення додаткової мембрани на поверхні платиногового електроду. Чистий робочий електрод, допоміжний електрод та електрод порівняння занурювали у 5 мМ розчин *m*-фенілендіаміну у 10 мМ калій-фосфатному буфері, рН 7,4, після чого отримували 10-15 циклічних вольтамперограм (без перемішування розчину). Параметри вольтамперограм: початковий потенціал 0 В, кінцевий потенціал +0,9 В, швидкість зміни потенціалу 20 мВ на секунду, крок зміни потенціалу 5 мВ. Мембрану наносили почергово на кожен перетворювач, оскільки потенціостат не дозволяв отримувати циклічні вольтамперограми одночасно на декількох електродах. Після цього, перетворювачі висушували і поверх ПФД мембрани іммобілізували ферменти.

Виготовлення біоселективних елементів біосенсорів

Біоселективні елементи біосенсорів (за винятком біосенсора для визначення пірувату) отримували шляхом ковалентної іммобілізації ферментів і допоміжних речовин на поверхню амперометричних перетворювачів. Зшиваючим агентом виступав глутаровий альдегід, який формує ковалентні зв'язки з аміногрупами ферменту та білків-носіїв.

Вихідний розчин для виготовлення глутамат-чутливого біосенсора містив 8% (тут і дали – масова частка) ГлОД, 4% БСА та 10% гліцерилу в 100 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Цей розчин змішували з 0,4% водним розчином глутарового альдегіду в співвідношенні 1:1 і одразу наносили на чутливу поверхню перетворювача, після чого перетворювач висушували протягом 40 хв за кімнатної температури. Після іммобілізації біосенсор розмішували у робочій комірці і відмивали від незв'язаних компонентів біомембрани робочим буфером.

Іммобілізація ферментів при створенні інших біосенсорів (за виключенням біосенсора для визначення пірувату) проводилась за аналогічною процедурою, проте концентрація глутарового альдегіду та час іммобілізації були іншими і були підібрані раніше для кожного біосенсора.

Розчин для створення біосенсора для визначення глюкози містив 5 % ГОД, 3 % БСА, 10 % гліцерину у 20 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Концентрація розчину глутарового альдегіду становила 0,4 %, час іммобілізації складав 40 хв.

Розчин для створення біосенсора для визначення холіну містив 8 % ХО, 4 % БСА, 10 % гліцерину у 100 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Концентрація розчину глутарового альдегіду становила 1,6 %, час іммобілізації складав 10 хв.

Розчин для створення біосенсора для визначення лактату містив 8 % ЛОД, 4 % БСА, 10 % гліцерину у 100 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Концентрація розчину глутарового альдегіду становила 1 %, час іммобілізації складав 40 хв.

Для створення біосенсора для визначення ацетилхоліну проводили дві послідовні іммобілізації – спершу наносили АХЕ, а потім ХО.

Розчин, що містив 0,5 % АХЕ, 5 % БСА, 10 % гліцерину у 100 мМ фосфатному буфері, рН 6,5, змішували з 1 % розчином глутарового альдегіду і наносили на перетворювачі на 10 хвилин. Після цього, розчин, що містив 8 % ХО, 4 % БСА, 10 % гліцерину у такому ж буфері, змішували з 1,6 % розчином глутарового альдегіду і іммобілізували протягом 10 хв.

Розчин для створення біосенсора для визначення пірувату містив 20% ПОД, 5% БСА, 10% гліцеролу в 100 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Його змішували з 13,3 % водним розчином PVA-SbQ у пропорції 1:1. Одразу після цього суміш наносили на чутливу поверхню перетворювача і опромінювали її ультрафіолетом протягом 20 хв. за допомогою УФ лампи КФ-4М для формування біоселективної мембрани.

Методика вимірювання

Шість амперометричних біосенсорів, допоміжний платиновий електрод та хлорсрібний

електрод порівняння були під'єднані до потенціостату PalmSens (Palm Instruments BV, The Netherlands) через восьмиканальний мультиплексор СН-8 цього ж виробника. Вимірювання проводили за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці об'ємом 4 мл за постійного перемішування і при прикладеному потенціалі +0,6 V відносно електрода порівняння (методика "amperometric detection", або хроноамперометрія).

В якості робочого буфера використовували 25 мМ HEPES буфер, рН 7,4. Для роботи піруват-чутливого біосенсора до робочого буфера додавали кофактори ПОД – іони магнію (120 мкМ), ТПП (500 мкМ) та іони фосфорної кислоти (20 мМ KH_2PO_4). Концентрації субстратів у робочій комірці задавали шляхом додавання аліквот концентрованих розчинів субстратів (1-50 мМ). Всі вимірювання проводили щонайменше у трьох повторностях; результати на графіках представлені у вигляді

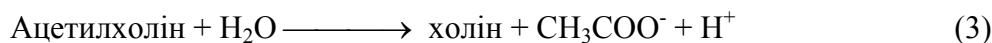
ГЛОД



ГОД



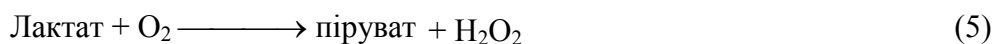
АХЕ



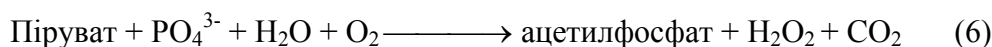
ХО



ЛОД



ПОД



+600 мВ



середнього значення вимірювань $\pm$ середньоквадратичне відхилення.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Принцип роботи масиву біосенсорів

В основі роботи масиву біосенсорів лежать ферментативні реакції, що протікають в біоселективних мембранах біосенсорів. Біосенсор для визначення глутамату працює на основі реакції (1); біосенсор для визначення глюкози – на основі реакції (2); біосенсор для визначення ацетилхоліну – на основі реакцій (3,4); біосенсор для визначення холіну – на основі реакції (4); біосенсор для визначення лактату – на основі реакції (5); біосенсор для визначення пірувату – на основі реакції (6). В результаті реакцій (1-6) відбувається окиснення субстратів (глутамату, глюкози, ацетилхоліну, холіну, лактату та пірувату) і утворення електрохімічно-активного перекису водню. При прикладанні позитивного потенціалу на електроді відбувається реакція розкладу перекису водню (7), в результаті якої утворюються електрони. Ці електрони безпосередньо реєструються за допомогою амперометричного перетворювача.

Вплив буферної ємності на відгуки біосенсорів

Властивості розчину, в якому проводять вимірювання, впливають на роботу біосенсорів. Зокрема, зміна концентрації робочого буферу або додавання біологічного зразку до біосенсорної комірки автоматично призводить до зміни буферної ємності, що може впливати на роботу біосенсорів. Тому було вирішено дослідити, як зміняться відгуки масиву біосенсорів при різних концентраціях буферного розчину (Рис. 1, А).

Як бачимо, величини відгуків всіх біосенсорів практично не змінювались зі збільшенням концентрації буферу. Швидкість відгуків теж залишилась однакою. Це дає можливість використовувати пропонувані масив біосенсорів в біологічних зразках, що характеризуються різними буферними ємностями.

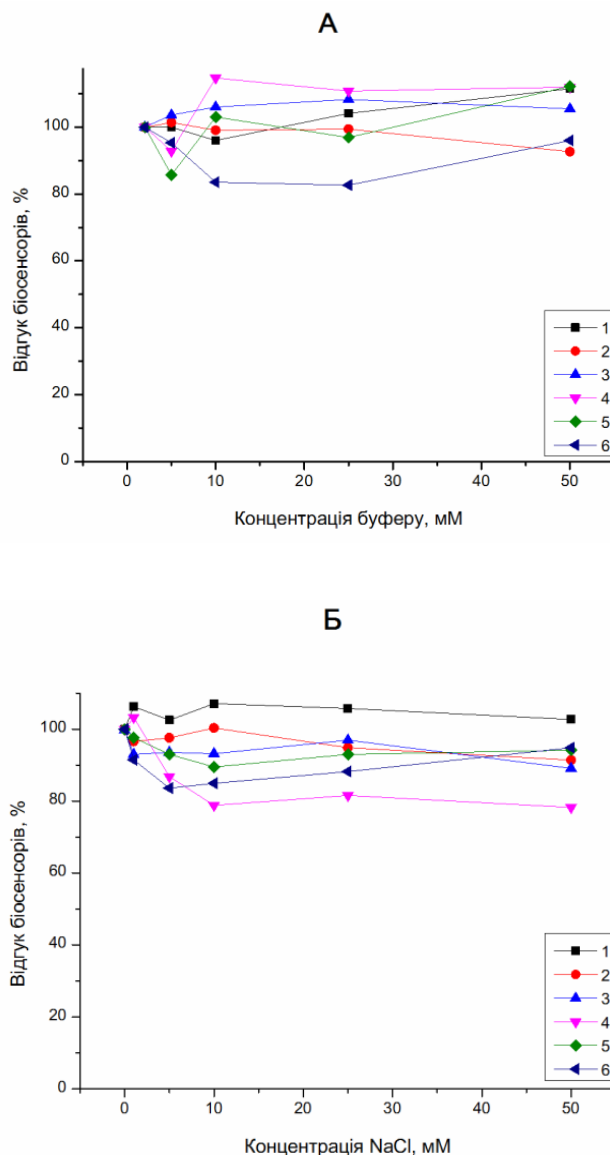


Рис. 1. Залежність величини відгуків масиву біосенсорів від буферної ємності (А) та іонної сили (Б) розчину. Показано відгуки на наступні субстрати: глутамат (1), глюкозу (2), холін (3), ацетилхолін (4), лактат (5), піруват (6). Вимірювання проводились у HEPES буфері з різними концентраціями, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Відгуки нормалізовано відносно першого значення для кожного біосенсора.

Вплив іонної сили буферного розчину на роботу біосенсорів

Іонна сила є однією з основних характеристик зразку, яка також може впливати на роботу біосенсорів. В розчині можуть бути присутніми іони металів, а також іони органічних та неорганічних кислот, які є в біологічних рідинах. Іонна сила розчину змінюється також залежно від концентрації буферного розчину.

Тому було вирішено дослідити роботу біосенсорів в залежності від різних значень іонної сили. В якості джерела іонів було використано розчин NaCl, який додавали до робочої комірки в різних аліквотах, щоб отримати в робочому буфері концентрації від 0 мМ до 50 мМ. Далі отримували відгуки біосенсорів на відповідні субстрати.

Результати дослідження представлено на Рис. 1, Б. Як бачимо, значних змін відгуків біосенсорів при наявності в робочій комірці різних концентрацій NaCl не спостерігалось, що є типовим для амперометричних біосенсорів. Це свідчить про можливість використання даного масиву біосенсорів в біологічних зразках, що характеризуються різною іонною силою.

Вплив рН буферу на роботу біосенсорів

Будь-який фермент характеризується робочим діапазоном рН і оптимальним значенням рН. За даними виробників, оптимальне значення рН для роботи ГЛОД становить 7-9; ГОД – 5,5 (4-7); ХО – 8,0-8,5; АХЕ – 8,0; ЛОД – 6,5; ПОД – 6,7. Проте рН-оптимум ферментів часто змінюється після іммобілізації і зсувається в більш лужну чи кислотну область. Інколи, робочий діапазон рН стає суттєво ширшим після іммобілізації ферменту [23]. В нашому випадку біосенсиори містять ферменти з різними рН оптимумами, тому на початку роботи було необхідно визначити найкраще рН для одночасної роботи всіх біосенсорів.

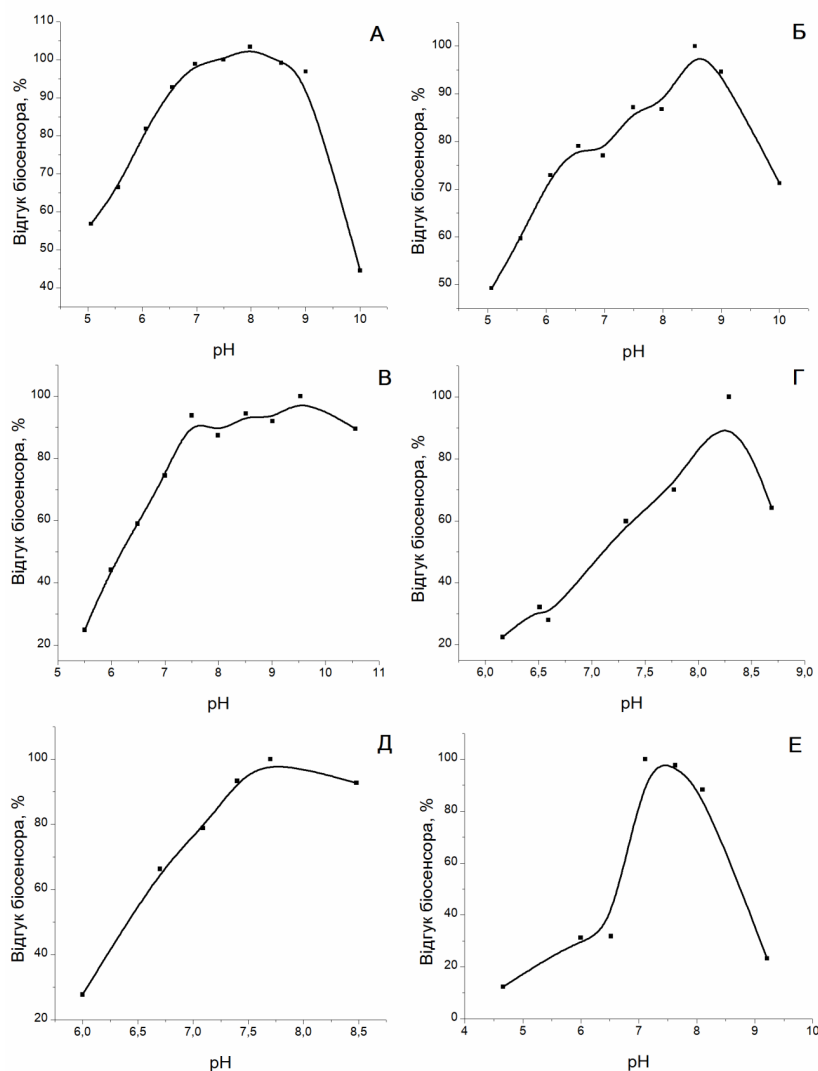


Рис. 2. Залежність величин відгуків масиву біосенсорів від рН буферу. Вимірювання проводили у 5 мМ універсальному буфері, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Показано відгуки на наступні субстрати: глутамат (А), глюкозу (Б), холін (В), ацетилхолін (Г), лактат (Д), піруват (Е). Відгуки нормалізовано відносно максимального значення для кожного біосенсора.

Для проведення експерименту було використано універсальний буфер («полімікс»), що містив тріс-НCl ($C_4H_{11}O_3N \cdot HCl$), KH_2PO_4 , лимонну кислоту та тетраборат натрію ($Na_2BaO_7 \cdot 10H_2O$) в концентраціях 5 мМ. Цей буфер має приблизно однакову буферну ємність у широкому діапазоні значень рН. Було приготовлено розчини з рН в діапазоні від 4,5 до 10,5, які по чергово поміщали у робочу комірку і отримували відгуки біосенсорів на субстрати. Результати експерименту наведено на Рис. 2. Оптимальне рН для визначення глутамату було 7-9; глюкози – 7,5-9; холіну – 7,5-9,5; ацетилхоліну – 8-8,5; лактату – 7,3-8,5; пірувату – 7-8. Для подальшої роботи було обрано рН 7,4, що відповідає рН крові та інших біологічних рідин і знаходиться в оптимальному діапазоні роботи всіх біосенсорів, за винятком ацетилхолінового. Проте відгуки ацетилхолінового біосенсора при рН 7,4 є достатніми для роботи і те, що рН не відповідає оптимальному рівню, не становить проблеми.

Відтворюваність відгуків масиву біосенсорів

Запропонований масив біосенсорів призначений для багаторазових вимірювань, тому було досліджено відтворюваність відгуків біосенсорів впродовж декількох годин безперервної роботи. Гарна відтворюваність відгуків є важливим показником якості роботи біосенсорів. Для точного вимірювання концентрацій субстратів в розчині, відгуки відповідних біосенсорів повинні бути практично однаковими впродовж роботи, особливо, якщо потрібно вимірювати малі концентрації сполук.

Біосенсиори весь час знаходились у робочому буфері, що постійно перемішувався. Одне вимірювання субстрату займало 3 – 5 хв., проміжок між вимірюваннями складав близько 10 хв.; за цей час біосенсиори відмивали від субстратів, кілька разів змінюючи робочий буфер. Концентрації субстратів були вибрані з лінійної ділянки калібрувальних кривих для всіх перевірених біосенсорів.

Результати дослідження відтворюваності відгуків біосенсорів представлено на Рис. 3. Всі біосенсиори характеризувалися високою відтворюваністю відгуків; відносно середньо-

квадратичне відхилення відгуків в середньому не перевищувало 5 % (див. Табл. 1). Зміни величини відгуків не відбувалось, що свідчить про можливість ефективного використання масиву біосенсорів для проведення багатьох вимірювань впродовж дня.

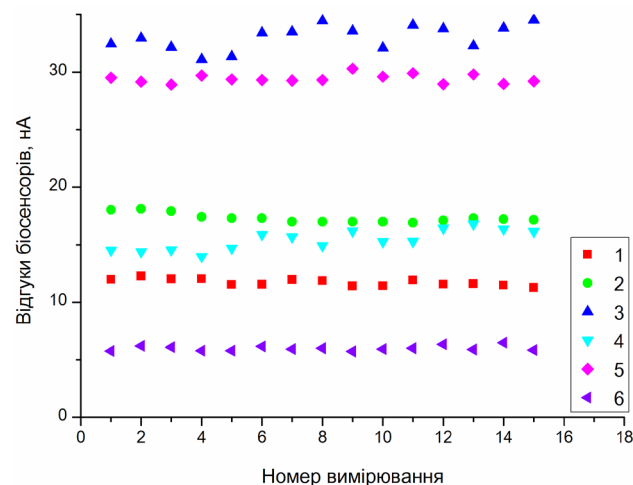


Рис. 3. Відтворюваність відгуків масиву біосенсорів впродовж 15 вимірювань. Концентрації субстратів у комірці: глутамат (1) – 50 мкМ, глюкоза (2) – 100 мкМ, холін (3) – 100 мкМ, ацетилхолін (4) – 100 мкМ, лактат (5) – 50 мкМ та піруват (6) – 250 мкМ. Вимірювання проводились у 5 мМ HEPES буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Селективність біосенсорів

Чутливість біосенсорів до інтерферуючих речовин є важливим фактором при роботі з реальними біологічними рідинами. В нашій роботі був використаний безмедіаторний біосенсор з відносно високим робочим потенціалом (+0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння), через що на поверхні електрода можливе окиснення ряду електроактивних сполук. Для запобігання цього, на поверхню електрода була нанесена плівка із полі-м-фенілендіаміну. Ця плівка пропускала до поверхні електрода перекис водню, проте запобігала дифузії більших молекул. Для підтвердження ефективності плівки, необхідно було перевірити чутливість біосенсорів до поширених електроактивних сполук, а саме до дофаміну (6 мкМ), цистеїну (300 мкМ), аскорбінової кислоти (120 мкМ), сечової кислоти (450 мкМ) та па-

рацетамолу (100 мкМ). Відгуки біосенсорів на всі ці речовини були практично відсутніми ($< 0,2$ нА), що свідчить про високу ефективність захисної плівки.

Крім того, було необхідним перевірити перекресний вплив субстратів, тобто дослідити чутливість кожного біосенсора в складі масиву до субстратів інших біосенсорів. Небажана чутливість біосенсора до чужих субстратів може виникнути в тому випадку, якщо фермент у складі біоселективного елементу біосенсора буде каталізувати розщеплення декількох різних сполук, або якщо біоселективний елемент складається з декількох ферментів (як у випадку біосенсора для визначення ацетилхоліну). З цією метою у робочу комірку додавали глютамат, глюкозу, холін, ацетилхолін, лактат та піруват в концентрації 1 мМ. Було встановлено, що при додаванні кожного субстрату реагує лише відповідний біосенсор, а інші біосенсиори не дають відгуку. Єдиним виключенням був біосенсор для визначення ацетилхоліну, який був чутливий не тільки до ацетилхоліну, але і до холіну, оскільки біоселективний елемент біосенсора містить ацетилхолінестеразу та холіноксидазу. Відгук даного біосенсора на

холін становив 109% від відгуку на ацетилхолін. З цієї причини для аналізу реальних зразків слід використовувати одночасно холіновий і ацетилхоліновий біосенсиори, щоб можливо було роздільно визначити концентрації холіну та ацетилхоліну. За винятком цього факту, всі біосенсиори були селективними до відповідних субстратів і можуть бути використані для аналізу реальних багатокомпонентних зразків.

Аналітичні характеристики масиву біосенсорів

Типові калібрувальні криві біосенсорів для визначення субстратів наведені на Рис. 4, а узагальнені аналітичні характеристики біосенсорів – в Табл. 1.

Всі біосенсиори мали невеликий час відгуку (від 1 хв. і менше) і схожу чутливість. Найменш чутливим виявився біосенсор для визначення пірувату, ймовірно через втрату активності ПОД при іммобілізації. Відтворюваність відгуків біосенсорів впродовж дня була високою, що дозволяло використовувати біосенсиори багаторазово для точного визначення речовин.

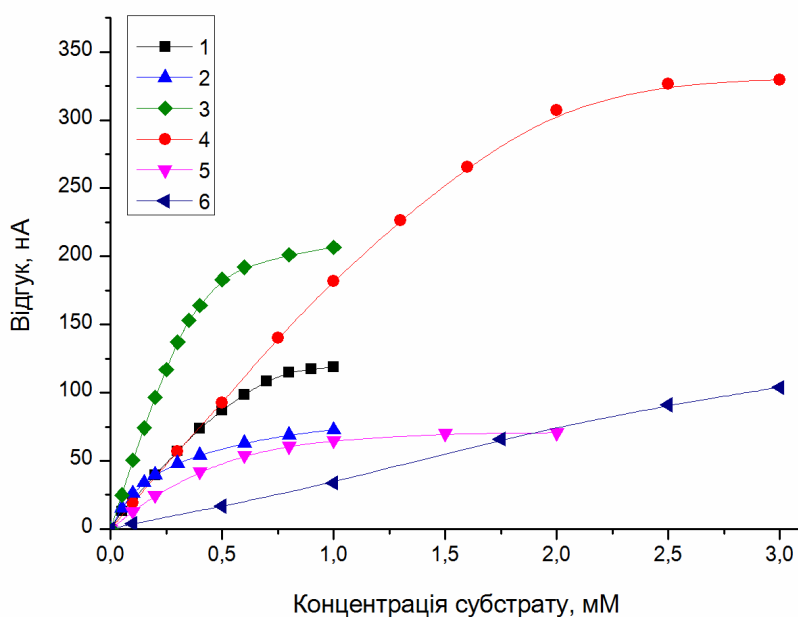


Рис. 4. Калібрувальні криві масиву біосенсорів для визначення: глютамату (1), холіну (2), лактату (3), глюкози (4), ацетилхоліну (5) та пірувату (6). Вимірювання проводились у 25 мМ HEPES буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

При дослідженні умов зберігання біосенсорного масиву найкращі результати спостерігались при зберіганні біосенсорів у сухому вигляді за температури -18°C . Найбільш стабільними при зберіганні виявились біосенсиори для визначення глюкози та глутамату, а найменш стабільними – біосенсиори для визначення пірувату, лактату та ацетилхоліну. Така розбіжність між біосенсорами пояснюється різною стабільністю іммобілізованих ферментів, які входять до складу біоселективних елементів біосенсорів, оскільки амперометричні перетворювачі можуть зберігатися практично необмежено довго без втрати характеристик.

Слід відмітити, що всі біосенсиори базуються на однакових перетворювачах і мають майже однакову процедуру виготовлення. Це спрощує їх масове виготовлення, а також потенційно дає можливість виготовити мультибіосенсор на основі єдиного перетворювача з шістьма чутливими ділянками. Винятком є біосенсор для визначення пірувату, оскільки нам не вдалося розробити ефективну процедуру іммобілізації піруватоксидази із використанням ГА, і довелося використати інкапсуляцію ферменту в фотополімері. Аналогічно, авторами іншої роботи не вдалося використати ГА для іммобілізації піруватоксидази [24].

Таблиця 1.

Аналітичні характеристики масиву біосенсорів.

	Характеристика біосенсора					
	Час відгуку, с	Чутливість до субстрату, нА/мМ	Лінійний діапазон визначення субстрату, мМ	Межа визначення субстрату, мкМ	Відтворюваність відгуків (RSD), %	Зберігання, міс.
Біосенсор для визначення глутамату	10 - 20	170 – 200	0,005 – 0,7	1	2,5	2,5
Біосенсор для визначення холіну	20 - 30	130 – 150	0,001 – 0,2	2	3	1,5
Біосенсор для визначення ацетилхоліну	60 - 150	100 – 120	0,01 – 0,3	3	5	1
Біосенсор для визначення глюкози	10-30	150 – 170	0,01 – 2	1	2	3

продовження таблиці 1

Біосенсор для визначення лактату	60 - 120	440 – 460	0,005 – 0,4	3	2	1
Біосенсор для визначення пірувату	30 - 60	35 – 40	0,01 – 2,5	5	4	1

ВИСНОВКИ

В даній роботі було вперше розроблено масив біосенсорів для одночасного визначення шістьох речовин: глутамату, глюкози, холіну, ацетилхоліну, лактату та пірувату. Досліджено аналітичні характеристики розроблених біосенсорів, такі як чутливість, час відгуку біосенсорів, лінійний діапазон та межа визначення субстрату. Розроблений масив біосенсорів характеризується високою селективністю та відтворюваністю відгуків (середньоквадратичне відхилення відгуків в середньому не перевищувало 5 %).

Було досліджено вплив параметрів робочого буферу на роботу масиву біосенсорів (рН, іонної сили та буферної ємності). Оптимальне рН для роботи біосенсора для визначення глутамату становило 7-9; глюкози – 7,5-9; холіну – 7,5-9,5; ацетилхоліну – 8-8,5; лактату – 7,3-8,5; пірувату – 7-8. Для подальшої роботи було обрано рН 7,4, що відповідає рН крові та інших біологічних рідин. Показано, що іонна сила та буферна ємність робочого буфера практично не впливає на відгуки біосенсорів, що дозволяє використовувати даний масив біосенсорів в розчинах, що характеризуються різною іонною силою та буферною ємністю. Масив біосенсорів можливо зберігати протягом місяця, а біосенсиори для визначення глутамату та глюкози – 2,5-3 місяці. Таким чином, розроблений масив біосенсорів є перспективним для подальшої оптимізації та вимірювання даних речовин у реальних біологічних зразках. Перспективне використання даного масиву у проточній комірці, що поєднана з мікродіалізною системою, для вимірювань

концентрації речовин в тканинах в реальному часі. Також можливе додавання інших біосенсорів до складу масиву для розширення спектру речовин, які можливо визначати.

ПОДЯКА

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] O. N. Schuvailo *et al.*, “Carbon fibre-based microbiosensors for in vivo measurements of acetylcholine and choline,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 21, no. 1, pp. 87–94, Jul. 2005.
- [2] T. Yao and G. Okano, “Simultaneous determination of L-glutamate, acetylcholine and dopamine in rat brain by a flow-injection biosensor system with microdialysis sampling,” *Anal. Sci.*, vol. 24, no. 11, pp. 1469–73, 2008.
- [3] T. Borisova *et al.*, “An amperometric glutamate biosensor for monitoring glutamate release from brain nerve terminals and in blood plasma,” *Anal. Chim. Acta*, Mar. 2018.
- [4] J. A. Dani, D. Ji, and F.-M. Zhou, “Synaptic Plasticity and Nicotine Addiction,” *Neuron*, vol. 31, no. 3, pp. 349–352, Aug. 2001.
- [5] R. J. Wurtman, M. Cansev, and I. H. Ulus, “Choline and Its Products Acetylcholine and Phosphatidylcholine,” in *Handbook of Neurochemistry and Molecular Neurobiology*, Boston, MA: Springer US, 2009, pp. 443–501.
- [6] D. Wise, T. Barkhimer, P. Brault, J. Kirch-

hoff, W. Messer, and R. Hudson, "Internal standard method for the measurement of choline and acetylcholine by capillary electrophoresis with electrochemical detection," *J. Chromatogr. B*, vol. 775, no. 1, pp. 49–56, Jul. 2002.

[7] S. Upadhyay, G. R. Rao, M. K. Sharma, B. K. Bhattacharya, V. K. Rao, and R. Vijayaraghavan, "Immobilization of acetylcholinesterase–choline oxidase on a gold–platinum bimetallic nanoparticles modified glassy carbon electrode for the sensitive detection of organophosphate pesticides, carbamates and nerve agents," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 4, pp. 832–838, Dec. 2009.

[8] P. Mergenthaler, U. Lindauer, G. A. Dienel, and A. Meisel, "Sugar for the brain: the role of glucose in physiological and pathological brain function," *Trends Neurosci.*, vol. 36, no. 10, pp. 587–597, Oct. 2013.

[9] M. Fisher, "Lehninger Principles of Biochemistry, 3rd edition; By David L. Nelson and Michael M. Cox," *Chem. Educ.*, vol. 6, no. 1, pp. 69–70, Feb. 2001.

[10] L. B. Gladden, "Lactate metabolism: a new paradigm for the third millennium," *J. Physiol.*, vol. 558, no. 1, pp. 5–30, Jul. 2004.

[11] L. Riske, R. K. Thomas, G. B. Baker, and S. M. Dursun, "Lactate in the brain: an update on its relevance to brain energy, neurons, glia and panic disorder," *Ther. Adv. Psychopharmacol.*, vol. 7, no. 2, pp. 85–89, Feb. 2017.

[12] M. G. Boutelle, L. K. Fellows, and C. Cook, "Enzyme packed bed system for the on-line measurement of glucose, glutamate, and lactate in brain microdialyzate," *Anal. Chem.*, vol. 64, no. 17, pp. 1790–1794, Sep. 1992.

[13] N. F. Shram, L. I. Netchiporouk, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, C. Bonnet, and R. Cespuglio, "In Vivo Voltammetric Detection of Rat Brain Lactate with Carbon Fiber Microelectrodes Coated with Lactate Oxidase," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 13, pp. 2618–2622, Jul. 1998.

[14] F.-F. Zhang *et al.*, "Simultaneous assay of glucose, lactate, L-glutamate and hypoxanthine levels in a rat striatum using enzyme electrodes based on neutral red-doped silica nanoparticles," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 380, no. 4, pp. 637–642, Oct. 2004.

[15] J. Woitzik, N. Abromeit, and F. Schaefer, "Measurement of Nitric Oxide Metabolites in Brain Microdialysates by a Sensitive Fluoro-

metric High-Performance Liquid Chromatography Assay," *Anal. Biochem.*, vol. 289, no. 1, pp. 10–17, Feb. 2001.

[16] J. Zhou, D. M. Heckert, H. Zuo, C. E. Lunte, and S. M. Lunte, "On-line coupling of in vivo microdialysis with capillary electrophoresis/electrochemistry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 379, no. 3, pp. 307–317, Jan. 1999.

[17] M. A. Malone, H. Zuo, S. M. Lunte, and M. R. Smyth, "Determination of tryptophan and kynurenine in brain microdialysis samples by capillary electrophoresis with electrochemical detection," *J. Chromatogr. A*, vol. 700, no. 1–2, pp. 73–80, May 1995.

[18] C. A. Marquette, A. Degiuli, and L. J. Blum, "Electrochemiluminescent biosensors array for the concomitant detection of choline, glucose, glutamate, lactate, lysine and urate," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 19, no. 5, pp. 433–9, Dec. 2003.

[19] I. S. Kucherenko, D. Y. Didukh, O. O. Soldatkin, and A. P. Soldatkin, "Amperometric biosensor system for simultaneous determination of adenosine-5'-triphosphate and glucose," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 11, 2014.

[20] O. Soldatkin *et al.*, "Monitoring of the velocity of high-affinity glutamate uptake by isolated brain nerve terminals using amperometric glutamate biosensor," *Talanta*, vol. 135, pp. 67–74, Apr. 2015.

[21] S. C. Kelly, P. J. O'Connell, C. K. O'Sullivan, and G. G. Guilbault, "Development of an interferent free amperometric biosensor for determination of l-lysine in food," *Anal. Chim. Acta*, vol. 412, no. 1–2, pp. 111–119, May 2000.

[22] S. J. Killoran and R. D. O'Neill, "Characterization of permselective coatings electrosynthesized on Pt–Ir from the three phenylenediamine isomers for biosensor applications," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 24, pp. 7303–7312, Oct. 2008.

[23] N. Dizge, O. Gunaydin, F. Yilmaz, and A. Tanriseven, "Immobilization of invertase onto poly(3-methylthienyl methacrylate)/poly(3-thiopheneacetic acid) matrix," *Biochem. Eng. J.*, vol. 40, no. 1, pp. 64–71, May 2008.

[24] M. Situmorang, J. J. Gooding, D. B. Hibbert, and D. Barnett, "The Development of a Pyruvate Biosensor Using Electrodeposited Polypyridine," *Electroanalysis*, vol. 14, no. 1, pp. 17–21, Jan. 2002.

Стаття надійшла до редакції 03.05.2018 р.

UDC: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136887>

AN ARRAY OF ENZYME BIOSENSORS FOR THE DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF NEUROTRANSMITTERS AND METABOLITES

D. Yu. Kucherenko^{1,2}, I. S. Kucherenko¹, O. O. Soldatkin^{1,2}, Ya. V. Topolnikova¹, D. V. Knyzhnykova², S. V. Dzyadevych^{1,2}, A. P. Soldatkin^{1,2}

¹Institute of Molecular Biology and Genetics of NAS of Ukraine, 150 Zabolotnogo str., Kyiv, 03148, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., Kyiv, 01003, Ukraine

Summary

Aim: the purpose of this work was to test the possibility of creating an array of enzymatic biosensors for the simultaneous determination of glutamate, glucose, choline, acetylcholine, lactate and pyruvate in aqueous solutions.

Methods. The biosensor array consisted of 6 separate biosensors. For their creation, enzymes (oxidases), selective to glutamate, glucose, choline, acetylcholine, lactate and pyruvate, were immobilized on the surfaces of amperometric transducers. During the enzymatic reactions hydrogen peroxide was generated, that was detected by amperometric detection at a constant potential +0.6 V vs Ag/AgCl reference electrode.

Results. The influence of pH, ionic strength and buffer capacity of the solution on the response of biosensors was studied; the conditions of simultaneous operation of all bioselective elements were optimized. It was shown that ionic strength and buffer capacity of the working buffer have insignificant influence on the biosensor responses. High selectivity of biosensors and absence of influence of interfering substances on their work was found. The created array of biosensors had good reproducibility of responses (relative standard deviation was less than 5%). The array can be stored during 1 month, while the biosensors for glucose and glutamate determination – during 2.5-3 months.

Conclusions. The biosensor array for the simultaneous determination of glutamate, glucose, choline, acetylcholine, lactate and pyruvate was created and its characteristics were evaluated. The array is suitable for the rapid and easy determination of the substances in aqueous solutions. The use of identical transducers and similar conditions of immobilization of enzymes make the biosensor array promising for mass production.

Keywords: amperometric transducer, array of biosensors, glucose, glutamate, choline, acetylcholine, lactate, pyruvate

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136887>

МАСИВ ФЕРМЕНТНИХ БІОСЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ НЕЙРОТРАНСМІТЕРІВ ТА МЕТАБОЛІТІВ

*Д. Ю. Кучеренко^{1,2}, І. С. Кучеренко¹, О. О. Солдаткін^{1,2}, Я. В. Топольнікова¹,
Д. В. Книжникова², С. В. Дзядевич^{1,2}, О. П. Солдаткін^{1,2}*

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03148, м. Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

Реферат

Мета: перевірка можливості створення масиву ферментних біосенсорів для одночасного визначення глутамату, глюкози, холіну, ацетилхоліну, лактату та пірувату у водних розчинах.

Методи дослідження. Біосенсорний масив складався з 6 окремих біосенсорів. Для їх створення, ферменти (оксидази), селективні до глутамату, глюкози, холіну, ацетилхоліну, лактату та пірувату, були іммобілізовані на поверхнях амперометричних платинових перетворювачів. В процесі ферментативних реакцій продукувався пероксид водню, який визначали амперометрично при постійному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Результати дослідження. Досліджено вплив рН, іонної сили та буферної ємності розчину на відгуки біосенсорів; оптимізовано умови одночасної роботи всіх біоселективних елементів. Показано, що іонна сила та буферна ємність робочого буфера практично не впливає на відгуки біосенсорів, що дозволяє використовувати даний масив біосенсорів в розчинах, що характеризуються різною іонною силою та буферною ємністю. Отримано дані про відсутність перехресного впливу субстратів всіх використаних ферментативних систем; показана висока селективність біосенсорів і відсутність впливу інтерферуючих речовин на їх роботу. Розроблений масив біосенсорів характеризувався високою селективністю та відтворюваністю відгуків (середньоквадратичне відхилення відгуків в середньому не перевищувало 5 %). Масив біосенсорів можливо зберігати протягом місяця, а біосенсиори для визначення глутамату та глюкози – 2,5-3 місяці.

Висновки. Створено масив ферментних біосенсорів для одночасного визначення глутамату, глюкози, холіну, ацетилхоліну, лактату та пірувату і досліджено його аналітичні характеристики. Масив придатний для швидкого та простого визначення речовин у водних зразках. Використання однакових перетворювачів і схожих умов іммобілізації ферментів роблять біосенсорний масив перспективним для масового виготовлення.

Ключові слова: амперометричний перетворювач, масив біосенсорів, глюкоза, глутамат, холін, ацетилхолін, лактат, піруват

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.554

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136888>

МУЛЬТИБІОСЕНСОРНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ рН-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОДНОЧАСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ, КРЕАТИНІНУ ТА СЕЧОВИНИ

*О. О. Солдаткін^{1,2}, С. В. Марченко¹, О. Л. Кукла³, О. С. Павлюченко³, С. В. Дзядевич^{1,2},
О. П. Солдаткін^{1,2}*

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, 03028,
м. Київ, Україна

e-mail: alex_sold@yahoo.com, svmarchenkov@ukr.net, kukla@isp.kiev.ua, pavluchenko@isp.kiev.ua, dzyad@yahoo.com, a_soldatkin@yahoo.com

МУЛЬТИБІОСЕНСОРНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ рН-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОДНОЧАСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ, КРЕАТИНІНУ ТА СЕЧОВИНИ

*О. О. Солдаткін, С. В. Марченко, О. Л. Кукла, О. С. Павлюченко, С. В. Дзядевич,
О. П. Солдаткін*

Анотація. В роботі розроблено мультібіосенсорну систему для одночасного визначення концентрацій глюкози, сечовини та креатиніну. Для створення біоселективних елементів використовували глюкозооксидазу, рекомбінантну уреазу та креатиніндеаміназу, кожна з яких була іммобілізована ковалентною зшивкою глутаровим альдегідом з бичачим сироватковим альбуміном на поверхні рН-чутливих польових транзисторів. В рамках розробки було перевірено можливість одночасної роботи усіх біоселективних елементів в складі мультібіосенсорної

системи. Лінійний діапазон для визначення сечовини знаходився в межах від 0,5 до 10 мМ, для креатиніну – від 0,08 до 2 мМ, для глюкози – від 0,08 до 1 мМ, що є цілком достатньо для одночасного визначення вищевказаних метаболітів в сироватці крові хворих на ниркову недостатність в умовах єдиного розведення проби. Також було перевірено наявність перехресного впливу субстратів на величину відгуку для окремих біоселективних елементів, та доведено можливість їх одночасної роботи. Показано, що мультибіосенсорна система характеризується доброю відтворюваністю відгуків при безперервній роботі впродовж одного робочого дня. Розроблену систему було використано для аналізу глюкози, сечовини та креатиніну в сироватці крові хворих на ниркову недостатність. Отримані результати підтверджують діагноз хворих на ниркову недостатність і доводять перспективність даної розробки для використання в медичній діагностиці.

Ключові слова: сечовина, глюкоза, креатинін, біосенсор, мультибіосенсорна система, pH-чутливий польовий транзистор, сироватка крові

MULTIBIOSENSOR SYSTEM BASED ON pH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF GLUCOSE, CREATININE AND UREA

O. O. Soldatkin, S. V. Marchenko, A. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin

Abstract. In this work, the multibiosensor system was developed for the simultaneous determination of glucose, urea and creatinine concentrations. To prepare bioselective elements we used glucose oxidase, recombinant urease, and creatinine deiminase, which were immobilized on the surface of pH-sensitive field-effect transistors by covalent cross-linking with bovine serum albumin using glutaraldehyde. In the frame of research, the possibility of simultaneous function of all bioselective elements in the multibiosensor system was checked. The linear ranges of determination were: urea 0.5 - 10 mM, creatinine - 0.08 - 2 mM, glucose - 0.08 - 1 mM. These values were adequate for the simultaneous determination (the same dilution of sample) of the above metabolites in the blood serum of patients with renal insufficiency.

The bioselective elements were separately checked for the presence of substrates cross-effect, and a possibility of their simultaneous work was proven from this viewpoint as well. It was shown that the multibiosensor system is characterized by good reproducibility of responses during continuous operation over one working day. The developed system was tested for evaluation of glucose, urea and creatinine concentrations in the blood serum of patients with renal insufficiency. The obtained results confirmed the optimistic prospects of the developed multibiosensor assay.

Keywords: Urea, glucose, creatinine, biosensor, multibiosensor system, pH-sensitive field effect transistor, blood serum

МУЛЬТИБИОСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ, КРЕАТИНИНА И МОЧЕВИНЫ

*А. А. Солдаткин, С. В. Марченко, А. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, С. В. Дзядевич,
А. П. Солдаткин*

Аннотация. В работе разработано мультбиосенсорную систему для одновременного определения концентраций глюкозы, мочевины и креатинина. Для создания биоселективных элементов использовали глюкозооксидазу, рекомбинантную уреазу и креатининдеаминазу, каждая из которых была иммобилизованная ковалентной сшивкой глутаровым альдегидом с бычьим сывороточным альбумином на поверхности pH-чувствительных полевых транзисторов. В рамках исследования была проверена возможность одновременной работы всех биоселективных элементов в составе мультбиосенсорной системы. Линейный диапазон определения мочевины находился в пределах от 0,5 до 10 мМ, для креатинина - от 0,08 до 2 мМ, для глюкозы - от 0,08 до 1 мМ, что было вполне достаточно для одновременного определения вышеуказанных метаболитов в сыворотке крови больных почечной недостаточностью в условиях единого разведения пробы. Также было проверено наличие перекрестного влияния субстратов на величину отклика для отдельных биоселективных элементов, и доказана возможность их одновременной работы. Показано, что мультбиосенсорная система характеризуется хорошей воспроизводимостью откликов при непрерывной работе в течение одного рабочего дня. Разработанную систему было использовано для анализа глюкозы, мочевины и креатинина в сыворотке крови больных с почечной недостаточностью. Полученные результаты подтверждают диагноз больных с почечной недостаточностью и подтверждают перспективность данной разработки для применения в медицинской диагностике.

Ключевые слова: мочевина, глюкоза, креатинин, биосенсор, мультбиосенсорная система, pH-чувствительный полевой транзистор, сыворотка крови

1. ВСТУП

Широка розповсюдженість цукрового діабету (ЦД) в усьому світі призвела до стрімкого збільшення числа пацієнтів з хронічними діабетичними ускладненнями, серед яких діабетичне враження нирок – діабетична нефропатія (ДН). Терміном “діабетична нефропатія” визначають хронічне ускладнення ЦД, яке відмічають в одній третій хворих. Захворювання характеризується специфічним враженням ниркової паренхіми, що призводить до формуванням вузликового чи дифузного гломерулосклерозу. Частота розвитку ДН коливається від 25 до 40 % при ЦД 1 типу і від 12 до 26 % при ЦД 2 типу [1-3]. В США і Японії ДН займає перше місце за розповсюдженням серед всіх захворювань нирок (35-40%). В країнах Європи хворі на ДН

складають 20 – 25 % кількості пацієнтів, що потребують гемодіалізу [4].

Значною проблемою у хворих на ЦД є контроль глікемії. Негативними є як високі, так і низькі концентрації глюкози. Особливо небезпечною є гіпоглікемія, що може розвиватися під час процедури гемодіалізу, внаслідок видалення глюкози із кровотоку. Використання глюкозовмісних розчинів, постійний моніторинг рівня глюкози в крові під час сеансів рекомендовані для зниження ризику розвитку гіпоглікемічних станів у хворих на цукровий діабет, які перебувають в умовах хронічного гемодіалізу [5, 6]. Крім того, для контролю ефективності процедури гемодіалізу та для зменшення часу перебування пацієнта в незручних умовах, необхідний постійний контроль основних уремічних токсинів – сечовини та креатиніну [7-9].

В сучасній лабораторній діагностиці для кількісного аналізу зазначених метаболітів існують колориметричні методи аналізу. Наприклад, для колориметричного визначення глюкози використовують кольорові реакції між глюкозою та концентрованою сірчаною кислотою; глюкозою, концентрованою сірчаною кислотою і антроном чи α -нафтолом, чи тимолом, або ж хромотроповою кислотою. Для сечовини колориметричними реагентами є диацетилмонооксим, фталальдегід, нафтилетилендіамін, хромотропова кислота [10]. Найпоширенішим колориметричним визначенням креатиніну є реакція Яффе з використанням пікринової кислоти [11 - 13]. Проте, наведені методи є досить складними у використанні: необхідний контроль температури, рН, що значно сповільнює аналіз, крім того існує велика кількість інтерферуєчих речовин, взаємодія з якими призводить до хибних результатів. Необхідно проводити додаткову обробку біозразків: адсорбцію, екстракцію, діаліз, депротеїнізацію, використовувати ферменти, щоб видалити інтерферуєчі речовини. Деякі речовини, що використовують в кольорових реакціях є дуже токсичними, деякі вибухонебезпечними. Даний шлях призводить до зниження точності та підвищення вартості аналізу зазначених метаболітів.

Окрім колориметричного визначення концентрацій глюкози, сечовини та креатиніну існує друга група більш специфічних методів, які ґрунтуються на ферментативних реакціях з колориметричною детекцією. Для глюкози відомі найпоширеніші два методи: глюкозооксидазний та гексокіназний. Для сечовини всі сучасні ферментативні методи ґрунтуються на використанні ферменту уреазі. Метод складається з двох етапів. На першому при гідролізі сечовини утворюється іон амонію, концентрацію якого (другий етап) визначають з використанням послідовних ферментативних реакцій, потенціометричних методів чи технології “сухої хімії” [14]. У ферментативних колориметричних методах визначення креатиніну використовують креатиніназу, що каталізує гідроліз креатиніну до креатину, який потім визначають в креатинкіназній реакції. Ферментативні оптичні методи є специфічними і чутливими, але їх застосування для визначен-

ня концентрацій глюкози, сечовини і креатиніну обмежене нестійкістю ферментів при зберіганні та експлуатації, складністю методики аналізу, а також високою вартістю обладнання і затратних матеріалів, крім того необхідна наявність висококваліфікованого персоналу. До того ж, недоліком є неможливість одночасного аналізу всіх трьох метаболітів (глюкоза, сечовина та креатинін) в польових умовах.

На сьогоднішній день існує декілька мультибіосенсорних систем для аналізу сечовини, креатиніну та глюкози [15, 16]. В основі роботи першої системи лежать EIS-сенсори, в процесі іммобілізації використовують мікросферний альгінат в якості носіїв ферментів [15]. Описана мультибіосенсорна система дуже складна в виробництві та проведенні аналізу. Сама сенсорна система громізка за рахунок використання багат шарового принципу конструкції. Друга мультибіосенсорна система працює з використанням амперометричного методу аналізу, що свідчить про погану селективність аналізу відносно електроактивних речовин [16]. Крім того, дана мультибіосенсорна система характеризується вузьким лінійним діапазоном визначення креатиніну, глюкози, сечовини в діапазонах 0,2-5; 0,2-10; і 0,5-20 мМ відповідно. Крім того, система була слабо відтворювана.

Дана робота присвячена створенню такої мультибіосенсорної системи для аналізу глюкози, креатиніну та сечовини, яка б дозволила з урахуванням недоліків відомих біосенсорних розробок визначати концентрації глюкози, креатиніну та сечовини в зразках сироватки крові.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. МАТЕРІАЛИ

В роботі використовували ферменти: рекомбінантна уреазу (РУ) з *E. coli* (КФ 3.5.1.5) з активністю 150 од.акт./мг виробництва фірми “Usbiological” (США), глюкозооксидаза (ГОД) з *Penicillium vitale* (КФ 1.1.3.4) з активністю 130 од.акт./мг, фірми «Діагностикум» (Україна), креатиніндегімінназа (КД) із мікроорганізмів (КФ 3.5.4.21) з активністю 41 од.акт./мг білка, фірми “Sigma-Aldrich Chemie GmbH”. Як субстрати використовували: сечовина та

креатинін “Sigma-Aldrich Chemie GmbH” (Німеччина), D-глюкоза, виробник Helicon (Росія). Інші компоненти біоселективних елементів: сироватковий альбумін бика (БСА) фракція V, 25 % водний розчин глутарового альдегіду (ГА) та гліцерин були фірми „Sigma-Aldrich Chimie” (Німеччина). Як робочий буфер використовували фосфатний розчин (KH_2PO_4 -NaOH) виробництва фірми «Merck» (Німеччина). Інші, використані в роботі реактиви, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти “х.ч.” та “ч.д.а.”

Сироватка крові хворих на ниркову недостатність для визначення вмісту сечовини, креатиніну та глюкози була люб’язно надана Київським міським науково-практичним центром нефрології та гемодіалізу.

2.2. СЕНСОРНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ pH-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ

В роботі використовували сенсорні чипи з диференційною парою pH-чутливих польових транзисторів, виготовлені в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова. Розроблена топологія передбачала розміщення двох ідентичних p-канальних транзисторів на одному кристалі загальною площею 8x8 мм [17]. Для усунення можливості утворення паразитного каналу провідності між обома транзисторами кристал містив захисну роздільну n^+ -область шириною 50 мкм. Контакти до стоку й витоку кожного із транзисторних елементів були сформовані протяжними p^+ -дифузійними шинами, виведеними на край чипу разом із контактом до p-підкладки. Чип включав також два додаткові МОН-транзистори з виведеними контактними площинами, по структурі аналогічними сенсорним елементам, але з металевим затвором. Останні призначені для тестування електричних параметрів виготовлених структур без необхідності забезпечувати контакт кристалу з розчином електроліту.

Іон-селективні властивості транзисторів були обумовлені шаром Si_3N_4 , нанесеного на їх підзатворну область. pH-чутливість елементів становила близько 25 - 50 мкА/pH, залежно від серії виробництва. Загальний вигляд pH-чутливих польових транзисторів представлений на Рис. 1.

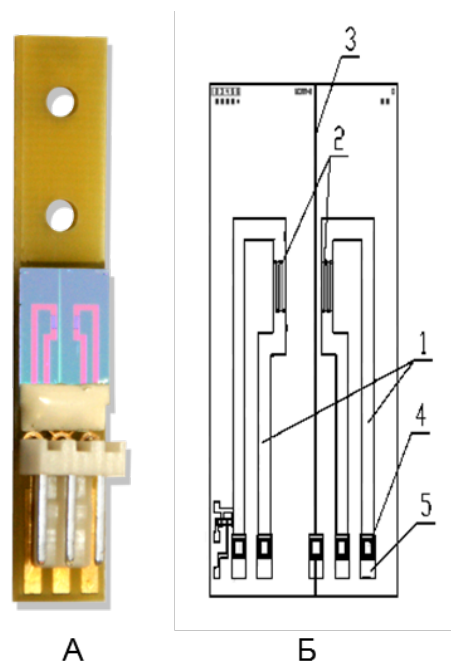


Рис. 1. Зовнішній вигляд (А) та схематичне зображення (Б) pH-чутливого польового транзистора: 1) p^+ - дифузійні шини від областей стоку і витоку кожного із транзисторів; 2) зигзагоподібні області затворів із діелектричним шаром $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$; 3) захисна n^+ - область з контактом до p-підкладки; 4) області травлення контактних вікон; 5) алюмінієві контактні області до транзисторних виходів.

2.3. КОНСТРУКЦІЯ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ КОМІРКИ

У роботі використовували уніфіковану вимірювальну кювету розбірного типу, сконструйовану в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Вона представляє собою модульну систему, що складається з ІСПТ-електроду, системи підготовки і подавання проби, які конструктивно розділені й оформлені у вигляді блоків, що сполучаються між собою. На металеву основу встановлюється і закріплюється друкована плата з кристалом сенсора, на поверхні якої фіксується фторопластовий зйомний пробоприймач з силіконовим ущільненням (рис. 2).

Така модульна конструкція вимірювальної кювети дозволяє використовувати її у різних схемах вимірювань. При зміні конфігурації сенсорної системи (непроточної на проточну й навпаки, одноканальної на багатоканальну) змінюється лише конструкція пробоприймача, решта ж частин вимірювальної кювети залишаються незмінними.

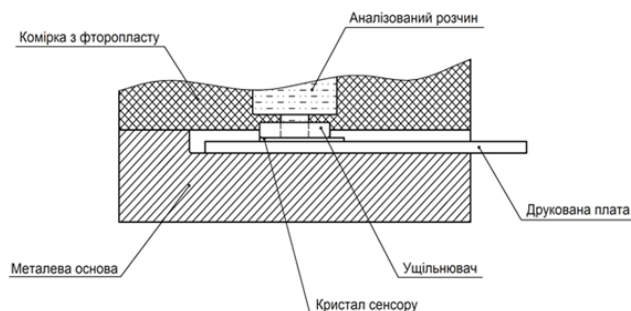


Рис. 2. Схематичне зображення робочої вимірювальної комірки.

Отже, як було підкреслено вище, можливе використання багатоканального режиму, який дозволяє визначати декілька метаболітів одночасно. Для організації одночасної роботи з великою кількістю вимірювальних каналів передбачена можливість об'єднання декількох елементів вимірювальної системи за допомогою кільцевої послідовної шини. Датчики в багатоканальному режимі можуть бути розміщені, як в окремих пробоприймачах для одночасного аналізу різних між собою проб, так і в загальному пробоприймачі для одночасного аналізу однієї проби декількома датчиками. Аналого-цифровий прилад було сконструйовано таким чином, що між одноканальним та багатоканальним режимами роботи відсутні будь-які відмінності, як на апаратному (окрім механічних особливостей підключення), так і на програмному рівнях. На рис. 3 представлений загальний вигляд вимірювальної комірки інжекційного типу для роботи 4-х потенціометричних перетворювачів.

2.4. ПРОЦЕДУРА ВИГОТОВЛЕННЯ БІОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Для виготовлення біоселективних елементів на основі ферментів готували розчин з вмістом: 10% ферменту + 10% БСА. Наважки ферменту та БСА розчиняли у 20 мМ фосфатному буфері, рН 7,4, з 10% гліцерином, який використовувався для стабілізації ферменту при іммобілізації та для запобігання передчасному підсиханню розчину, нанесеного на поверхню перетворювача. Суміш для приготування референтних мембран готували таким же чином, але замість ферментів брали БСА, кінцева концентрація якого становила 20%. Перед нанесенням, робочі поверхні перетворювачів знежирювали етанолом та промивали дистильованою водою. Отримані розчини за допомогою мікропіпетки "Eppendorf" об'ємом 0,1-2,5 мкл наносили на робочі поверхні рН-ПТ до повного їх покриття. Всі мембрани були з однаковим кінцевим вмістом білку. Для полімеризації мембран датчики поміщали в атмосферу насичених парів ГА на 20 – 30 хв. за кімнатної температури. Після парів ГА біоселективні мембрани висувували протягом 15–20 хв. на повітрі. Далі мембрани відмивались в робочому буферному розчині від незв'язаних компонентів.

2.5. МЕТОДИКА ВИМІРЮВАННЯ

Вимірювання проводили в 5 мМ фосфатному буферному розчині, рН 7,4, за кімнатної температури у багатоканальній вимірювальній кюветі з інтенсивним перемішуванням.

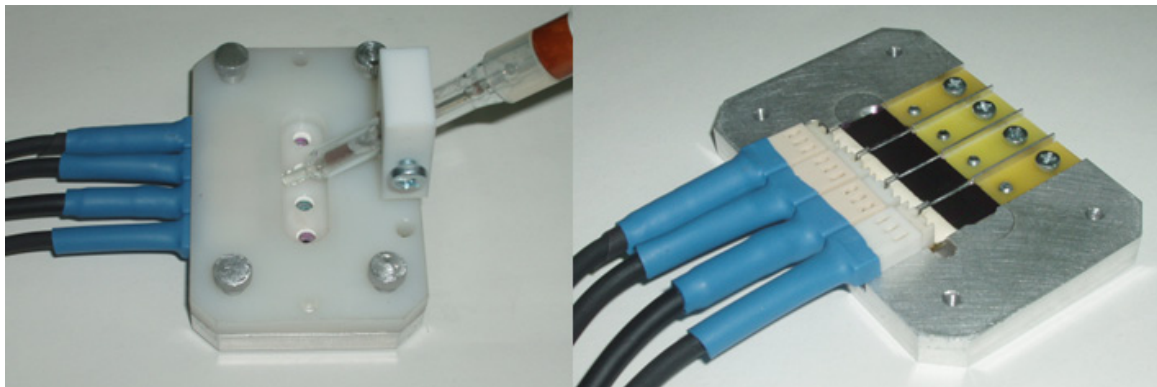


Рис. 3. Загальний вигляд вимірювальної комірки інжекційного типу для проведення вимірювань за допомогою рН-чутливих польових транзисторів для чотирьох канального режиму.

Концентрацію відповідних субстратів, або їх суміші, змінювали, додаючи певні аліквоти вихідних концентрованих розчинів. Після отримання сигналів мультибіосенсорну систему відмивали, змінюючи робочий буфер мінімум 3 рази до повернення сигналу на базову лінію.

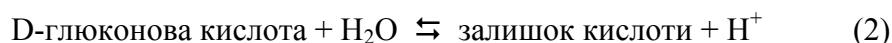
При вимірюванні глюкози, сечовини та креатиніну у сироватці крові хворих за допомогою мультибіосенсорної системи кінцеве розведення проб у комірці складало 1:10. Для розрахунку абсолютних величин концентрацій сечовини та креатиніну в пробах використовували два методи біосенсорного визначення за калібрувальною кривою та методом стандартних додавань [18].

Усі дослідження проводились у 3-5 повторностях.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В основі роботи потенціометричного мультибіосенсора для одночасного визначення сечовини, креатиніну та глюкози лежать наступні ферментативні реакції:

Глюкозооксидаза



Рекомбінантна уреаза



Креатиніндеіміназа



ціометричного мультибіосенсора було цілком достатньо для визначення вищевказаних метаболітів в сироватці крові хворих на ниркову недостатність.

Оскільки матриця з біоселективними елементами потенціометричного мультибіосен-

В ході ферментативних реакцій (1-4) відбувається поглинання або утворення протонів, що призводить до зміни рН та відповідно, виникнення сигналу, який ми і реєструємо за допомогою рН-чутливих польових транзисторів.

Під час перевірки працездатності мультибіосенсорної системи при одночасному вимірюванні глюкози, сечовини та креатиніну в модельних буферних розчинах були отримані залежності величини відгуків усіх трьох біосенсорів на додавання у вимірювальну комірку суміші субстратів, представлені на рис.4. Після цього було побудовані калібрувальні криві визначення відповідного субстрату за допомогою мультибіосенсорної системи (рис. 5).

Як можна бачити з наведеного графіка (рис. 4), за допомогою розробленого мультибіосенсора були отримані типові кінетичні криві залежності відгуків від концентрації субстратів. При цьому лінійний діапазон для визначення сечовини знаходився в межах від 0,5 до 10 мМ, для креатиніну – від 0,08 до 2 мМ, для глюкози – від 0,08 до 1 мМ. Таких лінійних діапазонів біоселективних елементів потен-

сора повинна працювати в одному і тому ж середовищі та за однакових умов, то необхідно було перевірити наявність перехресного впливу субстратів на величину відгуку для окремих біоселективних елементів. Для цього, в мультирежимі було отримано відгуки

усіх трьох біосенсорів на додавання у вимірювальну комірку окремо спочатку глюкози, потім сечовини, а потім креатиніну. Реальний вигляд відгуків, що були отримані в усіх трьох експериментах приведено на рис.6.

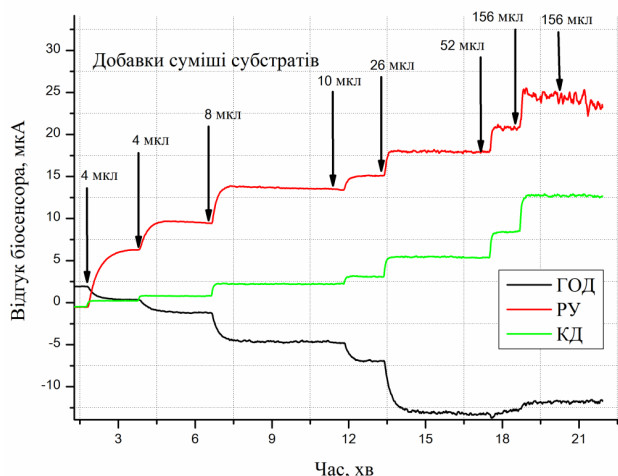


Рис. 4. Реальні відгуки мультибіосенсорної системи на додавання суміші субстратів: 40 мМ глюкози, 250 мМ сечовини та 40 мМ креатиніну. Вимірювання проведені в 5 мМ фосфатному буферному розчині, рН 7,4, за кімнатної температури.

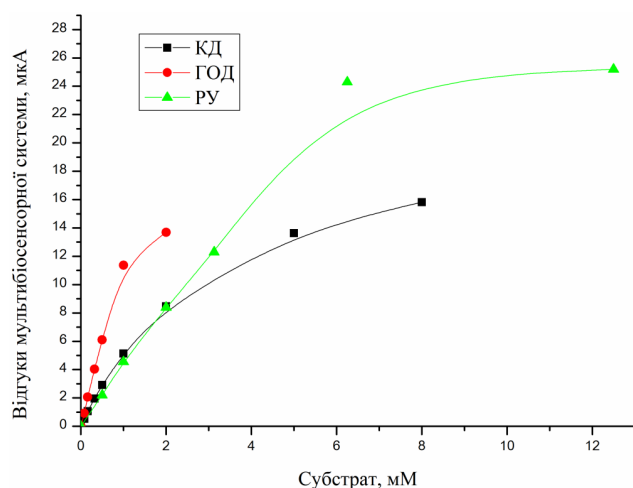


Рис. 5. Калібрувальні криві залежності відгуків мультибіосенсора від концентрацій глюкози, сечовини та креатиніну. Вимірювання проведені в 5 мМ фосфатному буферному розчині, рН 7,4, за кімнатної температури.

В табл. 1 представлено результати попереднього експериментального дослідження, які підтверджують, що біоселективні елементи потенціометричної мультибіосенсорної системи на основі ГОД, КД, РУ були високоселек-

тивними по відношенню до своїх субстратів: глюкози, креатиніну та сечовини відповідно. Наведені в таблиці результати перехресного впливу специфічних субстратів на відгуки сенсорних елементів мультибіосенсора є дуже важливими показниками для оцінки цих субстратів в реальних біологічних зразках.

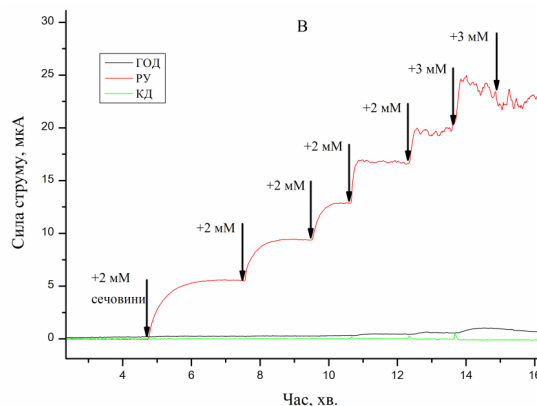
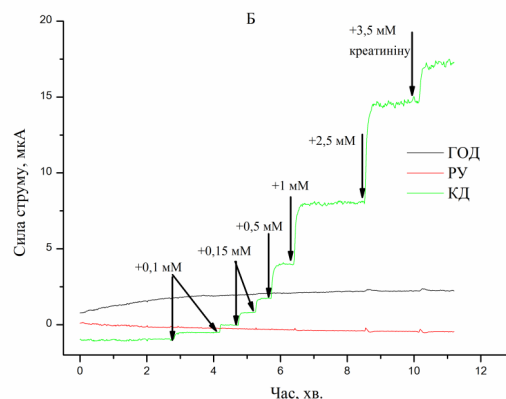
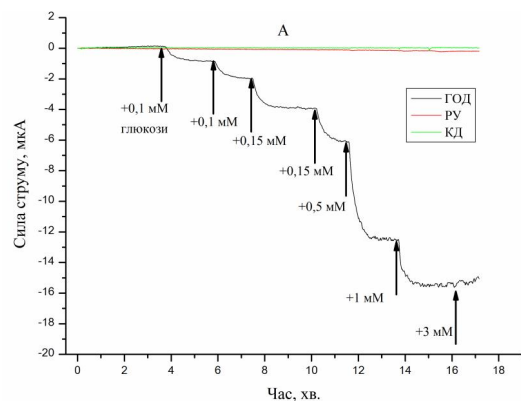


Рис. 6. Реальні відгуки трьох біосенсорів в складі мультибіосенсорної системи на додавання у вимірювальну комірку глюкози (А), креатиніну (Б) та сечовини (В). Вимірювання проведені в 5 мМ фосфатному буферному розчині, рН 7,4, за кімнатної температури.

Таблиця 1

Вплив окремих субстратів та їх суміші на відгуки біоселективних елементів потенціометричного мультибіосенсора

Ферментна система	0,5 мМ глюкоза	3 мМ сечовина	0,5 мМ креатинін	Суміш субстратів
РУ	0%	100%	0%	100%
КД	0%	0%	100%	100%
ГОД	100%	0%	0%	100%
БСА	0%	0%	0%	0%

Варто зазначити, що однією з найважливіших характеристик роботи біосенсора є відтворюваність відгуків при додаванні однієї і тієї ж концентрації субстрату через певний проміжок часу. Для перевірки цієї робочої характеристики мультибіосенсорної системи ми протягом одного робочого дня з інтервалом 30 хв. отримували відгуки на одну і ту ж суміш субстратів з такими кінцевими концентраціями: 3 мМ сечовини, 0,5 мМ креатиніну та 0,5 мМ глюкози. Вибрані для дослідження концентрації аналітів знаходились на відрізках лінійних діапазонів калібрувальних кривих мультибіосенсора. Впродовж експерименту вся матриця рН-чутливих польових транзисторів з іммобілізованими на них ферментами залишалась у робочому буферному розчині за кімнатної температури при постійному перемішуванні робочого розчину (рис. 7).

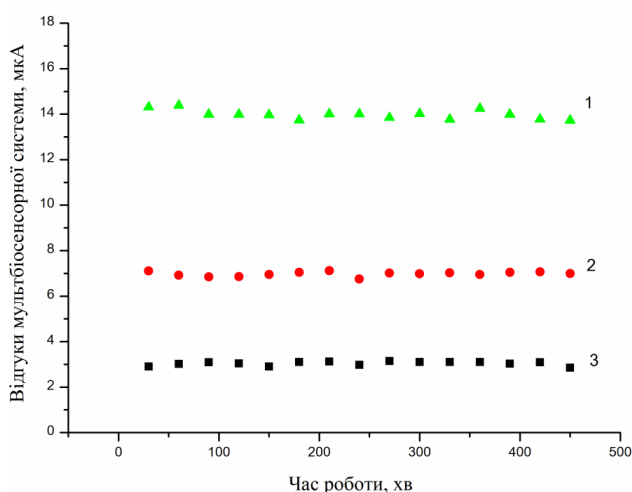


Рис. 7. Відтворюваність мультибіосенсорної системи протягом одного робочого дня. Концентрація субстратів в суміші: 3 мМ сечовина (1), 0,5 мМ креатинін (2) та 0,5 мМ глюкоза (3). Вимірювання проводились в 5 мМ фосфатному буфері, рН 7,4.

Усі отримані в попередніх експериментах результати свідчили про можливість використання розробленої мультибіосенсорної системи для аналізу глюкози, сечовини та креатиніну в реальних біологічних зразках. Тому наступним нашим завданням була апробація розробленої потенціометричної мультибіосенсорної системи при визначенні концентрацій сечовини, креатиніну та глюкози в сироватці крові хворих на ниркову недостатність. Отримані результати наведено в табл. 2. Висока концентрація сечовини в пробах підтверджує діагноз про наявність у пацієнтів ниркової недостатності. Але в пробі № 4 було також сильне перевищення концентрації глюкози, що дає підстави для подальшої діагностики щодо наявності у пацієнта цукрового діабету.

Таблиця 2

Результати біосенсорного аналізу концентрацій сечовини, глюкози та креатиніну в сироватці крові хворих на ниркову недостатність

№ проби	Концентрація сечовини, мМ	Концентрація креатиніну, мМ	Концентрація глюкози, мМ
1	33 ± 0,99	1,6 ± 0,07	5,8 ± 0,17
2	28,32 ± 1,13	1,79 ± 0,03	1,32 ± 0,05
3	26,79 ± 0,86	1,68 ± 0,03	4,38 ± 0,15
4	25,5 ± 0,71	0,38 ± 0,009	15 ± 0,54
5	31,61 ± 1,17	1,3 ± 0,022	5,78 ± 0,3

4. ВИСНОВКИ

В даному дослідженні було розроблено мультибіосенсорну систему на основі рН-чутливих

польових транзисторів та іммобілізованих ферментів глюкозооксидази, рекомбінантної уреазы та креатиніндамінази. Перевірено чутливість мультибіосенсорної системи до різних концентрацій глюкози, сечовини та креатиніну та визначено лінійні діапазони їх визначення. Показано відсутність перехресного впливу усіх субстратів на різні ферментні системи. Проведено апробацію системи при роботі з сироваткою крові.

Запропонована розробка, за умов відповідної адаптації, може використовуватись для кількісного вимірювання концентрацій глюкози, креатиніну та сечовини у крові хворих на цукровий діабет, що ускладнений нирковою недостатністю або ж для контролю ефективності гемодіалізу у пацієнтів з хронічною хворобою нирок на термінальній стадії.

ПОДЯКА

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. A. Yu. Babenko, V. K. Bayrasheva, Diabetic Nephropathy // Medical Sonnet, 7, pp. 32–43 (2015).
- [2]. V. G. Kajarian, N. I. Kapshitar, P. P. Bidzil, A. O. Solovyuk, Estimation of the efficacy of sulose doses of II-stage diabetes nephropathy in patients with type 2 diabetes // Zaporozhye Medical Journal 4(79), pp. 85-89 (2013).
- [3]. V. G. Maidannik, E. A. Burlaka, Status of metabolic-hypoxic disorders in diabetic nephropathy in children // Experimental and Clinical Physiology and Biochemistry 4, pp. 47–55 (2015).
- [4]. S. V. Gautier, Type 1 diabetes mellitus, diabetic nephropathy: transplantology possibilities // Bulletin of the Russian Academy of Medical Sciences 1, pp. 54–60 (2012).
- [5]. N. Noritsugu Wada, K. Mori, C. Nakagawa, J. Sawa, Y. Kumeda, T. Shoji, M. Emoto, M. Masaaki Inaba, Improved Glycemic Control with Teneligliptin in Patients with Type 2 Diabetes Mellitus on Hemodialysis: Evaluation by Continuous Glucose Monitoring // Journal of Diabetes and its Complications 29, pp. 1310–1313 (2015).
- [6]. M. Abea, T. Higuchib, M. Moriuchia, M. Okamura, R. Tei, C. Naguraa, H. Takashima, F. Kikuchic, H. Tomitad, K. Okada, Efficacy and safety of saxagliptin, a dipeptidyl peptidase-4 inhibitor, in hemodialysis patients with diabetic nephropathy: A randomized open-label prospective trial // Diabetes Research and Clinical Practice 116, pp. 244–252 (2016).
- [7]. A. Radomska, R. Koncki, K. Pyrzyńska et al. Bioanalytical system for control of hemodialysis treatment based on potentiometric biosensor for urea and creatinine // Analytica Chimica Acta 523, pp. 193–200 (2004).
- [8]. M. Gutierrez, S. Alegret, M. del Valle Bioelectronic tongue for the simultaneous determination of urea, creatinine and alkaline ions in clinical samples // Biosensors and Bioelectronics 23, pp. 795–802 (2008).
- [9]. P. Pookaiyaudom, P. Seelanan, F. J. Lidgey et al. Measurement of urea, creatinine and urea to creatinine ratio using enzyme based chemical current conveyor (CCCII+) // Sensors and Actuators B. 153, pp. 453–459 (2011).
- [10]. M. Jurkiewicz, S. Alegret, J. Almirall, M. García, E. Fàbregas, Development of a biparametric bioanalyser for creatinine and urea. Validation of the determination of biochemical parameters associated with hemodialysis // Analyst 123, pp. 1321–1327 (1998).
- [11]. M. Jaffe, Über den Niederschlag, welchen Pikrinsäure in normalem Harn erzeugt und über eine neue Reaktion des Kreatinins // Zeitschrift für physiologische Chemie 10, pp. 391–400 (1886).
- [12]. G. F. Khan, W. Wernet, A highly sensitive amperometric creatinine sensor // Analytica Chimica Acta 351, pp. 151-158 (1997).
- [13]. A. J. Killard, S. M. Smyth Creatinine biosensors: principles and designs // Trends in Biotechnology 18(10), pp. 433–437 (2000).
- [14]. http://www.terramedica.spb.ru/1d4_2007/slepushiva.htm.
- [15]. Y.-H. Lin, S.-H. Wang, M.-H. Wu, T.-M. Pan, C.-S. Lai, J.-D. Luo, C. C. Chiou,

Integrating solid-state sensor and microfluidic devices for glucose, urea and creatinine detection based on enzyme-carrying alginate microbeads // *Biosensors and Bioelectronics* 43, pp. 328–335 (2013).

[16]. C.-S. Rui, H.-I. Ogawa, K. Sonomoto, Y. Kato Multifunctional flow-injection biosensor for the simultaneous measurement of creatinine, glucose and urea // *Biosci. Biotech. Biochem.* 57, pp. 191–194 (1993).

[17]. A. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, Yu. V. Goltvjanskyi, A. A. Soldatkin, V. M.

Arkhypova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, Sensor arrays based on the differential isfet elements for monitoring of toxic substances of natural and artificial origin // *Sensor Electronics and Microsystem* 2, pp. 58–68 (2008).

[18]. Otto M. *Sovremennyye metody analiticheskoy khimii*, M: Tekhnosfera, 412 s. (2003).

Стаття надійшла до редакції 08.05.2018 р.

UDC: 543.06 + 577.15 + 543.554

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136888>

MULTIBIOSENSOR SYSTEM BASED ON pH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF GLUCOSE, CREATININE AND UREA

O. O. Soldatkin^{1,2}, S. V. Marchenko¹, A. L. Kukla³, A. S. Pavluchenko³, S. V. Dzyadevych^{1,2}, A. P. Soldatkin^{1,2}

¹Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine, Zabolotnogo Str., Kyiv, 150, 03148, Ukraine.

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str. Kyiv, 64, 01003, Ukraine.

³Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, av. Nauki, Kyiv, 41, 03028, Ukraine.

Summary

Aim: The development of a multibiosensor system based on pH-sensitive field-effect transistors for the simultaneous determination of glucose, creatinine and urea.

Methods. When creating bioselective elements of the multibiosensor system, glucose oxidase, recombinant urease, and creatinine deaminase were used. Each enzyme was immobilized on the surface of corresponding pH-sensitive field-effect transistor by covalent cross-linking with bovine serum albumin using glutaraldehyde. In the course of enzymatic reactions, the absorption or formation of protons occurs, which results in the pH change and appearance of the signal on corresponding pH-sensitive field-effect transistor.

Results. The possibility of simultaneous operation of all bioselective elements of the multibiosensor system was checked. The linear ranges of the determination were: for urea - 0.5 - 10 mM, for creatinine - 0.08 - 2 mM, for glucose - 0.08 - 1 mM. These values were adequate for the simultaneous determination (the only dilution of the sample) of the above metabolites in the blood serum of patients with renal insufficiency. The presence of cross-effect of substrates for individual bio-selective elements was also checked, and the possibility of their simultaneous operation was proven. It was shown that the multibiosensor system is characterized by good reproducibility of responses at continuous work over one working day. The developed system was used to analyze glucose, urea and creatinine in the

blood serum of patients with renal failure. The obtained results confirmed the optimistic prospects of the developed multibiosensor assay.

Conclusions. A multibiosensor system based on pH-sensitive field-effect transistors was developed for simultaneous determination of glucose, creatinine and urea. It is proven that this device is promising to measure and control the concentrations of glucose, creatinine and urea in the blood serum of patients with renal insufficiency.

Keywords: Urea, glucose, creatinine, biosensor, multibiosensor system, pH-sensitive field effect transistor, blood serum

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.554

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136888>

МУЛЬТИБІОСЕНСОРНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ pH-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОДНОЧАСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ, КРЕАТИНІНУ ТА СЕЧОВИНИ

*О. О. Солдаткін^{1,2}, С. В. Марченко¹, О. Л. Кукла³, О. С. Павлюченко³, С. В. Дзядевич^{1,2},
О. П. Солдаткін^{1,2}*

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, 03028,
м. Київ, Україна

Реферат

Мета: створення мультибіосенсорної системи на основі pH-чутливих польових транзисторів для одночасного визначення глюкози, креатиніну та сечовини.

Методи дослідження. При створенні біоселективних елементів мультибіосенсорної системи використовували глюкозооксидазу, рекомбінантну уреазу та креатиніндаміназу. Кожен фермент було іммобілізовано ковалентною зшивкою глутаровим альдегідом з бичачим сироватковим альбуміном на поверхні pH-чутливого польового транзистора. В ході кожної з ферментативних реакцій відбувається поглинання або утворення протонів, що призводить до зміни pH та відповідно, виникнення сигналу, який реєструється за допомогою pH-чутливих польових транзисторів.

Результати дослідження. Перевірена можливість одночасної роботи усіх біоселективних елементів в складі мультибіосенсорної системи. Лінійний діапазон для визначення сечовини знаходився в межах від 0,5 до 10 мМ, для креатиніну – від 0,08 до 2 мМ, для глюкози – від 0,08 до 1 мМ. Таких лінійних діапазонів було цілком достатньо для одночасного визначення (єдиного розведення проби) вищевказаних метаболітів в сироватці крові хворих на ниркову недостатність. Також було перевірено наявність перехресного впливу за субстратами для окремих біоселективних елементів, та доведено можливість їх одночасної роботи. Показано, що мультибіосенсорна система характеризується доброю відтворюваністю відгуків при безперерв-

ній роботі впродовж одного робочого дня. Розроблену систему було використано для аналізу глюкози, сечовини та креатиніну в сироватці крові хворих на ниркову недостатність. Отримані результати підтверджують діагноз хворих на ниркову недостатність і доводять перспективність даної розробки.

Висновки. Розроблено мультибіосенсорну систему на основі рН-чутливих польових транзисторів для одночасного визначення глюкози, креатиніну та сечовини. Доведено, що подальшому її можна використати для вимірювання та контролю концентрацій глюкози, креатиніну та сечовини в сироватці хворих на ниркову недостатність.

Ключові слова: сечовина, глюкоза, креатинін, біосенсор, мультибіосенсорна система, рН-чутливий польовий транзистор, сироватка крові

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 537.312+544.723

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136889>

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,

м. Київ, 01033, Україна

E-mail: borysyukviktor@gmail.com,

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

E-mail: hizhnyi@univ.kiev.ua

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний

Анотація. За допомогою теоретичного моделювання проаналізовано застосування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як матеріалів для резистивних сенсорів хроматного аніону CrO_4^{2-} , молекулярних комплексів K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Проведено розрахунки електронної структури нелегованих, легованих бором або азотом ВНТ(5,5) з адсорбованими молекулами CrO_4^{2-} , K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) в наближенні молекулярного кластеру із застосуванням теорії функціоналу електронної густини (ТФГ). Розраховані енергії зв'язку та зміни зарядів адсорбентів проаналізовано в контексті застосування ВНТ як матеріалів для резистивних сенсорів. В розрахунках змодельовано вплив найбільш розповсюджених молекул атмосферного середовища (H_2O , N_2 та O_2) на адсорбцію аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ. З'ясовано, що матеріали на основі легованих бором вуглецевих нанотрубок є перспективними для розробки резистивних сенсорів хроматного аніону CrO_4^{2-} і молекулярних комплексів K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Для нелегованих та легованих азотом вуглецевих нанотрубок розрахунки передбачають, що матеріали на їх основі будуть придатними для детектування сполук CrO_4^{2-} та ZnCrO_4 .

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, хроматний аніон, електронна структура, адсорбція

PROSPECTS FOR THE USE OF CARBON NANOTUBES AS RESISTIVITY SENSORS OF CrO_4^{2-} MOLECULAR ANIONS

V. Borysiuk, S. Nedilko, Yu. Hizhnyi

Abstract. The use of the carbon nanotubes (CNTs) as working materials of resistivity sensors of CrO_4^{2-} anions, K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}$, Zn , Pb) molecular complexes is analyzed using results of theoretical modeling. The Density Functional Theory (DFT)-based geometry-optimized calculations of the electronic structure of undoped, B-, and N-doped CNT(5,5) with adsorbed CrO_4^{2-} , K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}$, Zn , Pb) molecules are carried out within the molecular cluster approach. Binding energies and values of electronic charges transferred to adsorbents due to adsorption are calculated and analyzed in the context of application of CNTs as materials for resistive sensors. The influence of the most widely spread atmospheric molecules (H_2O , N_2 , O_2) on adsorption of CrO_4^{2-} anions on the surface of CNTs was modeled in the calculations. It was found that materials based on boron-doped carbon nanotubes are perspective for elaboration of resistivity sensors of CrO_4^{2-} anions, K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}$, Zn , Pb) molecular complexes. For undoped and nitrogen-doped carbon nanotubes, calculations predict that materials on their basis will be suitable for resistivity sensors of CrO_4^{2-} and ZnCrO_4 molecules.

Keywords: carbon nanotubes, chromate anion, electronic structure, adsorption

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНИОНОВ CrO_4^{2-}

В. И. Борисюк, С. Г. Неделько, Ю. А. Хижный

Аннотация. С помощью теоретического моделирования проанализировано применение углеродных нанотрубок (УНТ) как материалов для резистивных сенсоров хроматного аниона CrO_4^{2-} , молекулярных комплексов K_2CrO_4 и MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}$, Zn , Pb). Проведены расчеты электронной структуры нелегированных, легированных бором или азотом УНТ(5,5) с адсорбированными молекулами CrO_4^{2-} , K_2CrO_4 и MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}$, Zn , Pb) в приближении молекулярного кластера с применением теории функционала электронной плотности (ТФП). Рассчитанные энергии связи и изменения зарядов адсорбентов проанализированы в контексте применения УНТ как материалов для резистивных сенсоров. В расчетах смоделировано влияние наиболее распространенных молекул атмосферной среды (H_2O , N_2 и O_2) на адсорбцию анионов CrO_4^{2-} на поверхности УНТ. Выяснено, что материалы на основе легированных бором углеродных нанотрубок являются перспективными для разработки резистивных сенсоров хроматного аниона CrO_4^{2-} и молекулярных комплексов K_2CrO_4 и MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}$, Zn , Pb). Для нелегированных и легированных азотом углеродных нанотрубок расчеты показывают, что материалы на их основе будут пригодными для детектирования соединений CrO_4^{2-} та ZnCrO_4 .

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, хроматный анион, электронная структура, адсорбция

1. ВСТУП

Відомо, що шестивалентний хром, Cr (VI), є дуже шкідливим для живих організмів. Такі іони хрому є, зокрема, канцерогенними, так як здатні модифікувати процес транскрипції ДНК у живих клітинах [1-4]. Крім того, сильна дія сполук, що містять Cr (VI), викликає нудоту, діарею, пошкодження нирок, печінки та шлунку, внутрішній крововилив, утворення виразки та дихальні проблеми [4-7]. Основні види діяльності людини, що сприяють збільшенню вмісту Cr (VI) в навколишньому середовищі, зокрема в атмосфері, є металургія, виробництво вогнетривкої цегли, гальванічне виробництво, спалювання палива та виробництво хімічних речовин, що містять Cr (VI), переважно хроматів та дихроматів, пігментів, триоксидів шестивалентного хрому тощо [8-10]. Тому, без сумніву, виробництво сенсорів та вивчення можливості створення нових ефективних сенсорів хроматних молекул є актуальною задачею сьогодення.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) інтенсивно вивчаються як перспективні матеріали для резистивних сенсорів [11-17]. Специфічні властивості матеріалів на основі ВНТ дозволяють розробляти ефективні резистивні сенсори з чутливістю в області ppb [14,18, 19] та надають кілька додаткових переваг, таких як відносно невеликий розмір, швидка реакція, висока оборотність при температурі навколишнього середовища та низьке енергоспоживання. Як було з'ясовано раніше, легування ВНТ домішками бору та азоту підвищує здатність ВНТ адсорбувати газоподібні молекули [16, 20-22]. Згадані результати викликали новий поштовх до легування бором і азотом ВНТ, як матеріалів, перспективних для створення нових резистивних сенсорів.

Теоретичне моделювання адсорбції молекул на поверхні ВНТ є потужним інструментом для розробки нових резистивних сенсорів, оскільки в такий спосіб можна передбачати ряд важливих фізико-хімічних властивостей сенсорних матеріалів. Шляхом подібних розрахунків можна отримати дані щодо можливої зміни заряду в системі «ВНТ-адсорбована молекула» [16, 21, 23, 24], а отже і зробити передбачення щодо можливої зміну

провідності вуглецевих нанотрубок, що адсорбували ті чи інші молекули [15].

В цій роботі представлено результати розрахунків електронної структури та аналізу характеристик адсорбції молекулярних аніонів CrO_4^{2-} , що входять до складу сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$), на поверхні нелегованих та легуваних бором/азотом вуглецевих нанотрубок типу ВНТ(5,5). Також було розглянуто вплив молекул реального навколишнього середовища (H_2O , N_2 , O_2) на адсорбцію молекулярних аніонів (МА) CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ. Розрахунки геометричної оптимізації проведено із використанням теорії функціоналу густини. Бор та азот, як домішки, було вибрано з урахуванням літературних даних, де показано, що ці домішки підсилюють адсорбційні властивості вуглецевих наноструктур щодо деяких видів молекул [25-27].

Результати розрахунків показали, що в усіх розглянутих випадках адсорбції молекулярні комплекси K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) утворюють водневі або ж ковалентні зв'язки із атомами поверхні вуглецевих нанотрубок. На основі одержаних результатів зроблено висновок, щодо принципової можливості створення резистивних сенсорів молекулярних аніонів CrO_4^{2-} використовуючи матеріал на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ-матеріал).

2. МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ

Вуглецеві нанотрубки в розрахунках було змодельовано за допомогою молекулярних кластерів. Кластери типу ВНТ (5,5) містять 210 атомів вуглецю, або, іншими словами, в розрахунках враховували 21 «кільце C_6 » уздовж осі трубки. Щоб компенсувати ефекти обірваних зв'язків C-C, 12 крайніх вуглецевих атомів кластеру були замінені атомами водню, що забезпечує формулу кластера $\text{C}_{210}\text{H}_{20}$. Такі заміни крайніх атомів вуглецю широко використовуються при наближеннях в комп'ютерному моделюванні ВНТ в рамках підходу молекулярних кластерів [28-30]. Для моделювання домішок бору (азоту), один атом вуглецю в центральному кільці « C_6 » кластера був заміщений атомом бору (азоту). Перед геометричною оптимізацією молекулярний комплекс K_2CrO_4

(MCrO_4) розміщувався на відстані $1,8 \text{ \AA}$ від атома бору (азоту) на поверхні ВНТ.

Розрахунки електронної структури проводилися методом теорії функціоналу густини (ТФГ) за допомогою програмного пакету Gaussian 09 [31], із врахуванням геометричної оптимізації положення атомних ядер. При розрахунках використано базисні набори *cc-pVDZ* (для атомів Ca, Cr та O), *cc-pVDZ-PP* (для атомів Zn та Pb) і *6-31G* (для решти атомів) та нелокальний кореляційний функціонал B3LYP [32, 33].

Енергії зв'язку було отримано як різницю розрахованих повних енергій із використанням наступного виразу:

$$E_b = E_{\text{CNT-B(N)-mol}} - E_{\text{CNT-B(N)}} - E_{\text{mol}},$$

де $E_{\text{CNT-B(N)-mol}}$ - повна енергія геометрично-оптимізованої системи «нанотрубока із адсорбованими молекулами», $E_{\text{CNT-B(N)}}$ - повна енергія геометрично-оптимізованої нанотрубки і E_{mol} повна енергія геометрично-оптимізованих молекул. Розраховане значення енергії зв'язку має бути від'ємним для стабільних адсорбційних конфігурацій.

Загальний заряд системи «нелегована ВНТ(5,5) + молекулярний комплекс» покладался в розрахунках рівний нулю, оскільки нелегована ВНТ вважається електрично нейтральною. В той же час, додаткові заряди, що дорівнюють $-1e$ ($1e$) було при розрахунках присвоєно системам, до складу яких входять ВНТ леговані бором (азотом). Взавши до уваги, що заряд «вільного» хроматного аніона становить $-2e$, заряд системи з нелегованим адсорбентом було змінено на $-2e$. Отже, додаткові заряди $-3e$ або $-1e$ було надано кластерам, легованим В або N, відповідно.

Заряд, переданий адсорбенту (ВНТ) Δq визначався шляхом обчислення змін заряду за Маллікеном аніона CrO_4^{2-} (заряд до адсорбції $-2e$) або молекулярного комплексу MCrO_4 (до адсорбції нейтральний) при його адсорбції на ВНТ.

Слід нагадати, що довжини реальних ВНТ значно перевищують їх діаметр на кілька порядків. Таким чином, ВНТ, змодельовані в кластерах, мають бути досить довгими, щоб гарантувати незначний вплив бічних поверхонь

в центральній області, де розташовані домішки бору чи азоту та адсорбовані молекули. Щоб перевірити, чи задовольняється ця умова, нами було проведено додаткові геометрично-оптимізовані розрахунки кластера ВНТ(5,5). Встановлено, що при видаленні двох крайніх вуглецевих «кілець» з обох боків застосованого нами кластера ВНТ(5,5) відбуваються незначні зміни (в межах $0,3\%$) відстані C-C в центральних областях кластерів.

Із геометрично-оптимізованих розрахунків були отримані наступні характеристичні параметри розмірів нелегованого кластера ВНТ(5,5): відстань вздовж осі нанотрубки між крайніми C_6 «кільцями» $\sim 24,7 \text{ \AA}$, відстань між крайніми H_6 «кільцями» (довжина кластера) $\sim 26,5 \text{ \AA}$, усереднена відстань між «протилежними» ядрами в центральному C_6 «кільці» (діаметр кластера) $\sim 6,8 \text{ \AA}$.

Нами також було змодельовано вплив молекул реального навколишнього середовища (H_2O , N_2 , O_2) на адсорбцію аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ(5,5). За стартове положення хроматного аніона на поверхні ВНТ(5,5) було взято оптимізоване положення атомних ядер адсорбованої конфігурації. Перед геометричною оптимізацією на поверхні ВНТ(5,5) на відстані $2,5 \text{ \AA}$ від хроматного аніона було розміщено молекулу H_2O . Після отримання оптимізованої конфігурації ВНТ(5,5)- CrO_4^{2-} - H_2O біля хроматного аніона було розміщено ще одну молекулу H_2O . Такий порядок дій продовжувався доки навколо хроматного аніона не розміщувалося шість молекул H_2O . Таке ж моделювання реального середовища ми застосували і для випадку молекул N_2 та O_2 .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. ВПЛИВ КАТІОНІВ НА АДсорбцію АНІОНІВ CrO_4^{2-}

Розраховані енергії зв'язку, заряди передані адсорбенту та найменші відстані між адсорбатом та ВНТ(5,5) в оптимізованому стані представлені в таблиці 1. Відповідні оптимізовані структури представлені на Рис.1. Важливим є формулювання критерію визначення адсорбційної здатності, а отже, і перспективності ВНТ-матеріалу для

створення резистивних сенсорів розглянутих молекулярних комплексів. В роботах [15,16,24,34-36] результати розрахунків адсорбції декількох типів молекул на поверхні ВНТ було проаналізовано з погляду потенційного застосування ВНТ-матеріалів для створення резистивних сенсорів і визначено бажані для цього діапазони енергій зв'язку та зарядів. За результатами цього аналізу було зроблено висновок, що якщо енергії зв'язку лежать в проміжку від -0.70 до -2.74 еВ, а заряд, переданий адсорбенту знаходиться в діапазоні від $|0.121|$ до $|0.328|$ е, то такий ВНТ- матеріал є придатним для розробки резистивних сенсорів відповідних молекул. Варто зазначити, що цей діапазон енергій зв'язку відповідає діапазону ковалентних зв'язків.

3.1.1. НЕЛЕГОВАНІ НАНОТРУБКИ

Енергія зв'язку для хроматного аніона, адсорбованого на поверхні нелегрованої ВНТ складає -4.71 еВ. Мінімальна відстань між хроматним аніоном та атомом вуглецю поверхні ВНТ(зв'язок О-С) складає 1.44 Å. Це значення досить близьким до типового (за літературними даними) значення довжини ковалентного зв'язку - 1.42 Å [37, 38]. Знайдена величина заряду переданого адсорбенту Δq становить $|-0.9|$ е (див Табл. 1). Зазначимо, що значення енергій зв'язку та Δq дещо перевищують діапазон величин характерних для формування ковалентного зв'язку між адсорбатом та адсорбентом, але ж це не погіршує ситуацію в плані детектування факту адсорбції хроматного аніона, так як може призвести тільки до ще більших змін

Таблиця 1.

Розраховані енергії зв'язку (E_b), заряди передані адсорбенту (Δq) від аніона CrO_4^{2-} та молекулярних комплексів K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) і між'ядерні відстані (Å).

Тип домішки	Конфігурація	E_b	Δq (е)	R^{min} (тип зв'язку)
нелегований	ВНТ(5,5)- CrO_4^{2-}	-4.71	-0.9	$1.44(\text{C}-\text{O})$
	ВНТ(5,5)- K_2CrO_4	-0.43	0.03	$2.84(\text{C}-\text{O})$
	ВНТ(5,5)- CaCrO_4	-0.8	0.19	$2.96(\text{C}-\text{Ca})$
	ВНТ(5,5)- ZnCrO_4	-1.46	0.3	$2.13(\text{C}-\text{Zn})$
	ВНТ(5,5)- PbCrO_4	-0.33	0.16	$3.05(\text{C}-\text{Pb})$
легований бором	ВНТ(5,5)- $\text{B}-\text{CrO}_4^{2-}$	-2.3	-0.64	$1.48(\text{B}-\text{O})$
	ВНТ(5,5)- $\text{B}-\text{K}_2\text{CrO}_4$	-1.65	-0.19	$1.56(\text{B}-\text{O})$
	ВНТ(5,5)- $\text{B}-\text{CaCrO}_4$	-1.57	0.12	$1.61(\text{B}-\text{O})$
	ВНТ(5,5)- $\text{B}-\text{ZnCrO}_4$	-1.85	0.47	$1.57(\text{B}-\text{O})$
	ВНТ(5,5)- $\text{B}-\text{PbCrO}_4$	-0.7	-0.17	$1.61(\text{B}-\text{O})$
легований азотом	ВНТ(5,5)- $\text{N}-\text{CrO}_4^{2-}$	-6.68	-1.12	$1.52(\text{O}-\text{N})$
	ВНТ(5,5)- $\text{N}-\text{K}_2\text{CrO}_4$	-0.76	-0.05	$2.73(\text{O}-\text{C})$
	ВНТ(5,5)- $\text{N}-\text{CaCrO}_4$	-0.61	0.14	$2.88(\text{C}-\text{Ca})$
	ВНТ(5,5)- $\text{N}-\text{ZnCrO}_4$	-1.17	0.29	$2.13(\text{Zn}-\text{C})$
	ВНТ(5,5)- $\text{N}-\text{PbCrO}_4$	-0.26	0.1	$3.06(\text{O}-\text{N})$

опору ВНТ. Тому значення наведених вище величин, що характеризують адсорбцію CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ, дозволяють говорити щодо перспективності ВНТ-матеріалу для створення резистивних сенсорів молекул CrO_4^{2-} .

Очевидно, що в реальному повітряному середовищі заряджений аніон CrO_4^{2-} може приєднати деякі катіони. Як можливі варіанти ми розглянули такі: приєднання двох катіонів K^+ або ж одного катіона M^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$ та Pb)

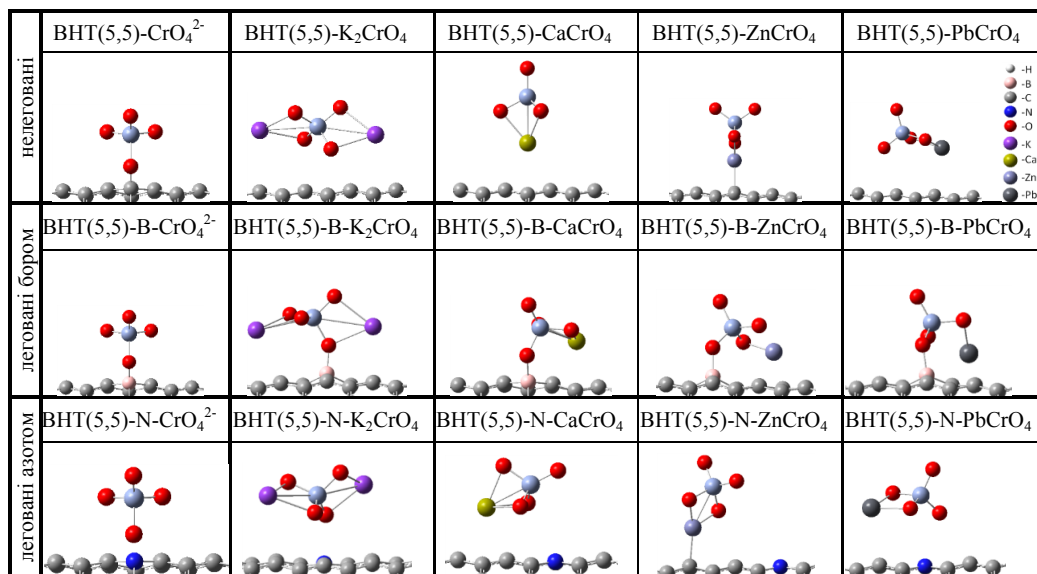


Рис. 1. Геометрично оптимізовані структури нелегованих, легованих бором або азотом вуглецевих нанотрубок типу BHT(5,5) із адсорбованими аніонами CrO₄²⁻ та молекулярними комплексами K₂CrO₄ і MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb).

(Такий розгляд відповідає випадкам адсорбції молекулярних комплексів K₂CrO₄ та MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb)).

Проаналізувавши, в цілому, отримані результати щодо енергії зв'язку, мінімальної відстані «адсорбент – адсорбат» та заряду переданого адсорбенту Δq, які представлено в Табл.1, можна дійти висновку, що згадані катіони значно послаблюють зв'язок між хроматним аніоном та BHT. Однак, тут є певні особливості, які далі і розглянемо детальніше. Наші розрахунки показали, що енергії зв'язку адсорбованих молекулярних комплексів K₂CrO₄ та MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb) із BHT(5,5) знаходяться в проміжку від -0,3 до -1,46 еВ (див. Табл. 1). Як відомо, значення енергій зв'язку від -0,1 до -0,6 еВ є типовими для водневого зв'язку [39]. Таким чином, значення енергії зв'язку для конфігурацій з молекулярними комплексами K₂CrO₄ та PbCrO₄ потрапляють до діапазону, що є характерним для досить слабких зв'язків - водневих. Конфігурації BHT(5,5) - CaCrO₄ та BHT(5,5) - ZnCrO₄ мають величину енергії зв'язку -0,8 та -1,46 еВ, відповідно, що належать до діапазону енергій більш сильних зв'язків – ковалентних [38]. У випадку молекулярних комплексів MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb) мінімальною є відстань між атомом вуглецю BHT(5,5) та Ca, Zn або ж Pb.

Для кластерів K₂CrO₄-BHT(5,5) мінімальну відстань утворюють атомом О молекулярного комплексу та найближчий атом С вуглецевої нанотрубки. Як бачимо (Табл. 1), значення мінімальної відстані від адсорбованого молекулярного комплексу до BHT(5,5) знаходяться в діапазоні від 2,13 до 3,05 Å. Типові ж для ковалентних зв'язків відстані О-С, Са-С, Zn-С та Pb-С становлять 1.42 Å, 2.35 Å, 1.96 Å та 2.24 Å, відповідно [37, 40]. Отже, приходимо до висновку, що тільки мінімальна відстань Zn-С, зі значенням 2,13 Å, є досить близькою до типового для ковалентного зв'язку значення.

Таким чином, розглянувши результати розрахунку енергій зв'язків та мінімальних відстаней для конфігурацій BHT(5,5) - [K₂CrO₄ та MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb)] приходимо до висновку, що енергії зв'язку та мінімальні відстані для випадків із катіонами К, Са та Рb не відповідають значенням, типовим для ковалентних зв'язків. Однак, для конфігурації BHT(5,5)-ZnCrO₄ значення енергії зв'язку та мінімальної відстані є типовими для ковалентних зв'язків. Щодо заряду переданого адсорбенту Δq, то бачимо (Табл. 1), що його величина є в проміжку від |0,03| до |0,3| е. Отже, формально, тільки конфігурація BHT(5,5)- K₂CrO₄ (Δq = 0,03) не потрапляє у вище зазначений діапазон зарядів, придатних

для створення резистивних сенсорів. Однак, взявши до уваги значення енергії зв'язку, мінімальної відстані та Δq в сукупності, то із впевненістю можна вести мову щодо перспективності ВНТ-матеріалу для створення резистивних сенсорів сполуки ZnCrO_4 .

3.1.2. НАНОТРУБКИ ЛЕГОВАНІ БОРОМ

Для випадку адсорбції хроматного аніона CrO_4^{2-} на поверхні вуглецевої нанотрубки легованої бором (ВНТ(5,5)-В) ми маємо значення енергії зв'язку -2.3 еВ при мінімальній відстані між хроматним аніоном та поверхнею ВНТ(5,5)-В -1.48 Å (тип зв'язку: В-О). Із отриманих результатів можна зробити висновок, що у випадку адсорбції легованою трубкою, ВНТ(5,5)-В, зв'язок між хроматним аніоном та трубкою послаблюється у порівнянні із нелегованою ВНТ (див. вище). Однак, значення енергій зв'язку та мінімальної відстані і в цьому випадку є також типовими для ковалентних зв'язків [39]. Разом із тим, досить велике значення одержаної величини Δq ($|-0.64|$ е) свідчить, що ефективність сенсорних ВНТ-матеріалів по відношенню до CrO_4^{2-} не буде знижуватися при легуванні бором.

Для випадку адсорбції молекулярних комплексів K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) на поверхні легованих бором вуглецевих нанотрубок отримуємо іншу закономірність. Як бачимо, легування бором посилює зв'язок між ВНТ(5,5)-В та молекулярним комплексом K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) в порівнянні з нелегованими вуглецевими нанотрубками. Тепер перейдемо до детальнішого розгляду змін. В цьому випадку енергія зв'язку між молекулярним комплексом та ВНТ(5,5)-В знаходиться в проміжку від -0.7 до -1.8 еВ. Дані значення енергій зв'язку в загальному мають вищі значення порівнюючи енергії зв'язку з нелегованими кластерами. В усіх випадках значення E_b попадають до діапазону енергій ковалентного зв'язку [38]. Таким чином, легування бором призводить до утворення хімічного зв'язку між трубкою та молекулярним комплексом K_2CrO_4 , або ж MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Найменші відстані від адсорбованої молекули до ВНТ(5,5)-В мають менші значення у порівнянні зі значеннями для нелегованих ВНТ. В усіх випадках ад-

сорбції молекулярних комплексів на поверхні ВНТ(5,5)-В мінімальною є відстань між атомом О молекулярного комплексу та атомом В трубки ВНТ(5,5)-В. При цьому, мінімальна відстань від адсорбату до ВНТ(5,5)-В лежить в діапазоні від 1.56 до 1.61 Å (ці значення є досить близькими до літературних даних щодо довжини ковалентного зв'язку В-О (1.37 Å) [37]). Значення Δq знаходяться в діапазоні від $|0.12|$ до $|0.47|$ е. Тобто, деякі із цих значень Δq є позитивними (випадки ВНТ(5,5)-В- K_2CrO_4 та ВНТ(5,5)-В- PbCrO_4). Найбільшою (0.47 е), з поміж розглянутих випадків, величина переданого заряду Δq для системи ВНТ(5,5)-В- ZnCrO_4 .

Таким чином, енергії зв'язку та значення заряду переданого адсорбенту Δq задовольняють критерію придатності легованих бором вуглецевих нанотрубок для розробки резистивних сенсорів молекулярних аніонів CrO_4^{2-} . І крім того, легування бором має посилювати ефективність сенсорів на основі ВНТ-матеріалів по відношенню до сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$).

3.1.3. НАНОТРУБКИ ЛЕГОВАНІ АЗОТОМ

Для адсорбції хроматного аніона CrO_4^{2-} на поверхні легованої азотом вуглецевої нанотрубки (ВНТ(5,5)-N) ми отримали значення енергії зв'язку -6.68 еВ при 1.52 Å мінімальній відстані N-О між хроматним аніоном та ВНТ(5,5)-N. Отже, легування нанотрубки азотом (система ВНТ(5,5)-N) посилює зв'язок між молекулярним аніоном та трубкою у порівнянні із нелегованою ВНТ. Дані Табл. 1 показують, що значення енергій зв'язку та мінімальної відстані є типовими для ковалентних зв'язків [38], а величина Δq становить $|-1.12|$ е. Останнє значення є більшим, якщо порівнювати із нелегованими нанотрубками, а отже це буде сприяти підвищенню ефективності сенсорних ВНТ-матеріалів легованих азотом по відношенню до CrO_4^{2-} .

Однак, як показують розрахунки, легування азотом майже не змінює силу зв'язку між ВНТ(5,5)-N та сполуками K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) у порівнянні із випадком нелегованих ВНТ. Енергії зв'язку між адсорбованим молекулярним комплексом та ВНТ(5,5)-N знаходиться в проміжку від -0.3 до -1.2 еВ. Таким чином величина

енергії зв'язку для конфігурації ВНТ(5,5)-N-PbCrO₄ та ВНТ(5,5)-N-CaCrO₄ потрапляє в діапазон типових водневих зв'язку. Значення енергій зв'язку для конфігурації ВНТ(5,5)-N-K₂CrO₄ та ВНТ(5,5)-N-ZnCrO₄ (-0.76 та -1,17eВ відповідно) потрапляють в діапазон ковалентних зв'язків. Мінімальні відстані між молекулярним комплексом та ВНТ(5,5)-N знаходяться в проміжку від 2,13 до 3,06 Å. Як бачимо, тільки мінімальна відстань Zn-С, зі значенням 2,13 Å, є досить близькою до типового значення для ковалентного зв'язку. Тобто, для конфігурації ВНТ(5,5)-N-ZnCrO₄ значення енергії зв'язку та мінімальної відстані відповідають значенням типовим для ковалентних зв'язків. Такий же висновок було зроблено нами і для випадку з нелегованими вуглецевими нанотрубками (див. пункт 1.1). Для адсорбованих молекулярних комплексів МCrO₄ мінімальною є відстань між їх атомами Ca/Zn та атомом С трубки ВНТ(5,5)-N. Для кластера ВНТ(5,5)-N-PbCrO₄ на мінімальній відстані знаходяться атом О молекулярного кластерата атомо N легованої ВНТ. І тільки у випадку ВНТ(5,5)-N-K₂CrO₄ на мінімальній відстані лежать атом О молекулярного кластера та атом С вуглецевої нанотрубки.

Значення заряду переданого адсорбенту відповідає проміжку від |-0,05| до |0,29| е. Для конфігурацій ВНТ(5,5)-N-K₂CrO₄ та ВНТ(5,5)-N-PbCrO₄ Δq для молекулярних комплексів K₂CrO₄ та PbCrO₄ мають величину |-0,05| е та |0,1| е відповідно. Такі значення є недостатніми щоб можна було вести мову стосовно перспективності створення резистивних сенсорів на основі легованих азотом ВНТ-матеріалів комплексів K₂CrO₄ та PbCrO₄ за вище згаданим критерієм.

Таким чином, можна зробити висновок, що легування азотом підсилює адсорбцію аніонів CrO₄²⁻ ВНТ-матеріалами, однак таке легування не покращує адсорбційні властивості вуглецевих нанотрубок щодо молекулярних комплексів K₂CrO₄, CaCrO₄ та PbCrO₄. Проаналізувавши значення енергії зв'язку, мінімальної відстані та заряду переданого адсорбенту, можна дійти висновку, що леговані азотом ВНТ є перспективні тільки для детектування сполуки ZnCrO₄.

3.2. АНАЛІЗ ВПЛИВУ МОЛЕКУЛ Н₂О, О₂ ТА N₂ НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛ CrO₄²⁻ ПОВЕРХНЕЮ ВУГЛЕЦЕВОЇ НАНОТРУБКИ.

Найбільш розповсюдженими молекулами в атмосфері є молекули Н₂О, О₂ та N₂. Тому далі розглянемо вплив молекул Н₂О, О₂ та N₂ на величину заряду, переданого від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки. Якщо вплив молекул Н₂О, О₂ та N₂ стосовно зміни величини переданого заряду від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки, виявиться незначним, то можна буде говорити щодо реальності використання досліджуваних резистивних сенсорів для детектування хроматних аніонів в середовищі, де існує велика кількість молекул Н₂О, О₂ або ж N₂.

Геометрично оптимізовані структури конфігурацій ВНТ(5,5)-CrO₄²⁻із доданими молекулами (Н₂О, О₂ та N₂) навколо хроматного аніона можна побачити на Рис. 2. На Рис. 3 зображено залежності величини заряду, переданого від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки, від кількості молекул навколо адсорбованого хроматного аніона. Як видно, кожна наступна молекула Н₂О або ж О₂, додана до конфігурації ВНТ(5,5)-CrO₄²⁻ зменшує величину заряду, що передається до вуглецевої нанотрубки. Очевидно, що при поступовому збільшенні кількості молекул навколо адсорбованого хроматного аніона величина переданого заряду має слабкіше змінюватися з кожною наступною доданою молекулою (вийти на насичення), оскільки такі додані молекули знаходяться на щоразу більшій відстані до аніона, і відповідно, матимуть менший ефективний вплив на область адсорбції. Така тенденція спостерігається і для випадків оточення хроматного аніона молекулами Н₂О та О₂ – зміна заряду щоразу стає меншою при додаванні кожної наступної молекули (див. Рис. 3). Однак в обох випадках, навіть при оточенні шістьма молекулами, величина переданого заряду залишається цілком суттєвою (перевищує |-0,7| е), щоб вести мову стосовно ефективності ВНТ-матеріалів для резистивних методів детектування.

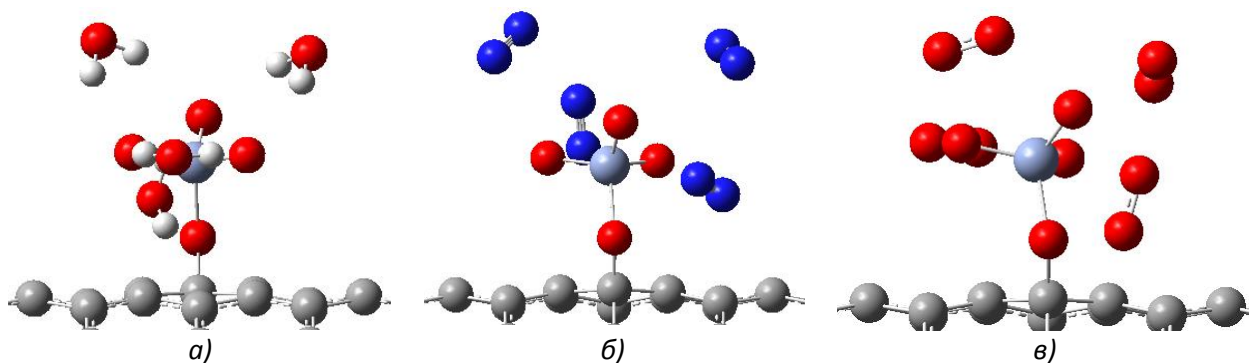


Рис. 2. Геометрично оптимізовані структури ВНТ(5,5) із чотирма молекулами H_2O (а), N_2 (б) та O_2 (в) та адсорбованим хроматним аніоном CrO_4^{2-} .

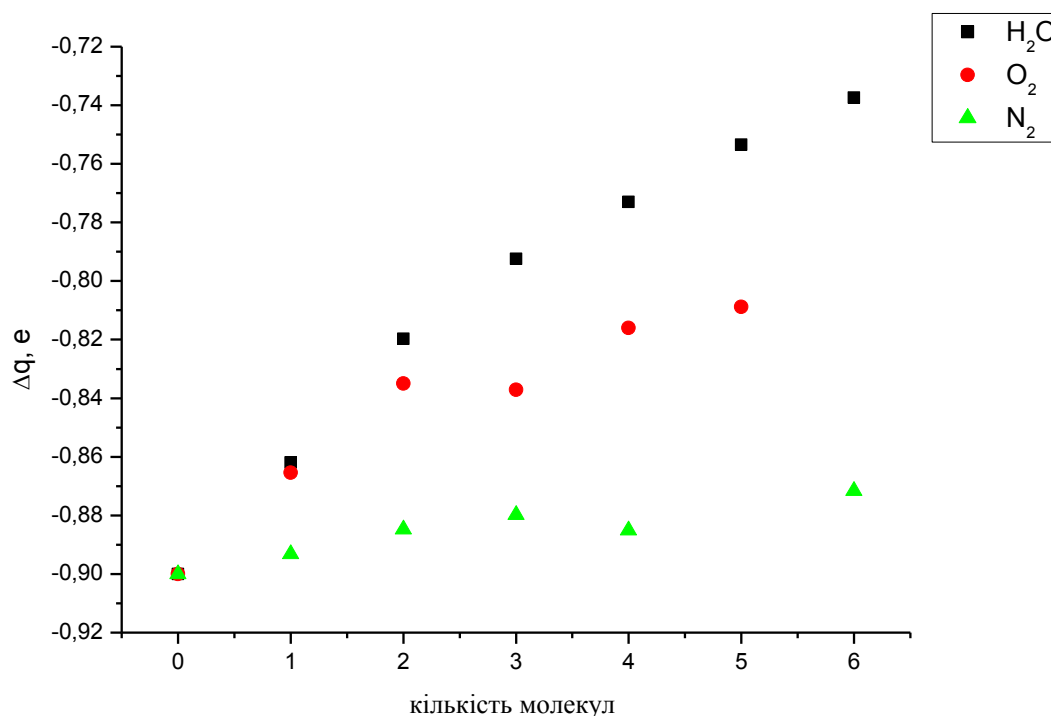


Рис. 3. Залежність величини заряду, переданого від хроматного аніона CrO_4^{2-} до ВНТ(5,5), від кількості молекул H_2O (квадрати), O_2 (кілця) та N_2 (трикутники).

Вплив молекул N_2 на величину заряду, що передається до вуглецевої нанотрубки, практично не залежить від їх кількості. Навіть при додаванні 6 молекул ми спостерігаємо незначні зміни у величині заряду, переданого від хроматного аніона до ВНТ.

Отже, з наведених результатів розрахунків можна зробити висновок, що оточення молекулами H_2O , O_2 та N_2 несуттєво змінює величину заряду, переданого від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки в результаті

адсорбції. І тому, вуглецеві нанотрубки мають бути перспективними для детектування хроматних аніонів в середовищі, де існує значна кількість молекул H_2O , O_2 та N_2 , тобто в середовищі близькому за складом до земної атмосфери.

4. ВИСНОВКИ

З'ясовано, що нелеговані та леговані азотом ВНТ є перспективними для детектування

молекулярних комплексів ZnCrO_4 , однак адсорбційна здатність таких матеріалів щодо сполук K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$) є недостатньою для створення ефективних сенсорів. Легування бором може підсилити ефективність сенсорних матеріалів на основі ВНТ стосовно сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$).

Оточення молекулами H_2O , O_2 та N_2 несуттєво змінює величину заряду переданого від хроматного аніона CrO_4^{2-} до вуглецевої нанотрубки в результаті адсорбції, тому, ВНТ є перспективними матеріалами для детектування хроматних аніонів в середовищі із значною концентрацією H_2O , O_2 та N_2 , тобто в середовищі із компонентами характерними для земної атмосфери.

Результати проведених розрахунків дозволяють зробити висновок, що вуглецеві нанотрубки є перспективними матеріалами для створення резистивних сенсорів аніонів CrO_4^{2-} та молекулярних комплексів на їх основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Ghashghaee, M., Farzaneh, V. Removal of Cr (VI) Species from Aqueous Solution by Different Nanoporous Material // *Iranian Journal of Toxicology*, 10(6), pp. 15-21 (2016).
- [2]. Tytlak, A., Oleszczuk, P., Dobrowolski, R. Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions // *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), pp. 5985-5994 (2015).
- [3]. Pandey, P. K., Sharma, S. K., Sambi, S. S. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX // *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(2), pp. 395-404 (2010).
- [4]. Dula, T., Siraj, K., Kitte, S. A. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically activated carbon prepared from locally available waste of bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*) // *ISRN Environmental Chemistry*, 2014. (2014). DOI: 10.1155/2014/438245
- [5]. Salunkhe, B., Raut, S. J. Removal of heavy metal Ni(II) and Cr(VI) from aqueous solution by scolecite natural zeolite // *International Journal of Chemical Sciences*, 10(2), pp. 1133-1148. (2012).
- [6]. Shouman, M. A., Fathy, N. A., Khedr, S. A., Attia, A. A. Comparative biosorption studies of hexavalent chromium ion onto raw and modified palm branches // *Advances in Physical Chemistry*, 2013. (2013). DOI: 10.1155/2013/159712
- [7]. Satapathy, D., Natarajan, G. S., Patil, S. J. Adsorption characteristics of chromium (VI) on granular activated carbon // *Journal of the Chinese Chemical Society*, 52(1), pp. 35-44 (2005).
- [8]. Kotaś, J., Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation // *Environmental pollution*, 107(3), pp. 263-283 (2000).
- [9]. Saha, B., Orvig, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents // *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23-24), pp. 2959-2972. (2010).
- [10]. Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S. Chromium toxicity in plants // *Environment international*, 31(5), 739-753 (2005).
- [11]. Fam, D. W. H., Palaniappan, A., Tok, A. I. Y., Liedberg, B., Moochhala, S. M. A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(1), pp. 1-7 (2011).
- [12]. Mittal, M., Kumar, A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, pp. 349-362 (2014).
- [13]. Lee, K., Scardaci, V., Kim, H. Y., Hallam, T., Nolan, H., Bolf, B. E., Duesberg, G. S. Highly sensitive, transparent, and flexible gas sensors based on gold nanoparticle decorated carbon nanotubes // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, pp. 571-575 (2013).
- [14]. Mendoza, F., Hernández, D. M., Makarov, V., Febus, E., Weiner, B. R., Morell, G. Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, pp. 227-233 (2014).
- [15]. Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., Ewels, C. P. Boron-and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // *Carbon*, 66, pp. 662-673 (2014).
- [16]. Bai, L., Zhou, Z. Computational study of B-or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH_3 and NO_2 sensors // *Carbon*, 45(10), pp. 2105-2110 (2007).
- [17]. Wang, Y., Yeow, J. T. A review of carbon

nanotubes-based gas sensors // *Journal of Sensors*, 2009. Article ID 493904, 24. (2009).

[18]. Ueda, T., Katsuki, S., Takahashi, K., Narges, H. A., Ikegami, T., Mitsugi, F. Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature // *Diamond and Related Materials*, 17(7-10), pp. 1586-1589 (2008).

[19]. Kauffman, D. R., Star, A. Carbon nanotube gas and vapor sensors // *Angewandte Chemie International Edition*, 47(35), pp. 6550-6570 (2008).

[20]. Talla, J. A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors // *Physica B: Condensed Matter*, 407(6), pp. 966-970 (2012).

[21]. Zhou, Z., Gao, X., Yan, J., Song, D. Doping effects of B and N on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes through density functional calculations // *Carbon*, 44(5), pp. 939-947 (2006).

[22]. Peng, S., Cho, K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors // *Nano Letters*, 3(4), pp. 513-517 (2003).

[23]. Villalpando-Paez, F., Romero, A. H., Munoz-Sandoval, E., Martinez, L. M., Terrones, H., Terrones, M. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes // *Chemical Physics Letters*, 386(1-3), pp. 137-143 (2004).

[24]. Wang, R., Zhang, D., Zhang, Y., Liu, C. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde // *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37), pp. 18267-18271 (2006).

[25]. Radchenko, T. M., Tatarenko, V. A., Sagaliov, I. Y., Prylutsky, Y. I. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene // *Physics Letters A*, 378(30-31), pp. 2270-2274 (2014).

[26]. Ritter, U., Tsierkezos, N. G., Prylutsky, Y. I., Matzui, L. Y., Gubanov, V. O., Bilyi, M. M., Davydenko, M. O. Structure-electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes // *Journal of Materials Science*, 47(5), pp. 2390-2395 (2012).

[27]. Ovsienko, I. V., Len, T. A., Matsuy, L. Y., Prylutsky, Y. I., Berkutov, I. B., Andrievskii, V. V., Hayn, R. Magnetoresistance and electrical resistivity of N-doped multi-walled carbon nanotubes at low temperatures // *Physica Status Solidi (B)*, 252(6), pp. 1402-1409 (2015).

[28]. Ghasemi, A. S. A DFT Computation

for Comparison of NQR of O₂, N₂ and CO over the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Res. J. Appl. Sci. Eng. Tech*, 5(6), pp. 1892-1898 (2013).

[29]. Galano, A. On the influence of diameter and length on the properties of armchair single-walled carbon nanotubes: a theoretical chemistry approach // *Chemical physics*, 327(1), pp. 159-170 (2006).

[30]. Petrushenko, I. K., Ivanov, N. A. Structural and electronic properties of finite-length single-walled carbon and silicon carbide nanotubes: DFT study // *Modern Physics Letters B*, 27(29), pp. 1350210 (2013).

[31]. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Rob, M.A., Cheeseman, J.R. et al. Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford (2009)

[32]. Becke, A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J Chem Phys* 98, pp. 5648–5652 (1993).

[33]. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys Rev B* 37, pp. 785–789 (1988).

[34]. Talla, J. A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors // *Physica B: Condensed Matter*, 407(6), pp. 966-970 (2012).

[35]. Talla, J. A. Ab initio simulations of doped single-walled carbon nanotube sensors // *Chemical Physics*, 392(1), pp. 71-77 (2012).

[36]. Vikramaditya, T., Sumithra, K. Effect of substitutionally boron-doped single-walled semiconducting zigzag carbon nanotubes on ammonia adsorption // *Journal of computational chemistry*, 35(7), pp. 586-594 (2014).

[37]. Hammond, C. R. 'CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2015–2016.' (2016).

[38]. W. C. A. Owen, C. Martin, R. Woodward, Chemistry for the IB Diploma, Cambridge University Press: Cambridge, (2011)

[39]. Minkin, V. I. Glossary of terms used in theoretical organic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 71(10), pp. 1919-1981 (1999).

[40]. Fischer, H., Baer, R., Hany, R., Verhoolen, I., Walbinder, M. 2, 2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone: photochemistry and free radical photofragmentation // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), pp. 787-798 (1990).

Стаття надійшла до редакції 05.05.2018 р.

PROSPECTS FOR THE USE OF CARBON NANOTUBES AS RESISTIVE SENSORS OF CrO_4^{2-} MOLECULAR ANIONS

V. Borysiuk, S. Nedilko, Yu. Hizhnyi

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska street, 01601, Kyiv, Ukraine

Summary

The aim of the work is to examine the prospects of using carbon nanotubes as working materials of resistive sensors of chromate molecular anions CrO_4^{2-} and molecular complexes on their base - K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) using results of theoretical modeling of the molecular adsorption process on the surface of carbon nanotubes.

Geometry-optimized calculations of the electronic structures are carried out at the Density Function Theory (DFT) level within molecular cluster approach using software package Gaussian 09. Calculations are performed for the cluster of CNT(5,5) within B3LYP approximation for exchange-correlation functional. Calculated binding energies and values of electronic charges transferred to adsorbents are analyzed, and the types of chemical bonding between the investigated molecular compounds and the surface of carbon nanotubes are identified. The influence of the most widely distributed atmospheric molecules (H_2O , N_2 , O_2) on adsorption of CrO_4^{2-} anions on the surface of CNT is modeled in the calculations.

It is found that undoped and N-doped CNT are promising materials for detection of ZnCrO_4 molecular complexes, however the adsorption capability of these materials in relation to K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$) is insufficient elaboration of resistive sensors. The Boron doping can enhance the efficiency of CNT-based sensor materials with respect to K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) compounds.

The H_2O , O_2 and N_2 surrounding molecules insignificantly change the charge value transmitted from the chromate anion CrO_4^{2-} to the carbon nanotube due to adsorption. Therefore, the CNTs can form promising materials for detecting chromate anions in an environment with a high concentration of H_2O , O_2 and N_2 molecules, i.e. in the ambient atmosphere.

The results of the calculations allow making a general conclusion that carbon nanotubes are promising materials for elaboration of resistive sensors of CrO_4^{2-} anions and molecular complexes based on them.

Keywords: carbon nanotubes, chromatic anion, electronic structure, adsorption

УДК 537.312+544.723

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136889>

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ,
01033, Україна

Реферат

Метою роботи є з'ясування перспектив використання вуглецевих нанотрубок як резистивних сенсорів хроматних молекулярних аніонів CrO_4^{2-} та молекулярних сполук на їх основі - K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) шляхом аналізу результатів теоретичного моделювання процесу молекулярної адсорбції на поверхні ВНТ.

Геометрично-оптимізовані розрахунки електронної структури проведено методом теорії функціоналу густини (ТФГ) в підході молекулярного кластера за допомогою програмного пакету Gaussian 09. Розрахунки проведено для кластера ВНТ(5,5) в наближенні обмінно-кореляційного функціонала B3LYP з використанням різних базисів. Обчислено та проаналізовано енергії зв'язку, заряди передані адсорбенту, з'ясовано типи хімічних зв'язків між дослідженими молекулярними сполуками та поверхнею ВНТ. В розрахунках також змодельовано вплив найбільш розповсюджених молекул атмосферного середовища (H_2O , N_2 та O_2) на адсорбцію аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ.

З'ясовано, що нелеговані та леговані азотом ВНТ є перспективними для детектування молекулярних комплексів ZnCrO_4 , однак адсорбційна здатність таких матеріалів стосовно сполук K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$) є недостатньою для створення ефективних сенсорів. Легування бором може підсилити ефективність сенсорних матеріалів на основі ВНТ щодо сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$).

Оточення молекулами H_2O , O_2 та N_2 несуттєво змінює величину заряду, переданого від хроматного аніона CrO_4^{2-} до вуглецевої нанотрубки в результаті адсорбції, тому, ВНТ є перспективними матеріалами для детектування хроматних аніонів в середовищі із значною концентрацією H_2O , O_2 та N_2 , тобто в середовищі із компонентами характерними для земної атмосфери.

Результати проведених розрахунків дозволяють зробити висновок, що вуглецеві нанотрубки є перспективними матеріалами для створення резистивних сенсорів аніонів CrO_4^{2-} та молекулярних комплексів на їх основі.

Ключові слова: вуглецева нанотрубка, хроматний аніон, електронна структура, адсорбція

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК.621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136890>

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnSO, ОДЕРЖАНИХ ТЕРМІЧНИМ ОКИСНЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

В. В. Хомяк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Коцюбинського 2, v.khomyak@chnu.edu.ua

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnSO, ОДЕРЖАНИХ ТЕРМІЧНИМ ОКИСНЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

В. В. Хомяк

Анотація. Тонкі плівки ZnS, вирощені височастотним (ВЧ) розпилюванням на c-Al₂O₃ та Si підкладках при 300°C та проведено їх термічне окислення на повітрі в інтервалі температур від 450°C до 800°C. Проведення відпалу плівок ZnS приводить до утворення як шарів ZnSO з різним вмістом сірки і кисню, так і шарів чистого ZnO, про що свідчать результати XRD аналізу та спектри оптичного пропускання. Для цих плівок із оптичного пропускання була визначена залежність ширини забороненої зони від умов їх термічного окислення на повітрі.

Ключові слова: ZnS, ZnO, магнетронне розпилювання, вирощування плівок, відпал

STRUCTURE AND OPTICALLY PROPERTIES OF THE ZnSO LAYERS PREPARED BY THERMAL OXIDATION OF ZnS THIN FILMS

V. V. Khomyak

Abstract. We have grown ZnS thin films by means of the radiofrequency (RF) magnetron sputtering technique onto c-Al₂O₃ and Si substrates at a temperature of 300°C. An effect of thermal annealing on air in a temperature range from 450°C to 800°C on the properties of the deposited films was studied

and discussed. It was found that the annealing of the ZnS films leads to a formation both ZnSO layers with different sulfur/oxygen content and pure ZnO layers. It is evidenced by XRD data and optical transmission measurements. An analysis of the optical transmission spectra allowed determining a dependence of the band-gap energy of the films on the conditions of the thermal oxidations on air.

Keywords: ZnS, ZnO, magnetron sputtering, film growth, annealing

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ZnSO, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnS

В. В. Хомяк

Аннотация. Тонкие пленки ZnS, выращенные высокочастотным (ВЧ) распылением на $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Si подложках при 300°C и проведено их термическое окисление на воздухе в интервале температур от 450°C до 800°C . Проведение отжига пленок ZnS приводит к образованию как слоев ZnSO с различным содержанием серы и кислорода, так и слоев чистого ZnO, о чем свидетельствуют результаты XRD анализа и спектры оптического пропускания. Для этих пленок с оптического пропускания была определена зависимость ширины запрещенной зоны от условий их термического окисления на воздухе.

Ключевые слова: ZnS, ZnO, магнетронное распыление, выращивания плёнок, отжиг

Вступ

Сульфід цинку (ZnS) – напівпровідник з великою шириною забороненої зони $E_g \sim 3,4\text{--}3,8$ еВ, що відповідає ультрафіолетовій області спектру, є перспективним матеріалом для створення різних оптоелектронних пристроїв, а саме: електролюмінесцентні екрани, світловипромінюючі діоди, прозорі вікна при виготовленні тонкоплівкових сонячних елементів через його високу оптичну ширину забороненої зони, що дає можливість, за рахунок прозорості у видимій і ближній ультрафіолетовій ділянках спектру, збільшити кількість проходження фотонів до поглинаючого шару [1,2]. Зазвичай питомий електричний опір, вирощуваних нелегованих шарів ZnS, знаходиться на рівні 10^7 Ом·см [1-3]. Однак на теперішній час актуальною задачею є отримання шарів ZnS з низьким опором через можливість розширення його використання для виготовлення прозорих електродів оптоелектронних пристроїв. Окрім того, можливість використання тонких шарів цього матеріалу для заміни високотоксичного CdS буферного шару в гетероперехідних сонячних елементах

і фотоелектричних пристроях має важливе екологічне значення

З іншого боку, кілька останніх десятиліть, інтенсивно вивчається тонкоплівковий оксид цинку (ZnO) і його властивості вказують на можливість широкого використання в оптоелектроніці, спінтроніці, різного типу сенсорах, приладах функціональної електроніки, а також як прозорий провідний оксид для сонячних елементів внаслідок своєї високої прозорості і низького електричного опору [4-6]. Різні технологічні методи були використані для вирощування високоякісних плівок ZnO, зокрема, молекулярно-променева епітаксія, хімічне осадження з парової фази металоорганічних сполук, золь-гель осадження, радіочастотне і на постійному струмі магнетронне розпилення, спрей піроліз, імпульсне лазерне напилення [7]. Властивості і параметри отриманих цими методами матеріалів визначаються особливостями технологічних умов росту, впливом різного типу домішок, а також проведенням післяростового відпалу.

Великі екситонні енергії зв'язку в ZnS і ZnO можуть забезпечити ефективне екситонне випромінювання для оптоелектронних пристро-

їв на основі цих напівпровідників при температурах значно вище кімнатної [8].

Важливе значення при створенні сонячних елементів має інженерія забороненої зони $E_g(x)$, яка може відбуватися через зміну вмісту аніонів або катіонів у ZnO , ZnSe , ZnS , тобто утворення сплавів $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, за рахунок введення ізоелектронних домішок [9-13]. Одним із методів інженерії забороненої зони може бути застосований термічний відпал на повітрі для виготовлення тонких плівок $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ із попередньо вирощених тонких плівок ZnS [14,15]. Однак в літературі, наскільки нам відомо, є незначна кількість теоретичних і експериментальних результатів стосовно отримання тонких плівок $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, дослідження їх структурних, оптичних властивостей та визначення $E_g(x)$ [16-20]. Причому, основні параметри, визначені різними авторами відрізняються між собою, що може бути зумовлено, на нашу думку, різними способами вирощування тонких плівок.

Враховуючи вищесказане, метою наших досліджень є одержання тонких плівок ZnS височастотним (ВЧ) магнетронним розпиленням та вивчення впливу термічного відпалу на повітрі на процес введення аніонів кисню і утворення тонких плівок сплавів $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ та їх структурні, електричні та оптичні властивості.

Експеримент

Тонкі плівки ZnS були вирощені ВЧ магнетронним розпиленням на $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ та Si підкладках при 300°C . Частота ВЧ-генератора була $13,56\text{ МГц}$. Використовувалась мішень (40 мм в діаметрі) на основі порошку ZnS (чистота 99,999%), яка була виготовлена з допомогою гідравлічного преса при тиску 3000 кг/см^2 . Перед початком процесу осадження, вакуумна камера відкачувалася до залишкового тиску $2 \cdot 10^{-5}\text{ Тор}$. Тиск робочого газу в камері, яким слугував високочистий аргон (99.99%), під час процесу розпилення, становив $\sim 10^{-3}\text{ Тор}$. Відстань мішень-підкладка складала 40 мм. Товщина одержаних плівок оцінювалася за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4, а також по піках інтерференції на кривих спектра пропускання. Кристалічна структура

і вміст сірки вирощених плівок досліджувалась аналогічно як і в роботі [12] на установці DRON-4 з допомогою X-променевої дифракції (XRD) і на основі спектрів X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) відповідно. Оптичні спектри пропускання T вимірювались при кімнатній температурі на удосконаленій універсальній установці МДР-23. Питомий опір плівок досліджувався чотиризондовим методом. Термічний відпал проводився при різних температурах на повітрі упродовж трьох годин.

Результати і обговорення

На рис. 1 наведені XRD спектри як щойно вирощених, так і відпалених на повітрі при різних температурах T_a від 450°C до 800°C тонких плівок ZnS . Спектр дифракції рентгенівських променів щойно вирощених ZnS тонких плівок показує один основний інтенсивний дифракційний пік при Бреґівському куті $2\theta = 28,55^\circ$, що відповідає (111) орієнтації кубічного ZnS [21].

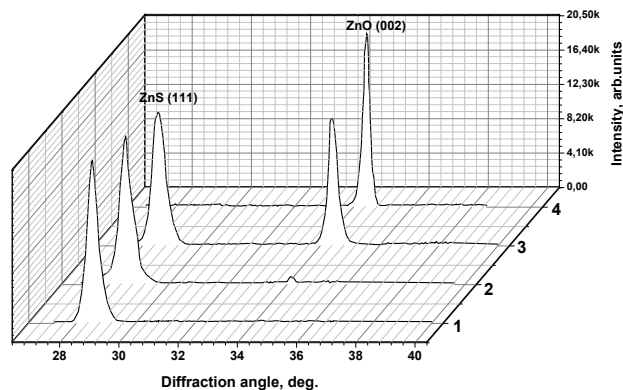


Рис. 1. XRD картина для щойно вирощених плівок ZnS – крива 1 та відпалених на повітрі при різних температурах T_a : 2 – 450°C ; 3 – 600°C ; 4 – 800°C .

Відмітимо, що не відбувалося ніяких істотних змін на рентгенограмах плівок ZnS при проведенні відпалу при 350°C і 400°C . Повна ширини на половині максимуму FWHM дифракційних піків знаходиться в межах від $0,43^\circ$ до $0,51^\circ$, що свідчить про отримання високоякісних кристалічних плівок. Після відпалу при $T_a = 450^\circ\text{C}$, на XRD спектрі з'явився новий, слабкої інтенсивності, пік (002) при

$2\theta = 34,48^\circ$. У відповідності зі стандартом XRD карт, ці піки належать змішаним ZnS і ZnO фазам [21, 22]. Коли плівки відпалювали при 600°C , ZnS починає інтенсивніше перетворюватися в ZnO і в спектрі XRD зростає інтенсивність піку (002), який характерний для гексагональної полікристалічної вюрцитної структури ZnO. При цих технологічних умовах приблизно половина ZnS в тонкій плівці переходить в ZnO, тобто проходить утворення сплаву $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$. Рентгенограма для зразка, відпаленого при $T_a \geq 700^\circ\text{C}$ складається тільки з ZnO дифракційних піків, що вказує на те, що ZnS повністю переходить в ZnO з гексагональною полікристалічною структурою вюрциту. Для прикладу на рис. 1 наведено XRD спектр для зразка, відпаленого при $T_a = 800^\circ\text{C}$. Як видно з рентгенограми при таких температурах і часі відпалу піки стають більш вузькими та інтенсивнішими. Збільшення інтенсивності і зменшення повної ширини на половині максимуму ($\text{FWHM} = 0,15^\circ$) дифракційних піків (002) вказує на високу кристалічну якість плівок ZnO, отриманих окисленням ZnS. Подібні результати спостерігалися Zhang та ін. [15], які повідомили, що повне окислення плівок ZnS, підготовлених малопотужним металлоорганічним хімічним осадженням парів, сталося після відпалу при $T_a \geq 700^\circ\text{C}$.

На рис. 2 наведено спектри оптичного пропускання, щойно вирощених та відпалених в атмосфері повітря плівок ZnS товщиною $d \approx 500$ нм. Різкий край в області фундаментального поглинання та чітка інтерференційна картина для всіх зразків є підтвердженням високої кристалічної якості отриманих плівок.

Отриманим плівкам $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ властива висока прозорість у видимій області спектра ($60 \div 90\%$). На основі результатів оптичного пропускання були розраховані значення коефіцієнта поглинання α з використанням наступного співвідношення [23]:

$$\alpha = 2,303 \log(1/T)/d, \quad (1)$$

де T – коефіцієнт пропускання, d – товщина плівки.

В області довгохвильового краю поглинання залежність коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотонів ($h\nu$) добре описується відомим

виразом для прямих міжзонних переходів [23]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

де E_g – ширина забороненої зони, α_0 – параметр, що не залежить від $h\nu$.

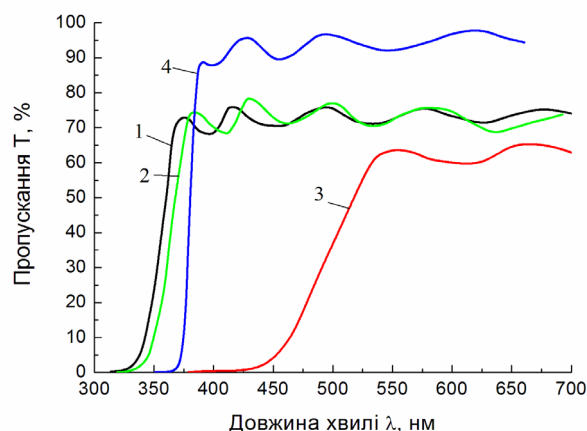


Рис. 2. Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі як щойно вирощеної плівки (крива 1 – ZnS), так і зразків, відпалених на повітрі при різних температурах T_a : 2 – ZnS+ZnO, $T_a = 450^\circ\text{C}$; 3 – ZnS+ZnO, $T_a = 600^\circ\text{C}$; 4 – ZnO, $T_a = 800^\circ\text{C}$.

Використовуючи розраховані спектральні залежності коефіцієнта поглинання, шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок кожної кривої $\alpha^2(h\nu)$ до значення $\alpha^2 = 0$ (рис.3) були отримані значення E_g для досліджуваних зразків. Виявлено, що край фундаментального поглинання зміщується в бік довших довжин хвиль зі збільшенням товщини плівок, що вказує на зменшення E_g .

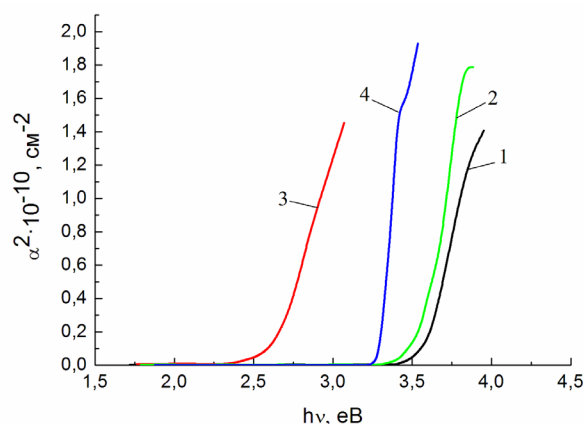


Рис. 3. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона в координатах $\alpha^2 = f(h\nu)$ для щойно вирощених та відпалених на повітрі при різних температурах тонких плівок ZnS (нумерація кривих відповідає рис. 2).

Значення E_g зменшується від 3.72 еВ до 3.52 еВ при збільшенні товщини від 100 до 1000 нм. Для зразків плівок 1; 2; 3; 4 – ширина забороненої зони E_g дорівнює 3,60 еВ; 3,48 еВ; 2,61 еВ; 3,30 еВ відповідно. Отримані значення E_g для ZnS, ZnO, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ добре корелюють з відомими літературними даними [1, 5, 7-10, 14, 17]. Ширина забороненої зі зменшенням вмісту сірки, а відповідно зі збільшенням вмісту кисню, в ZnS спочатку зменшується, проходить через мінімум і в подальшому знову зростає при переході до ZnO. Зміна ширини забороненої зони потрійного напівпровідника $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ може бути описана таким співвідношенням [17]

$$E_{g_{\text{ZnOS}}}(x) = x E_{g_{\text{ZnS}}} + (1-x) E_{g_{\text{ZnO}}} - b(1-x)x, \quad (3)$$

де $E_{g_{\text{ZnS}}}$ і $E_{g_{\text{ZnO}}}$ є енергіями забороненої зони при 300 К бінарних сполук і дорівнюють 3.6 і 3,3 еВ відповідно, а b – оптичний параметр нахилу (“bowing” параметр). За нашими даними його величина становить 3.5 еВ. З іншого боку, використовуючи вираз (3) та визначивши E_g зі спектрів оптичного поглинання, можна оцінити якому значенню x відповідає склад $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

Всі щойно вирощені та відпалені плівки характеризуються досить високим питомим опором ($\rho \geq 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), що є перешкодою для використання їх при виготовленні сонячних елементів та прозорих електродів оптоелектронних пристроїв. Для отримання прозорих провідних плівок хорошої якості, після відпалу магнетронним розпиленням наносився на них тонкий шар ZnO з малим поверхневим електричним опором.

Висновки

Ми отримали полікристалічні вюрцитні плівки ZnO за допомогою окиснення на повітрі плівок ZnS, вирощених ВЧ магнетронним розпиленням. XRD і XPS дослідження свідчать про поступову трансформацію плівок ZnS в ZnO через заміну аніонів кисню на аніони сірки при проведенні відпалу на повітрі за різних температур і часу. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання, отримані з ви-

мірів оптичного пропускання, були використані для визначення енергії ширини забороненої зони. Показано, що енергію забороненої зони можна плавно регулювати від 3,60 еВ до мінімального значення 2,61 еВ і з подальшим зростанням до 3,30 еВ, проведенням відпалу на повітрі при температурах від 450°C до 800°C. Приведено вираз, який описує зміну ширини забороненої зони потрійного напівпровідника $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

Отже, отримані результати дають можливість цілеспрямовано керувати оптичними і електричними властивостями плівок на основі ZnS, вирощених ВЧ-магнетронним розпиленням, за допомогою вибору оптимальних технологічних параметрів, зокрема, товщини, температури, часу відпалу тощо.

Список використаної літератури

- [1]. H. Ke, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, C. Ruan, X. Fei, J. Tan, S. Zhan. Effect of temperature on structural and optical properties of ZnS thin films by chemical bath deposition without stirring the reaction bath // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, pp.28-35 (2014).
- [2]. K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles, K.T. R. Reddy. Properties of Al-doped ZnS films grown by chemical bath deposition // *Physics Procedia*, 25, pp. 137-142 (2012).
- [3]. P. Prathap, N. Revathi, Y.P.V. Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, R.W. Miles. Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films // *Solid State Sciences*, 11, pp. 224-232 (2009).
- [4]. M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig. The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cell // *J. Appl. Phys.*, 101, pp. 074903-(1-11) (2007).
- [5]. Ü. Özgür, Ja. I. Alilov, C. Lin, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoe. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J.Appl.Phys.*, 98, pp. 041301-(1-103) (2005).
- [6]. V.A. Karpina, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Dobrowolski, L.I. Kopylova, V.A. Baturin, S.A. Pustovoytov, A. Ju, Karpenko, S.A. Eremin, P.M. Lytvyn, V.P. Ovsyannikov, E.A. Ma-

zurenko. Zinc oxide – analog of GaN with new perspective possibilities // *Cryst. Res. Technol.*, 39, pp. 980-992 (2004).

[7]. C. Jagadish, S.J. Pearton. *Zinc Oxide Bulk: Thin Films and Nanostructures*. Elsevier, Oxford, (2006).

[8]. V.V. Khomyak, M.M. Slyotov, I.I. Shtep-liuk, G.V. Lashkarev, O.M. Slyotov, P.D. Mari-anchuk, V.V. Kosolovskiy. Annealing effect on the near-band edge emission of ZnO // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, pp.291-297 (2013).

[9]. C-Y. Moon, S-H Wei, Y. Z. Zhu, G. D. Chen. Band-gap bowing coefficients in large size-mismatched II-VI alloys: first-principles calculations // *Phys. Rev. B*, 74, pp. 233202-(1-4) (2006).

[10]. B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, C. Wang. Structural properties and bandgap bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ thin films deposited by reactive sputtering // *Appl. Phys. Lett.*, 85, pp. 4929-4931 (2004).

[11]. X. F. Fan, Z. X. Shen, Y. M. Lu, J.-L. Kuo. A theoretical study of thermal stability and electronic properties of wurtzite and zincblende $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ // *New Journal of Physics* 11, pp. 093008 (2009).

[12]. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtep-liuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy. Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // *Acta Physica Polonica A.*, 122, pp. 1039-1041 (2012).

[13]. V. V. Khomyak, O. M. Slyotov, S. M. Chuprya. Optical and photoluminescence properties of $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films // *Applied Optics*, 53(10), pp. B110- B115 (2014).

[14]. T. K. Chaudhuri, B. Pathak. A non-vacuum method for synthesis of ZnO films by thermal oxidation of ZnS films in air // *Mater. Lett.*, 61, pp. 5243-5246 (2007).

[15]. X. T. Zhang, Y. C. Liu, L. G. Zhang, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z.

Zhong, X. W. Fan, and X. G. Kong. Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films // *J. Appl. Phys.*, 92, pp. 3293-3298 (2002).

[16]. S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Börger, K. D. Becker, T. Homann, T. Bredow. Optical band gap in the system $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$. An experimental and quantum chemical study // *J. Mater. Sci.*, 42, pp. 1965-1971 (2007).

[17]. H. Rozale, L. Beldi, B. Bouhafs, P. Ruterana. A theoretical investigation of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ alloy band structure // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244, pp. 1560-1566 (2007).

[18]. Y.-Z. Yoo, Zheng-Wu Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma. S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method // *Appl. Phys. Lett.*, 81, pp. 3798-3780 (2002).

[19]. C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, M. Edoff. Strong valence-band offset bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys // *Phys. Rev. Lett.* 97, pp. 146403-(1-4) (2006).

[20]. C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, L. Stolt. Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient // *J. Appl. Phys.* 100, pp. 044506-(1-9) (2006).

[21]. 1999 Powder Diffraction Files Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Card 12-0688.

[22]. 1999 Powder Diffraction Files Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Card 01-1136.

[23]. J. I. Pankove. *Optical Processes In Semiconductors*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey. (1971).

Стаття надійшла до редакції 14.05.2018 р.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF THE ZnSO LAYERS PREPARED BY THERMAL OXIDATION OF ZnS THIN FILMS

V. V. Khomyak

Fedkovich Chernivtsi National University, 2 Kotsubinsky str., 58012 Chernivtsi, Ukraine
e-mail: v.khomyak@chnu.edu.ua

Summary

The purpose of this paper is the growth of ZnS thin films using the radio-frequency (rf) magnetron sputtering; studying the effect of thermal annealing in air on the process of incorporation of oxygen anions into ZnS matrix; formation of $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ alloy films and investigation of their structural, electrical and optical properties.

Methods of research. The crystalline structure and concentration of sulfur in grown films were investigated using DRON-4 technique within X-ray diffraction (XRD) and X-ray photo electronic spectroscopy (XPS), respectively. The optical transmission spectra were measured at 300 K using the advanced universal MDR-23 technique. The annealing was carried out in air at temperature T_a , varying from 350 °C to 800 °C, during three hours.

Results of research. The XRD spectrum of newly grown ZnS films has the only one peak, which is characteristic for the cubic ZnS. At T_a varying from 450 °C to 700 °C, the mixed ZnS and ZnO phases are observed. Only at $T_a \geq 700$ °C, ZnS completely transforms into ZnO with wurtzite structure. The grown $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ films exhibit high transparency in the visible region of the spectrum (60 ÷ 90%). The value “bowing” of the parameter $b = 3.5$ eV, which characterizes the change in the width of the band gap $E_g(x)$, determined from the optical absorption spectra, was obtained.

Conclusions. The presented results prove the possibility of guided control of the properties of ZnS films grown by rf-magnetron sputtering by choosing the optimal technological parameters, in particular, temperature, annealing time, etc.

Keywords: ZnS, ZnO, magnetron sputtering, film growth, annealing

УДК.621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136890>

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnSO , ОДЕРЖАНИХ ТЕРМІЧНИМ ОКИСНЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

В. В. Хомяк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Коцюбинського 2, v.khomyak@chnu.edu.ua

Реферат

Мета роботи одержання тонких плівок ZnS реактивним високочастотним (ВЧ) магнетронним розпиленням і дослідження впливу термічного відпалу на повітрі на процес введення аніонів кисню в матрицю ZnS і утворення плівок сплавів $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ та дослідження їх структурних, електричних та оптичних властивостей.

Методи дослідження. Кристалічна структура і вміст сірки вирощених плівок досліджувалась на установці DRON-4 з допомогою X-променевої дифракції (XRD) і X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) відповідно. Оптичні спектри пропускання вимірювались при 300 K на удосконаленій універсальній установці МДР-23. Відпал проводився на повітрі при різних температурах T_a від 350 °C до 800 °C упродовж трьох годин.

Результати дослідження. Спектр XRD щойно вирощених ZnS плівок показує тільки один пік, характерний для кубічного ZnS . При T_a від 450 °C до 700 °C спостерігаються змішані ZnS і ZnO фази. І тільки при $T_a \geq 700$ °C ZnS повністю переходить в ZnO зі структурою вюрциту. Отриманим плівкам $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ властива висока прозорість у видимій області спектра (60 ÷ 90%). Отримано величину “bowing” параметра $b = 3.5$ eV, що характеризує зміну ширини забороненої зони $E_g(x)$, визначену зі спектрів оптичного поглинання.

Висновки. Представлені результати вказують на можливість цілеспрямованого керування властивостями плівок ZnS , вирощених ВЧ-магнетронним розпиленням, шляхом вибору оптимальних технологічних параметрів, зокрема, температури, часу відпалу тощо.

Ключові слова: ZnS , ZnO , магнетронне розпилювання, вирощування плівок, відпал

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

PACS 73.63.-b

УДК 537.312

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136891>

СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Петришин, В. М. Лозинський

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна
Тел. (032)239-45-64, e-mail: lyubomur.monastyrsky@lnu.edu.ua

СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Петришин, В. М. Лозинський

Анотація. Створено матрицю газочутливих елементів на основі наноструктур поруватого кремнію. Вивчено вплив адсорбції молекул води, аміаку, метану та етанолу на імпеданс сенсорних структур. Встановлено, що електрохімічне осадження нанокластерів паладію та оксиду цинку на поверхню поруватого кремнію забезпечує підвищення чутливості та селективності сенсорів. На основі отриманих сенсорних елементів та використанні інформаційних технологій створено систему ідентифікації газу та визначення його концентрації у повітряній атмосфері. Для ідентифікації газу використано перехресні залежності характеристик сенсорів. Отримані результати розширюють перспективу застосування наноструктур поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: поруватий кремній, адсорбція, імпеданс, матричні сенсори

GAS ANALYSIS SYSTEM BASED ON THE POROUS SILICON STRUCTURES

L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi

Abstract. A matrix of gas-sensitive elements based on the porous silicon nanostructures was created. The influence of the adsorption of water molecules, ammonia, methane, and ethanol on the impedance of sensory structures was studied. The increase in sensitivity and selectivity of the sensors was revealed in result electrochemical deposition of palladium and zinc oxide nanoclusters on the porous silicon surface. The system for identifying of gas and determining its concentration in the air was created on the basis of the received sensory elements and the use of information technologies. The cross-sectional characteristics of the sensors were used to identify the gas. The obtained results broaden the prospects of application of the porous silicon nanostructures in sensor devices.

Keywords: porous silicon, adsorption, impedance, matrix sensors

СИСТЕМА АНАЛИЗА ГАЗОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л. С. Монастырский, И. Б. Оленич, О. И. Петришин, В. М. Лозинский

Аннотация. Создана матрица газочувствительных элементов на основе наноструктур пористого кремния. Изучено влияние адсорбции молекул воды, аммиака, метана и этанола на импеданс сенсорных структур. Установлено, что электрохимическое осаждение нанокластеров палладия и оксида цинка на поверхность пористого кремния обеспечивает увеличение чувствительности и селективности сенсоров. На основе полученных сенсорных элементов и использования информационных технологий создана система идентификации газа и определения его концентрации в воздушной атмосфере. Для идентификации газа использованы перекрестные зависимости характеристик сенсоров. Полученные результаты расширяют перспективу применения наноструктур пористого кремния в сенсорных устройствах.

Ключевые слова: пористый кремний, адсорбция, импеданс, матричные сенсоры

Вступ

Перспективним напрямом розвитку сучасної мікро- та наноелектроніки є розробка інтелектуальних сенсорних систем на основі нових наноструктурованих матеріалів і широкого використання інформаційних технологій. Значна увага приділяється розробці систем безперервного моніторингу хімічного складу оточуючого середовища та контролю появи непередбачуваного забруднення. Такі системи включають матрицю з газочувливих елементів та пристрій обробки сигналу. Зазвичай, датчи-

ками сенсорних систем є напівпровідникові матеріали з розвиненою поверхнею.

Одним з перспективних матеріалів для сенсорів є поруватий кремній (ПК) [1–3]. Електрохімічний метод виготовлення ПК дає змогу контролювано змінювати структурні параметри поруватого шару в широких межах [4, 5]. Важливою структурною особливістю ПК є наявність розгалуженої поверхні, що зумовлює надзвичайно високу хімічну чутливість матеріалу до адсорбованих молекул. Зазвичай сенсори на основі ПК фіксують зміну його ємнісних, електропровідних чи люмінесцентних

властивостей при наявності в контрольованому середовищі заданих молекул чи хімічних сполук [3, 6]. Принцип дії сенсорних елементів заснований на впливі молекул адсорбованих газів на електронний стан поверхні ПК. За рахунок значної питомої поверхні поруватого шару цей вплив стає більш ефективним і сенсори мають високу чутливість.

Наявність каталітичного матеріалу на поверхні ПК (наприклад, деяких металевих або напівпровідникових наночастинок) може сприяти збільшенню чутливості та селективності газових сенсорів. Зокрема, інкорпорація в поруватий шар наночастинок паладію сприяє підвищенню чутливості сенсорів до молекул водню та воднемістких сполук [6–8]. З іншого боку, використовуючи високу чутливість оксиду цинку до молекул оксиду азоту, етанолу та метану [9–11] можна покращити селективність сенсорів на основі ПК шляхом осадження наноструктур ZnO на поруватий шар. Таким чином, завдяки сприятливим каталітичним і адсорбційним властивостям нанокластерів паладію та оксиду цинку є перспективними кандидатами для їх впровадження у шар ПК. Тому мета роботи полягала у створенні матриці сенсорних елементів на основі ПК з високою селективністю до визначених газів та дослідженні відгуку їх електричних параметрів на адсорбцію молекул різної природи. Особлива увага приділялась ідентифікації газів на основі комп'ютерного аналізу отриманих результатів.

Експеримент

Для виготовлення чутливих елементів системи аналізу газів були використані зразки ПК, виготовлені методом електрохімічного травлення пластини монокристалічного кремнію кристалографічної орієнтації (100) електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см. Електролітом слугував етанольний розчин фтористоводневої кислоти з співвідношенням компонентів $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. Густина анодного струму і тривалість процесу травлення становили 20–30 мА/см² і 5–10 хв., відповідно. Для генерації необхідних для анодування носіїв заряду позитивного знаку, робоча поверхня кремнієвої пластини елек-

тронного типу провідності під час електрохімічного травлення опромінювалась вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт. Після промивання шарів ПК дистильованою водою та висушування на повітрі структури були розділені на зразки площею близько 0,5 см².

Впровадження паладію в матрицю ПК здійснювалось електрохімічним методом з 0,005 М розчину ацетату паладію ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в ацетонітрилі ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) при проходженні постійного струму 2 мА упродовж 10 хв. Іони паладію, які володіють більш позитивним у порівнянні з кремнієм електрохімічним потенціалом, осідаючи на поверхню поруватого шару, нейтралізуються шляхом відбору електронів від поверхневих атомів кремнію і стають зародками зростання нанокристалів металу [12, 13].

Електроосадження наноструктур оксиду цинку на поверхні поруватого шару здійснювалось при потенціалі -1,4 В з водного розчину 0,05 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,1 М NaNO_3 , температура якого становила близько 70°C. У результаті на поверхні ПК утворювались неупорядковані масиви ZnO.

Для вивчення впливу адсорбованих молекул на електричні параметри експериментальних зразків на робочу поверхню поруватого шару, а також, на тильну поверхню кремнієвої підкладки були нанесені електричні контакти за допомогою струмопровідного лаку. Після цього сенсорні елементи були об'єднанні в матрицю, як це показано на Рис. 1. Таким чином, вимірювання електричних параметрів структур на основі ПК проводились при проходженні струму через структури, перпендикулярно до поверхні.

Вивчення сенсорних властивостей отриманої матриці чутливих елементів проводились у герметичній камері, газове середовище якої можна було контрольовано змінювати за допомогою системи напуску газів СНА-2. Для досліджень використовували метан, аміак та етанол у газоподібному стані, а також водяну пару. Концентрація водяної пари в повітрі визначалась експериментально датчиком вологості НІН-4000-004 виробництва "Honeywell". Вимірювання електричних параметрів досліджуваних сенсорних елементів здійснювали на частоті 1 КГц за допомогою R,L,C вимірювача Е7-20.

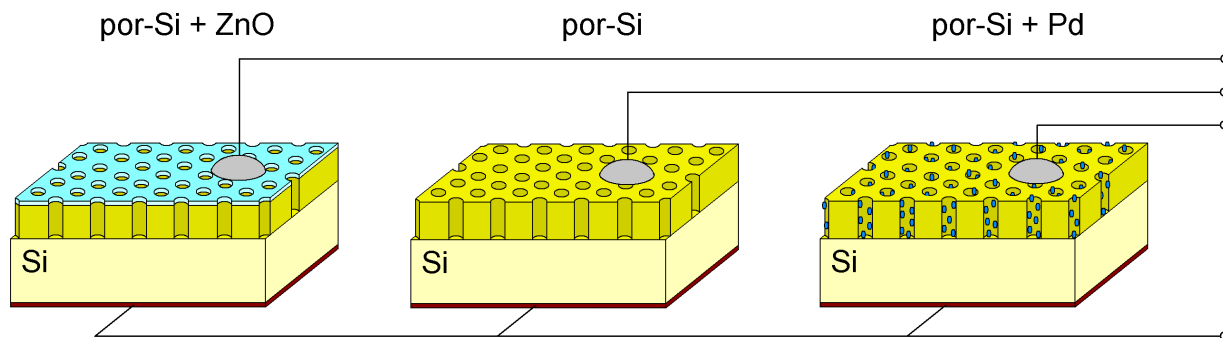


Рис. 1. Схематичне зображення матриці сенсорних елементів на основі структур ПК.

Результати та їх обговорення

Дослідження електричних властивостей сенсорних структур в режимі змінного струму виявили низьку електропровідність структур на основі ПК. Модуль імпедансу експериментальних структур на частоті 1 кГц складав від десятків к Ω до декількох М Ω для різних зразків. Оскільки опір поруватого шару є суттєво більший за опір кремнієвої підкладки та електричних контактів [4, 14, 15], то електричні властивості структур на основі ПК головним чином визначаються процесами перенесення зарядів через поруватий шар. Електрохімічне впровадження у шар ПК нанокластерів палладію зумовило збільшення електропровідності сенсорної структури, що може бути пов'язано з більшою площею електричного контакту з нанокристаллами ПК і утворенням додаткових каналів проходження струму через поруватий шар. У випадку осадження на поверхню ПК наноструктурованого шару ZnO спостерігались менші значення електропровідності дослідних структур у порівнянні з ПК, що може бути пов'язано з вищим електричним опором нанокристалів широкозонного оксиду цинку [16].

Встановлено, що електричні параметри структур на основі ПК суттєво залежать від складу оточуючої атмосфери. Зокрема, збільшення відносної вологості повітря зумовлює зменшення модуля імпедансу та збільшення ємності сенсорних структур (Рис. 2). У випадку структури з модифікованим палладієм поруватим шаром спостерігались майже лінійні

залежності модуля імпедансу та ємності від концентрації водяної пари, що може бути зумовлено каталітичною дією нанокластерів палладію. Це свідчить про рівномірну чутливість сенсорного елемента до молекул води у широкому діапазоні їх концентрації і є вагомим перевагою для розробки датчиків вологості. Зміна електричних параметрів інших досліджуваних сенсорних структур на основі ПК була більшою у діапазоні високої відносної вологості повітря (понад 80 %). Слід зазначити, що при великих концентраціях водяної пари, коли у порах ПК міститься значна кількість конденсованої води, ймовірним є протонний перенос заряду по мережі воднево зв'язаних молекул води, який спричиняє збільшення провідності поруватого шару [17, 18]. Крім того, конденсація в порах води з більшим ніж у кремнії значенням діелектричної проникності, зумовлює суттєву зміну ефективної діелектричної проникності ПК і, відповідно, помітне збільшення його електричної ємності [6].

Подібним чином змінювались електричні параметри сенсорних структур на основі ПК у відповідь на напуск у робочу камеру метану, аміаку чи пари етанолу. Однак характер концентраційних залежностей модуля імпедансу та ємності залежав не тільки від концентрації, але й від природи адсорбованих молекул. Отримані залежності зумовлені взаємодією молекул аналізованих газів з робочою поверхнею сенсорів, що спричиняє зміну електронної структури напівпровідникових нанокристалів за рахунок адсорбо-електричних ефектів.

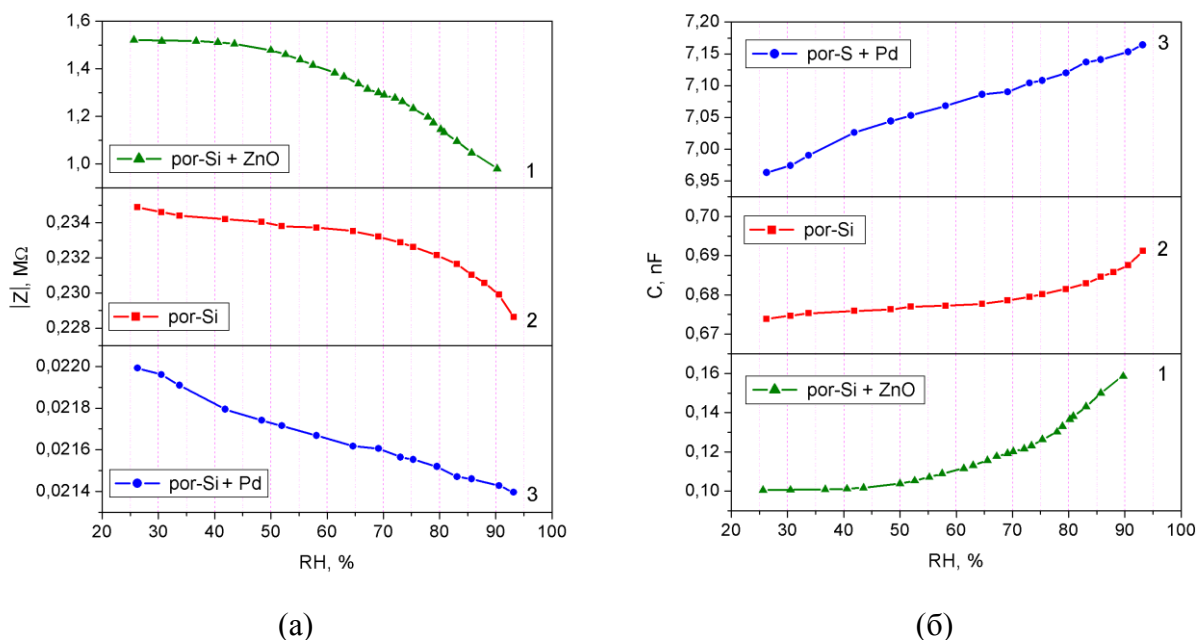


Рис. 2. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорних структур ПК–ZnO (1), ПК (2) і ПК–Pd (3) від відносної вологості повітря.

Крім того, кожен з сенсорних елементів характеризувався індивідуальною чутливістю до визначених газів. Зокрема, найбільш чутливим до молекул метану виявилась структура ПК–ZnO, незважаючи на її високу чутливість і до інших газів (Рис. 3). Збільшення концентрації молекул аміаку зумовило більші зміни електричних характеристик ПК у порівнянні з впливом такої ж різниці концентрацій етанолу та метану (Рис. 4). Для сенсорної структури з модифікованим нанокластерами паладію порушували найбільшу чутливість спостерігалась до молекул аміаку, однак такий вплив був неоднаковий у різних діапазонах концентрацій (Рис. 5). У випадку адсорбції молекул етанолу або метану концентраційні залежності ємності та модуля імпедансу цієї структури у досліджуваному діапазоні були близькі до лінійних. Оскільки спостерігалась значна залежність електричних параметрів сенсорних структур на основі ПК від концентрації водяної пари, то додатково вимірювались значення відносної вологості повітря в експериментальній камері, які складали 53, 42 та 45 % при дослідженні адсорбції метану, етанолу та аміаку, відповідно.

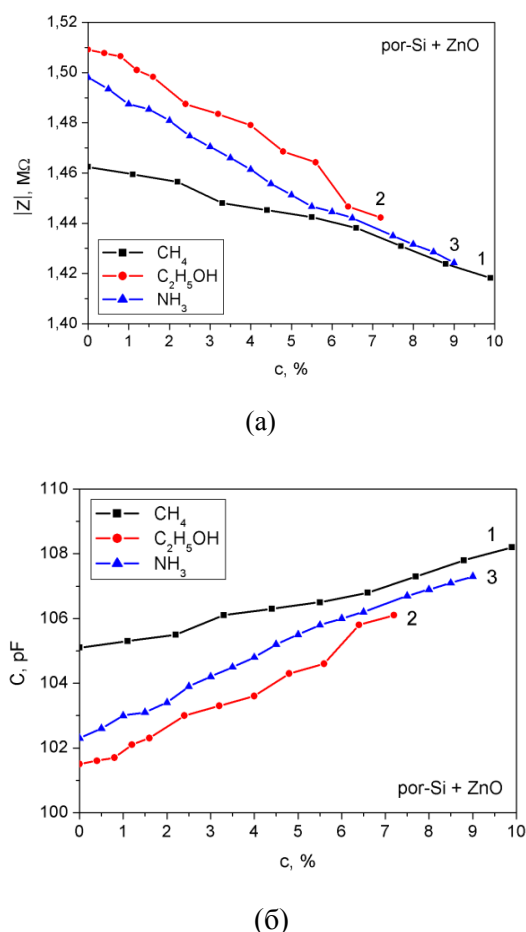
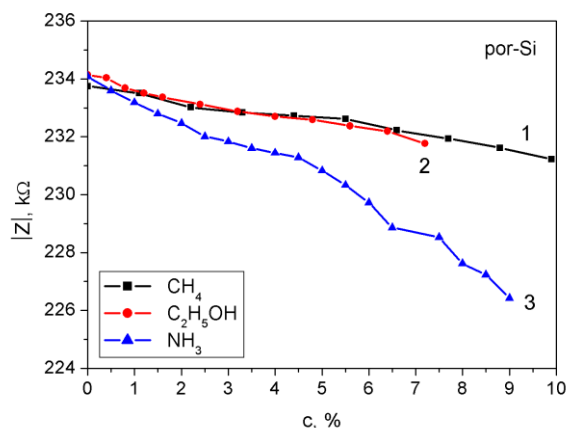
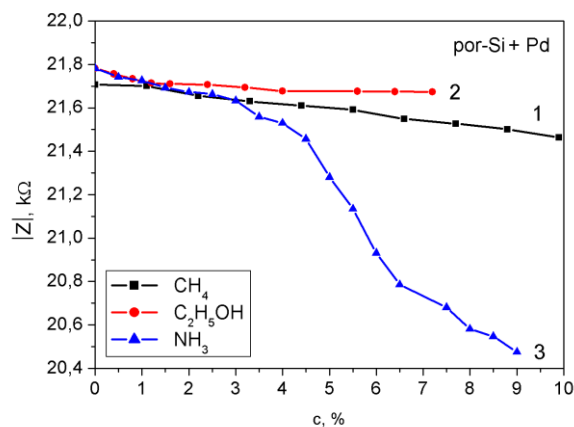


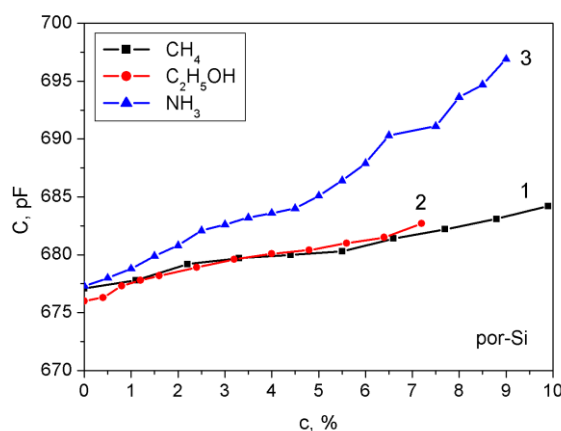
Рис. 3. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорної структури ПК–ZnO від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) і аміаку (3).



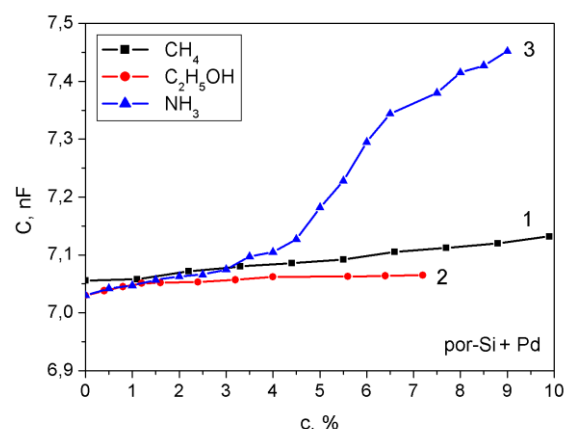
(a)



(a)



(б)



(б)

Рис. 4. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорної структури ПК від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) і аміаку (3).

На практиці важко виготовити сенсор, який реагував би саме на один із аналізованих газів у суміші. Зазвичай, задача ідентифікації газу одним сенсором характеризується неоднозначними розв'язками. Найбільш оптимальним вирішенням даної проблеми є застосування мультиелементної матриці сенсорних структур, кожен елемент якої в силу відмінних технологічних процесів виготовлення характеризується індивідуальним профілем функції перетворення. У цьому разі селективність окремих сенсорних елементів до типу аналізованого газу не має визначального значення, важливо, щоб вони характеризувались суттєвою перехресною чутливістю.

Рис. 5. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорної структури ПК–Pd від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) і аміаку (3).

Аналіз багатовимірних даних лінійки паралельно працюючих сенсорних елементів на основі ПК і значення відносної вологості повітря дає змогу ідентифікувати окремо взятий газ у повітряній атмосфері на основі вимірюваного сукупного відклику сенсорної матриці. Ідентифікація адсорбованого газу та визначення його концентрації здійснювались шляхом комп'ютерного аналізу дійсної та уявної частини імпедансу матриці чутливих елементів з поправкою на значення відносної вологості повітря. Слід зазначити, що метод вимірювання імпедансу забезпечує високу чутливість і враховує кінетику електрохімічних процесів, властивості поверхні та об'єму сенсора.

Висновки

У роботі отримано лінійку газочутливих елементів на основі структур поруватого кремнію. Експериментальні дослідження імпедансу показали, що створені сенсорні структури володіють високою чутливістю до дії молекул води, аміаку, метану та етанолу, і можуть бути основою для створення інтелектуальної системи аналізу газів. Показано, що методом електрохімічного осадження можна модифікувати поверхню ПК нанокластерами паладію та оксиду цинку, які слугують ефективними каталізаторами у газоадсорбційних процесах. Поєднання ПК та наноструктур ZnO забезпечує не лише збільшення площі робочої поверхні і, відповідно, чутливості сенсорних елементів, але й високу селективність до молекул досліджуваних газів.

Запропонована сенсорна система дає змогу ідентифікувати адсорбований газ та визначити його концентрацію за допомогою комп'ютерного аналізу зареєстрованих значень імпедансу чутливих елементів на основі ПК. Висока селективність системи аналізу газів забезпечувалась різним впливом адсорбованих молекул на дійсну та уявну частини імпедансу сенсорних елементів. Використання інформаційних технологій забезпечує підвищення ефективності газоаналізаторів.

Список використаної літератури

- [1]. S. Ozdemir, J. Gole. The potential of porous silicon gas sensors // *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science.*, 11, pp. 92–100 (2007).
- [2]. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi. Multiparametric Porous Silicon Sensors // *Sensors*, 2(3), pp. 121–126, (2002).
- [3]. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. S. Sokolovskii, M. R. Pavlyk. Gas adsorption sensors on the basis of porous silicon // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 8(3), pp. 38–43 (2011) (in Ukrainian).
- [4]. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf. Sci. Rep.*, 38, pp. 1–126 (2000).
- [5]. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. Formation and application of porous silicon // *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39, pp. 93–141 (2002).
- [6]. I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, B. S. Sokolovskii. Humidity sensitive structures on the basis of porous silicon // *Ukr. J. Phys.*, 56(11), pp. 1198–1202 (2011).
- [7]. V. Polishchuk, E. Souteyrand, J.R. Martin, V.I. Strikha, V.A. Skryshevsky. A study of hydrogen detection with Pd modified porous silicon // *Anal. Chim. Acta.*, 375, pp. 205–208, (1998).
- [8]. F. Rahimi, A. Iraj Zad. Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: Response to hydrogen // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115, pp. 164–169 (2006).
- [9]. D. Yan, S. Li, S. Liu, M. Tan, D. Li, Y. Zhu. Electrochemical synthesis of ZnO nanorods / porous silicon composites and their gas-sensing properties at room temperature // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, pp. 459–468 (2016).
- [10]. V. Galstyan, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri. Nanostructured ZnO chemical gas sensors // *Ceramics International*, 41, 14239–14244 (2015).
- [11]. J. J. Delaunay, N. Kakoiyama, I. Yamada. Fabrication of three-dimensional network of ZnO tetrapods and its response to ethanol // *Materials Chemistry and Physics*, 104, pp. 141–145 (2007).
- [12]. I. B. Olenych, O. B. Pereviznyk. Photosensitive structures based on the palladium modified porous silicon // *Nanosystemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, pp. 191–202 (2016) (in Ukrainian).
- [13]. I. Coulthard, R. Sammyniaken, S. J. Naftel, P. Zhang, T. K. Sham. Semiconductor Growth and Junction Formation within Nano-Porous Oxides // *Phys. Status Solidi A*, 182, 157–162 (2000).
- [14]. L. K. Pan, H. T. Huang, C. Q. Sun. Dielectric relaxation and transition of porous silicon // *J. App. Phys.*, 94, pp. 2695–700 (2003).
- [15]. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, B. Sokolovskii. Preparation and properties of nanocomposites of silicon oxide in porous silicon // *Solid State Phenomena*, 230, pp. 127–132 (2015).
- [16]. Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Jour-*

nal of Physics: Condensed Matter, 16, pp. R829–R858 (2004).

[17]. S. J. Gregg, K. S. W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press: London (1982).

[18]. E. A. Tutov, E. N. Bormontov, V. M. Kashkarov, M. N. Pavlenko, E. P. Domashevs-

kaya. Influence of water vapor adsorption on the C-V characteristics of heterostructures containing porous silicon // Tech. Phys., 73, pp. 1442 – 1448 (2003).

Стаття надійшла до редакції 01.06.2018 р.

PACS 73.63.-b

UDC 537.312

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136891>

GAS ANALYSIS SYSTEM BASED ON THE POROUS SILICON STRUCTURES

L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi

Ivan Franko National University of Lviv

Summary

Background. The development of continuous environment monitoring systems capable of registering unpredictable pollution emergence is associated with the use of highly sensitive and selective sensors based on nanosized semiconductor materials. The problem of gas identification can be solved by computer analysis of the total response of the sensory elements matrix with the individual profile of the transformation function.

Objective. To design the multi-element line of sensory structures based on the porous silicon with high selectivity to certain gases. Study of the response of the electrical parameters of such structures to the adsorption of various nature molecules.

Methods. The porous silicon structures that were used as sensory elements of the gas analysis system were fabricated by anodic etching of silicon plate in an electrolyte based on hydrofluoric acid. To ensure high cross-sensitivity of the sensory elements the palladium nanoclusters or nanostructured ZnO arrays on the porous layer surface were deposited by electrochemical method. The influence of adsorbed molecules was registered by measuring the impedance of the investigated structures.

Results. It is established that in the AC mode at the 1 kHz frequency adsorption of methane and ammonia molecules as well as water and ethanol vapor increases the capacity and reduces the impedance of sensitive elements based on the porous silicon. The electrochemical deposition of palladium and zinc oxide nanoclusters on the porous silicon surface provides the increase of sensitivity and selectivity of the sensors to selected gases. The identification of the adsorbed gas was carried out by means of computer analysis of the impedance measured values for each element of the sensor system.

Conclusions. The system for gas identification and determination of gas concentration in air was created on the basis of obtained sensory elements and the use of information technologies. Increased selectivity of the gas analysis system was achieved by considering the different influence of adsorbed molecules on the real and imaginary impedance parts of the sensory elements. The obtained results broaden the prospects of application of the porous silicon nanostructures in sensor devices.

Keywords: porous silicon, adsorption, impedance, matrix sensors

СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Петришин, В. М. Лозинський

Львівський національний університет імені Івана Франка

Реферат

Проблематика. Розробка систем безперервного моніторингу оточуючого середовища та контролю появи непередбачуваного забруднення базується на використанні високочутливих та селективних сенсорів на основі нанорозмірних напівпровідникових матеріалів. Задачу ідентифікації газу можна вирішити шляхом комп'ютерного аналізу сукупного відклику матриці сенсорних елементів з індивідуальним профілем функції перетворення.

Мета. Розробка мультиелементної лінійки сенсорних структур на основі поруватого кремнію з високою селективністю до визначених газів та дослідження відгуку їх електричних параметрів на адсорбцію молекул різної природи.

Методи дослідження. Методом анодного травлення кремнію в електроліті на основі фтороводневої кислоти були виготовлені структури поруватого кремнію, які використовувались як чутливі елементи системи аналізу газів. Для забезпечення високої перехресної чутливості сенсорних елементів на поверхню поруватого шару електрохімічним методом були осажені нанокластери паладію або масиви наноструктурованого ZnO. Вплив адсорбованих молекул реєстрували шляхом вимірювання імпедансу досліджуваних структур.

Результати дослідження. Встановлено, що в режимі змінного струму на частоті 1 кГц адсорбція молекул метану та аміаку, а також парів води та етанолу збільшує ємність і зменшує імпеданс чутливих елементів на основі поруватого кремнію. Електрохімічне осадження нанокластерів паладію та оксиду цинку на поверхню поруватого кремнію забезпечує підвищення чутливості та селективності сенсорів до вибраних газів. Ідентифікація адсорбованого газу здійснювалась на основі комп'ютерного аналізу вимірних значень імпедансу кожного елемента сенсорної системи.

Висновки. На основі отриманих сенсорних елементів та використанні інформаційних технологій створено систему ідентифікації газу та визначення його концентрації у повітряній атмосфері. Висока селективність системи аналізу газів забезпечувалась різним впливом адсорбованих молекул на дійсну та уявну частини імпедансу сенсорних елементів. Отримані результати розширюють перспективу застосування наноструктур поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: поруватий кремній, адсорбція, імпеданс, матричні сенсори

У видавництві Львівського університету вийшов в світ підручник «Молекулярна фізика» авторів Якібчука П. М. і Кліма М. М. Серед всіх розділів загальної фізики курс молекулярної фізики займає особливе місце, оскільки в ньому встановлюється взаємоз'язок між внутрішньою будовою тіл та їх властивостями. Вказаний підручник вигідно відрізняється від аналогічних попередніх видань тим, що в ньому подається весь матеріал курсу в розширеному варіанті. У підручнику повно і вичерпно реалізовано зміст розділів молекулярної фізики. Дотримано логічної послідовності і систематизованості викладу змістовних питань, наукової достовірності та наочності. Зміст підручника відповідає новітнім досягненням сучасної науки, відображено роль діячів науки, наведено цікаві історичні факти розвитку фізичної науки та практичного використання законів та явищ.

Безумовно, що оволодіння матеріалом викладеним в книзі, та здобуті знання з молекулярної фізики створять основу для глибшого засвоєння матеріалу інших розділів фізики на атомно-молекулярному рівні.

Виходячи з того, що успішне засвоєння лекційного матеріалу не можливе без уміння розв'язувати практичні задачі, яке розвиває аналітичне мислення, сприяє глибокому

розумінню фізичних явищ, навчає кількісно описувати їх на підставі основних законів фізики, автори запропонували навчальний посібник «Задачі з молекулярної фізики». До нього включено найхарактерніші задачі курсу молекулярна фізика, частина яких складена авторами.

Пропоноване друге видання доповнене новими параграфами, ілюстроване портретами і короткими біографіями вчених, які внесли значний внесок у відповідні розділи фізики. Про доцільність його опублікування свідчить тривалий час апробації першого видання, схвальні відгуки студентів та викладачів на нього, а також доповнення у вигляді окремих положень та параграфів, у яких представлено найновіші наукові результати і дано їхнє детальне пояснення на доступному навчально-методичному рівні.

Підручник «Молекулярна фізика» (автори Якібчук П. М., Клим М. М.) буде корисний студентам фізичних, фізико-математичних та фізико-технічних факультетів.

*Директор навчально-наукового інституту
фізики, математики,
економіки та інноваційних технологій
Дрогобицького державного
педагогічного університету імені Івана
Франка, доктор фізико-математичних
наук, професор* **В. І. Бойчук**

**Світлої пам'яті доктора фізико-математичних наук, професора, академіка Академії наук Вищої школи України, директора Інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка
БОЙЧУКА ВАСИЛЯ ІВАНОВИЧА**

Серед нас є люди, які народжуються, щоби йти попереду. Саме до таких непересічних особистостей належав професор Василь Бойчук, доктор фізико-математичних наук, академік Академії наук Вищої школи України, відмінник освіти України, директор навчально-наукового інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

Він був відомим фізиком-теоретиком. Статті у престижних міжнародних журналах (*Physica Status Solidi*, *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*), доповіді на численних наукових конференціях як в Україні, так і за кордоном, членство у редколегіях європейських фахових журналів, членство у Спеціалізованих Вчених радах із захисту кандидатських і докторських дисертацій – переліку регалій, досягнень, обов'язків Василя Івановича, його наукових надбань вистачило б не на одне поважне життя.

Визнання наукової спільноти професор Василь Бойчук заслужив не лише завдяки таланту і дивовижній працездатності, але й через жертвену відданість та служіння науці. Він був людиною максималістського складу характеру – якщо вчитися, то на «відмінно»; якщо працювати, то з повною віддачею. Неодноразово жартував над собою, називаючи це «комплексом відмінника». Забував, що таке належати самому собі, і при цьому сприймав це, як норму.

Василь Бойчук вважав підготовку інтелектуальної еліти першочерговим тактичним і стратегічним завданням; особисто прикладав величезні зусилля, створивши свою успішну наукову школу в педагогічному університеті. Професор мав рідкісний дар поєднувати на-

укові дослідження з педагогічною роботою. Прекрасний лектор, бездоганний викладач – він умів пояснити студентам складні речі максимально доступно і ясно; був пунктуальним, обов'язковим та справедливим. Тому й користувався незаперечним авторитетом і довірою у студентів. Своїм знанням і вмінням спілкуватися з людьми зумів об'єднати творчий колектив інституту в установу, яка працює надзвичайно злагоджено та успішно. Василь Бойчук цінував усіх без винятку людей, вмів бачити у них найкращі риси.

Примітно, що він ніколи не віддавав наказів, не підвищував тон голосу; натомість, був надзвичайно вимогливим до себе самого. Напевне, саме тому всі намагались докладати максимум зусиль, щоб виконати доручену їм роботу якнайкраще. До того ж, був він людиною із чітко вираженою харизмою, козацькою дотепністю, з міцною перчинкою гумору. Прекрасно володів словом, поціновував історичну літературу, не оминав театральних прем'єр, щиро захоплювався українською народною піснею. Та, мабуть, найбільшим талантом професора було вміння залишатися за будь-яких обставин чуйною, простою і щирою людиною.

Народився Василь Бойчук 3 червня 1953 року у с. Іллінці Снятинського району на Івано-Франківщині. У 1970 році закінчив із золотою медаллю середню школу та став студентом Чернівецького державного університету, який також закінчив із відзнакою. З 1975 по 1978 рік – навчання в аспірантурі на кафедрі теоретичної фізики цього ж університету. У 1980 році успішно захистив кандидатську дисертацію «Екситонні стани в тонких напівпровідникових плівках».

З лютого 1980 і до кінця свого життя – викладач, старший викладач, доцент, професор Дрогобицького державного педагогічного університету ім. І. Франка. У 1987 році очолює кафедру теоретичної фізики ДДПУ. У 1995 році – захист докторської дисертації «Теорія взаємодії квазічастинок в обмежених кристалічних системах». З 1996 року по 2002 рік – декан фізико-математичного факультету, з 2002 року – директор навчально-наукового інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій ДДПУ. Вченою радою ДДПУ у 2010 році Василю Бойчуку присвоєно

почесне звання «заслужений професор Дрогобицького педагогічного університету». З цього ж року він незмінний голова конференції трудового колективу ДДПУ.

Василь Іванович був керівником наукової школи «Теорія електронних, поляронних та екситонних станів у наногетероструктурах напівпровідників та діелектриків». За час роботи в ДДПУ під керівництвом Бойчука В. І. виконано біля двох десятків госпдоговірних досліджень, наукових робіт і замовлень Державного фонду фундаментальних досліджень та Міністерства освіти і науки України з фундаментальних та прикладних тем. Під його керівництвом виконується науково-дослідна робота «Оптимізація умов іммобілізації сегментів на наночастинках у полімерних матрицях для покращення операційних параметрів лактат-селективних біосенсорів», захищено дві докторські (Товстюк К. К., Білинський І. В.) та десять кандидатських дисертацій.

Заснована професором наукова школа з кола співробітників, докторантів, аспірантів, магістрантів і студентів добре відома своїми працями науковим спільнотам України та зарубіжжя. Учні професора Бойчука продовжують свої дослідження не лише у Дрогобицькому педуніверситеті, а й у Національному університеті «Львівська політехніка», у Львівському національному університеті, в Чернівецькому національному університеті тощо. Василь Бойчук – автор понад 270 наукових праць, серед яких 123 статті у центральних вітчизняних та зарубіжних журналах, 12 посібників для студентів університетів.

Василь Іванович був не лише відомим вченим-фізиком, а й постійним Головою Оргкомітету Міжнародної конференції «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», що кожні 2-3 роки, починаючи з 1997 року, проводиться НАН України, Міністерством освіти і науки України на базі Дрогобицького педуніверситету. Успішно працює, заснований за його ініціативою, щотижневий науковий семінар «Фізика гетеросистем різної вимірності».

Засновник та головний редактор наукового журналу «Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики», член секції фізики Західного наукового центру НАН України, член Спеціалізованих Вчених рад із захис-

ту кандидатських і докторських дисертацій у Чернівецькому національному університеті ім. Ю. Федьковича та у Львівському національному університеті ім. І. Франка – цей перелік можна продовжувати і продовжувати...

Василь Іванович любив та цінував життя, не раз говорив, звертаючись до колег: «На жаль, життя скінченне». Тому й намагався встигнути зробити якомога більше: генерував численні ідеї, втілював амбітні задуми, підтримував нові ініціативи. Василь Іванович був беззастережним патріотом України. Він був занепокоєний долею фізики в Україні, усвідомлюючи, що інтелектуальна еліта – це один із скарбів нашої нації. Значення таких особистостей для суспільства складно перебільшити. Професор Василь Бойчук залишив незабутній слід на дорозі, пройденій ним для інших людей. Над нею довіку сходитиме сонце пам'яті.

Вічна йому пам'ять.

д.ф.-м.н. Білинський І. В.
академік НАНУ Беляєв О. Є.
чл.-кор. НАНУ Блонський І. В.
доц. Войцеховська О. М.
проф. Головацький В. А.
д.ф.м.н. Григорчук М. І.
д.ф.-м.н. Єрмаков В. М.
доц. Іваночко М. М.
проф. Коваленко О. В.
проф. Корбутяк Д. В.
проф. Когутюк І. П.
проф. Крамер В. М.
проф. Лепіх Я. І.
чл.-кор. НАНУ Литовченко В. Г.
проф. Маханець О. М.
проф. Наконечний О. Т.
проф. Пелешак Р. М.
проф. Сеті Ю. А.
проф. Скотна Н. В.
чл.-кор. НАНУ Стасюк І. В.
проф. Стахіра Й. М.
проф. Стріха М. В.
проф. Ткач Л. О.
проф. Ткач М. В.
проф. Томашик В. М.
проф. Якобчук П. М.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування і математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
5. Акустoeлектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

Журнал публікує також замовлені огляди з актуальних питань, що відповідають його тематиці, поточну інформацію – хроніку, персоналії, платні рекламні повідомлення, оголошення щодо конференцій.

Основний текст статті повинен відповідати вимогам Постанови Президії ВАК України від 15.01.2003 р. №7-05/1 (Бюлетень ВАК України 1, 2003 р.) і бути структурованим. Матеріали, що надсилаються до Редакції, повинні бути написані з максимальною ясністю і чіткістю викладу тексту. У поданому рукописі повинна бути обґрунтована актуальність розв'язуваної задачі, сформульована мета дослідження, міститися оригінальна частина і висновки, що забезпечують розуміння суті отриманих результатів і їх новизну. Автори повинні уникати необґрунтованого введення нових термінів і вузькопрофільних жаргонних висловів.

Редакція журналу просить авторів при наданні статей до друку керуватися наступними правилами:

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською, або російською, або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків на CD. Рукописи, які пропонуються авторами з України або країн СНД до видання англійською мовою обов'язково доповнюються україномовною або російськомовною версією. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.

2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc).

3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.

4. На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

Лепіх Ярослав Ілліч, Заст. гол. редактора,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, МННФТЦ (НДЛ-3),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.
Телефон / факс +38(048) 723-34-61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
http://semst.onu.edu.ua

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

Рукописи повинні супроводжуватися офіційним листом, підписаним керівником установи, де була виконана робота. Це правило не стосується робіт представлених авторами із закордону чи міжнародними групами авторів.

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

1. PACS і Універсальний Десятковий Код Класифікації (УДК) (для авторів із країн СНД) – у верхньому лівому куті. Допускається декілька відділених комами кодів. Якщо ніякі коди класифікації не позначені, код(и) буде(уть) визначено Редакційною Колегією.

2. Назва роботи (по центру, прописними літерами, шрифт 14pt, жирно).

3. Прізвище (-а) автора(-ів) (по центру, шрифт 12pt).

4. Назва установи, повна адреса, телефони і факси, e-mail для кожного автора, нижче, через один інтервал, окремим рядком (по центру, шрифт 12pt).

5. Анотація: до 1000 символів.

6. Ключові слова: їхня кількість не повинна перевищувати восьми слів. В особливих випадках можна використовувати терміни з двома — чи трьома словами. Ці слова повинні бути розміщені під анотацією і написані тією самою мовою.

П.п. 2,3,4,5,6 послідовно викласти українською, англійською і російською мовами.

Для авторів з закордону, які не володіють українською або російською мовами, пп. 2-5 викладаються англійською мовою.

7. До кожного примірника статті додаються реферати українською / російською (в залежності від мови оригіналу статті), та англійською мовами (кожен реферат на окремому аркуші). Особливу увагу слід приділяти написанню резюме статті англійською мовою. Для цього доцільно користуватися послугами кваліфікованих спеціалістів-лінгвістів з подальшим науковим редагуванням тексту автором(-ами). Перед словом «реферат» необхідно написати повну назву статті відповідною мовою, УДК, прізвища та ініціали авторів, назви установ. Реферат обсягом 200-250 слів має бути структурованим: мета (чітко сформульована), методи дослідження, результати дослідження (стисло),

узагальнення або висновки. Після тексту реферату з абзацу розміщуються ключові слова.

8. Текст статті повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, на білому папері формату А4. Поля: зліва - 3см, справа - 1,5см, вверху і знизу - 2,5см. Шрифт 12pt. Підзаголовки, якщо вони є, повинні бути надруковані прописними літерами, жирно.

Рівняння повинні бути введені, використовуючи MS Equation Editor або MathType. Роботи з рукописними вставками не приймаються. Таблиці повинні бути представлені на окремих аркушах у форматі відповідних текстових форматів (див. вище), чи у форматі тексту (з колонками, відділеними інтервалами, комами, крапкам з комою, чи знаками табулювання).

9. У кінці тексту статті указати прізвища, імена та по батькові усіх авторів, поштову адресу, телефон, факс, e-mail (для кореспонденції).

10. Список літератури повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, з літературою, пронумерованою в порядку її появи в тексті. Бібліографія друкується лише латиницею (кирилиця подається в транслітерації). Порядок оформлення літератури повинен відповідати вимогам ВАК України, наприклад:

[1]. I.M. Cidilkov skii. Elektrony i dyrki v poluprovodnikah. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in The Infrared Handbook, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // Opt. Eng., 26(3), pp. 241-248 (1987).

11. Підписи до рисунків і таблиць повинні бути надруковані в рукописі з двома пробілами після списку літератури. Виносок, якщо можливо, бажано уникати.

Приймаються тільки високоякісні рисунки. Написи і символи повинні бути надруковані усередині рисунку. Негативи, слайди, і діапозитиви не приймаються.

Кожен рисунок повинен бути надрукований на окремому аркуші і мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронуме-

ровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т.д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються. Зі зворотної сторони, напишіть олівцем назву, прізвище(а) автора(-ів), номер малюнка і позначте верх стрілкою.

Фотографії повинні бути оригінальними. Кольоровий друк можливий, якщо його вартість сплачується авторами чи їх спонсорами.

12. Стаття має бути підписана автором (усіма авторами) з зазначенням дати на останній сторінці.

Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

13. Датою надходження статті вважається день, коли до редколегії надійшов остаточний варіант статті після рецензування.

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

Підпис автора у кінці статті означає, що автор передає права на видання своєї статті редакції. Автор гарантує, що стаття оригінальна; ні стаття, ні рисунки до неї не були опубліковані в інших виданнях.

Відхилені статті не повертаються.

INFORMATION FOR AUTHORS

THE REQUIREMENTS ON PAPERS PREPARATION

Journal «Sensor Electronics and Microsystems Technologies» publishes articles, brief messages, letters to Editors, and comments containing results of fundamental and applied researches, on the following directions:

1. Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors
2. Sensors design and mathematical modeling
3. Physical sensors
4. Optical, optoelectronic and radiation sensors
5. Acoustoelectronic sensors
6. Chemical sensors
7. Biosensors
8. Nanosensors (physics, materials, technology)
9. Sensor materials
10. Sensors production technologies
11. Sensors and information systems
12. Microsystems and nano-technologies (MST, LIGA-technologies et al.)
13. Sensor's degradation, metrology and certification

The journal publishes the custom-made reviews on actual questions appropriate to the mentioned subjects, current information – chronicle, special papers devoted to known scientists, paid advertising messages, conferences announcements.

The basic article text should meet the SAC Ukraine Presidium Decree requirements from 15.01.2003 № 7-05/1 (SAC Bulletin № 1, 2003) and be structured. The materials sent to Editors, should be written with the maximal text presentation clearness and accuracy. In the submitted manuscript the actuality of problem should be reflected, the purpose of the work should be formulated. It must contain an original part and conclu-

sions providing the received results essence and their novelty understanding. The authors should avoid the new terms and narrowprofile jargon phrase unreasonable introduction.

Journal Edition asks authors at a direction of articles in a print to be guided by the following rules:

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian, English, or Russian, a hard copy and supplemented with a text file and figures on a CD. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine or CIS countries to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian or Russian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.

4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

Lepikh Yaroslav Illich, The Vice Editor, Odessa National I. I. Mechnikov University, ISEPTC (RL-3), str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65082, Ukraine.

Phone/fax +38(048) 723-34-61,

E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,

http://semst.onu.edu.ua

Manuscripts of articles anonymous reviewing is carried out

The manuscript preparation rules:

The manuscripts should be supplemented with the Official letter signed by a chief manager of the institution where the work was performed. This rule does not apply to papers submitted by authors from abroad or international groups of authors.

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

1. PACS and Universal Decimal Classification code (for authors from CIS) in the top left corner. Several comma-separated codes are allowed. If no classification codes are indicated, the code(s) will be assigned by the Editorial Board.

2. Title of the paper (central, capital, bold, 14pt).

3. Name (-s) of the author(-s) below, in one space (central, normal face, 12pt).

4. Name of affiliated institution, full address, phone and fax numbers, e-mail addresses (if available) for each author below, in one space (central, normal face, 12pt).

5. Abstract: up to 1000 characters.

6. Keywords: its amount must not exceed eight words. In the specific cases it is acceptable to use two- or three-word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian, English and Russian languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian or Russian languages, items 2-5 may be presented only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian / Russian (depending on language of the original all authors of article), and the English language are applied (each abstract on a separate sheet). The special attention should be given to the writing of the article summary in English. For this purpose it is expedient to use the qualified experts - linguists with the further scientific editing the text by the author (-s). Before the word "abstract" it is necessary to write the full article name by the appropriate language, UDC, surnames and the initials of the authors, names of affiliated institutions. The abstract in volume of 200-250 words must be structured: the purpose (precisely formulated),

research methods and results (shortly), generalizations or conclusions. After the text of the abstract from the item key words are placed.

8. Article text should be printed 1,5-spaced on white paper A4 format with a 12pt, margins: left – 3sm, right – 1,5, upper and lower – 2,5sm. Titles of the sections if it is present should be typed bold, capitals.

Equations should be entered using MS Equation Editor or MathType. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when the first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate text formats (see above), or in the text format (with columns separated by interval, commas, or tabulation characters).

9. At the article text end one must indicate surnames, names and patronymics of all authors, the mail address, the phone, a fax, e-mail (for the correspondence).

10. List of references should be 1,5-spaced, with references numbered in order of their appearance in the text. The bibliography is printed only by the roman type (cyrillics represents in transliteration).

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for example:

[1]. I.M. Cidilkov skii. Elektronny i dyrki v poluprovodnikah. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in The Infrared Handbook, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // Opt. Eng., 26(3), pp. 241-248 (1987).

11. Figures and tables captions should be printed in the manuscript double-spaced after the list of references. Footnotes should be avoided if possible.

Only high-quality pictures can be accepted. Inscriptions and symbols should be printed inside picture. Negatives, and slides are not accepted.

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm.

For text inside figures, use 10pt. Measurement units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed. On the backside, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the topside with an arrow.

Photographs should be submitted as original prints. Color printing is possible if its cost is covered by the authors or their sponsors.

12. The article must be signed by author (all authors) with the date indication on the last page.

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified

under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

13. The date of article acceptance is that one when the final variant comes to the publisher after a prepublication review.

After obtaining the proof sheet the author should correct mistakes (clearly cancel incorrect variant with blue or black ink and put the correct variant on border) and send urgently the revised variant to the editor by e-mail.

Author's signature at the article end vouches that author grants a copyright to the publisher. Author vouches that the work has not been published elsewhere, either completely, or in part and has not been submitted to another journal.

Not accepted manuscripts will not be returned.

Комп'ютерне верстання – О. І. Карлічук

Підп.до друку 26.06.2018. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 12,32. Тираж 300 пр. Зам. № 1783 .

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39