

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОСТЮКЕВИЧ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 537.311.322:537.311.4:621.382

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ФОРМУВАННЯ АДСОРБЦІЙНОГО
ВІДГУКУ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

_____ О. М. Костюкевич

Наукові керівники :

Ільченко Василь Васильович, доктор фізико-математичних наук, професор,

Скришевський Валерій Антонович, доктор фізико-математичних наук, професор

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Костюкевич О. М. Вплив перехідних процесів на формування адсорбційного відгуку сенсорних структур на основі наноматеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, Київ, 2024.

Дисертацію присвячено дослідженню фізико-хімічних особливостей формування адсорбційного струмового, ємнісного та опорного відгуків у газочутливих контактах метал-напівпровідник із тонкими проміжними плівками ІТО (оксиду індію-олова), гетероструктур на основі шарів оксидів титану, цинку, індію-олова, кремнієвих фотоелектричних перетворювачів, поруватих вільних шарів карбіду кремнію (SiC), а також вивченню впливу перехідних процесів за участі пасткових рівнів на адсорбційну чутливість вище означених напівпровідникових структур та можливості застосування селективних параметрів цих перехідних процесів для дискримінації хімічних сполук або формування нюхового образу газового середовища.

В роботі на основі аналізу адсорбційно-стимульованих змін вольт-амперних характеристик вперше показано, що причиною зростання зворотного струму крізь перехід p-Si/Ni із нанорозмірною плівкою ІТО під впливом адсорбції молекул етилового та ізопропілового спиртів при постійній прикладеній напрузі є фізичний ефект зменшення висоти потенціального бар'єра у оксидній плівці, зумовлений зміною потенціалу сил дзеркального зображення, що діють на неосновні носії заряду у переході. Сама ж зміна потенціалу сил дзеркального зображення є обумовленою варіаціями діелектричної проникності плівки внаслідок адсорбції та подальшої міграції молекул аналіту у її об'єм.

Експериментально продемонстровано, що попереднє опромінення напівпровідникових структур p-Si/ITO/Ni із низькою чутливістю до адсорбції

газоподібного аміаку ультрафіолетовим світлом із довжиною хвилі 269 нм ($\sim 4,61$ eV) протягом 2-3 хвилин дає змогу підвищити величину адсорбційного відгуку таких структур, причому, зростання може сягати від декількох разів до порядку величини, а опромінення поверхні зразка УФ-світлом під час десорбції аміаку суттєво скорочує час повернення його електричного опору до початкового значення. Ця обставина є важливою з практичної точки зору, оскільки свідчить про те, що допоміжний вплив УФ-випромінювання на хімічний сенсор на основі структур p-Si/ITO/Ni, в принципі, може застосовуватись для сенсibilізації сенсорного елемента та відновлення його електрофізичних характеристик, як альтернатива високотемпературному прогріванню, що має ряд недоліків, пов'язаних із термостимульованими процесами деградації чутливості та підвищеними рівнями енергоспоживання.

Також у роботі представлені результати дослідження циклічних вольт-амперних характеристик сендвічевої Ni/p-Si/TiO_x/Ni та планарної Ni/TiO_x/p-Si/TiO_x/Ni гетероструктур, які дозволили вперше виявити мемристорний ефект у таких переходах, виражений у виникненні частотозалежних та світлозалежних гістерезисних петель на зворотній гілці (для сендвічевого варіанту) і на обох гілках (для планарного варіанту) ВАХ. Результати дослідження поведінки гістерезисних петель під впливом адсорбції молекул ацетону на чутливу поверхню TiO_x дозволили зробити припущення про те, що певні особливості цих петель, а саме їх положення та форма можуть бути використані у ролі речовинно-залежного параметра адсорбційного відгуку даних гетероструктур при умові застосування певних методик (наприклад, розпізнавання образів), які б дозволили виділити ці особливості на фоні концентраційно-залежних варіацій електричного струму.

На основі дослідження перехідних процесів при циклічних змінах величини прикладеної напруги та вмиканні/вимиканні допоміжного освітлення оптичного діапазону запропоновано зонну модель, яка пояснює мемристорні властивості переходів Si/TiO_x і передбачає безпосередню участь процесів обміну зарядом між пастковими ріннями інтерфейсу або глибокими локалізованими пастковими

станами оксиду титану та енергетичними зонами напівпровідника у варіаціях електричної провідності гетероструктур. Показано, що характерні часи даного зарядового обміну є тими фізичними параметрами, що визначають гістерезисні особливості вольт-амперних характеристик, а також їхню поведінку при зміні частоти зондового сигналу.

На прикладі гетероструктури ІТО/наноструктурований TiO_2 , сформованої на скляній основі методами магнетронного напилення та трафаретного друку з використанням нанопорошку TiO_2 , продемонстровано, що гістерезисні властивості є характерними не лише для вольт-амперних характеристик гетероструктур із шарами діоксиду титану, але і для їх вольт-фарадних характеристик. А величина ємнісного відгуку таких структур на адсорбцію з газового середовища може зростати на три порядки при зменшенні частоти зондового сигналу від 1 МГц до 25 Гц, і, що найголовніше, залежність максимального значення ємнісного відгуку від частоти є різною для різних хімічних аналітів, що може бути використано для високоселективної дискримінації хімічних сполук в режимі змінної напруги, прикладеної до таких сенсорних структур.

На основі дослідження частотних залежностей параметрів зразка ІТО/наноструктурований TiO_2 , автором запропоновано та випробувано новітню методику дискримінації хімічних аналітів та формування нюхового образу газового середовища, в основі якої лежить гармонічний аналіз змін форми імпульсів струму крізь газочутливу структуру із ВАХ випростуючого характеру, спричинених взаємодією молекул адсорбату із чутливою поверхнею оксидного шару. У ролі засобу представлення та візуалізації адсорбційних відгуків використано математичний метод головних компонент, що дозволило надійно розділити навіть ті речовини, що належать до одного і того самого класу хімічних сполук (одноатомних спиртів): метанол, етанол, ізопропанол, при довільному порядку їх чергування. Дана методика є досить перспективною, оскільки може стати альтернативою наразі існуючій концепції багатосенсорного газоаналізу у складних і високовартісних нейроморфних системах типу «електронний ніс»,

оскільки принципово дозволяє здійснювати високоселективну дискримінацію аналітів із використанням лише однієї газочутливої комірки, що могло б значно спростити процес виготовлення та калібрування газоаналітичного обладнання, а також знизити його вартість.

Крім того, автором розглянуто деякі із методів підвищення адсорбційної чутливості сенсорних напівпровідникових структур, що не передбачають процедури високотемпературного відпалу зразків після їх виготовлення, і які могли б бути корисними при формуванні гетеропереходів із високою концентрацією пасткових станів, в тому випадку, якщо властивості цих пасткових станів і пов'язаних із ними перехідних процесів передбачається використовувати для детектування та дискримінації складових газового середовища. Серед цих методів: фотосенсибілізація гетероструктур за допомогою світлочутливих напівпровідникових матеріалів, попередня нано- та мікроструктуризація поверхні напівпровідникового субстрату, створення поруватих шарів за допомогою електрохімічного щавлення.

Запропоновано метод фотосенсибілізації газочутливої гетероструктури р-Si/ZnO/Ni шляхом введення до її складу нанорозмірного прошарку телуриду кадмію (CdTe) та подальшим опроміненням її приконтатної ділянки світлом видимого діапазону, що дозволило підвищити величину адсорбційного відгуку на етиловий та ізопропіловий спирти приблизно удвічі.

У дисертації представлені результати, які свідчать про високу адсорбційну чутливість заводських фотоелектричних перетворювачів, виготовлених за стандартною технологічною процедурою, до пари етилового спирту, що свідчить про можливість створення сенсорних елементів на основі кремнію із застосуванням добре відпрацьованого технологічного процесу виготовлення сонячних батарей, можливо, із деякими незначними змінами та удосконаленнями.

На прикладі вільних шарів поруватого карбиду кремнію (SiC) експериментально з'ясовано, що адсорбційно-стимульовані зміни електричної провідності у подібних напівпровідникових структурах головним чином зумовлені електронним обміном між зоною провідності n-SiC та молекулами

аналіту, адсорбованими на поверхні стінок пор, а також змінами характерного часу накопичення заряду на поверхневих станах, відповідальних за перенос цього заряду крізь границі пор.

Вперше показано, що для вільних шарів поруватого SiC, які перебувають під впливом адсорбції насиченої пари етанолу, також характерним є виникнення частотозалежних гістерезисних явищ при багаторазовому вимірюванні вольт-амперних характеристик цих структур у прямому та зворотному напрямках. Причому, після провітрювання зразка ділянки ВАХ, на яких одному значенню напруги відповідають більше одного значення струму, зникають. Передбачається, що і у даному випадку гістерезис є спричиненим процесами перезаряджання поверхневих станів, пов'язаних із дефектами, які відіграють роль адсорбційних центрів для молекул аналіту.

Ключові слова: перехідні процеси, газові сенсори, гетероструктури, наноматеріали, діоксид титану, оксид індію-олова, мемристори, гістерезис, бар'єр Шотткі, селективність, чутливість, гармонічний аналіз, метод головних компонент.

SUMMARY

Kostiukevych O. M. The influence of transient processes on the formation of the adsorption response of nanomaterials-based gas-sensitive structures. –

Qualifying scientific work on the manuscript rights.

Thesis for the degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics in the speciality 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

The dissertation is devoted to the study of the physical and chemical features of the formation of current, capacitive and resistive adsorption responses in gas-sensitive metal-semiconductor contacts with thin intermediate films of ITO, heterostructures based on layers of titanium, zinc and indium-tin oxides, photovoltaic cells, free layers of porous SiC, as well as the study of the influence of trap-induced transient processes on the adsorption sensitivity of the semiconductor structures and the possibility of using the selective parameters of these transient processes for the discrimination of chemical compounds or formation of the olfactory image of gas environment.

Based on the analysis of adsorption-stimulated changes in current-voltage characteristics, it was shown for the first time that the reason for the increase of the reverse current through the p-Si/Ni contact with nano-sized ITO film under the influence of the adsorption of ethyl and isopropyl alcohol molecules at a constant applied bias voltage is the physical effect of decrease of the potential barrier height in the oxide film, caused by a change in the potential of the image forces acting on minority charge carriers in the interface. The change in the potential of the image forces, in turn, is caused by variations in the dielectric constant of the film as a result of adsorption and subsequent migration of analyte molecules into its volume.

It was experimentally demonstrated that preliminary irradiation of p-Si/ITO/Ni semiconductor structures with low sensitivity to adsorption of gaseous ammonia by ultraviolet light with a wavelength of 269 nm (~ 4.61 eV) for 2-3 minutes makes it possible to increase the adsorption response of such structures, the increase can reach

from several times to an order of magnitude. Irradiation of the surface of the sample with UV light during ammonia desorption significantly shortens the time of recovery of its electrical resistance. This circumstance is important from a practical point of view, as it shows that the supplementary effect of ultraviolet radiation on a gas-sensitive cell based on p-Si/ITO/Ni structures can be principally used to sensitize the sensor element and recovery its electrophysical characteristics to the initial state, as an alternative to high-temperature annealing, which has a number of disadvantages, associated with processes of thermally stimulated degradation of sensitivity and increased levels of energy consumption.

The work also presents results of the study of the cyclic current-voltage characteristics of sandwich-type and planar-type heterostructures, which made it possible to find memristor effect in these semiconductor structures for the first time. The memristance is expressed in the occurrence of frequency-dependent and light-dependent hysteresis loops on the reverse branch (for the sandwich-type) and on the both branches (for the planar-type) of the C-V. The results of the study of the behavior of these hysteresis loops under the influence of the adsorption of acetone molecules on the sensitive TiO_x surface allowed to make an assumption that certain features of these loops, namely their position and shape, can be used as a substance-dependent parameter of the adsorption response of these heterostructures by applying some techniques (e. g. pattern recognition), which would make it possible to distinguish these features against the concentration-dependent variations of the electric current.

On the basis of the study of transient processes during cyclic changes in the bias voltage and supplementary optical illumination switching on/off, it was proposed a band model, which explains the memristor properties of Si/ TiO_x junctions and predicts the direct participation of charge exchange processes between trap levels of the interface or localized deep trap states of titanium dioxide and energy bands of the semiconductor in the variations of electrical conductivity of heterostructures. It is shown that the characteristic times of this charge exchange are the physical parameters that determine the hysteresis features of the current-voltage characteristics, as well as their behavior when the frequency of the probe signal changes.

Using the samples of ITO/nano-TiO₂ heterostructure formed on a glass substrate by magnetron sputtering and screen printing from TiO₂ nanopowder, it was demonstrated that hysteresis properties are typical not only for the C-V characteristics of heterostructures with TiO₂ layers, but also for their capacitance-voltage characteristics. And the magnitude of the capacitive response of such structures to adsorption from a gaseous medium can increase by 3 orders of magnitude when the frequency of the probe signal decreases from 1 MHz to 25 Hz, and, most importantly, the dependence of the maximum value of the capacitive response on the frequency is different for different analytes, which can be used for high-selective discrimination of chemical compounds at AC voltage applied to such sensor cells.

The results of study of frequency dependences of parameters of the ITO/nanostructured TiO₂ sample let the author to propose and test the brand-new method of discrimination of chemical analytes and formation of an olfactory image of a gas environment, which is based on the harmonic analysis of changes in the shape of current pulses through a gas-sensitive structure with a rectifier-type C-V characteristic caused by the interaction of adsorbate molecules with a sensitive surface of the oxide layer. Principal component analysis (PCA) was used for presenting and visualizing adsorption responses, which made it possible to separate reliably even those substances belonging to the same class of chemical compounds (monohydric alcohols): methanol, ethanol, isopropanol, with an arbitrary order of their alternation. This technique is quite promising, as it can become an alternative to the currently existing concept of multi-sensor gas analysis in "electronic nose"-type complex and expensive neuromorphic systems, as it allows highly selective discrimination of analytes using only one gas-sensitive cell, which could significantly simplify the manufacturing and calibration process of gas analytical equipment, as well as to reduce its cost.

In addition, the author considered some of the methods of increasing the adsorption sensitivity of sensor semiconductor structures, which do not involve the procedure of high-temperature annealing of samples after their fabrication, and which could be useful in the formation of heterojunctions with a high concentration of trap states, when the properties of these trap states and related transient processes are

supposed to be used for detection and discrimination of gas medium components. Among these methods: photosensitization of heterostructures using light-sensitive semiconductor materials, preliminary nano- and microstructuring of the semiconductor substrate surface, creation of porous layers using electrochemical etching.

A method of photosensitization of p-Si/ZnO/Ni gas-sensitive heterostructure is proposed by introducing a nano-sized layer of cadmium telluride (CdTe) into its composition and further irradiating its contact area with visible light, which allows to increase the adsorption response to ethyl and isopropyl alcohols up to twice.

The dissertation presents results that show high adsorption sensitivity of factory photoelectric converters, manufactured according to a standard technological procedure, to ethyl alcohol vapor, which indicates the possibility of creating Si-based sensor using a well-established solar cell manufacturing process, perhaps with some minor changes.

Using the samples of free layers of porous silicon carbide (SiC), it was experimentally found that adsorption-stimulated changes in electrical conductivity in similar semiconductor structures are mainly caused by electronic exchange between the conduction band of n-SiC and analyte molecules adsorbed on the surface of the pore walls and variations of characteristic time of charge accumulation on the surface states responsible for the transfer of this charge through the pore boundaries.

It was also shown for the first time that occurrence of frequency-dependent hysteresis phenomena during repeated measurements of the current-voltage characteristics in the forward and reverse directions is typical for free layers of porous SiC under the influence of adsorption of saturated ethanol vapor. Moreover, the current ambiguities on the C-V characteristics are disappearing after following sample purge from adsorbate. It is assumed, that in this case hysteresis is also caused by processes of recharging of surface states associated with defects that play the role of adsorption centers for molecules of analyte.

Key words: transient processes, gas sensors, heterostructures, nanomaterials, titanium dioxide, indium-tin oxide, memristors, hysteresis, Schottky barrier, selectivity, sensitivity, harmonic analysis, principal component analysis.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Effect of gas environment on electrophysical parameters of heterojunctions on the basis of Schottky barrier with nano-structured (95% In_2O_3 + 5% SnO_2) oxide films / V.V. Il'chenko, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, V.I. Radko, N.S. Goloborodko. *Ukrainian Journal of Physics*. 2016. Vol. 61, № 1. P. 38-43. (SCOPUS).
2. Memristor effect in $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$ and $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$ heterojunctions / V.A. Skryshevsky, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, O.V. Tretyak. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, № 1. P. 01023-1-01023-3. DOI: 10.21272/jnep.9(1).01023 (SCOPUS).
3. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Application of harmonic analysis and principal component analysis for discrimination of adsorbates in gas-sensitive ITO/nanostructured TiO_2 heterojunction. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2022. Vol. 14, № 1. P. 01005-1-01005-5. DOI: 10.21272/jnep.14(1).01005 (SCOPUS).

Статті у іноземних наукових періодичних виданнях

4. Memristor effect in sandwich-type $\text{Ni-TiO}_x/\text{p-Si-Ni}$ heterojunction / O.M. Kostiukevych, V.A. Skryshevsky, V.V. Lendiel, Yu.G. Shulimov, A.I. Manilov, O.Ye. Lushkin. *Journal of Nano Research*. 2016. Vol. 39. P. 114-120. DOI: 10.4028/www.scientific.net/jnanor.39.114 (SCOPUS).
5. Ethanol gas sensing performance of electrochemically anodized freestanding porous SiC / Y.S. Milovanov, V.A. Skryshevsky, I.V. Gavrilchenko, O.M. Kostiukevych, S.V. Gryn, S.A. Alekseev. *Diamond and Related Materials*. 2019. Vol. 91. P. 84–89. DOI: doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.008 (SCOPUS).

Матеріали наукових конференцій

6. Mass spectrometer usage at research of gas sensitivity heterojunction thick film of SnO_2 on the silicon substrate / V.P. Chahun, V.V. Il'chenko, V.N. Telega,

A.N. Kostukevich, I.M. Paguta. *Vth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2005)*: proceedings of the conference (June 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2005. P. 108-109.

7. Response of structures based on the thick film SnO₂-silicon at the change of gases environment and their concentration / V.P. Chahun, V.V. Il'chenko, A.I. Kravchenko, A.N. Kostukevich, I.M. Paguta. *Vth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2005)*: proceedings of the conference (June 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2005. P. 110-111.

8. Дослідження можливості створення тонких оксидних плівок SnO₂:Ni методом магнетронного нереактивного напорошення / В.В. Ільченко, О.М. Костюкевич, О.Г. Колесник, О.Є. Лушкін, А.В. Рудь. *4-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4)*: тези доповідей (28 червня – 2 липня, 2010, Одеса, Україна). Одеса: Астропринт, 2010. С. 318.

9. Mass-spectrometric study of thin SnO₂:Ni oxide film, obtained by magnetron non-reactive sputtering / V.V. Il'chenko, O.M. Kostyukevich, O.G. Kolesnyk, O.E. Lushkin, A.V. Rud', V.M. Telega. *VIth International Conference "Electronics and Applied Physics" (APHYS-2010)*: proceedings of the conference (October 20-23, 2010, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2010. P. 62-63.

10. About non-reactive magnetron sputtering of tin oxide / V.V. Il'chenko, O.E. Lushkin, O.M. Kostukevich, M.V. Kobzistyy, V.I. Radko. *VIIth International Conference "Electronics and Applied Physics" (APHYS-2011)*: proceedings of the conference (October 19-22, 2011, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2011. P. 58-59.

11. Il'chenko V.V., Kostiukevych O.M., Tarasiuk B.I. Using of the flash evaporation for deposition of the SnO₂ and MnO₂ gas sensitive layers of the semiconductor heterojunctions. *XIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2013)*: proceedings of the conference (June, 12-15, 2013, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2013. P. 92-93.

12. Memristor effect in sandwich-type Ni-TiO_x-p/Si-Ni heterojunction O.M. Kostiukevych, V.A. Skryshevsky, V.V. Lendiel, Yu.G. Shulimov, A.I. Manilov, O.Ye. Lushkin. *NATO Advanced Research Workshop "Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting"*: conference abstracts (April 13-16, 2015, Lviv, Ukraine). Kyiv: V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 2015. P. 48-49.

13. Memristor effect in metal-TiO_x-Si heterojunction. V.A. Skryshevsky, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, O.V. Tretyak. *International Conference on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics (MicroTherm'2015) and International Conference on Smart Engineering of New Materials (SENM'2015)*: official proceedings of MicroTherm 2015 (22-25 June, 2015, Lodz, Poland). Lodz: Lodz University of Technology, 2015. P. 133-137. ISBN: 978-83-932197-3-5.

14. Investigating the possibility of the solar cell functioning as a gas sensor / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko, O.V. Pavlivskiy. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). – Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 71-72.

15. Effect of ultraviolet radiation on the current characteristics of semiconductor gas sensors with Schottky barrier / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko, S.Y. Vasilchuck. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 73-74.

16. Influence of ammonia adsorption and ultraviolet radiation on current characteristics of Ni-ITO-(95%In₂O₃+5%Sn)-pSi-Al gas sensitive heterostructures / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko, A.I. Paltsev, M.I. Paliukh. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 77-78.

17. Techniques of improving the response magnitude for gas sensors based on ITO films / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko. *International Research and Practice Conference “Nanotechnology And Nanomaterials” (NANO-2016)*: abstract book (August, 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). Lviv: Eurosvit, 2016. P. 74.

18. Capacitance-voltage profiling and capacitance kinetics of the ITO-nano-TiO₂ gas-sensitive samples at various frequencies / V.A. Skryshevsky, O.M. Kostiukevych, O.Ye. Lushkin, I.I. Ivanov. *XIIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2017)*: proceedings of the conference (October, 24-27, 2017, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2017. P. 80-81.

19. About the role of anti-reflective coating in gas sensitivity of the Si-based photovoltaic cells / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, O.V. Pavlivskiy, V.M. Telega. *XVIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2018)*: proceedings of the conference (May, 22-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. P. 102-103.

20. Studying of photosensitivity and gas sensitivity of Si-CdTe-ZnO heterostructures / O.Ye. Lushkin, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, V.V. Gaponenko, V.M. Telega. *XVIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2018)*: proceedings of the conference (May, 22-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. P. 65-66.

21. Skryshevsky V., Kostiukevych O., Ivanov I. ITO-nano-titania gas sensors at adsorption of ethanol, acetone and water molecules. *2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2018)*: conference proceedings (April, 24-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2018. P. 41-45 (SCOPUS).

22. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Applying harmonic analysis to recognition of adsorbates with a single gas-sensitive heterostructure. *XVth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2019)*: proceedings of the conference (October 23-26, 2019, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2019. P. 36-37.

23. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Application of the fast Fourier transform and principal component analysis for recognition of adsorbates with a single gas-sensitive cell. *XVIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2020)*: proceedings of the conference (November, 18-21, 2020, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2020. P. 25-26.

24. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Current-voltage characteristics and current kinetics of the ITO/nanostructured TiO₂ heterojunction at adsorption of monohydric alcohols. *XVIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2021)*: proceedings of the conference (October 19-23, 2021, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2021. P. 52-53.

25. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Lendiel V.V. Adsorption sensitivity of the sandwich-type Ni/TiO_x/p-Si/Ni and planar Ni/TiO_x/p-Si/TiO_x/Ni memristive heterostructures. *XVIIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2022)*: proceedings of the conference (October 18-22, 2022, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2022. P. 52-53.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	16
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 - ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	30
1.1. Адсорбційно-десорбційні ефекти при взаємодії газового середовища з поверхнею твердого тіла	30
1.2. Газові сенсори на основі контактних явищ у напівпровідниках.....	36
1.3. Питання чутливості та селективності. Використання наноструктурних об'єктів у ролі газочутливих шарів сенсорів.....	43
1.4. Перехідні процеси в контакті метал-напівпровідник за участі пасткових рівнів.....	48
1.5. Мемристорний ефект у наноструктурованих матеріалах та застосування мемристорів у газовій сенсоріці	55
1.6. Висновки	59
РОЗДІЛ 2 - ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР	61
2.1. Термічне напилення тонких плівок у вакуумі	61
2.2. Метод магнетронного напилення. Хімічний склад та морфологія плівок...	63
2.3. Формування напівпровідникових структур	66
2.4. Апаратура та методики для електрофізичних досліджень. ВАХ, ВФХ, імпедансні характеристики, кінетика струму, ємності та опору.....	69
2.5. Гармонічний аналіз та метод головних компонент, як засоби дослідження перехідних процесів та нелінійності ВАХ.....	74
2.6. Фотолюмінісцентна спектроскопія та раманівська спектроскопія.....	79
2.7. Висновки	80
РОЗДІЛ 3 - ГАЗОЧУТЛИВІ БАР'ЄРИ ШОТТКІ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК ІТО НА КРЕМНІЇ.....	81

3.1. Фізичний механізм впливу адсорбції молекул на ВАХ бар'єрних структур із нанорозмірною плівкою ІТО.....	81
3.2. Вплив УФ-освітлення на ВАХ та кінетику струму газочутливих структур на основі бар'єра Шотткі.....	86
3.3. Висновки	92
РОЗДІЛ 4 - МЕМРИСТОРНИЙ ЕФЕКТ У ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ ТА	
МОЖЛИВІСТЬ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ХІМІЧНИХ	
АНАЛІТІВ	94
4.1. Мемристорний ефект у сендвічевих та планарних гетероструктурах на основі наноструктурованого TiO_2	94
4.2. Вплив освітлення на мемристорний ефект у сендвічевих та планарних гетероструктурах на основі наноструктурованого TiO_2	100
4.3. Вплив адсорбції з газового середовища на мемристорний ефект у гетероструктурах на основі наноструктурованого TiO_2	106
4.4. Висновки	109
РОЗДІЛ 5 - ВИКОРИСТАННЯ ЧАСТОТОЗАЛЕЖНИХ ПЕРЕХІДНИХ	
ПРОЦЕСІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ ДЛЯ ДИСКРИМІНАЦІЇ	
ХІМІЧНИХ АНАЛІТІВ	111
5.1. Частотна залежність ВФХ та кінетики ємнісного відгуку сенсорних гетероструктур ІТО/наноструктурований TiO_2	111
5.2. Дискримінація хімічних аналітів за допомогою газочутливої гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 із застосуванням гармонічного аналізу та методу головних компонент.....	121
5.3. Висновки	133
РОЗДІЛ 6 - МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЧУТЛИВОСТІ	
СЕНСОРНИХ СТРУКТУР ПРИ ВИКОРИСТАННІ МОДИФІКОВАНИХ	
НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА ОСВІТЛЕННЯ.....	135
6.1. Адсорбційна чутливість гетероструктури p-Si/CdTe/ZnO/Ni при її додатковому освітленні	135

6.2. Фотоелектричні перетворювачі із р-n переходом у ролі сенсорної структури	142
6.3. Сенсорні властивості вільних шарів нано-SiC	148
6.4. Висновки	158
ВИСНОВКИ ДО РОБОТИ	160
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	162
ДОДАТКИ	178
Додаток А. Перелік опублікованих праць за темою дисертації	178

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

АСМ	– атомна силова мікроскопія
АЦП	– аналогово-цифровий перетворювач
ЕПФ	– елемент постійної фази
ВАХ	– вольт-амперна характеристика
ВРЗ	– висока роздільна здатність
ВФХ	– вольт-фарадна характеристика
ІЧ	– інфрачервоний
МОН	– метал-оксид-напівпровідник
МРП	– магнетронний розпилюючий пристрій
ОПЗ	– область просторового заряду
ПЗЗ	– прилад із зарядовим зв'язком
РСГР	– релаксаційна спектроскопія глибоких рівнів
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
ТЕМ	– трансмісійна електронна мікроскопія
ТСП	– термостимульована поляризація
УФ	– ультрафіолетовий
ФЕП	– фотоелектричний перетворювач
ЦАП	– цифро-аналоговий перетворювач
CPE	– constant phase element (елемент постійної фази)
C-V	– current-voltage (вольт-амперний/амперна)
FFT	– Fast Fourier transform (швидке перетворення Фур'є)
ITO	– indium-tin oxide (оксид індію-олова)
TO	– transverse optical (phonons) (поперечні оптичні (фонони))

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Останнім часом потреба у всебічному аналізі газового середовища стає все більш нагальною у зв'язку з актуалізацією ряду проблем, що мають відношення до різноманітних галузей промисловості, сільського господарства, постають перед науковцями, медиками та екологами. Задля вирішення цих проблем необхідно володіти інформацією про характеристики відповідного середовища та про динамічні зміни у ньому.

Така інформація може бути отримана за допомогою так званих газочутливих датчиків (*газових сенсорів*). Подібні прилади з успіхом застосовуються починаючи з 60-х років минулого століття [1]. З тих пір розроблено чимало типів газових сенсорів, функціонування яких ґрунтується на різних фізичних ефектах, але усіх їх об'єднує загальний принцип формування вихідного сигналу: перетворення хімічної інформації, що відповідає концентрації певної газової компоненти в придатну для подальшої обробки та вимірювання форму, як правило, у форму електричного або оптичного сигналу.

Оцінка світового ринку газоаналітичного обладнання показує, що наразі галузі-споживачі сенсорів розташувалися у такому порядку відповідно до рівня попиту [2]: промисловість (крім нафтохімічної) (20%), нафтопереробка (17%), автотранспорт (14%), побут, системи «розумний будинок» (14%), екологічний моніторинг (13%), медицина (11%), сільське господарство (5%), інше (6%).

Одним із найперспективніших напрямків розвитку сенсорної електроніки, доля у потребі в якому може суттєво зрости у найближчому майбутньому, є створення медичних приладів для неінвазивного скринінгу деяких захворювань за наявністю так званих ендогенних біомаркерів у продуктах видиху пацієнта.

У повітрі, яке видихає людина, станом на сьогодні ідентифіковано більше 3000 найрізноманітніших летких органічних та неорганічних речовин [3]. Поява, збільшення або зменшення концентрації деяких з них може бути зумовлена, наприклад, порушеннями процесів метаболізму, вираженими у зміні газообміну

між організмом та оточуючим середовищем або присутністю продуктів життєдіяльності хвороботворних бактерій в тому чи іншому органі.

Так, наприклад, ріст концентрації певних ізотопічних модифікацій діоксиду вуглецю (CO_2) може свідчити про інфікування бактерією *Helicobacter pylori*, гастропарез або розлади функції печінки [4], зростання вмісту монооксиду вуглецю (CO) – про наявність гемолітичної анемії [5], астми [6], бронхіту [7]. Збільшення концентрації оксидів азоту – про хронічне обструктивне захворювання легенів [8], астму та алергічне запалення дихальних шляхів [9]. За наявністю пари ацетону (CH_3COCH_3) та інших кетонів у продуктах видиху можна діагностувати діабетичний кетоацидоз [10] або рак легенів [11], а аміаку (NH_3) – хронічну хворобу нирок [12]. Робляться спроби вирішення актуальної у останні роки проблеми діагностування гострої респіраторної інфекційної хвороби COVID-19 за зміною співвідношення концентрацій у видиху пацієнтів оцтового альдегіду (CH_3CHO), пропіонового альдегіду ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$), гептилового альдегіду ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$), капрілового альдегіду ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$), ацетону (CH_3COCH_3), 2-бутанону ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$), метанолу (CH_3OH), ізопрену ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), пропанолу ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) [13] та інших речовин [14]. Є певні успіхи у визначенні біомаркерів відкритої форми туберкульозу [15].

Очевидно, що газоаналітичне обладнання, яке можна було б застосувати для однозначної ідентифікації та кількісної оцінки вище згаданих речовин, має бути не лише достатньо чутливими, але й володіти високою селективністю, тобто здатністю реєструвати зміни концентрації виключно цільової хімічної сполуки (*аналіту*) і, у ідеалі, не зазнавати шкідливого впливу зі сторони інших (фонових) компонент у газовому середовищі, яке аналізується. На практиці такі вимоги у повній мірі може задовольнити лише досить складне, громіздке та надзвичайно дороге мас-спектрометричне і хроматографічне устаткування, експлуатація якого під силу лише висококваліфікованому персоналу.

Однак, у більшості випадків, як виявилось, для здійснення медичного скринінгу зовсім не обов'язково проводити складну процедуру диференціації газового середовища на складові з наступною ідентифікацією хімічних сполук та

кількісною оцінкою їх співвідношення, достатньо зосередитись на інтегральному аналізі особливостей запахів (нюхових образів) видиху, що супроводжують перебіг тієї чи іншої хвороби.

Із задачею аналізу нюхових образів наразі непогано справляються багатосенсорні прилади типу «електронний ніс», доповнені різноманітними системами математичної обробки вихідного сигналу із використанням алгоритмів штучного інтелекту. Вони вже з успіхом застосовуються у медицині для безболісного експрес-діагностування та контролю протікання таких захворювань, як цукровий діабет або рак легенів [16].

Не дивлячись на те, що на даний момент поки що не зовсім зрозуміло, зміни концентрації яких саме ендогенних біомаркерів є специфічними для гострої респіраторної вірусної хвороби COVID-19, системи «електронний ніс» вже успішно застосовуються для її неінвазивного скринінгу із точністю на рівні 95-96%, що не гірше, ніж у випадку використання інвазивних, дорогих тестів на основі полімеразної ланцюгової реакції, які вважаються золотим стандартом у діагностиці COVID-19 [17]. Проте, суттєвим недоліком цих систем все ще лишається їх порівняно висока вартість, великі габарити та суттєвий вплив таких зовнішніх факторів, як температура і відносна вологість оточуючого повітря на результати аналізу, через що «електронні носи» підлягають обов'язковим багатоетапним процедурам калібрування та попередньої підготовки [18].

Основою будь-якого сучасного «електронного носу» є масив із принаймні слабоселективних сенсорних комірок найрізноманітніших типів. Найбільш перспективними з них себе зарекомендували напівпровідникові структури діодного типу із метал-оксидними шарами завдяки простоті виготовлення, високій адсорбційній чутливості, надійності, стабільності експлуатаційних характеристик та добрій інтегрованості у традиційні мікро- та нанoeлектронні схеми [19]. Проте, сенсори на основі напівпровідникових переходів все ще лишаються відносно новим об'єктом вивчення. Фізико-хімічні особливості формування адсорбційного відгуку у інтерфейсах різного роду наразі ще недостатньо зрозумілі.

Вище наведені переваги а також заманливі перспективи промислового та побутового застосування обумовили сплеск інтересу до діючих структур у ролі газочутливих елементів, але нестача як теоретичних, так і експериментальних відомостей про фізичні механізми, що лежать у основі їх адсорбційної чутливості гальмує процес удосконалення параметрів датчиків на їх основі. Особливо це стосується ролі різного роду перехідних процесів, пов'язаних із дефектами кристалічної ґратки у подібних структурах, при формуванні адсорбційного відгуку, оскільки такі перехідні процеси традиційно розглядаються лише як паразитні явища, що погіршують експлуатаційні характеристики сенсорного обладнання. Якщо їм і приділяється увага у відповідній літературі, то майже виключно у контексті способів їх нівелювання.

Однак, не виключено, що саме перехідні процеси, наявні у сенсорних комірках на основі напівпровідникових інтерфейсів можуть стати ключем до вирішення таких складних проблем газової сенсорики, як підвищення селективності по відношенню до певної хімічної компоненти газового середовища чи, навіть, керування селективними властивостями комірки за допомогою зовнішніх чинників: світла або частоти прикладеної напруги. Саме тому питання про роль світлозалежних та частотозалежних перехідних процесів у формуванні адсорбційного відгуку напівпровідникових сенсорних структур є не лише, на жаль, недооціненим, а і, без сумніву, актуальним та важливим з точки зору розвитку технологій газоаналізу та розпізнавання запахів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізичної електроніки факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з планом роботи лабораторії фізичної електроніки по темах: № 01БФ052-04 – «Фізичні основи впливу адсорбційно-емісійних явищ на формування функціонально важливих параметрів гетерофазних напівпровідникових сенсорних структур для систем контролю в біоінженерії та енергокомплексі» (номер державної реєстрації 0101U001566, 2001-2005), № 06БФ052-01 – «Фундаментальні основи новітніх та ресурсозберігаючих

технологій на основі радіофізики та електроніки» (номер державної реєстрації 0106U006625, 2006-2010), № 11БФ052-01 – «Фундаментальні основи створення та методи дослідження нанорозмірних структур з керованими параметрами для потреб енергокомплексу» (номер державної реєстрації 0111U006682, 2011-2015), 16БФ052-01 – «Електронні, магнітні, мікрохвильові та оптичні властивості мікро- та наноструктур на поверхнях напівпровідників і діелектриків» (номер державної реєстрації 0116U004753, 2016-2018), № 19БФ052-02 – «Дослідження властивостей низькотемпературної газорозрядної плазми для технологічних застосувань» (номер державної реєстрації 0119U100328, 2019-2021), № 22БФ052-02 - «Фізичні основи технологічних застосувань низькотемпературної плазми» (номер державної реєстрації 0122U001695, 2022-2024).

Мета і завдання дослідження. Метою виконання даної дисертаційної роботи є дослідження ролі перехідних процесів, зумовлених ефектами обміну зарядом між пастковими рівнями та енергетичними зонами напівпровідникових матеріалів, у формуванні адсорбційного відгуку газочутливих контактів метал-напівпровідник та гетероструктур на основі наноструктурованих оксидних та карбідних шарів, а також з'ясування можливості застосування сорбційно залежних властивостей цих процесів для здійснення високоселективної дискримінації хімічних аналітів за допомогою одиночних сенсорних комірок.

Вище зазначена мета досягалась шляхом вирішення таких завдань:

1. Виготовити експериментальні сенсорні структури на основі напівпровідникових та діелектричних субстратів із проміжними наноструктурованими шарами різного хімічного складу, а також без них, застосовуючи такі методи формування, які б забезпечували суттєвий подальший вплив перехідних процесів на функціонування експериментальних зразків.

2. Дослідити електрофізичні принципи формування адсорбційного відгуку при взаємодії газового середовища різної хімічної природи із чутливою поверхнею діодних сенсорних структур із бар'єром Шотткі на прикладі випростуючого переходу Si/Ni, що містить проміжну тонку плівку ІТО, з'ясувати

особливості впливу ультрафіолетового випромінювання на величину їх адсорбційного відгуку.

3. Дослідити природу перехідних процесів, зумовлених перезарядженням пасткових рівнів, у гетероструктурах на основі переходу Si/TiO_x сендвічевої та планарної будови, а також залежність параметрів гістерезису вольт-амперних характеристик даних гетероструктур від швидкості зміни прикладеної напруги, наявності/відсутності опромінення світлом видимого діапазону і адсорбції з газового середовища.

4. Оцінити можливість розпізнавання хімічних аналітів за особливостями кінетики сорбційно індукованих змін електричної ємності та електричного струму крізь газочутливі експериментальні зразки за різних частот зондового сигналу, запропонувати зручний метод виявлення цих речовинно-залежних особливостей з метою подальшої високоселективної дискримінації аналітів.

5. Визначити, які саме методи є придатними для підвищення адсорбційної чутливості сенсорних комірок, в яких перехідні процеси можуть відігравати важливу корисну роль у газодетектуванні, і, в той же час, не призводять до суттєвого зменшення впливу цих перехідних процесів на формування адсорбційного відгуку.

Об'єктом дослідження є газочутливі контакти метал-напівпровідник із проміжним шаром ІТО, гетероструктури на основі оксидів цинку та титану, вільні шари поруватого карбїду кремнію та фрагменти промислових кремнієвих ФЕП.

Предметом дослідження є фізико-хімічні особливості формування адсорбційного відгуку у газочутливих напівпровідникових структурах та роль перехідних процесів, пов'язаних із пастковими рівнями, у цьому формуванні.

Методи дослідження. Експериментальні зразки були виготовлені із залученням методів термічного випаровування у вакуумі, магнетронного розпилення у розряді постійного струму у аргонівій плазмі, реактивного магнетронного розпилення у аргонно-кисневій газовій атмосфері, а також за допомогою електрохімічного щавлення у водному та водно-етаноловому розчинах фтороводневої кислоти. Електрофізичні властивості експериментальних

зразків досліджувалися шляхом вимірювання вольт-амперних, вольт-фарадних характеристик, кінетики змін електричного струму, ємності та опору, аналізу спектрів гармонік імпульсів наскрізного струму та результатів імпедансної спектроскопії. Морфологічні особливості поверхні шару TiO_x та вільних шарів SiC досліджувалась із застосуванням атомної силової мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії із високою роздільною здатністю, політип, кристалографічна орієнтація, характер дефектів та хімічний склад поверхні цих шарів – за допомогою раманівської спектроскопії та спектроскопії фотолюмінісценції, а розподіл пор у шарах SiC за розміром – методом адсорбційних та десорбційних ізотерм Баррета-Джойнера-Халенди.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Показано, що домінуючим механізмом адсорбційної чутливості контакту $p\text{-Si}/\text{Ni}$ із проміжним нанорозмірним шаром ІТО ($95\% \text{In}_2\text{O}_3 + 5\% \text{SnO}_2$) до пари етилового та ізопропілового спиртів є сорбційно-стимульована зміна висоти потенціального бар'єра у оксидній плівці внаслідок зміни дії сил зображення на неосновні носії заряду у переході метал-напівпровідник, а також те, що ця зміна дії сил зображення, в свою чергу, зумовлена варіацією діелектричної проникності перехідного шару під впливом дифузії молекул адсорбату у об'єм оксидної плівки.

2. Виявлено мемристивний ефект у газочутливих гетероструктурах на основі переходу $p\text{-Si}/\text{TiO}_x$ у сендвічевому та планарному виконанні, який, на відміну від класичних титан-оксидних мемристорів, є характерним саме для випростуючих, а не омичних контактів. З'ясовано, що в основі формування цього мемристивного ефекту лежать процеси перезарядження пасткових рівнів у об'ємі оксидної плівки та/або на границі Si/TiO_x .

3. На основі результатів дослідження частотозалежних особливостей змін ВФХ та кінетики електричної ємності переходів ІТО/нано- TiO_2 під впливом адсорбції різних органічних та неорганічних хімічних сполук запропоновано використовувати речовинно-залежні параметри перехідних процесів у таких переходах для здійснення високоселективної дискримінації хімічних аналітів.

4. Виявлено високу чутливість стандартних кремнієвих фотоелектричних перетворювачів до адсорбції таких речовин, як етиловий спирт, що свідчить про можливість використання добре відпрацьованої технології виготовлення сонячних елементів також і для створення сенсорних комірок.

5. Продемонстровано ефект фотостимульованого підвищення адсорбційної чутливості гетероструктури $p\text{-Si}/\text{CdTe}/\text{ZnO}/\text{Ni}$ до етилового та ізопропілового спиртів при опроміненні її поверхні світлом із довжиною хвилі 458 нм.

6. Показано, що сенсорні властивості вільних шарів поруватого карбиду кремнію (SiC) головним чином зумовлені двома важливими факторами:
а) залежністю характерного часу накопичення заряду на поверхневих рівнях, відповідальних за перенос заряду крізь границі, від стану поверхні пор зразка;
б) електронним обміном між молекулами адсорбату та зоною провідності $n\text{-SiC}$.

7. На вольт-амперних характеристиках сенсорних зразків SiC виявлено чітко виражений адсорбційно-індукований гістерезис, подібний до того, що спостерігався у гетероструктурах на основі оксиду титану.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано метод відновлення електрофізичних параметрів структур на основі випростуючого контакту Шотткі з нанорозмірним проміжним шаром ІТО, що зазнали змін під впливом газового середовища, шляхом опромінення їх поверхні ультрафіолетовим світлом, який є менш енергозатратним ніж традиційне високотемпературне прогрівання та здатен суттєво пришвидшити процес повернення зворотних та прямих струмів крізь зразок до початкових значень (у 4 рази та десятки разів відповідно після дії аміаку).

Виявлений мемристивний ефект у випростуючому гетеропереході $p\text{-Si}/\text{TiO}_x$ відкриває можливості до створення нової елементної бази, яка є значно більш сумісною із мікро- та нанoeлектронними технологічними процесами, ніж класичні метал-оксид-металічні мемристори на основі оксиду титану.

Запропоновано новітню методику високоселективної дискримінації хімічних аналітів за допомогою одиночної сенсорної комірки із вольт-амперною характеристикою випростуючого характеру шляхом гармонічного аналізу

імпульсів струму при прикладанні до неї синусоїдальної напруги і подальшим застосуванням методу головних компонент для розділення адсорбційних відгуків за співвідношенням амплітуд головних гармонік спектру. Дана методика є перспективною, як альтернатива більш складній і затратній багатосенсорній нейроморфній концепції формування нюхових образів та дискримінації хімічних сполук і, у найпростішому випадку, може бути використана, наприклад, для швидкого розрізнення таких хімічних сполук, як метиловий та етиловий спирти.

Особистий внесок здобувача. У роботах (1, 6, 7) автором взято участь у обговоренні експериментальної методики та трактуванні отриманих експериментальних результатів. Для робіт (2, 4, 12, 13, 24, 25) виготовлено омичні контакти експериментальних зразків, особисто виміряно усі експериментальні характеристики (крім ВФХ у (4)), проведено аналіз експериментальних даних. Для робіт (3, 22, 23) запропоновано новітню методику дискримінації хімічних аналітів, побудовано відповідну експериментальну установку на основі звукової плати ПК, проведено усі вимірювання та аналіз гармонічних спектрів, а також графіків головних компонент для оцінки селективності методики дискримінації хімічних аналітів. Для роботи (5) виміряно циклічні ВАХ зразка поруватого SiC. Для робіт (8-10) створено експериментальні зразки на основі шарів $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ методом магнетронного нереактивного напилення, оцінено вплив високотемпературного прогрівання на структуру та хімічний склад отриманих плівок, а також зміни хімічного складу поверхні магнетронної мішені до і після її тривалого використання. Для роботи (11) виготовлено експериментальні зразки p-Si/ SnO_2 та p-Si/ MnO_2 методом вибухового напилення, виміряно їх вольт-амперні характеристики за наявності та відсутності насиченої пари етилового спирту. Для робіт (14-17, 19, 20) виготовлено експериментальну установку на основі блоку АЦП/ЦАП та створено програмне забезпечення для вимірювання та візуалізації (крім ВАХ у (16)), проведено аналіз отриманих даних. Для робіт (18, 21) виготовлено контакти експериментальних зразків, створено програмне забезпечення для вимірювання кінетики електричної ємності та циклічних вольт-

фарадних характеристик, особисто виміряно кінетичні криві та ВФХ зразків у різних середовищах, проаналізовано та пояснено експериментальні результати.

Постановка наукових задач, підбір оптимальних методик дослідження, а також інтерпретація та обговорення експериментальних результатів проводилися спільно із науковими керівниками.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати досліджень, що викладені у дисертації, були оприлюднені на 4th International Scientific and Technical Conference "Sensors Electronics and Microsystems Technology" (SEMST-4) (28 June – 2 July, 2010, Odesa, Ukraine), NATO Advanced Research Workshop "Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting" (13-16 April, 2015, Lviv, Ukraine), International Conference on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics (MicroTherm'2015) and International Conference on Smart Engineering of New Materials (SENM'2015) (22-25 June, 2015, Lodz, Poland), International Research and Practice Conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2016) (August, 24-27, 2016, Lviv, Ukraine), 2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (April, 24-26, 2018, Kyiv, Ukraine), а також були неодноразово представлені на Міжнародній конференції молодих вчених з прикладної фізики (Київ, Україна) та Міжнародній конференції «Електроніка та прикладна фізика» (Київ, Україна).

Публікації. Основні положення дисертації висвітлено у 25 публікаціях, з яких 3 статті у фахових наукових виданнях України, 2 статті у іноземних наукових періодичних виданнях, 20 праць апробаційного характеру у збірниках тез та доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. До складу дисертації входять: вступ, шість розділів, висновки, список цитованих джерел (145 найменувань на 16 сторінках), 1 додаток. Загальний обсяг дисертації - 182 сторінки (з яких 35 повністю зайнято рисунками або таблицями), містить 65 рисунків та 4 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Адсорбційно-десорбційні ефекти при взаємодії газового середовища з поверхнею твердого тіла

Контакт газового середовища із поверхнею твердого тіла завжди супроводжується рядом фізичних або хімічних взаємодій, серед яких найбільш важливими є процес зв'язування (*сорбції*) молекул газів або пари (*сорбтиву*) молекулами, що входять до складу твердого тіла (*сорбенту*) та зворотний до нього процес вивільнення (*десорбції*) зв'язаних молекул або продуктів їх хімічних реакцій (*адсорбату*) з твердого тіла назад у газове середовище.

В залежності від локалізації, явище сорбції поділяють на *адсорбцію*, коли у процесі зв'язування задіяна лише поверхня твердого тіла, не залежно від того, чи це є площина, чи розвинена усередину поверхня пор або границь зерен речовини, та *абсорбцію*, в тому випадку, коли у зв'язуванні бере участь увесь об'єм твердого тіла, або його частина. В залежності ж від природи та міцності утворюваного зв'язку, адсорбція може носити назву:

– *фізичної адсорбції*: реалізується за рахунок сил суто фізичної природи, таких, як сили Ван-дер-Ваальса, сили дзеркального зображення, або за участі тих сил, що лежать у основі утворення таких слабких хімічних зв'язків, як, наприклад, водневий. Для фізичної адсорбції характерні енергії зв'язку не вище 20 ккал/моль, що відповідає 0,01-0,1 еВ та типові часи утримування $10^{-12} - 10^{-6}$ с.

– *хімічної адсорбції (хемосорбції)*: відбувається із утворенням більш-менш міцних хімічних зв'язків між молекулами твердого тіла та адсорбату. Енергії зв'язку при цьому можуть бути у діапазоні від 20 до 200 ккал/моль, тобто сягають 1 еВ, а часи утримування, як правило, перевищують 100 с.

Енергію зв'язку двох молекул за рахунок вище вказаних взаємодій можна записати у вигляді доповненого виразу для *потенціалу Леннарда-Джонса*:

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} - E_{\chi} \quad 1.1$$

де r є відстанню між цими молекулами, A , B - константи, що характеризують відповідно ефекти відштовхування та притягання молекул за рахунок сил фізичної природи, E_{χ} - енергія хімічного зв'язку між молекулами.

Крива, що описується виразом 1.1, має енергетичний мінімум за певного значення відстані r_0 , який відповідає стану термодинамічної рівноваги системи. При збільшенні відстані r , між молекулами починають переважати сили притягання, а при відхиленні відстані від значення r_0 у бік зменшення зростатимуть сили відштовхування. В обох випадках дія цих сил буде спрямованою на повернення системи у стан рівноваги. При хемосорбції для цих мінімумів характерні більші значення їх глибини E_{χ} та менші значення $r_{0\chi}$, ніж для відповідних E_{ϕ} та $r_{0\phi}$ фізичної адсорбції (рис. 1.1).

У більшості випадків, хемосорбція є ендотермічним процесом, для активації якого молекулам, що взаємодіють між собою, необхідно надати додаткової енергії E_a , тому при зростанні температури до певної межі, обсяг молекул, що задіяні у хімічній адсорбції, збільшується. Фізична адсорбція ж більш інтенсивно проявляється за низьких температур, оскільки час утримання адсорбованих молекул на поверхні подовжується із зменшенням амплітуди їх теплових коливань.

Оскільки при хімічній адсорбції утворюються нові хімічні сполуки, то цей процес буває незворотнім: хімічний склад продуктів десорбції може відрізнитись від хімічного складу адсорбату, фізична ж адсорбція завжди є зворотною.

У стані термодинамічної рівноваги потоки молекул, що адсорбуються на поверхню та десорбуються з неї, є врівноваженими, а їх величина визначається зовнішніми та внутрішніми умовами системи, тож при зміні цих умов відбуватиметься тимчасове зростання одного потоку у порівнянні з іншим із подальшим встановленням нового стану, який відповідатиме новим стаціонарним умовам.

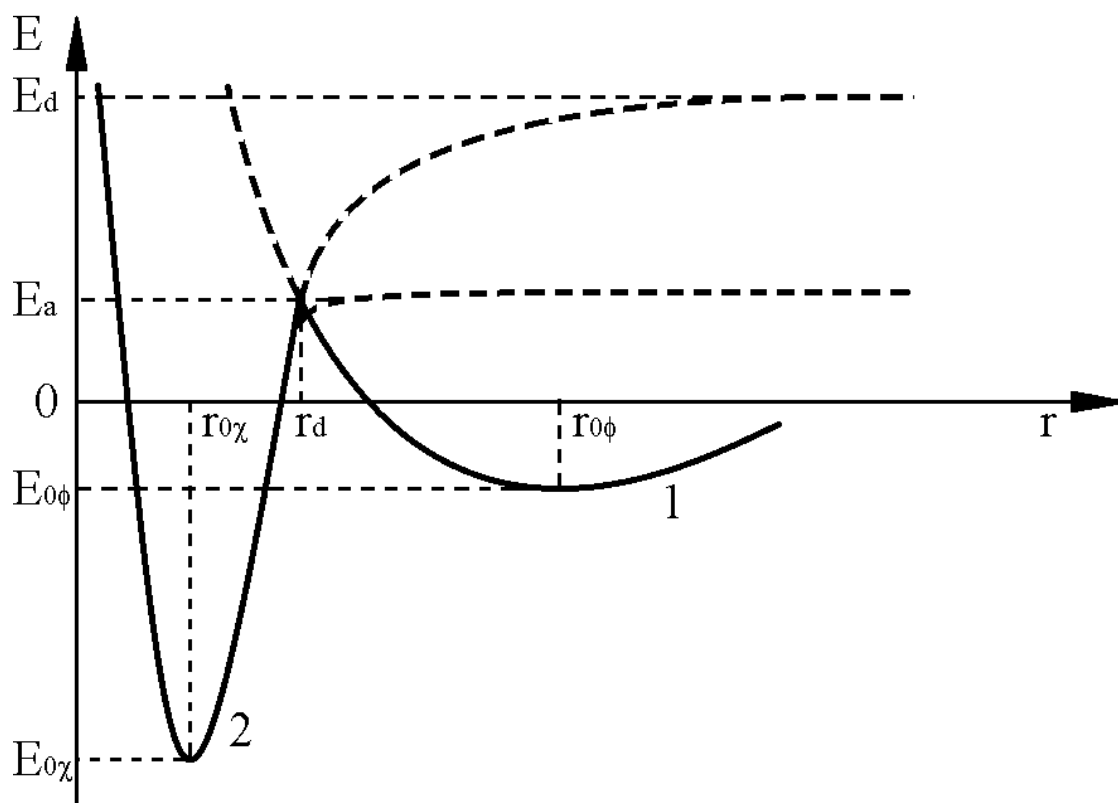


Рис. 1.1. Криві потенціальної енергії взаємодії багатоатомних молекул із поверхнею адсорбенту для фізичної (1) та хімічної (2) адсорбції.

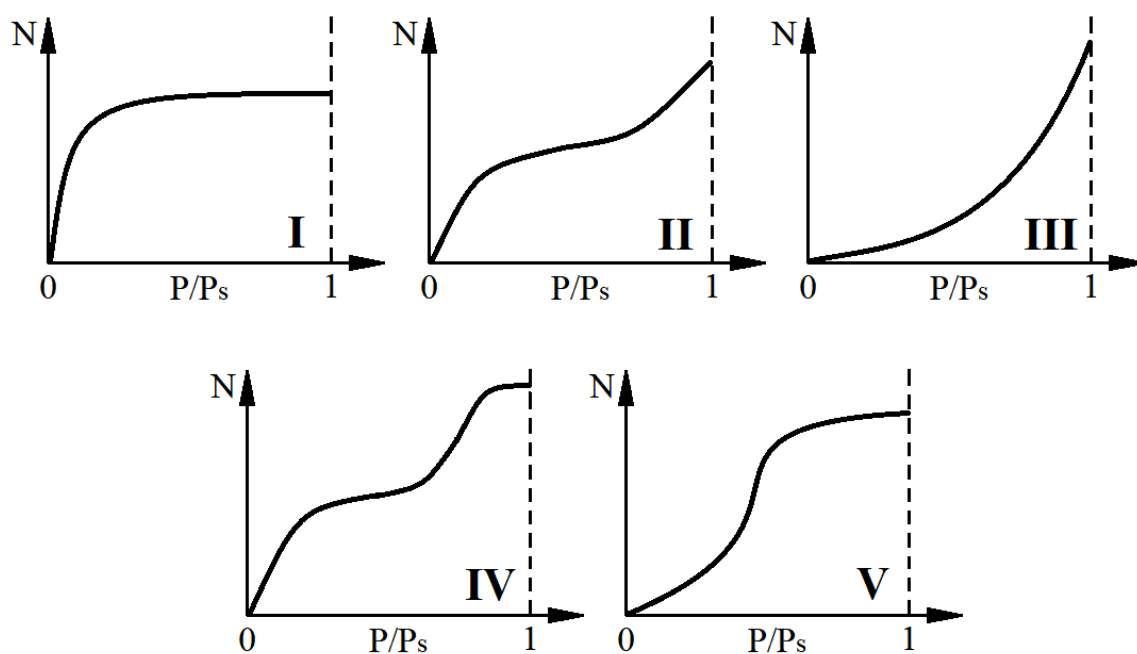


Рис. 1.2. Класифікація ізотерм фізичної адсорбції за Брунауером.

При описі адсорбційно-десорбційних процесів, одним із основних є питання про кінетику взаємодії адсорбату із поверхнею адсорбенту. Наразі не існує універсальної завершеної фізичної теорії, яка б у повній мірі описувала усі особливості таких процесів за будь-яких умов та параметрів системи, однак є багато підходів, які дозволяють наближено змодельовати поведінку системи адсорбент-адсорбат за певних спрощуючих припущень із застосуванням рівняння стану, яке описує залежність кількості газу, адсорбованого одиницею маси адсорбенту у стані рівноваги від температури T або тиску P :

$$N = f(T, P)$$

Якщо в цій залежності $T = const$, то кажуть про ізотерму, при $P = const$ - про ізобару, а при $N = const$ - про ізостеру адсорбції.

За класифікацією Брунауера усього існує п'ять типів ізотерм фізичної адсорбції, що відрізняються між собою ходом залежності кількості адсорбованого газу від його тиску над поверхнею сорбенту (рис.1.2).

У найпростішому випадку, коли мова йде про моношарову адсорбцію молекул одного сорту на однорідну плоску поверхню без пор або із порами, розмір яких менший за розмір молекул адсорбтиву, застосовною є *Теорія мономолекулярної адсорбції* Ірвінга Ленгмюра, розроблена ним у 1914-1918 роках. Відповідно до цієї теорії, молекули адсорбтиву можуть взаємодіяти із поверхнею як пружно, відбиваючись від неї, так і непружно, зв'язуючись сорбентом на деякий час. При цьому робляться такі припущення [20]:

- 1) Взаємодія молекул адсорбату із поверхнею відбувається лише на чітко визначених і локалізованих місцях (*центрах адсорбції*);
- 2) Усі центри адсорбції є енергетично ідентичними, тобто енергії зв'язку молекули із ними є однаковими, крім того, на кожному з цих центрів може зв'язуватись лише одна молекула адсорбату;
- 3) Вважається, що молекули, адсорбовані на сусідніх центрах, не взаємодіють між собою.

Якщо швидкість адсорбції записати у вигляді [20]:

$$k_a P(N_m - N)$$

А швидкість десорбції:

$$k_d N,$$

де k_a та k_d - константи адсорбції та десорбції відповідно, N_m - максимальна кількість газу, яка може бути адсорбована поверхнею (коли усі центри адсорбції зайняті), тоді у стані термодинамічної рівноваги буде виконуватись умова:

$$k_a P(N_m - N) = k_d N \text{ або } \frac{N}{N_m} = \frac{bP}{1 + bP}, \text{ де } b = k_a/k_d,$$

яку також можна записати таким чином [20]:

$$N = \frac{aP}{1 + bP}, \text{ де } a = N_m b$$

Це рівняння є рівнянням ізотерми Ленгмюра, типовий вигляд якої зображено на рис. 1.2 (I).

За малих тисків ($bP \ll 1$), кількість адсорбованого газу лінійно залежить від тиску (виконується *закон адсорбції Генрі*), що відповідає лінійній ділянці кривої ізотерми:

$$N = N_m bP$$

В області великих тисків ізотерма Ленгмюра виходить на насичення:

$$N = N_m$$

Опис взаємодії газового середовища із поверхнею ускладнюється коли має місце не моношарова, а багатшарова фізична адсорбція, тобто існують адсорбційні центри, здатні зв'язувати більше ніж одну молекулу.

Вперше рівняння ізотерми для цього випадку запропонували Брунауер, Еммет та Теллер, узагальнивши на нього теорію Ленгмюра. Основним положенням, на якому ґрунтується БЕТ-теорія є уявлення про те, що кожна молекула адсорбованої речовини також може виконувати функцію адсорбційного центра для молекул наступних шарів, при цьому енергія зв'язку молекул кожного наступного шару із поверхнею адсорбенту є все меншою і меншою. Виведене ними рівняння БЕТ-ізотерми має вигляд [21]:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{\frac{bP}{P_s}}{(1 - \frac{P}{P_s})(1 - \frac{P}{P_s} + \frac{bP}{P_s})}$$

де P_s - тиск насиченої пари речовини, що адсорбується, за даної температури. Це рівняння добре описує ізотерми типу II (рис. 1.2) при тиску газового середовища у діапазоні: $0,05 < P/P_s < 0,35$, а при $P/P_s \ll 1$ воно просто переходить у рівняння Ленгмюра.

Для процесу, що відповідає ізотермам типу II, характерне початкове утворення моношару із подальшим наростанням наступних шарів адсорбату, він зазвичай спостерігається при умові, якщо енергія взаємодії між молекулами адсорбату є меншою, ніж енергія взаємодії між адсорбатом та поверхнею. Якщо ж енергія взаємодії між молекулами адсорбату, навпаки, переважає, то наступні шари можуть почати формуватись ще до закінчення утворення першого моношару і спостерігатимуться ізотерми типу III. Обидва ці типи характерні для непоруватих або макропоруватих поверхонь.

Існують також інші теорії, створені у намаганні пояснити хід усіх п'яти типів ізотерм, такі, як *теорія Поляні*, *поляризаційна теорія Де Бура-Цвіккера* або *теорія капілярної конденсації* [21], проте, лише одночасне врахування ефектів моношарової, багатошарової адсорбції та *капілярної конденсації* дає змогу якісно та кількісно пояснити хід усіх п'яти вище згаданих типів ізотерм, в тому числі і типів IV та V, характерних для речовин із мезопоруватою поверхнею, у порах якої може відбуватись конденсація адсорбату після утворення первинного моношару (якщо переважає енергія взаємодії між молекулами адсорбату та поверхнею, тип IV) або ще до утворення моношару (якщо переважає енергія взаємодії між молекулами адсорбату, тип V).

Опис сорбційно-десорбційних явищ ускладнюється ще більше, якщо має місце безпосередня взаємодія між молекулами, зв'язаними на сусідніх адсорбційних центрах, і цією взаємодією ніяк не можна знехтувати, або якщо адсорбована речовина здатна непрямим чином впливати на сорбційну здатність

поверхні твердого тіла. Причому, цей останній випадок є не таким вже і рідкісним на практиці коли мова йде про речовини із напівпровідниковими властивостями.

Хімічна адсорбція молекул з газового середовища на поверхню напівпровідника, як правило, супроводжується електронним обміном між молекулами адсорбату та цим напівпровідником, і, як наслідок, виникають два взаємопов'язані фізичні ефекти, які і визначають сорбційні властивості речовини [22]: 1) зміна зарядового стану поверхні; 2) зміна каталітичних властивостей напівпровідника по відношенню до адсорбату.

Таким чином, виходить, що вже адсорбовані молекули здатні непрямым чином (через поверхню сорбенту) впливати навіть на ті незайняті центри, які є віддаленими від ділянок первинної адсорбції хімічної речовини, а отже і на подальші адсорбційно-десорбційні процеси, що відбуватимуться на цих центрах. В цьому випадку сорбент та адсорбат є настільки тісно взаємопов'язаними між собою, що їх вже не можна розглядати, як дві окремі термодинамічні або квантово-механічні системи.

Крім того, будь-який зовнішній чинник, який здатен вплинути на положення рівня Фермі у напівпровіднику, наприклад, електричне поле або дія світла, також визначатиме і адсорбційну здатність цього напівпровідника по відношенню до адсорбтиву з тими чи іншими хімічними властивостями [23, 24].

1.2. Газові сенсори на основі контактних явищ у напівпровідниках

Сучасні напівпровідникові метал-оксидні сенсорні структури можна розділити на три основні групи у відповідності до будови та принципу роботи їх *трансд'юсера* – функціональної частини, яка відповідає за перетворення хімічного сигналу у зручний для подальшої обробки та інтерпретації електричний сигнал: 1) резистивні, 2) діодні на основі гетороструктур та переходів метал-напівпровідник, 3) структури типу польового транзистора із газочутливим затвором.

У класичних *резистивних сенсорах* використовується принцип детектування за зміною опору метал-оксидного газочутливого резистора під дією адсорбції з газового середовища. Ця зміна опору зумовлена варіаціями концентрації хемосорбованого кисню на поверхні оксидного шару при його взаємодії із молекулами аналіту, що супроводжується зміною концентрації носіїв заряду у приповерхневій ділянці оксиду.

Основним недоліком резистивних сенсорів є те, що вони, як правило, здатні у повній мірі реалізувати свої експлуатаційні характеристики (чутливість, селективність) лише за порівняно високих робочих температур, за яких інтенсивність вище описаних хімічних реакцій є максимальною. Це врешті призводить до швидкої деградації їх газочутливих шарів, викликаній їх руйнуванням через часті цикли нагріву/охолодження, а також термостимульованою коалесценцією зерен оксиду з часом [25, 26]. Крім того, присутність нагрівачів у конструкції таких комірок призводить до високих рівнів енергоспоживання, робить їх малопридатними для інтегрування у портативні електронні пристрої із акумуляторним живленням [27] та унеможлиблює їх застосування для детектування легкозаймистих і вибухонебезпечних речовин.

У *структурах типу польового транзистора із газочутливим затвором* детектування здійснюється шляхом реєстрації зміни порогової напруги польового транзистора, яка веде до зміщення усієї залежності струму витік-стік від затворної напруги, або за зміщенням вольт-фарадної характеристики напівпровідникової структури. Вперше такий тип сенсорів був використаний І. Люндстремом у 1975 році для детектування водню [28, 29]. Принцип його дії заснований на тому, що молекули водню H_2 при взаємодії із контактом затвору, виготовленим із каталітично активного паладію (Pd), дисоціюють на атоми H, частина з яких дифундує крізь товщу контакту до межі Pd-підзатворний діелектрик, де вони поляризуються і утворюють дипольний шар, внаслідок чого потенціал затвора змінюється на певну величину, а робота виходу металу затворного контакту у області переходу зменшується. Ці зміни і викликають вище описані зсуви характеристик приладу, які і є мірою концентрації водню у газовому середовищі.

Наразі розроблені сенсорні структури із будовою типу польового транзистора і для детектування інших газів [30], однак, спільними недоліками для них є складна процедура виготовлення та дрейф базових характеристик із часом [19].

Формування адсорбційного відгуку у *діодних сенсорних структурах* здійснюється за рахунок зміни висоти потенціального бар'єра на інтерфейсі гетероструктури або переходу метал-напівпровідник під впливом адсорбованих молекул, що спричиняє варіації струму крізь сенсорну комірку при сталій напрузі. Цей вплив, як правило, зумовлений виникненням додаткового електричного поля, утвореного шаром поляризованих атомів адсорбату біля межі розподілу елементів структури (у разі фізичної адсорбції) або зміною заряду поверхневих станів, розташованих біля цієї межі (у разі хемосорбції).

На практиці існують два варіанти будови діодних сенсорних структур: із тонким проміжним шаром діелектричної або напівпровідникової речовини та без нього. Перший варіант має ряд переваг перед другим, оскільки дозволяє досягти вищих рівнів адсорбційної чутливості, бо відгук у цьому разі може формуватись не лише за рахунок реакції молекул аналіту із металічним контактом, а і з більш проникною речовиною проміжного шару. Крім того, наявність цього додаткового шару значно покращує стабільність таких сенсорів, бо він відіграє роль бар'єра між напівпровідниковим субстратом та металом, запобігаючи дифузії останнього та довготривалим змінам у структурі з часом, пов'язаним із хімічною взаємодією між речовинами контакту та субстрату. Можливість же задавання фізико-хімічних властивостей проміжного шару за допомогою його легування або структуризації значно спрощує задачу параметризації сенсорних комірок та підвищення їх селективності [31].

Відомо, що у випростуючих контактах метал-напівпровідник реалізуються такі шляхи переносу струму (рис. 1.3) [32]: 1 – емісія електронів над бар'єром (термоелектронна емісія); 2 – квантово-механічне тунелювання крізь бар'єр Шотткі (автоелектронна та термоавтоелектронна емісія); 3 – рекомбінація в ОПЗ

напівпровідника; 4 – рекомбінація у нейтральній зоні напівпровідника (інжекція дірок з металу).

Для кожного з них характерні певні особливості ходу вольт-амперних характеристик, що дає змогу на основі аналізу ВАХ зробити висновки про те, який саме з вище наведених механізмів домінує при тих чи інших умовах функціонування і фізико-хімічній будові сенсорної структури.

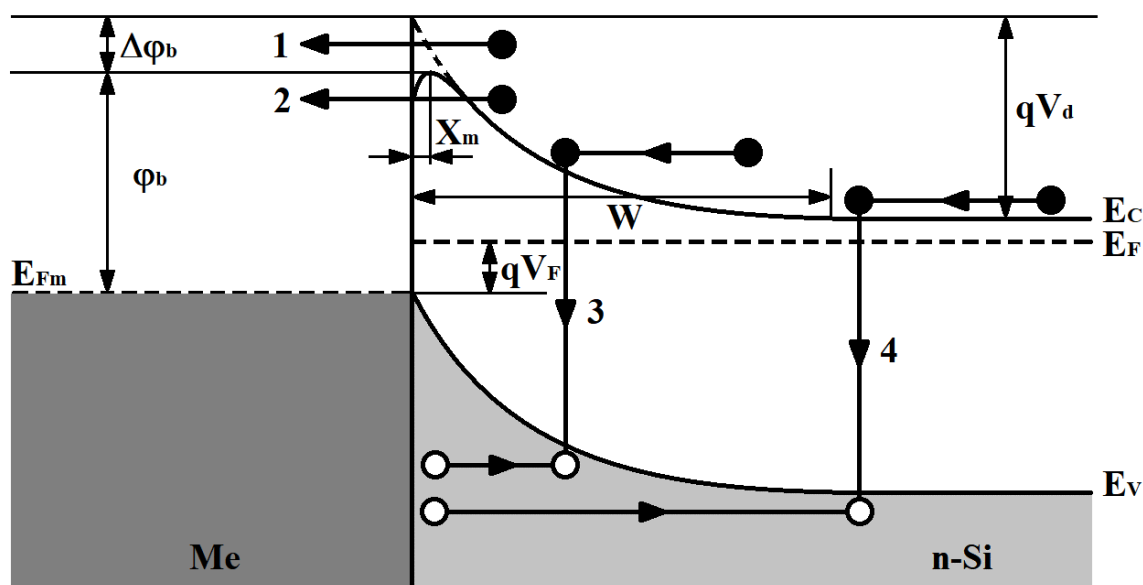


Рис. 1.3. Шляхи струмопереносу у контакті метал-п-кремній (пряме зміщення): 1 – надбар’єрний (термоелектронна емісія), 2 – квантово-механічне тунелювання крізь бар’єр Шотткі (термопольова емісія), 3 – рекомбінація в ОПЗ напівпровідника, 4 – рекомбінація у нейтральній зоні напівпровідника (інжекція дірок з металу) [33].

У загальному випадку вираз для вольт-амперної характеристики контакту метал-напівпровідник із проміжним шаром можна записати у вигляді [34]:

$$j = j_s \left(e^{\frac{qV_2}{kT}} - e^{\frac{-qV_1}{kT}} \right) \quad (1.1)$$

де j – густина струму крізь перехід, j_s – густина струму насичення, q – заряд електрона, V_1 – падіння напруги на проміжному шарі; V_2 – падіння напруги на ОПЗ напівпровідника, k – стала Больцмана, T – термодинамічна температура.

В тих випадках, коли у ролі складових контактних структур використовуються такі традиційні напівпровідникові матеріали із високою рухливістю носіїв, як кремній (Si) або германій (Ge), для опису фізичних принципів функціонування таких структур застосовною є *діодна теорія випростування*, згідно із якою густина струму насичення j_s :

$$j_s = AT^2 P e^{-\frac{\phi_b}{kT}} \quad (1.2)$$

де P – середній коефіцієнт прозорості проміжного шару для основних носіїв заряду напівпровідника, ϕ_b – висота потенціального бар'єра ($\phi_b = \phi_0 + \mu$, μ – рівень хімічного потенціалу), A – стала Річардсона, що дорівнює:

$$A = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3}$$

де m^* – ефективна маса носіїв заряду, h – зведена стала Планка.

З урахуванням площі контакту та виразів (1.1), (1.2), величина струму визначатиметься як:

$$I = SAT^2 P e^{-\frac{\phi_b}{kT}} \left(e^{\frac{qV_2}{kT}} - e^{\frac{qV_1}{kT}} \right) \quad (1.3)$$

З цієї формули видно, що струм крізь контакт метал-напівпровідник має властивість експоненційно залежати від висоти потенціального бар'єра, що і зумовлює високу адсорбційну чутливість таких контактів, оскільки малі зміни величини ϕ_b , викликані взаємодією молекул із інтерфейсом, здатні викликати значні варіації струму крізь перехід.

У сильно легованих напівпровідниках, коли має місце виродження і рівень Фермі розташований вище дна зони провідності, ОПЗ може виявитись достатньо вузькою, щоб склалися умови для автоелектронної та термоавтоелектронної емісії. В цьому разі у контакті може переважати польовий або термопольовий механізми струмопереносу (рис. 1.3, 2).

При прикладанні зворотної напруги зміщення до контакту метал-п-напівпровідник, у області просторового заряду напівпровідника можуть відбуватися процеси генерування нерівноважних електронів та дірок, ці носії заряду будуть уноситись із ОПЗ під дією електричного поля, створюючи

зворотний струм. Якщо ж до такого контакту прикладене пряме зміщення, то можливе інжектування електронів та дірок у ОПЗ із подальшою їх рекомбінацією та створенням прямого рекомбінаційного струму, який додаватиметься до загального струму крізь перехід (рис. 1.3, 3). Генераційно-рекомбінаційні струми у контакті метал-напівпровідник, як правило, стають помітними лише за великих значень висоти потенціального бар'єра, малих температур, малих часів життя носіїв заряду або за невеликих прямих зміщень [32].

У тих випадках, коли висота потенціального бар'єра у контакті метал-напівпровідник перевищує половину ширини забороненої зони, і до такого діода прикладено велику напругу прямого зміщення, може також відбуватись інжекція дірок з металу у ОПЗ напівпровідника, що супроводжуватиметься подальшою їх дифузією у нейтральну область та рекомбінацією із основними носіями (електронами) (рис. 1.3, 4), створений таким чином рекомбінаційний струм також додаватиметься до загального струму крізь контакт.

Із врахуванням дії сил дзеркального зображення, в рамках наближення діодної теорії, вираз для електронної компоненти струму набуває вигляду [35]:

$$I = \frac{q\bar{v}_n n_0}{4} S P_n e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} e^{-\frac{\Delta\varphi_i}{kT}} \left(e^{\frac{qV_2}{kT}} - e^{\frac{-qV_1}{kT}} \right)$$

де $\bar{v}_n$ – середня теплова швидкість руху електронів у напівпровіднику, n_0 – рівноважна концентрація електронів, P_n – середній коефіцієнт прозорості проміжного шару для електронів, φ_0 – висота потенціального бар'єра ($\varphi_0 = \varphi_b - \mu$). Тут величина зміни висоти потенціального бар'єра за рахунок впливу сил дзеркального зображення $\Delta\varphi_i$ безпосередньо пов'язана із діелектричними властивостями матеріалу субстрату та проміжного шару [35]:

$$\Delta\varphi_i = \frac{2q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_i}{\varepsilon_s + \varepsilon_i} W n_0 \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

де ε_i , ε_s – діелектричні проникності проміжного шару і напівпровідника відповідно, ε_0 – діелектрична стала. W – ширина області просторового заряду напівпровідника:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s(\varphi_0 - qV_2)}{q^2n_0}} \quad (1.5)$$

У ролі кількісної міри зростання струму при зміні прикладеної напруги зазвичай використовуються параметри ВАХ:

$$\alpha = \frac{d \ln I}{dV} \quad (1.6a)$$

$$\alpha^* = \frac{d \ln I^*}{dV} \quad (1.6b)$$

де I , I^* - величини прямого і зворотного струмів відповідно, V - прикладена напруга. А як величину адсорбційного відгуку в таких комірках – зміну струму ΔI або $\Delta I/I$ при постійній прикладеній прямій або зворотній напрузі між контактами.

Сенсори водню та оксидів азоту діодного типу можуть бути виготовлені на основі металічних контактів із такими традиційними напівпровідниковими матеріалами, як GaAs [36] або Si [37], Проте, найбільш перспективними наразі є діодні структури із плівками різних оксидів металів [38-41] (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , WO_x , Ta_2O_5 , CdO , MoO_3 , CuO , Fe_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Ga_2O_3 тощо) та композитів із їх вмістом, оскільки дозволяють детектувати значно більш широкий спектр хімічних аналітів. Такі пристрої можуть функціонувати як за підвищених температур газочутливого шару (в цьому разі обов'язковою є наявність підігрівача у їх конструкції, і їм притаманні ті ж самі недоліки, що і традиційним резистивним сенсорам), так і за кімнатних температур, якщо в їх будові присутні каталітично активні речовини, що покликані компенсувати нестачу теплової енергії для активації тих чи інших хімічних реакцій молекул аналіту із матеріалом газочутливої поверхні. Ці речовини можуть, наприклад, входити до складу електричних контактів або бути домішкою у адсорбційно активному шарі.

Якщо ж задачею є створення газового сенсора, спроможного працювати у екстремальних умовах: за дуже високих температур оточуючого середовища або за великих рівнів іонізуючого випромінювання, то більш придатними для цього є широкозонні напівпровідники, такі, як карбід кремнію (SiC) [31] або нітрид галію (GaN) [42].

1.3. Питання чутливості та селективності. Використання наноструктурних об'єктів у ролі газочутливих шарів сенсорів

Численні спроби створення напівпровідникових сенсорів, які були б здатні надійно функціонувати за якомога нижчих температур чутливої поверхні, актуалізували питання про підвищення рівня адсорбційної чутливості таких приладів із застосуванням способів стимулювання хімічних реакцій, відмінних від термічної активації.

Одним із таких способів є опромінення поверхні напівпровідникової структури ультрафіолетовим світлом із високою енергією квантів. Так, було помічено, що дія світла із довжиною хвилі 365 нм на перехід SnO_2 /наноструктурований ZnO дає змогу збільшити величину адсорбційного відгуку цього переходу у 5 разів. Цей ефект пов'язують із процесом генерування додаткових електрон-діркових пар у гетероструктурі [43]. УФ-освітлення може сприяти не лише підвищенню чутливості, а й скороченню часу реакції та відновлення сенсорів: наноаркуші SnO_2 із квантовими точками ZnO демонструють удвічі більші величини відгуку на NO_2 в умовах освітлення, ніж за його відсутності, при цьому час їх реакції скорочується на 510 с, а час відновлення – на 8 хв [44]. В обох випадках йдеться про характеристики, отримані за кімнатних температур.

Недоліком застосування ультрафіолетового світла є те, що воно часто спричиняє утворення дефектів у кристалічній структурі напівпровідникових матеріалів [45], призводячи до їх «старіння» та відповідних змін параметрів пристрою з часом. Крім того, світлодіоди із випромінюванням малих довжин хвиль є досить дорогими і самі потребують додаткових заходів із захисту, якщо сенсорна комірка експлуатується у агресивних хімічних середовищах. Проте, у деяких випадках, фотостимулювання адсорбційної чутливості можливе і з використанням звичайного світла видимого діапазону [46].

Іншим популярним способом підвищення адсорбційної чутливості напівпровідникових сенсорів усіх типів є введення різних домішок до їх

активного шару, а також його наноструктуризація із утворенням 3-вимірних, 2-вимірних, 1-вимірних та 0-вимірних нанооб'єктів.

3-вимірні нанооб'єкти являють собою компактні полікристали із нанорозмірними зернами, різні пресовані/спечені нанопорошки оксидів, поруваті тривимірні шари, передусім кремнію та карбїду кремнію, різні наноконструкції, утворені сполученням або самоскладанням багатьох 1-вимірних та 2-вимірних об'єктів (наноквіти, наносфери, масиви), а також ієрархічні дендритоподібні композиції.

Сенсорні структури на основі поруватого кремнію [47, 48], поруватого карбїду кремнію [31] або поруватого TiO_2 [49] набули великої популярності завдяки дуже розвинутій поверхні відповідних матеріалів.

2-вимірні нанооб'єкти це моноатомні двовимірні шари, найчастіше графену та дихалькогенїдів перехїдних металїв (ДПМ) [50], а також нанопластили та наноаркуші, що отримуються шляхом хїмїчного осадження з парової фази, крапельним литтям, піролізом, гїдротермальним методом, епітаксїальним нарощуванням, хїмїчним синтезом тощо.

Великі значення вільної енергії, асоційованої із поверхнею таких структур, сприяють інтенсифїкації хемосорбційних явищ, що протїкають на нїй, а великі значення відношення площї поверхні до об'єму зумовлюють високу адсорбційну чутливїсть за кімнатних температур [51, 52].

Перевагою 2D-структур є висока чутливїсть та можливїсть керування шириною забороненої зони, а недолїками – низька селективнїсть (у випадку, якщо застосовуються чистї 2-вимірні матеріали, а не гетеропереходи), складна процедура виготовлення, низька стабїльнїсть [19].

1-вимірні нанооб'єкти це утворення, лише один з лїнійних розмірів яких може перевищувати 100 нм. Вони також добре справляються із роллю чутливих шарів у сенсорних комїрках завдяки своїм малим діаметрам, співрозмірним із шириною збїдненої областї, а також завдяки тому, що транспорт носїїв заряду у них здїйснюється крізь мінімальну кількїсть міжструктурних границь, що позитивно відбивається на адсорбційній чутливостї.

З літератури відомі низькотемпературні сенсорні структури, створені із використанням нанодротів для детектування водню [53], вуглецевих, метал-оксидних і метал-сульфідних нанотрубок для виявлення CO [54] та NH₃ [55], нанострижнів, чутливих до H₂ та O₃ [56] та інші.

Перевагами сенсорів на 1D-об'єктах є висока адсорбційна здатність, мала вага, а недоліками – складність виготовлення, висока вартість, недостатньо швидкі відгук та відновлення [19].

0-вимірними нанооб'єктами є окремі наночастинки, нанокластери та квантові точки. Серед нанооб'єктів усіх розмірностей вони дозволяють досягти найбільшого зростання обсягу адсорбційних центрів газочутливої поверхні за рахунок дуже великого відношення площі до об'єму у таких системах. Крім того, їх позитивний вплив на адсорбційну чутливість пов'язаний із так званим *ефектом перетікання* [57]. Застосування наночастинок SnO₂ [58], Ag₂O [59] та вуглецю [60] дозволяє суттєво збільшити чутливість контактних структур до водню, сірководню (H₂S) та монооксиду вуглецю (CO) відповідно.

Комбінування нанооб'єктів усіх вище згаданих розмірностей дає змогу досягти рекордних значень межі детектування деяких хімічних аналітів. Так, сенсор, виготовлений на основі гібридних вуглецевих нановолокон, оздоблених наночастинками ZnO та SnO₂, продемонстрував найнижчу межу детектування прекурсору бойових отруюючих речовин диметилметилфосфонату (CH₃PO(OCH₃)₂) на рівні 0,1 ppb за кімнатної температури [61], що у 10-100 разів краще, ніж у сенсорів на чистих вуглецевих нанотрубках.

Значно більш складною проблемою є питання покращення селективності газоаналітичного обладнання, оскільки адсорбційні центри чистих напівпровідникових матеріалів, що використовуються для їх виготовлення, є або майже неселективними, або слабо селективними по відношенню до молекул різних хімічних аналітів.

Роль адсорбційних центрів у напівпровідниках виконують локалізовані стани, що присутні на їх чутливій поверхні. Наприклад, у оксидах металів це можуть бути такі точкові дефекти, як кисневі вакансії (V_O), металічні вакансії

(V_{Me}), міжвузлові атоми кисню (O_i) та металу (Me_i), або металічні (Me_O) та кисневі (O_{Me}) антисайт-дефекти заміщення. Серед усіх них кисневі вакансії (V_O) та міжвузлові атоми металу (Me_i) мають донорні властивості, оскільки є постачальниками електронів для молекул адсорбату, тому здатні виконувати роль адсорбційних центрів для аналітів із окислюючими властивостями (O_2 , Cl_2 , NO , NO_2), інші з перелічених типів точкових дефектів є акцепторами і можуть слугувати центрами адсорбції для молекул відновлюючих речовин (H_2 , CO , CH_4 , CH_2O). Проте, існування лише двох принципово різних типів адсорбційних центрів не дозволяє надійно розрізняти аналіти, які є близькими за своїми хімічними властивостями.

Історично першим способом вирішення цієї проблеми є застосування спеціальних високопоруватих та каталітичних мембран-фільтрів, здатних пропускати одні молекули та затримувати інші [62]. Однак, потреба у частій їх заміні через швидку забруднюваність робить цей підхід не дуже популярним у останні роки.

Додавання різних домішок у чутливий шар, його оздоблення наночастинками великого спектру сполук, а також створення складних хімічних композитів із електропровідними полімерами та 2D-нанооб'єктами також дозволяє дещо підвищити селективність до певних хімічних речовин, оскільки відкриває широкі можливості до збагачення чутливої поверхні на функціональні групи найрізноманітніших типів із відмінними адсорбційними властивостями [63, 64].

У сенсорах на основі поруватих матеріалів проблема недостатньої селективності може бути частково вирішена шляхом регулювання розміру пор. Значення дифузійної константи у таких системах залежить від молекулярної маси, радіуса пор і температури. Таким чином, змінюючи радіус пор можна впливати на дифузійну здатність молекул із різною масою у цих шарах, а отже і на вибірккову чутливість по відношенню до аналіту.

Ще один підхід до диференціації адсорбційної чутливості газових сенсорів полягає у застосуванні аналізу багатьох адсорбційних відгуків різної фізичної

природи від однієї сенсорної комірки [65]. Але цьому методу притаманні такі недоліки, як необхідність в узгодженні різнотипних сигналів відгуку та потреба в складних математичних алгоритмах оброблення інформації від датчиків.

Врахування уявлень про найнижчу незайняту молекулярну орбіталь (LUMO) дає змогу розрізняти деякі хімічні сполуки за максимумом залежності адсорбційної чутливості від температури поверхні газочутливого шару. Тож, використання аналізу поведінки динаміки хімічних реакцій на поверхні при зміні її температури може полегшити вирішення поставленої задачі [66, 67], однак вимагає забезпечення умов функціонування таких структур за підвищених температур, що тягне за собою виникнення вже згаданих проблем із деградацією чутливості та високими рівнями енергоспоживання, характерних для резистивних метал-оксидних сенсорів [25, 26].

Але найрадикальнішим способом підвищення селективності та здійснення більш-менш надійної дискримінації адсорбатів у сучасному газоаналітичному обладнанні наразі є використання багатосенсорних систем типу «електронний ніс» [68-70]. Основою таких систем є масив із багатьох сенсорних елементів із різною відносною чутливістю до певних хімічних речовин. Розкид відносної чутливості забезпечується або шляхом навмисної параметризації елементів (легуванням різними домішками із відмінними концентраціями, зміною геометрії тощо), або за рахунок випадкових відхилень параметрів у процесі виготовлення активних шарів.

Сигнал від кожного з елементів такого масиву, як правило, оцифровується за допомогою аналогово-цифрових перетворювачів, після чого відповідні дані обробляються мікропроцесорами із використанням спеціальних математичних алгоритмів розпізнавання образів.

Такий нейроморфний принцип мультисенсорного аналізу реалізований за аналогією із системою нюху ссавців, що також містить чутливу поверхню, сформовану з епітелію, до складу якого входять до десятка мільйонів селективних нюхових рецепторів багатьох різних сортів (близько 350-ти у людини), а сигнали від цих рецепторів обробляються нюховою цибулиною – ділянкою головного

мозку, відповідальною за розпізнавання запахів [71]. Саме тому концепція газоаналізу, основана на такому принципі, і отримала назву «електронний ніс».

Але, на сьогоднішній день, застосування мультисенсорних масивів із можливістю розпізнавання образів, є обмеженим через складність їх виготовлення і калібрування, високу ціну, нестабільність відгуку при зміні температури та відносної вологості оточуючого повітря, а також деякі інші проблеми [18].

1.4. Перехідні процеси в контакті метал-напівпровідник за участі пасткових рівнів

Якщо у напівпровіднику наявні глибокі пасткові рівні, пов'язані із дефектами кристалічної структури, та вони здатні робити свій внесок у загальну ємність переходу за даної частоти прикладеної напруги, то вираз для ємності переходу метал-напівпровідник із проміжним шаром набуває вигляду [33]:

$$C = S \frac{dQ_d}{dV} = \frac{qS}{n} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s (N_d + N_T)}{2(\varphi_b - \varphi_n - kT - qV)}}$$

де S - площа контакту, Q_d - величина заряду ОПЗ, V - прикладена напруга, N_d - концентрація донорів, N_T - концентрація глибоких пасток, φ_n - відстань між дном зони провідності та рівнем Фермі, n - фактор неідеальності переходу:

$$n = \frac{1}{1 - \frac{\partial \varphi_b}{q \partial V}}.$$

За участі пасткових рівнів E_T , локалізованих недалеко від середини забороненої зони, можливі такі чотири процеси (рис. 1.4) [72]:

– Захоплення електронів провідності із подальшим їх вивільненням (а → б): зазвичай переважає, коли пастковий рівень розташований ближче до «дна» зони провідності, характеризується коефіцієнтами захоплення c_n та емісії e_n ;

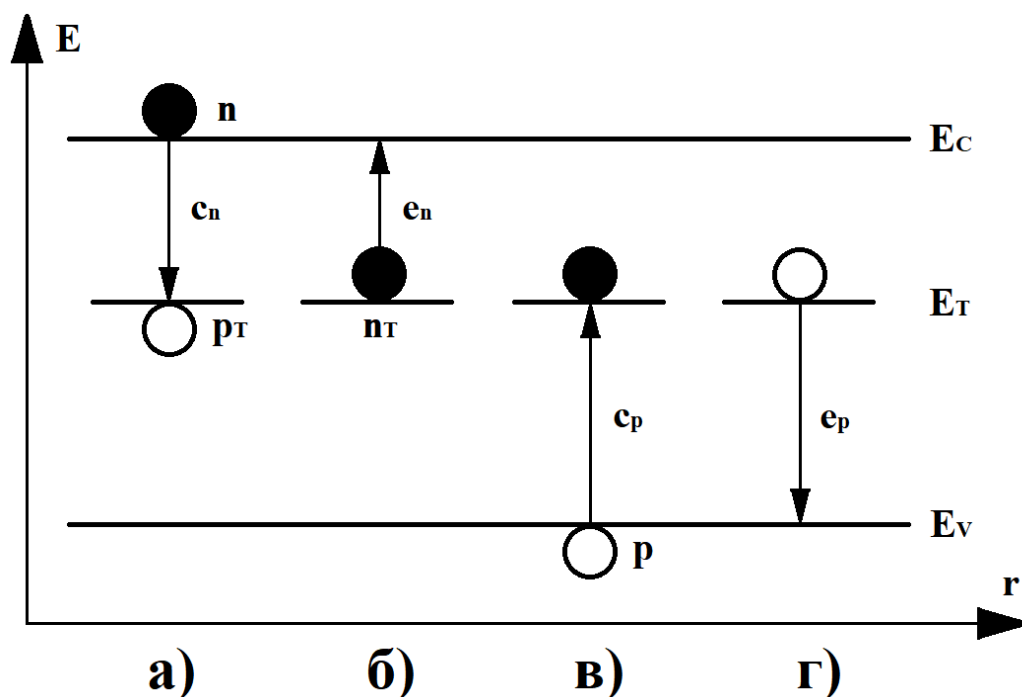


Рис. 1.4. Можливі процеси взаємодії локалізованих глибоких пасткових рівнів із енергетичними зонами напівпровідника: а) захоплення електрона із зони провідності; б) емісія електрона у зону провідності; в) захоплення дірки із валентної зони; г) вивільнення дірки у валентну зону [72].

– Захоплення дірок провідності із подальшим їх вивільненням (в $\rightarrow$ г): зазвичай переважає, коли пастковий рівень розташований ближче до «стелі» валентної зони, характеризується коефіцієнтами захоплення c_p та емісії e_p ;

– Рекомбінація (а $\rightarrow$ в): переважає, коли пастковий рівень знаходиться поблизу середини забороненої зони, а густина носіїв заряду у певній області напівпровідника перевищує рівноважне значення, характеризується коефіцієнтами захоплення c_n та c_p ;

– Генерація (б $\rightarrow$ г): переважає, коли пастковий рівень знаходиться поблизу середини забороненої зони, а густина носіїв заряду у певній області напівпровідника є меншою за рівноважне значення, характеризується коефіцієнтами емісії e_n та e_p .

Зміну густини пасткових рівнів, зайнятих електронами провідності, із часом можна записати як [72]:

$$\frac{dn_T}{dt} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = (c_n n + e_p)(N_T - n_T) - (c_p p + e_n)n_T$$

де n_T - густина генераційно-рекомбінаційних центрів, зайнятих електронами, N_T - загальна густина пасткових рівнів.

В тому разі, якщо у квазінейтральній області напівпровідника значення n та p є постійними, то розв'язок цього рівняння набуває вигляду:

$$n_T(t) = n_T(0)e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{(e_p + c_n n)N_T}{e_n + c_n n + e_p + c_p p} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (1.7)$$

де $n_T(0)$ - густина генераційно-рекомбінаційних центрів, зайнятих електронами, у

момент часу $t=0$, а $\tau = \frac{1}{e_n + c_n n + e_p + c_p p}$. У стані термодинамічної рівноваги (при

$t \rightarrow \infty$):

$$n_T = \frac{e_p + c_n n}{e_n + c_n n + e_p + c_p p} N_T$$

Для напівпровідника n-типу рівняння (1.7) може бути додатково спрощене, якщо у ОПЗ зворотно зміщеного контакту концентрація дірок провідності є малою, і значенням p можна знехтувати:

$$n_T(t) = n_T(0)e^{-\frac{t}{\tau'}} + \frac{(e_p + c_n n)N_T}{e_n + c_n n + e_p} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau'}}\right) \quad (1.8)$$

де $\tau' = \frac{1}{e_n + c_n n + e_p}$.

На рис. 1.5 зображено процес зміни стану пасткових рівнів у контакті метал-напівпровідник із електронною провідністю при увімкненні зворотної напруги зміщення, а також відповідні зміни електричної ємності переходу в часі для основних носіїв заряду. При нульовому зміщенні на контакті (рис. 1.5а) процеси захоплення електронів із зони провідності переважають у порівнянні із емісією, і у стані термодинамічної рівноваги $n_T \approx N_T$. Але як тільки на перехід подається зворотна напруга зміщення (рис. 1.5б), основні носії заряду швидко уносяться із ОПЗ напівпровідника, призводячи до збільшення її ширини та, відповідно, різкого зменшення електричної ємності переходу, через що їх

концентрація у зоні провідності біля приконтактної ділянки стає незначною, і ймовірність процесів захоплення, стає дуже малою, тому вже починають переважати процеси емісії електронів з пасткових рівнів у зону провідності. Однак, у перехідній ділянці між ОПЗ та квазінейтральною областю напівпровідника відбувається проникнення основних носіїв заряду з квазінейтральної області у ОПЗ навіть за зворотного зміщення, через що там емісія електронів конкурує із їх захопленням, і ширина області просторового заряду починає поступово зменшуватись (рис. 1.56), а ємність переходу, відповідно, повільно зростає.

Якщо електронні пастки розташовані достатньо близько до «дна» зони провідності, $e_n \gg e_p$, і величиною e_p у рівнянні (1.8) можна знехтувати, то протягом початкового періоду емісії:

$$n_T(t) = n_T(0)e^{-\frac{t}{\tau_e}} \approx N_T e^{-\frac{t}{\tau_e}} \quad (1.12)$$

де $\tau_e = \frac{1}{e_n}$. Густина пасткових рівнів ОПЗ, зайнятих електронами при зворотному зміщенні на контакті після встановлення стану термодинамічної рівноваги:

$$n_T = \frac{e_p}{e_n + e_p} N_T$$

При перемиканні зі зворотного на нульове зміщення, електрони починають прямувати у бік інтерфейсу та захоплюватись пустими (зайнятими дірками) електронними пастками. Протягом періоду захоплення:

$$n_T(t) = N_T - (N_T - n_T(0))e^{-\frac{t}{\tau_c}}$$

де $\tau_c = \frac{1}{c_n n}$, а $n_T(0)$ - початкова густина у стані термодинамічної рівноваги.

Аналогічні закономірності справедливі і для тих пасткових рівнів або поверхневих станів, які знаходяться на границі розділу переходу метал-напівпровідник, метал-проміжний шар або проміжний шар-напівпровідник, з тією лише різницею, що для них треба враховувати відповідні їм густини і коефіцієнти захоплення та емісії. Стала часу емісії електронів з пасток при цьому [72]:

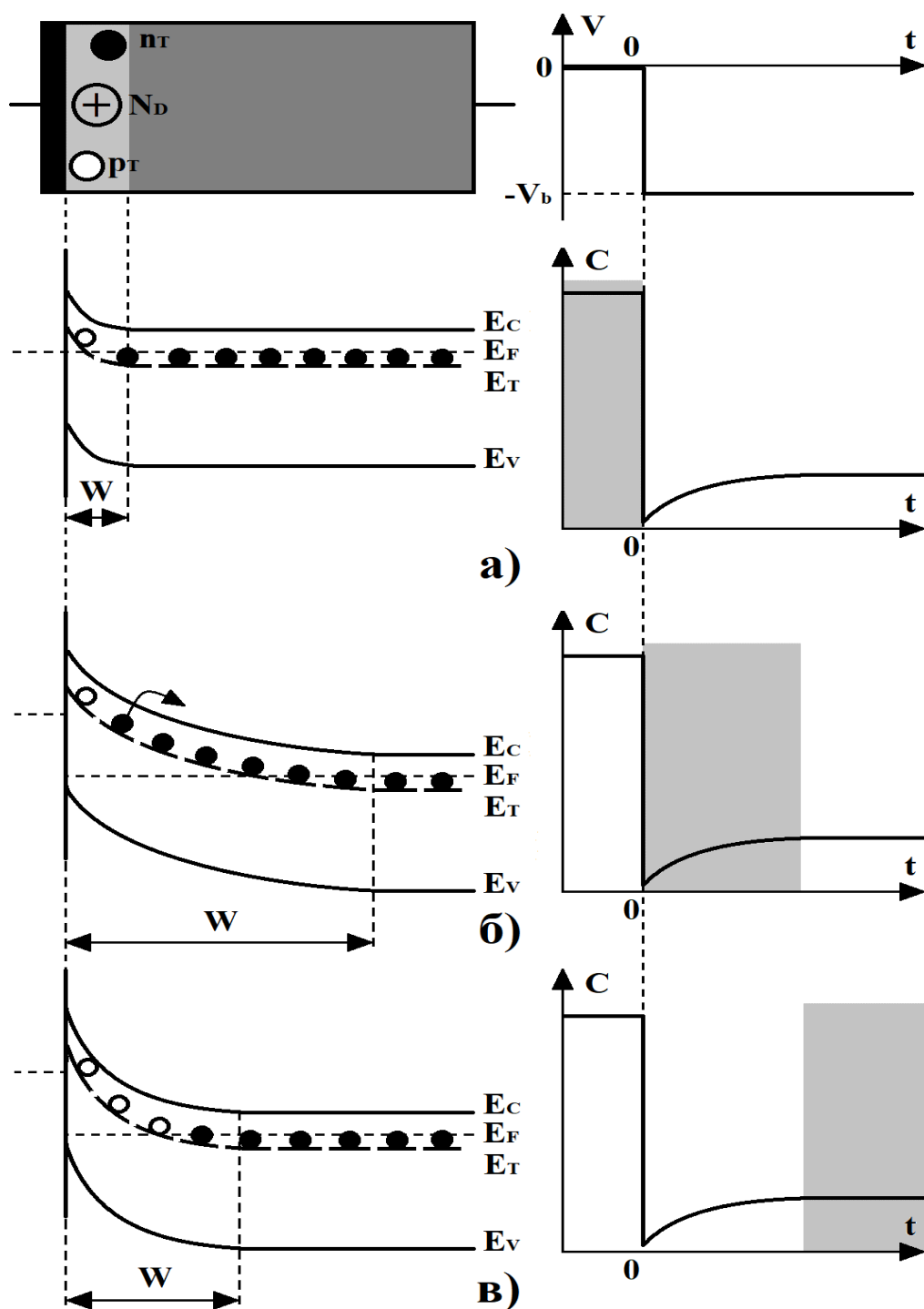


Рис. 1.5. Зонні діаграми та відповідні їм ділянки кінетичної залежності електричної ємності контакту метал-п-напівпровідник при формуванні перехідних процесів за участі локалізованих глибоких пасткових рівнів у напівпровіднику: а) за нульової напруги зміщення; б) відразу після прикладання зворотної напруги зміщення $-V_b$ ($t=0$); в) за зворотної напруги зміщення $-V_b$ після встановлення термодинамічної рівноваги ($t \rightarrow \infty$) [72].

$$\tau_e = \frac{e^{\frac{E_C - E_I}{kT}}}{\sigma_n v_{th} N_C}$$

де E_I - енергія пастки інтерфейсу, відрахована від дна зони провідності, E_C - енергетичне положення дна зони провідності, N_C - ефективна густина станів у зоні провідності напівпровідника, σ_n - ефективний переріз захоплення електронів, v_{th} - теплова швидкість носіїв заряду. А стала часу захоплення дірок на пастках інтерфейсу:

$$\tau_c = \frac{1}{\sigma_p v_{th} p_s}$$

де p_s - густина дірок на межі розподілу, σ_p - ефективний переріз захоплення дірок. Величина τ_c є дуже малою для типових значень p_s , тому основним фактором, обмежуючим швидкість перехідних процесів є саме емісія, а не захоплення.

У випадку перехідних процесів за участі неосновних носіїв заряду, як правило, спостерігається кінетика змін електричної ємності переходу, зворотна до вище розглянутої (рис. 1.6).

Крім того, у присутності проміжного оксидного шару перехідні явища також можуть бути обумовленими перезарядженням локалізованих пасток оксиду та рухом мобільних зарядів, пов'язаних із міграцією негативних та позитивних іонів (найчастіше Li^+ , Na^+ , K^+).

Зміна стану електронних та діркових пасток, як правило, впливає не лише на ширину ОПЗ, а й на положення рівня Фермі у складових переходу, тим самим викликаючи відповідні повільні зміни електричної провідності, а отже і струму крізь контакт метал-напівпровідник.

При опроміненні контакту метал-напівпровідник світлом, на характер перехідних процесів починають впливати два додаткові фізичні ефекти:

– фотогенерація електрон-діркових пар у області просторового заряду напівпровідника, через що суттєву роль у релаксаційних явищах починають

відігравати неосновні носії заряду (якщо енергія фотонів є більшою за оптичну ширину забороненої зони напівпровідника);

– фотостимульоване збудження носіїв із пасткових рівнів у енергетичні зони напівпровідника (якщо енергія фотонів є меншою за оптичну ширину забороненої зони напівпровідника, але $h\nu > E_C - E_T$).

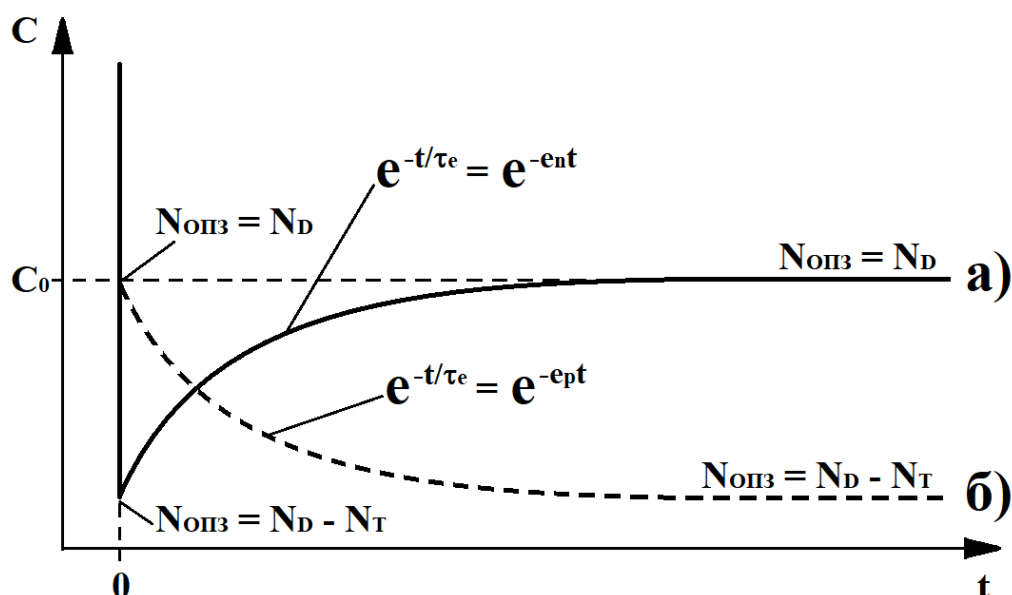


Рис. 1.6. Перехідні процеси у контакті метал-n-напівпровідник, зумовлені впливом глибоких локалізованих пасток, за участі основних (а) та неосновних (б) носіїв заряду [72].

У цьому разі стала часу у виразі (1.12) записується як:

$$\tau_e = \frac{1}{e_n + e_n^0}$$

де e_n^0 - оптичний коефіцієнт емісії електронів:

$$e_n^0 = \sigma_n^0 \Phi$$

де σ_n^0 - оптичний переріз захоплення електронів, Φ - густина потоку фотонів.

Слід мати на увазі, що саме явища, зумовлені обміном зарядом між енергетичними зонами напівпровідника та пастковими рівнями є відповідальними за виникнення найбільш повільних перехідних процесів у контакті метал-напівпровідник.

1.5. Мемристорний ефект у наноструктурованих матеріалах та застосування мемристорів у газовій сенсоріці

У напівпровідникових приладах, як на основі планарних структур, так і побудованих із використанням багатошарових сендвічевих гетеропереходів, суттєвий вплив на їх електричну провідність можуть чинити явища, пов'язані із міграцією іонів та дефектів кристалічної ґратки. Такі явища є найбільш яскраво вираженими за певних специфічних умов, наприклад при зменшенні міжелектродної відстані або при застосуванні матеріалів із великою рухливістю дефектів кристалічної структури в ролі складових тощо.

Окремим випадком прояву ефектів, пов'язаних із електростимульованою іонною міграцією у матеріалах із напівпровідниковими властивостями, є так званий *мемристорний ефект*, на якому базується функціонування двополюсних нелінійних елементів особливого роду – *мемристорів*, існування яких було теоретично передбачене у 1971 році американським дослідником, професором Каліфорнійського університету Л. О. Чуа [73].

Бурхливий розвиток нанотехнологічних процесів, задіяних у виготовленні інтегральних мікросхем зробив можливим реалізацію ідеї Л. О. Чуа на практиці. Перші мемристори були випадково створені лише у 2008 році колективом вчених дослідницької лабораторії фірми Hewlett-Packard на чолі з Р. В. Вільямсом [74].

У своєму кінцевому варіанті прототипи розроблених мемристорів являли собою нанорозмірну двошарову плівку діоксиду титану, один із шарів якої мав високий електричний опір та відповідав стехіометричному складу цієї речовини (TiO_2), а другий був на 2-3 % збіднений на кисень (TiO_{2-x} , де $x \approx 0,05$), через що концентрація вільних електронів у ньому була значно вищою, а, отже, більшою була і його електрична провідність. Плівка розміщувалася між двома металевими контактами.

Виявилося, що в такій структурі при прикладанні позитивного потенціалу до контакту, який межує із збідненим на кисень шаром, відбувається міграція позитивно заряджених кисневих вакансій у бік стехіометричного шару, через що

зростає товщина збідненого шару, і загальний опір мемристора знижується, а при прикладанні негативного потенціалу до контакту, який межує із збідненим на кисень шаром, відбувається процес міграції у протилежному напрямку: товщина збідненого шару зменшується, а стехіометричного – зростає, внаслідок чого загальний електричний опір мемристора збільшується.

Таким чином, електрична провідність подібної наноструктури напряму залежить від того, якої величини та у якому напрямку заряд пройшов крізь неї. Важливо також зауважити, що стан мемристора зберігається навіть після вимикання напруги на його контактах, тобто він, на відміну від звичайних нелінійних резисторів (варисторів), ще й до того ж володіє властивістю запам'ятовувати свій попередній опір [75].

Л. О. Чуа запропонував три критерії, згідно з якими той чи інший напівпровідниковий прилад можна вважати мемристором [76]:

1) Обов'язковою є наявність гістерезису вольт-амперних характеристик у вигляді стиснених петель при прикладанні до структури періодичної біполярної напруги, в незалежності від початкових умов;

2) При збільшенні частоти прикладеної напруги площа кожної гістерезисної петлі має зменшуватись;

3) При прямуванні частоти прикладеної змінної напруги до нескінченності, гістерезисні петлі на ВАХ структури мають вироджуватись у пряму лінію, яка проходить через початок координат, і нахил якої залежить від амплітуди та форми зовнішнього сигналу.

Але пізніше поняття «мемристор» було дещо розширене ним самим з метою охоплення більш широкого класу елементів із властивостями енергонезалежної пам'яті [77].

Врешті, виявилось, що не лише явища, пов'язані із рухом іонів та дефектів кристалічної ґратки, здатні зумовлювати вище описані властивості. За фізичним принципом перемикування опору сучасні мемристивні пристрої можна розділити на такі групи та підгрупи [78]:

1) Наноіонні:

- а) що працюють на ефекті зміни валентності;
 - б) що працюють на ефекті електрохімічної металізації;
 - в) що працюють на термохімічних ефектах.
- 2) Електронні:
- а) фероелектричні (в тому числі спітронні);
 - б) на основі ефектів перезаряджання пасткових рівнів.
- 3) На основі фазових змін
- 4) Наномеханічні

На особливу увагу заслуговують *електронні мемристори на основі ефектів перезаряджання пасткових рівнів*. Вони, як правило, побудовані на різного роду напівпровідникових переходах. Як приклад, можна навести інтерфейсні структури, що містять матеріали із кристалічною будовою типу перовскіту, такі, як титанати барію та стронцію [79]. В цих структурах особливо яскраво виражені процеси захоплення та вивільнення носіїв заряду на пасткових рівнях у межах інтерфейсу, зміна зарядового стану цих рівнів спричиняє модуляцію висоти бар'єра Шотткі, яка, в свою чергу впливає на загальну електричну провідність комірки. Вважається, що роль пасткових рівнів у титанатах барію та стронцію виконують кисневі вакансії, які утворилися під час осадження відповідних шарів [80].

Результати досліджень вольт-амперних, вольт-фарадних характеристик та фотовідгуку гетероструктур метал-діелектрик-напівпровідник на основі титанату стронцію (SrTiO_3), легованого ніобієм, за різних температур підтвердили визначальну роль процесів перезаряджання пасткових рівнів у зміні механізмів транспорту носіїв струму в таких структурах при варіюванні прикладеної напруги. Ці процеси здатні змінювати профіль бар'єра Шотткі, тим самим впливаючи на перерозподіл внеску надбар'єрної та тунельної компонент у загальний струм крізь комірку [81].

Нітрид цирконію (ZrN) є ще одним досить цікавим матеріалом для створення модулів флеш-пам'яті, що працюють на ефектах перезаряджання пасток (CTF). Гетероструктури складу $\text{Me/мемристивний шар/нітрид/оксид/Si}$ із

ZrN у ролі мемристивного шару продемонстрували досить непогані характеристики [82].

Ведеться розробка нових типів електронних мемристорів на основі ефектів перезаряджання пасткових рівнів також і з використанням органічних хімічних сполук [83].

Слід зауважити, що стан мемристорних комірок може змінюватись не лише шляхом прикладання напруги або пропусканням електричного струму, а й дією випромінювання оптичного та ультрафіолетового діапазонів. Вже запропоновані прототипи оптичних мемристорних перемикачів, які працюють на фазових переходах, ефектах зміни валентності та електрохімічної металізації. Основою даних фотокерованих перемикачів із пам'яттю є такі перспективні напівпровідникові матеріали, як оксид індію-олова (ITO), оксид ванадію (VO_2) та оксид цинку (ZnO) [84].

Унікальність властивостей мемристорів спонукає науковців у всьому світі знаходити для них все нові і нові області застосування у цифровій та аналоговій електроніці [85, 86]. Не лишається у стороні і галузь газової сенсорики, оскільки виявилось, що навіть класичні мемристори, побудовані за принципом Р. В. Вільямса та не оптимізовані для потреб цієї галузі часто демонструють чутливість до адсорбції з газового середовища [87]. Газочутливі напівпровідникові структури метал-оксид-метал із мемристорними властивостями можуть успішно застосовуватись як основа для перемикачів, які спрацьовують при певних значеннях концентрації певних речовин у газовому середовищі, або газових сенсорів із пам'яттю (*газисторів*) [88].

Вже запропоновано сенсорні мемристивні комірки, призначені для детектування оксиду азоту (NO) із чутливими шарами SnO_2 , Ta_2O_5 , і HfO_2 , що здатні демонструвати непогану чутливість (11,66 для Ta_2O_5 , 5,22 для HfO_2) і малі часи відгуку (< 1 с) й відновлення (< 90 нс) навіть за кімнатної температури [89].

Оксид індію-галію-цинку (IGZO) із електропровідними нитками, сформованими із кисневих вакансій, є перспективним матеріалом для газисторів, які можуть бути застосовані для виявлення слідових концентрацій кисню (O_2) у

різних газових сумішах, що є вкрай важливим у деяких технологічних процесах. Такі пристрої вже демонструють чутливість приблизно 14 навіть при концентрації O_2 на рівні 500 ppb, а їх межа детектування O_2 за кімнатних температур вже становить 150 ppb [90].

Упровадження мемристивних технологій у галузь газової сенсорики може вирішити проблеми, пов'язані із деградацією адсорбційної чутливості сенсорів з часом, шляхом застосування різних підходів, що дозволяють знівелювати варіації їх параметрів при виготовленні або за рахунок старіння, а також знизити рівні їх енергоспоживання [91].

Більш того, початково запропонована архітектура перших модулів енергонезалежної пам'яті із матрицею перехресних контактів та мемристивних структур між ними є дуже зручною з точки зору її застосування для створення багатосенсорних пристроїв типу «електронний ніс» [92].

Оскільки масив мемристивних сенсорних комірок поєднує у собі властивості як рецепторів нюхових нейронів, так і нервових синапсів, то використання таких нейроморфних матриць має вирішити ряд проблем, які щоразу виникають при намаганнях створити системи штучного нюху, а також суттєво спростити принцип їх функціонування. Наразі вже робляться спроби реалізації таких високоселективних систем, наприклад, із застосуванням газочутливих мемристивних шарів оксиду вольфраму (WO_3) [93].

1.6. Висновки

— На даний момент, серед розроблених та досліджених типів напівпровідникових газових сенсорів найбільш перспективними і привабливими з практичної та економічної точок зору є діодні структури на основі переходу метал-напівпровідник із проміжними оксидними шарами, завдяки своїм високим рівням адсорбційної чутливості навіть за кімнатної температури активного шару,

простому і дешевому процесу виготовлення, а також малому впливу дрейфу базових характеристик із часом на чутливість та селективність.

– Наноструктуризація та опромінення газочутливих структур видимим та УФ-світлом є прекрасною альтернативою підвищенню робочої температури у боротьбі за високі рівні адсорбційної чутливості. Комбінування наноструктурних об'єктів із різною розмірністю у ролі складових структур вже дозволило знизити границю детектування деяких хімічних речовин до значень, нижчих за 1 ppb.

– Прогрес у подоланні проблеми недостатньої селективності сенсорних систем наразі є досить повільним: традиційні прості методики дискримінації хімічних аналітів та запахів є лише частковим вирішенням даної проблеми. Значно кращих результатів вдалося досягти при використанні багатосенсорних систем типу «електронний ніс», але складність їх виготовлення і калібрування, висока вартість та нестабільність відгуку при зміні параметрів оточуючого середовища є суттєвими недоліками, що гальмують упровадження таких систем у сучасну апаратуру для газоаналізу.

– Перехідні процеси у напівпровідникових структурах, зокрема ті, що зумовлюють мемристивні властивості останніх, традиційно довгий час розглядалися як першопричина шкідливих, паразитних явищ у сенсорних комірках, таких, наприклад, як виникнення гістерезису. Проте, результати досліджень останніх років доводять перспективність застосування цих перехідних процесів для вирішення певних специфічних задач сенсорики, а також придатність газочутливих мемристорів (газисторів) для застосування у ролі елементів складних нейроморфних систем розпізнавання запахів.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР

2.1. Термічне напилення тонких плівок у вакуумі

Для виготовлення газочутливих шарів експериментальних зразків Si/CdTe/ZnO, результати досліджень яких наведено у підрозділі 6.1, було застосовано метод термічного випаровування у вакуумі. Ці зразки створені на основі кремнієвих пласти марки КДБ-10 (100) розміром приблизно $10 \times 10 \times 0,5$ мм. Після процедури «освіження» у водному розчині HF, промивання у бідистильованій воді та просушування на лицьову поверхню кремнію було нанесено шар CdTe товщиною приблизно 4 нм, а поверх нього – плівку ZnO завтовшки приблизно 100 нм із використанням стандартного електронного випаровувача, який входить до набору ВУП-5 (рис. 2.1), за тиску залишкових газів у камері не гірше ніж $1 \cdot 10^{-5}$ Торр. Розігрів речовини у цьому випаровувачі реалізується шляхом електронного бомбардування тиглів, що містять її, для чого прикладається висока напруга між тиглем та розжареним кільцевим катодом діаметром 15 мм, виготовленим із вольфрамової дротини товщиною 500 мкм.

Оскільки термічне випаровування бінарних сполук часто є *неузгодженим*, тобто супроводжується їх дисоціацією на хімічні компоненти із неоднаковою леткістю [94], то характерною рисою отримуваних покриттів є суттєве відхилення їх хімічного складу від стехіометричного. В цьому випадку корегування складу термічно напилених плівок або їх гомогенізація можуть бути проведені шляхом тривалого високотемпературного прогрівання зразків у вакуумі, або у атмосфері інертного чи реактивного газу.

Проте, попередні дослідження газочутливих зразків на основі шарів SnO_2 та MnO_2 , утворених за допомогою вибухового термічного випаровування, показали, що прогрівання цих зразків у вакуумі за тиску залишкових газів на рівні $5 \cdot 10^{-5}$

Торр та температури 250 °С протягом 5 годин хоча і сприяють зміні середнього розміру кристалітів газочутливого шару, збільшуючи його електричну провідність і, як наслідок, покращуючи діодні властивості гетероструктур, однак їх адсорбційна чутливість при цьому знижується [95]. Тому спеціального високотемпературного відпалювання зразків після процедури нанесення покриття не проводилося.

Алюмінієві тильні контакти усіх експериментальних зразків також були сформовані методом вакуумного термічного випаровування з фрагментів гранул алюмінію (99,99 %).

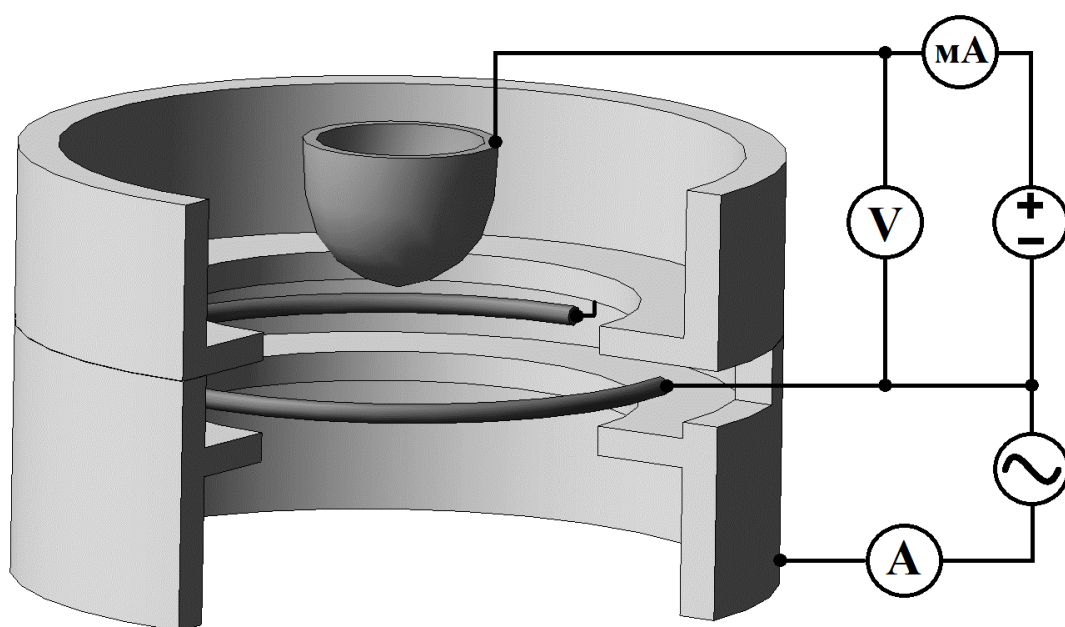


Рис. 2.1. Будова електронного випаровувача, застосованого для термічного напilenня плівок у вакуумі.

2.2. Метод магнетронного напилення. Хімічний склад та морфологія плівок

Як реактивне, так і нереактивне магнетронне осадження оксидних шарів здійснювалось у режимах, наведених у таблиці 2.1 із зазначенням відповідного номеру підрозділу, при живленні розряду постійним струмом у промисловій установці ВУП-5 із саморобним магнетронним розпилюючим пристроєм (МРП) (рис. 2.2), головною складовою якого є катодний вузол планарного типу діаметром 74 мм із двома зонами ерозії, до складу якого входять: коаксіально розташовані центральний циліндричний (1) та кільцевий (2) самарій-кобальтові магніти, змонтовані між дисковим (3) та зовнішнім (4) магнітопроводами та конічні накладки (5) із магнітом'якого залізного сплаву. Порожнина (6) між магнітами (1, 2) з'єднана із системою охолодження і заповнена конденсаторним маслом. На поверхні катодного вузла розміщується мішень (7), що слугує джерелом розпилюваного матеріалу. Також до складу МРП входять охолоджуваний кільцевий анод (8) з мідної трубки, затулка (9), тримач зразка (10) та електрична схема (11), призначена для живлення розряду. Відкачування камери поста ВУП-5 здійснювалося за допомогою форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ та дифузійного пароструминного насоса. Тиск залишкових газів та баластного газу вимірювався за допомогою термпарного та іонізаційного манометричних перетворювачів ПМТ-2 та ПМИ-2 і встановлювався із використанням прецизійної системи напуску. Товщина напилюваних шарів контролювалася за допомогою кварцового вимірювача товщини або оцінювалася за часом напилення.

Застосування МРП із двома зонами ерозії дозволило підвищити радіальну рівномірність покриттів за товщиною і збільшити ефективність використання матеріалу мішені за рахунок зростання її площі, задіяної у розпиленні.

Електричні контакти структур, в тому випадку, коли їх матеріалом є нікель, також формувались методом магнетронного напилення у аргонівій плазмі, верхні – через металеві маски із круглими отворами різних діаметрів.

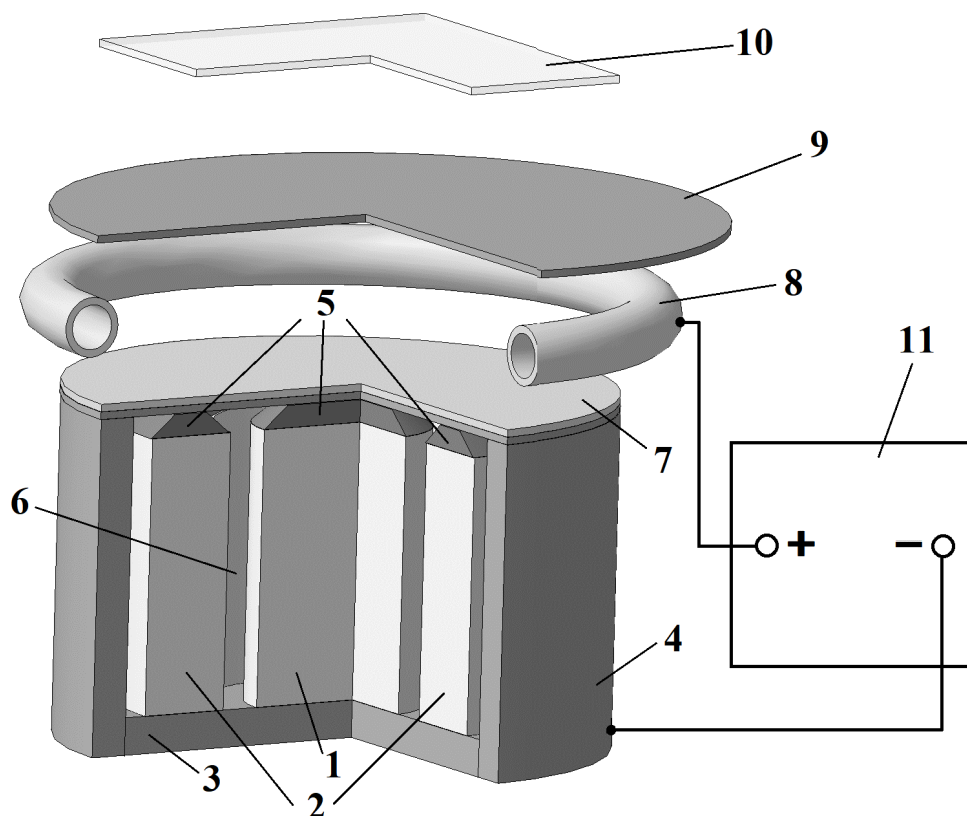


Рис. 2.2. Спрощена схема магнетронного розпилюючого пристрою, що використовувався для осадження тонких плівок на експериментальні зразки.

Таблиця 2.1. Режими магнетронного напылення шарів структур.

№ розділу	Матеріал мішені	Розрядний струм (мА)	Газова суміш	Тиск газу (Торр)
3.1	In+Sn (95% + 5%)	200	Ar+O ₂ (3:1)	$6 \cdot 10^{-3}$
3.2	In ₂ O ₃ +SnO ₂ (95% + 5%) :Ni	~300	Ar	$(5-6) \cdot 10^{-3}$
4	Ti	250	Ar+O ₂ (2:1)	$(5-6) \cdot 10^{-3}$
5	In+Sn	~300	Ar+O ₂	$(5-6) \cdot 10^{-3}$

Раніше проведені дослідження елементного складу поверхневого шару магнетронних мішеней, виготовлених зі спресованого порошку SnO_2 , методами мас-спектрометрії та електронної оже-спектроскопії показали, що тривале (10 годин) використання мішені для наплення оксиду при розрядному струмі 100 мА і енергії іонів 350 еВ веде до поступового збагачення її приповерхневого шару глибиною більш ніж 1 мкм металічною компонентою за рахунок того, що атоми кисню значно інтенсивніше вибиваються іонами аргону на початкових етапах використання, ніж атоми Sn [96, 97]. Через це плівка, що наплюється з використанням «свіжих», щойно виготовлених мішеней виявляється збагаченою на кисень, в той час, як у покриттях, наплених з відпрацьованих мішеней спостерігається суттєвий надлишок неокисленого олова [97, 98].

Кількагодинне прогрівання зразків, на поверхні яких було створено плівку SnO_2 завтовшки 1,5 мкм, леговану 1% Ni, при температурі 100 °C та навіть за парціального тиску O_2 на рівні $1 \cdot 10^{-2}$ Торр сприяє частковій десорбції надлишкового кисню з плівки і наближенню її складу до стехіометричного.

Крім того, за допомогою скануючої тунельної мікроскопії вдалося з'ясувати, що процес прогрівання веде до зміни рельєфу приповерхневої ділянки шару $\text{SnO}_2\text{:Ni}$: відбувається часткове упорядкування структури плівки [96].

В тому випадку, коли задачею магнетронного розпилення є формування газочутливих покриттів напівпровідникових сенсорних комірок, доцільним є створення таких умов наплення, за яких отримувані плівки мали б максимальну площу ефективної поверхні взаємодії з молекулами адсорбату, а отже і максимальне число адсорбційних центрів. Такі умови реалізуються в тому випадку, якщо плівка має максимально шорстку структуру. З цього випливає, що, в даному випадку, оптимальним є режим наплення без примусового підігріву зразка, при середніх значеннях тиску баластного газу, а також відсутність подальшого високотемпературного відпалу зразків. Тому, як і у разі термічного випаровування у вакуумі, після осадження плівок магнетронним методом процедура високотемпературного відпалу напівпровідникових структур не проводилася.

2.3. Формування напівпровідникових структур

В усіх випадках, коли для створення напівпровідникових структур використовувався кремнієвий субстрат (рис. 2.3), процесу осадження плівки безпосередньо передувала процедура «освіження» підкладинки у 5%-ому водному розчині фтороводневої кислоти (HF), промивання у бідистильованій воді та просушування у оточуючому повітрі. Після цього здійснювалася процедура наплення плівки магнетронним методом або шляхом термічного випаровування. Параметри плівки та контактів таких зразків наведено у таблиці 2.2.

Газочутливий шар товщиною 1-2 мкм у структурах ІТО/TiO₂ на скляній основі (рис. 2.4) формувався методом трафаретного друку з нанопорошку чистого TiO₂ фірми PlasmaChem GmbH із середнім розміром зерна 21 ± 10 нм.

Вільні шари поруватого карбіду кремнію (підрозділ 6.3) виготовлялись методом електрохімічного щавлення монолітних полікристалічних підкладинок SiC n-типу із питомим опором 4 Ом·см. Щавлення проводилося у водному розчині HF (13% за вагою) протягом 3 годин при густині струму $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, без додаткового перемішування. Для відокремлення утворених шарів поруватого SiC від підкладинок було застосовано додаткове щавлення у розчині HF (48%) у H₂O+C₂H₅OH (1:1 за об'ємом) протягом 15 хвилин при густині струму $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Отримані таким способом зразки поруватого SiC декілька разів промивалися у етанолі і у деіонізованій воді, після чого просушувалися у атмосфері оточуючого повітря. Вони являли собою механічно міцні шари світло-коричневого кольору товщиною приблизно 150 мкм, із шорсткою поверхнею. Результати дослідження адсорбції та десорбції ними азоту продемонстрували, що величина площі поверхні шарів складає $87 \text{ m}^2/\text{г}$, об'єм пор – $0,3 \text{ cm}^3/\text{г}$.

Розрахунок розподілу пор за розміром із використанням адсорбційних та десорбційних ізотерм (метод Баррета-Джойнера-Халенди) показав, що цей розподіл має максимуми, які відповідають значенням 9 та 11 нм.

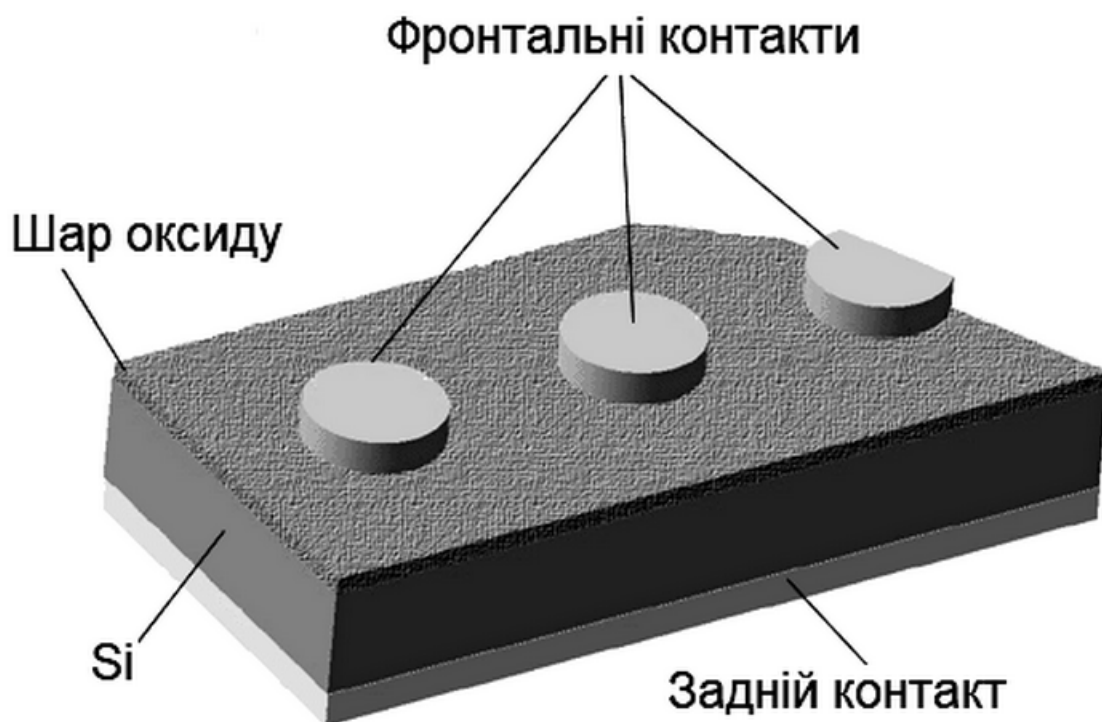


Рис. 2.3. Схематичне зображення будови експериментальних зразків на основі кремнієвих підкладінок.

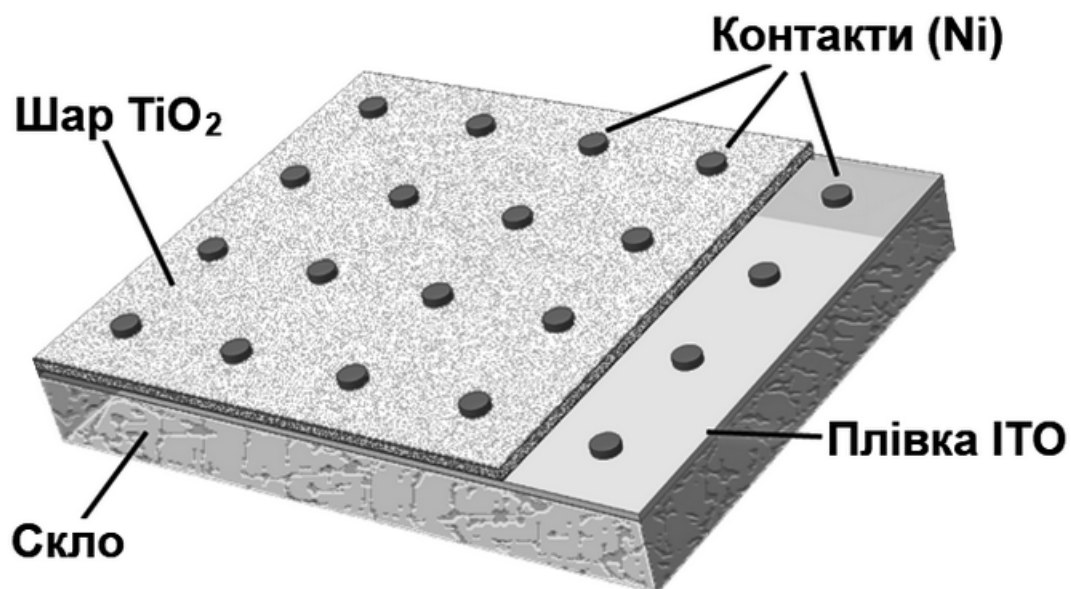


Рис. 2.4. Схематичне зображення будови експериментальних зразків ІТО/наноструктурований TiO_2 на скляному субстраті.

Таблиця 2.2. Параметри експериментальних зразків, створених за допомогою методів магнетронного напылення та термічного випаровування у вакуумі.

№ розділу	Матеріал субстрату	Розмір субстрату (мм)	Товщина плівки (нм)	Верхні контакти	Нижній контакт
3.1	Si (КДБ-1) (100)	5×5×0,5	4, 6, 8, 12	Ni (Ø 0,8 мм)	Ni
3.2	Si (КДБ-10) (001)	10×10×0,5	12	Ni (Ø 1 мм)	Al+Ag
4	Si (КЭФ-4,5) (111) Si (КДБ-10) (100)	20×30×0,5	200	Ni (Ø 2 мм)	Al (n-Si) Ni (p-Si)
5	скло	25×20×3	~1000	Ni (Ø 1 мм)	-
6.1	Si (КДБ-10) (100)	10×10×0,5	4 (CdTe) 100 (ZnO)	Ni (Ø 1 мм)	Ga/In

2.4. Апаратура та методики для електрофізичних досліджень. ВАХ, ВФХ, імпедансні характеристики, кінетика струму, ємності та опору

Результати аналізу поведінки ВАХ та ВФХ напівпровідникових структур є джерелом корисної інформації про такі важливі параметри експериментальних зразків, як висота потенціальних бар'єрів, опір підкладинки, тип провідності складових шарів, товщина діелектричних прошарків, густини та енергетичний розподіл поверхневих станів, час генерації нерівноважних носіїв заряду, параметри глибоких енергетичних рівнів, концентрація легуючих домішок тощо. В той же час, кінетика струму, опору або ємності за постійної напруги на експериментальному зразку є важливою характеристикою його відгуку на зміни зовнішніх факторів. Якщо ж об'єктом дослідження є сенсорні комірки на основі наноматеріалів, то відповіді на питання про механізми електричної провідності за тих чи інших умов можуть дати результати імпедансної спектроскопії.

В усіх дослідженнях ВАХ та кінетики струму, описаних у цій роботі, була використана експериментальна установка (рис. 2.5), створена на основі вимірювального блоку (1), який був з'єднаний із персональним комп'ютером (2) і містив у собі 12/14-розрядний багатоканальний аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) та 12-розрядний цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП), що виконував роль генератора розгортки при вимірюванні вольт-амперних характеристик та стабілізатора напруги на зразку при дослідженні кінетики відгуку на світло й адсорбцію з газового середовища. Вимірювання здійснювалися за кімнатної температури зразка.

ЦАП забезпечував постійну напругу в межах від -10 до +10 В або від -5 до +5 В із дискретністю до 4096 кроків. Напруга подавалася на вимірювальний опір (3) величиною 2,2 кОм, послідовно з'єднаний із головним електродом (4), що підводився до верхнього контакту зразка (5). Сумарна напруга на вимірювальному опорі та зразку подавалася на перший канал АЦП, а напруга на зразку – на другий.

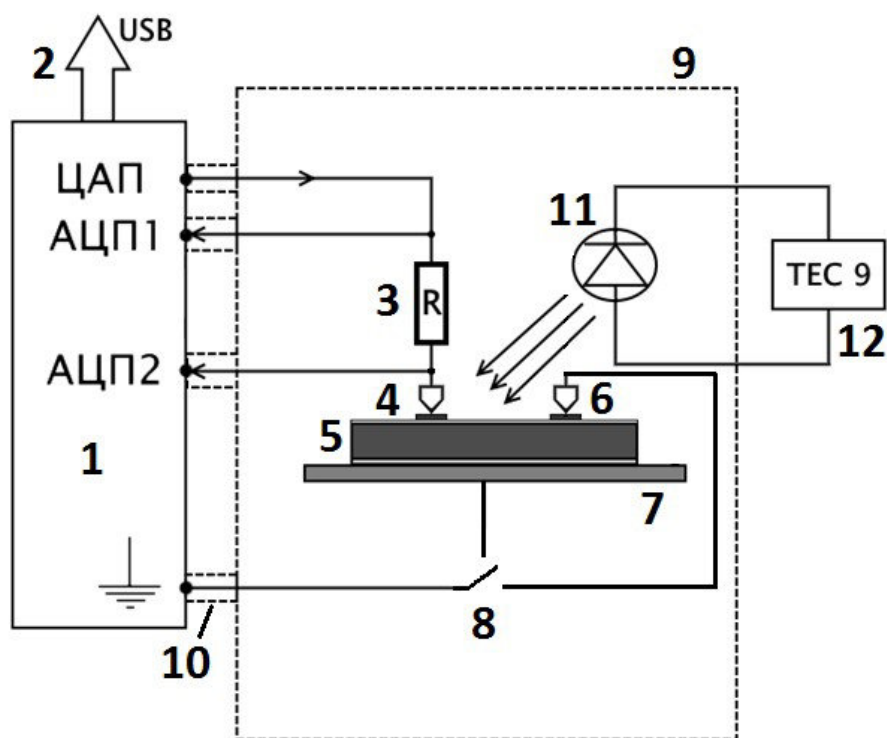


Рис. 2.5. Схема установки для вимірювання ВАХ та кінетики струму.

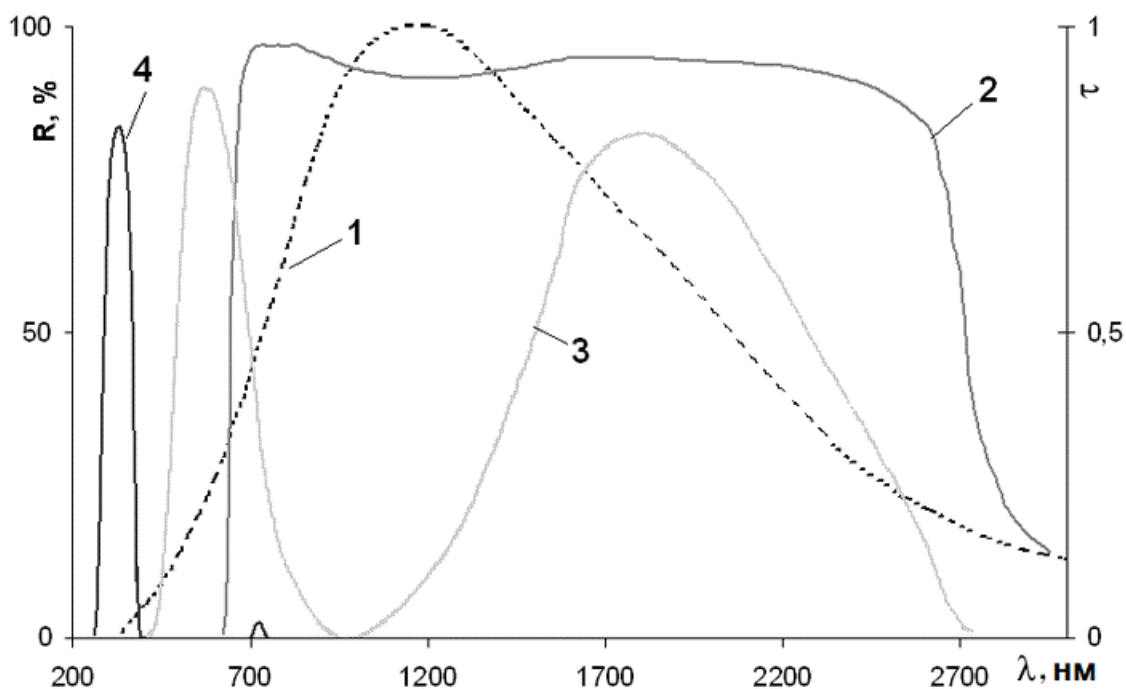


Рис. 2.6. Спектральні залежності відносної енергії випромінювання R для 50-ваттної галогенної лампи розжарення із вольфрамовою ниткою (1) та коефіцієнта прозорості τ для світлофільтрів КС-10 (2), ЗС-8 (3) та УФС-2 (4).

Значення напруг для кожної точки характеристики вимірювалися від 512 до 5000 разів і усереднювалися з метою придушення фонових шумів та сплесків. Максимальна похибка вимірювання напруги становила 0,02%, струму – 0,2%. Швидкість розгортки задавалася як кількістю вимірів на точку, так і тривалістю затримки між вимірами.

Крім того, в установці був також передбачений допоміжний електрод (6), на який можна було подавати потенціал відносно основного електрода при виникненні потреби в отриманні вольт-амперних характеристик планарних структур. В цьому разі нижній контакт (7), на якому знаходився зразок, електрично від'єднувався від схеми установки за допомогою перемикача (8).

Нижній контакт (7) являв собою залужену мідну пластину, ізольовану від корпусу установки. Роль верхніх контактів відігравали попередньо зачищені голки із неіржавіючої сталі, закріплені на підпружинених притискачах.

Уся схема була розміщена у металевій камері (9) та з'єднувалася із вимірювальним блоком за допомогою екранованих дротів (10). Це було зроблено з метою екранування зразка від негативного впливу електромагнітних завад та небажаного опромінення денним світлом.

У ролі джерел світла (11), що живилися від блоку (12), застосовувались:

1. Малогабаритна галогенна лампа розжарення потужністю 50 Вт із вольфрамовою ниткою, між якою та експериментальним зразком розміщувалися світлофільтри марок КС-10, ЗС-8, УФС-2. Спектральні характеристики лампи розжарення [99] та оптичних фільтрів представлені на рис. 2.6.

2. Напівпровідникові світлодіоди із випромінюванням різних довжин хвиль, які кріпилися на спеціальному рознімі, що забезпечувало оперативність їх заміни та постійність відстані між ними та досліджуваним зразком.

3. Малогабаритна кварцова лампа потужністю 1,3 Вт із максимумом випромінювання на довжині хвилі 253,6 нм.

Керування розгорткою, процес стабілізації напруги, вимірювання та обчислення значення струму крізь зразок здійснювалися за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення, яке також дозволяло візуалізувати

процес вимірювання, обробляти та зберігати отримані дані у файл. При вимірюванні гістерезисних ВАХ розгортка за напругою здійснювалася в три етапи: 1) від нуля до максимальної позитивної напруги на тильному контакті зразка; 2) від максимальної позитивної до максимальної негативної напруги; 3) від максимальної негативної напруги на тильному контакті зразка до нуля. Ніякої спеціальної часової затримки між цими стадіями не було.

Перехідні процеси при вмиканні та вимиканні напруги різної полярності (підрозділ 4.1) досліджувались шляхом прикладання до зразків прямокутних імпульсів напруги тривалістю 880 мс.

За рахунок порівняно високого значення вимірювального опору, усі дослідження ВАХ та кінетики струму проводилися у режимі суттєвого обмеження струму крізь зразки, що хоча і призводило до певного звуження динамічного діапазону вимірювальної системи в деяких випадках, але практично унеможливило температурну нестабільність за рахунок виділення джоулевого тепла в об'ємі зразка.

Дослідження кінетики змін струму здійснювалися за постійної стабілізованої напруги, обраної з міркувань зручності вимірювання величини відгуку. Епюри струмової кінетики отримувались таким чином: спочатку встановлювалася бажана напруга, після чого спостерігалось поступове зростання або падіння струму за рахунок перехідних процесів у зразку, що могло тривати від декількох хвилин до годин, залежно від попереднього стану зразка. Після того, як струм виходив на певний рівень і стабілізувався, в камеру вводилася пара відповідного аналіту або вмикалося джерело світла і реєструвалися зміни, спричинені адсорбцією або освітленням. Коли струм знов виходив на насичення, чи принаймні наближався до цього стану, камера вимірювальної установки провітрювалася або світло вимикалося і при цьому реєструвалися вже зворотні зміни струму до встановлення його нового стабільного значення і т. д.

Як експериментальні хімічні аналіти використовувалися такі речовини:

1. Метиловий спирт (CH_3OH);
2. Етиловий спирт ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$);

3. Ізопропіловий спирт ($\text{CH}_3\text{CHONCH}_3$);
4. Дистильована вода (H_2O);
5. Ацетон (CH_3COCH_3)
6. Газоподібний аміак (NH_3);
7. 10%-ий водний розчин аміаку ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$).

Усі аналіти вводилися у камеру експериментальної установки двома способами:

1) Із використанням системи напуску пари аналіту, що складалася із повітряного компресора, сполученого за допомогою системи силіконових трубок із посудиною, яка містила відповідну речовину у вигляді рідини. Для регулювання потоку повітря, насиченого парами аналіту, на силіконових трубках були передбачені спеціальні вентиля, що давали змогу частково або повністю перекривати потік у експериментальну камеру.

2) Шляхом розміщення у камері вати, змоченої у відповідній хімічній речовині і досягнення парціального тиску пари значення, що приблизно відповідає тиску насиченої пари цієї речовини.

3) Шляхом безпосереднього введення газу до тиску ~ 760 Торр у попередньо вакуумовану герметичну експериментальну камеру (у випадку застосування газоподібного NH_3).

Провітрювання експериментальної камери проводилося за допомогою того ж самого повітряного компресора.

Вольт-фарадні характеристики зразків та кінетика електричної ємності досліджувалися у темряві, у спеціальній експериментальній комірці, виготовленій з плексигласу, що містила притискні контакти та оливки для введення та виведення пари аналіту. Для цього застосовувався вимірювач іммітансу Е7-20 із базовою похибкою вимірювання ємності на рівні 0,1% та спеціальне програмне забезпечення, що дозволяло здійснювати розгортку за постійною напругою у заданій послідовності циклів, із визначеним напрямком та тривалістю зміни її величини. Оскільки прилад Е7-20 не має опції швидкої зміни полярності прикладеної постійної напруги, то для цього використовувався додатковий

саморобний зовнішній блок перемикачів, що не вносив суттєвої похибки до результатів вимірів.

Усі ВФХ отримувалися при кімнатній температурі у діапазоні напруг від -4 до $+4$ В із кроком приблизно $0,02$ В та швидкістю розгортки приблизно $0,02$ В/с. Кінетика електричної ємності досліджувалась при нульовому зміщенні на зразку в усіх випадках, окрім тих, коли вказане інше значення. При цьому, час вимірювання кожної точки становив 1 с, а її значення було результатом усереднення 100 одиночних вимірів. Амплітуда синусоїдального зондового сигналу частотою від 25 Гц до 1 МГц, прикладеного до зразка, була на рівні 100 мВ.

Імпедансні спектри зразків SiC (підрозділ 6.3) досліджувались при кімнатній температурі з використанням вимірювача імпедансу Z-2000 в режимі змінного струму та за частот у діапазоні від 10 Гц до 2 МГц, амплітуда зондового сигналу була на рівні 100 мВ, а похибка вимірювань не перевищувала 5% . Адсорбційно-десорбційна кінетика змін опору зразків SiC досліджувалась за постійної частоти зондового сигналу 5 кГц.

2.5. Гармонічний аналіз та метод головних компонент, як засоби дослідження перехідних процесів та нелінійності ВАХ

В загальному випадку, формування сигналу відгуку у сенсорних гетероструктурах часто є результатом не одного а сукупності фізико-хімічних явищ, викликаних зміною адсорбційно-десорбційного балансу на їх чутливій поверхні [100], тому аналіти різного хімічного складу можуть не лише просто змінювати величину загальної електричної провідності або ємності газочутливої комірки, а й по-різному впливати на різні ділянки її ВАХ та ВФХ, в тому числі і гістерезисні, спричиняючи виникнення певних особливостей ходу цих характеристик, типових для адсорбції тієї чи іншої хімічної речовини.

Враховуючи цю обставину, було запропоновано та випробувано принципово нову методику отримання та дослідження адсорбційного відгуку напівпровідникових сенсорних структур, яка, зрештою, могла б бути застосована для високоселективної дискримінації хімічних аналітів із використанням якісного та кількісного аналізу усіх можливих адсорбційно індукованих варіацій нелінійності ВАХ газочутливих напівпровідникових переходів.

Основною відмінністю запропонованої методики від традиційних є те, що у ролі аналітичного параметра тут виступає не певне значення окремої фізичної величини в присутності деякої компоненти газового середовища (опір, струм, ЕРС, ємність тощо) або динаміка змін цього значення, а ціла ділянка вольт-амперної характеристики газочутливого зразка. Суть самої методики полягає у дослідженні параметрів нелінійності ВАХ та їх змін під впливом зовнішніх факторів за допомогою *гармонічного аналізу* імпульсів струму крізь цей зразок.

Раніше була експериментально перевірена можливість визначення цих параметрів шляхом подвійного диференціювання вольт-амперних характеристик діодних структур на основі бар'єра Шотткі [101]. Робилися спроби розрізнення аналітів за положенням піків на залежностях $\frac{d^2 I}{dU^2} = f(U)$. Одна з серій таких залежностей, отриманих для бар'єрних структур на основі кремнію із проміжною плівкою SnO_2 товщиною 25 нм в оточуючому повітрі та в атмосфері насиченої пари води й етилового спирту, наведена на рис. 2.7 [102]. Однак, як виявилось, проблема в цьому випадку полягає у недостатній інформативності результатів диференціювання: інформації про положення та величини одного-двох піків недостатньо для забезпечення належної селективності систем, побудованих за таким принципом.

Саме тому для дослідження змін параметрів нелінійності ВАХ сенсорних структур під впливом адсорбції з газового середовища було вирішено натомість надати перевагу методу гармонічного аналізу імпульсів струму крізь них із використанням швидкого перетворення Фур'є.

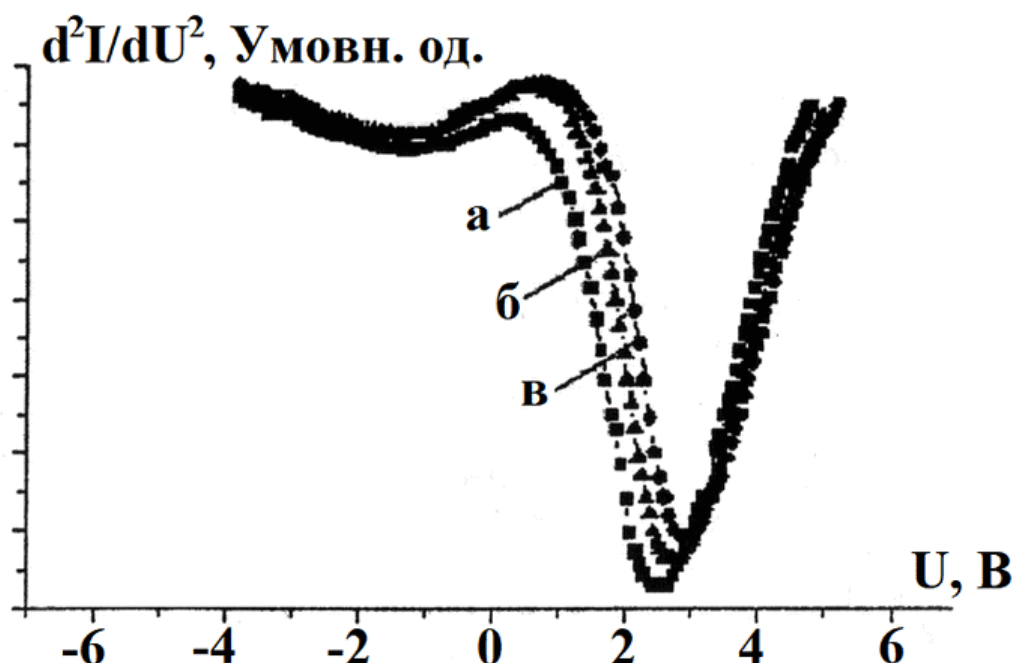


Рис. 2.7. Серія залежностей $d^2I/dU^2 = f(U)$ для бар'єрної структури на основі кремнію із проміжним шаром SnO_2 , отриманих в оточуючому повітрі (а), а також в атмосфері насиченої пари води (б) та етилового спирту (в).

Гармонічний аналіз дає змогу розкласти періодичний сигнал, що відображає зміни струму крізь зразок під дією того чи іншого аналіту, у спектр синусоїдальних складових, а для візуалізації отриманих результатів досить зручною є їх математична обробка *методом головних компонент* [103]. Суть цього методу полягає в тому, що експериментальні дані, отримані від сенсорної комірки (у даному випадку амплітуди нижчих гармонік спектра імпульсів струму крізь зразок) представляються у вигляді сукупності векторів у багатовимірному просторі гармонік (I). Розмірність цього простору дорівнює кількості досліджуваних гармонік. У цьому випадку кожен сенсорний відгук представляється як n -розмірний вектор (рис. 2.8).

Далі здійснюється перехід від багатовимірного простору гармонік (I) до базису нового простору, у якому перший вектор базису відповідає напрямку, вздовж якого дисперсія векторів початкового набору максимальна. Напрямок другого вектора задовольняє максимуму дисперсії початкових векторів за умови ортогональності першому вектору базису і т. д.

Метою даного перетворення є отримання векторів із такими напрямками, щоб дисперсія початкового набору векторів вздовж перших (головних) компонент (*PC*) була максимальною. У цьому випадку перші компоненти відображатимуть основну варіацію векторів початкового набору, що дає змогу перейти до простору із меншою розмірністю за рахунок нівелювання менш інформаційно значимих компонент.

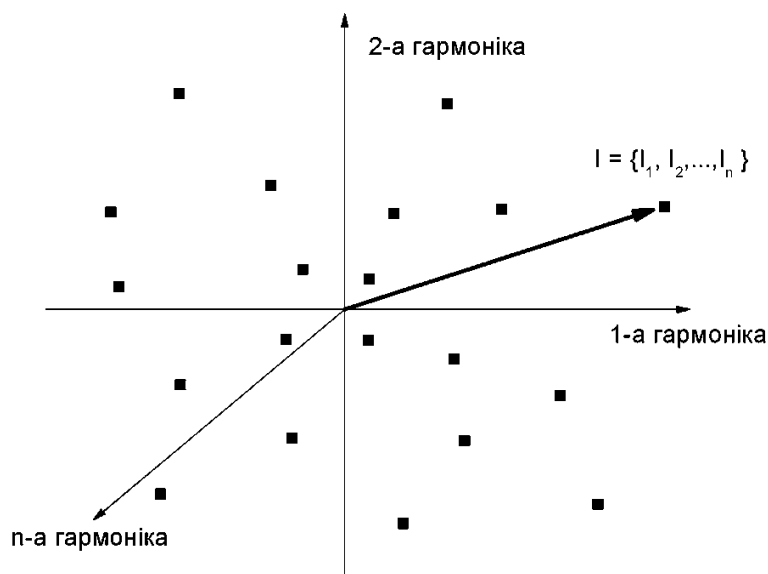


Рис. 2.8. Представлення сенсорних відгуків у n -вимірному просторі гармонік (I) [103].

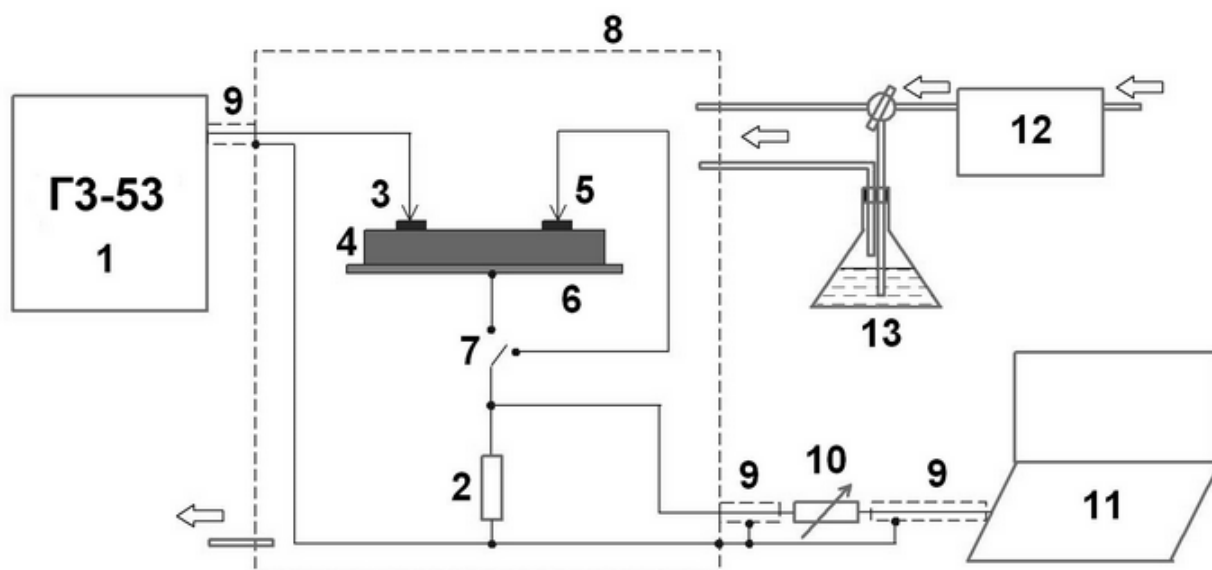


Рис. 2.9. Схема вимірювальної установки для здійснення гармонічного аналізу імпульсів струму крізь експериментальні зразки.

Реалізація методу головних компонент передбачає розрахунок матриці даних X , математичним сенсом якої є проекція векторів U простору I на підпростір головних компонент V [103]:

$$X = UIV^T = (u_1, u_2, \dots, u_m) \begin{pmatrix} i_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & i_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & i_m \end{pmatrix} (v_1, v_2, \dots, v_m)^T$$

де v – базові вектори простору головних компонент, u – проекції сенсорних відгуків у просторі головних компонент.

З розрахунку матриці X отримуються два набори остаточних даних, за допомогою яких і здійснюється візуалізація сенсорних відгуків на різні хімічні сполуки, що взаємодіють із поверхнею сенсорної комірки:

а) матриця рахунків, кожен з яких відповідає координаті вектора даних u в просторі головних компонент PC_j :

$$S(\text{вимір}_i, PC_j) = u_{ij}$$

б) матриця навантажень, що є мірами внеску, який амплітуда кожної з гармонік робить у загальну інформацію матриці даних X :

$$L(\text{гармоніка}_i, PC_j) = i_j v_{ij}$$

Таким чином, побудова даних матриці рахунків у вигляді сукупності точок у 2- чи 3-вимірному просторі головних компонент може дати принципову можливість візуалізації результатів аналізу адсорбційних відгуків газового сенсора задля диференціації детектованих речовин за хімічним складом.

В усіх дослідженнях спектрів імпульсів струму була використана експериментальна установка (рис. 2.9), що складається з низькочастотного генератора ГЗ-53 (1), сигнал якого через вимірювальний опір (2) величиною 2,2 кОм подавався між головним електродом (3), притиснутим до верхнього контакту зразка (4), та допоміжним (5) або нижнім (6) електродом, які комутувалися за допомогою перемикача (7). Нижній контакт (6) являв собою залужену мідну пластину, ізольовану від корпусу установки. Роль верхніх контактів відігравали зачищені голки із неіржавіючої сталі, закріплені на підпружинених притискачах.

Уся схема була розміщена у металевій камері (8) та з'єднувалася із НЧ-генератором за допомогою екранованих кабелів (9).

Напруга з вимірювального опору (2) подавалася через безіндукційний змінний опір (10), що виконував роль атенюатора, на лінійний вхід звукової карти персонального комп'ютера (11) також за допомогою екранованих кабелів (9). Хімічні аналіти вводилися до експериментальної камери (8) за допомогою повітряного компресора (12), під'єданого до посудин (13) із відповідними речовинами. Цей же компресор використовувався для провітрювання камери. Керування процесом вимірювання, збереження й оброблення даних здійснювалися за допомогою спеціального програмного забезпечення, яке також дозволяло візуалізувати цей процес, виконувати швидке перетворення Фур'є та зберігати отримані данні у файл.

Роль осцилографа та аналізатора спектра виконувала звукова карта комп'ютера із 16-бітним АЦП в одноканальному режимі за частот дискретизації від 4000 до 44100 Гц. Швидке перетворення Фур'є здійснювалося у режимі реального часу із «FFT-розміром» 16384 точки та коефіцієнтом децимації 1. До спектрів застосовувалося експоненційне згладжування, після чого, на основі даних, отриманих із них, здійснювалася візуалізація адсорбційних відгуків сенсорної структури методом головних компонент.

2.6. Фотолюмінісцентна спектроскопія та раманівська спектроскопія

Результати спектральних досліджень фотолюмінісценції вільного шару SiC, наведені у підрозділі 6.3, були отримані за допомогою спектрометра FLS920 фірми Edinburgh Instruments Ltd. Як джерело первинного збудження використовувалася ксенонова лампа від Hamamatsu потужністю 150 Вт, зі спектру випромінювання якої виділялася вузька смуга із максимумом випромінювання на довжині хвилі 280 нм. Виміряні спектри корегувалися з урахуванням спектральної чутливості пристрою.

Раманівський спектр, представлений у підрозділі 6.3, був отриманий за допомогою спектрометра LabRam ARAMIS фірми Horiba Ltd у діапазоні 700-1100 см^{-1} , при збудженні зразка лазером із довжиною хвилі 473 нм.

2.7. Висновки

– При врахуванні особливостей впливу режимів напilenня на морфологію конденсату, як магнетронне осадження, так і термічне випаровування у вакуумі дозволяють формувати напівпровідникові структури із високою адсорбційною чутливістю. При цьому бажаним є отримання активних шарів із максимальною питомою площею поверхні, тому високотемпературний відпал зразків після процедури осадження часто є недоцільним.

– Навіть сумісне застосування аналізу вольт-амперних, вольт-фарадних та імпедансних характеристик, а також часових залежностей струму, ємності та опору, нажаль, часто не дозволяє виявити певні характерні особливості адсорбційного відгуку, типові для того чи іншого хімічного аналіту, особливо якщо мова йде про близькі за своїми фізико-хімічними властивостями речовини. Саме тому просте використання величин зміни струму, ємності або опору, як початкових даних для високоселективної дискримінації аналітів із використанням одиночної сенсорної комірки, часто є практично неможливим.

– Застосування гармонічного аналізу імпульсів струму крізь зразок із візуалізацією результатів за допомогою методу головних компонент, натомість, покликане вирішити проблему дискримінації хімічних аналітів, оскільки дозволяє отримати більш інформативний відгук у вигляді спектра гармонік, амплітуди яких відображають особливості змін усієї вольт-амперної характеристики напівпровідникової структури під впливом адсорбції з газового середовища, а не лише змін струму за певного фіксованого значення напруги зміщення.

Результати даного розділу опубліковані у роботах автора [95, 96, 97, 98, 101, 102].

РОЗДІЛ 3

ГАЗОЧУТЛИВІ БАР'ЄРИ ШОТТКІ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК ІТО НА КРЕМНІЇ

3.1. Фізичний механізм впливу адсорбції молекул на ВАХ бар'єрних структур із нанорозмірною плівкою ІТО

Суміш оксидів індію та олова (ІТО) із різним співвідношенням складових є важливим напівпровідниковим матеріалом, що широко застосовується у створенні тонкоплівкових покриттів для різних мікро- та наноелектронних компонентів завдяки унікальному поєднанню таких якостей, як високе значення електричної провідності, оптична прозорість, довготривала стабільність електрофізичних параметрів, екологічна безпечність тощо. З точки зору потреб сенсорної електроніки, дуже привабливою є також висока адсорбційна чутливість цієї хімічної сполуки навіть за кімнатних температур та добра відпрацьованість технології створення шарів ІТО на різних напівпровідникових субстратах. Однак, фізичні принципи формування адсорбційного відгуку у бар'єрних структурах із проміжними плівками ІТО поки що, нажаль, лишаються недостатньо вивченими, що спонукає до подальшого дослідження змін електрофізичних параметрів цих структур під впливом молекул адсорбату.

Вольт-амперні характеристики контактів нікель-кремній із проміжним шаром ІТО мають типовий випростуючий характер. Так, на рис. 3.1 представлено серію ВАХ для зразка із 12-нанометровою плівкою, виміряних у лабораторній атмосфері та у насиченій парі етанолу й ізопропанолу [104]. Для зразків із проміжними шарами завтовшки 4, 6 і 8 нм спостерігалась аналогічна поведінка залежностей.

На даному рисунку чітко видно, що зворотний струм не є сталим у широкому діапазоні прикладених до зразка напруг і помітно зростає із збільшенням величини зворотного зміщення. Такий ефект часто спостерігається у

тому випадку, коли має місце паразитний витік, наприклад, по бічній поверхні структури. Проте, геометричні параметри експериментальних зразків, а саме відстань між краями субстрату та краями контактних площадок порядку міліметрів, а також мала товщина проміжного шару, дають підстави відкинути роль витоку у поясненні природи цього ефекту. Також характерною є незмінність прямої гілки вольт-амперної характеристик при зміні середовища, у якому перебуває зразок, тобто параметр a (1.6а) не залежить від умов адсорбції.

Що ж стосується зворотної гілки вольт-амперної характеристики, то вона, навпаки, виявилася досить чутливою до стану поверхні проміжного шару контакту нікель-кремній, що проявилось у вигляді зростання струмів під впливом адсорбції молекул спиртів і, як наслідок, суттєвої зміни параметра зворотної гілки ВАХ a^* (1.6б).

Для визначення фізико-хімічних принципів формування адсорбційного відгуку на зміну складу газового середовища важливо з'ясувати який саме шлях струмопереносу є основним у напівпровідникових структурах такого типу. Це можна зробити, використавши підхід на основі виразів (1.1), (1.2), який був застосований у [105].

Оскільки у ролі субстрату для даних зразків був обраний кремній марки КДБ-1 із рівнем легування лише $\sim 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, то очевидно, що тунельний шлях переносу струму не є суттєвим у даному випадку. З причини відсутності глибоких акцепторних рівнів у цьому матеріалі також можна не розглядати і тунельно-резонансний шлях.

Детальний аналіз отриманих експериментальних результатів показав, що зворотний струм крізь перехід не відповідає залежності $I \sim \sqrt{\varphi_0 + eV_2}$, а концентрація поверхневих станів, розрахована із значень параметра a^* , зменшується із зростанням напруги. Все це вказує на те, що генераційно-рекомбінаційні шляхи проходження струму та струмоперенос за участі поверхневих станів так само можна виключити із розгляду.

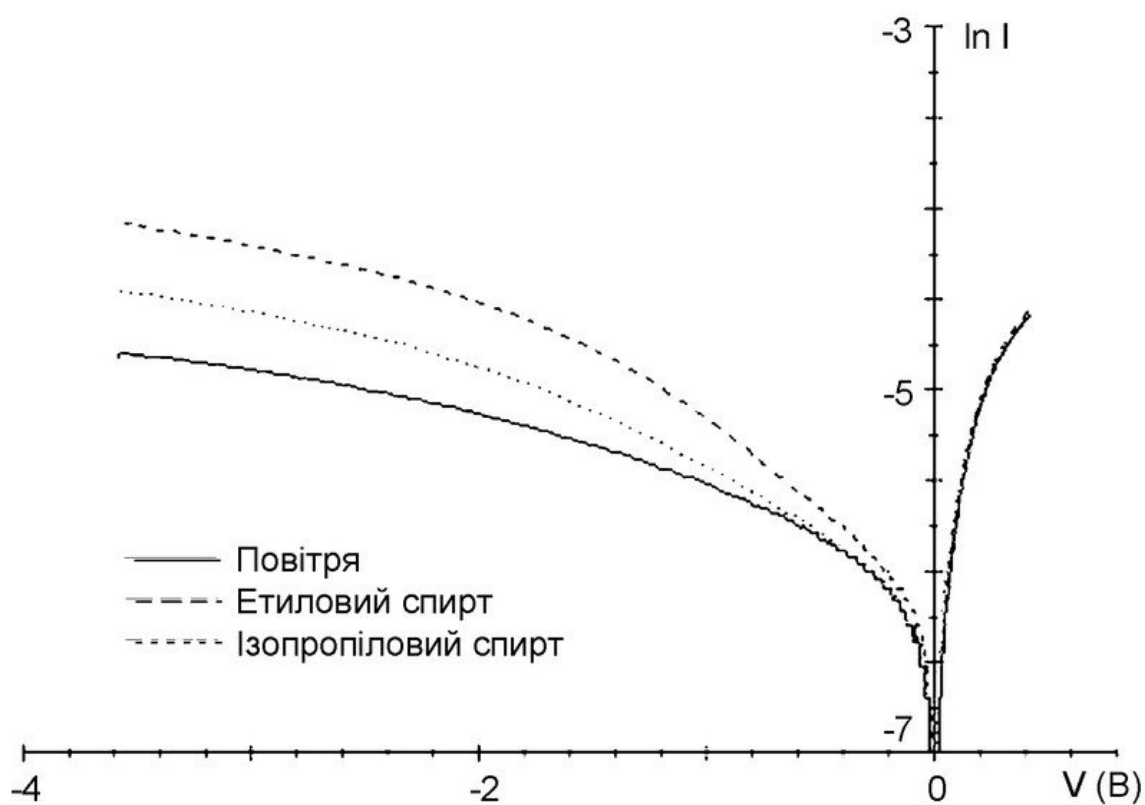


Рис. 3.1. ВАХ зразка p-Si/ITO/Ni із 12-нанометровим проміжним шаром, виміряні у лабораторній атмосфері та у присутності пари спиртів.

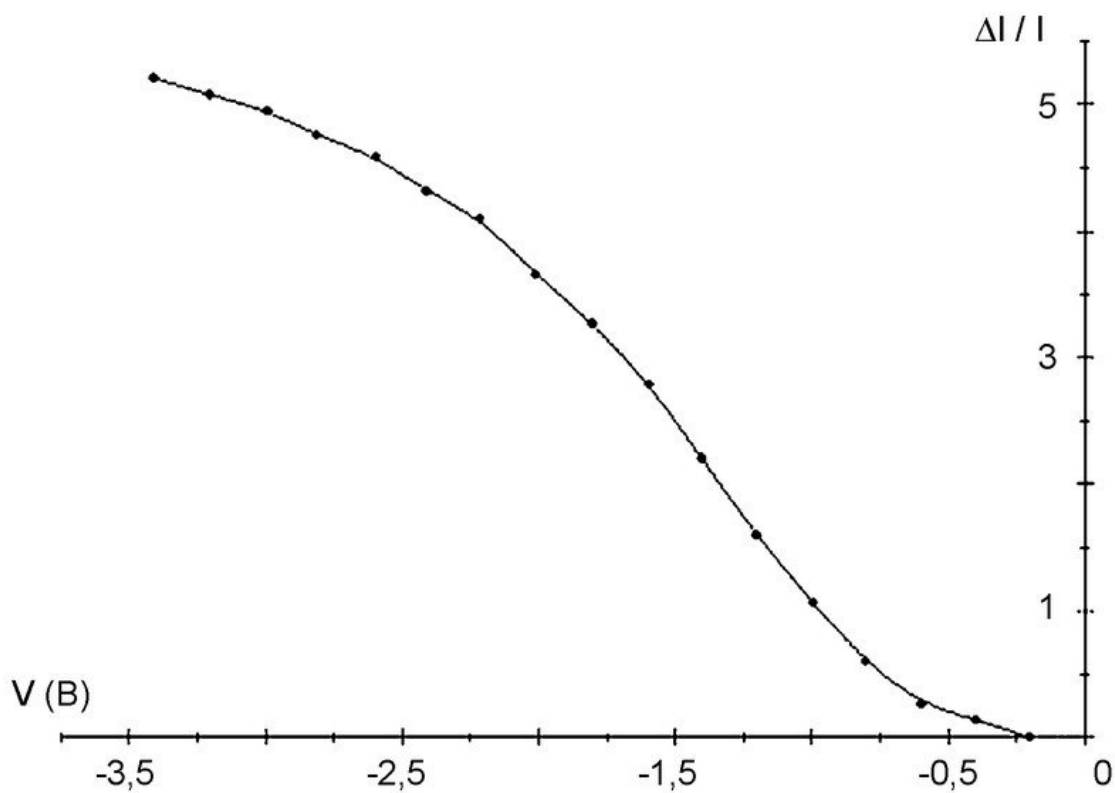


Рис. 3.2. Залежність $\frac{\Delta I}{I} = f(V)$ для зразка p-Si/ITO/Ni із 8-нанометровим проміжним шаром, виміряна у насиченій парі ізопропанолу.

На відсутність суттєвого впливу поверхневих станів на процес проходження струму крізь зразок також вказує той факт, що у разі такого впливу зміна адсорбційних умов спричиняла б варіації величини струму насичення I_s , але, як можна бачити, це не спостерігається на отриманих вольт-амперних характеристиках.

Суть одного із основних механізмів чутливості сенсорних структур діодного типу до фізичної адсорбції полягає у тому, що молекули адсорбату здатні формувати на поверхні газочутливої плівки дипольний шар, електричне поле якого може впливати на висоту потенціального бар'єра переходу. В цьому разі, скориставшись виразами (1.1), (1.2), можна отримати:

$$\Delta I \sim e^{\frac{\varphi_0}{kT}} \left(e^{\frac{-(\varphi'_0 - \varphi_0)}{kT}} - 1 \right)$$

$$\frac{\Delta I}{I} = e^{\frac{-(\varphi'_0 - \varphi_0)}{kT}} - 1$$

де φ_0 , φ'_0 - значення висоти потенціального бар'єра за відсутності та у присутності аналіту відповідно. При цьому різниця $\varphi'_0 - \varphi_0$ є постійною величиною, тому $\frac{\Delta I}{I}$ теж має бути константою у всьому діапазоні прикладених напруг, а зміна складу оточуючого газового середовища мала б впливати на обидві гілки вольт-амперних характеристик.

Однак, як можна побачити на рис 3.1 та 3.2, де зображено залежність $\frac{\Delta I}{I} = f(V)$ для зразка із 8-нанометровою плівкою у атмосфері пари ізопропанолу, жодна з вище згаданих умов не виконується, із чого випливає, що зміна висоти потенціального бар'єра під впливом електричного поля адсорбованих молекул не може бути основною причиною сорбційно-стимульованих варіацій зворотного струму крізь такі структури.

З літератури відомо [106], що у МОН-структурах та переходах метал-кремній із надтонкими оксидними плівками прикладена напруга може в тій чи іншій мірі впливати на параметри потенціального бар'єра у проміжному шарі, а

саме на його висоту та форму, що часто стає причиною неідеальності вольт-амперних характеристик цих напівпровідникових структур. При цьому, якщо мова йде про надбар'єрний шлях струмопереносу, то однією з причин, що викликає зростання струму крізь перехід при збільшенні зворотної напруги є дія сил дзеркального зображення [32], і чим менша товщина проміжного шару, тим помітнішим є вплив цих сил та пов'язаного із ними ефекту Шотткі на величину струму крізь зразок [106].

Із раніше наведених формул (1.4) та (1.5) можна отримати такий вираз, що пов'язує зміну висоти потенціального бар'єра за рахунок сил дзеркального зображення із діелектричною проникністю оксидної плівки:

$$\Delta\varphi \sim \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_i}{\varepsilon_s + \varepsilon_i} \right)^{1/2} (\varphi_0 - eV_2)^{1/4}$$

З нього видно, що ε_i , по суті, може бути тим параметром, який здатен керувати зворотним струмом при сталій напрузі зміщення, прикладеній до напівпровідникової структури p-Si/ITO/Ni.

На рис 3.3 представлено серію ВАХ зразка із 12-нанометровою плівкою у лабораторній атмосфері, а також у присутності насиченої пари етанолу та ізопропанолу, перебудована у відповідних координатах $\ln I = f(V_2^{1/4})$. Як видно, в усьому діапазоні прикладених зворотних напруг ці залежності досить непогано апроксимуються прямими лініями. Аналогічні закономірності спостерігалися і для зразків із плівками товщиною 4, 6 та 8 нм.

Оскільки при зміні газового середовища спостерігається варіація кута нахилу залежності $\ln I = f(V_2^{1/4})$, то можна припустити, що взаємодія молекул аналіту із газочутливим шаром ІТО веде до того, що ці молекули адсорбуються на поверхні оксиду, мігрують углиб плівки та змінюють значення її діелектричної проникності ε_i .

Таким чином, в основі формування адсорбційного відгуку бар'єрних структур p-Si/ITO/Ni із нанорозмірним проміжним шаром на пару етилового та ізопропілового спиртів лежить ефект зменшення висоти потенціального бар'єра

контакту, спричинений зміною розподілу потенціалу сил дзеркального зображення за рахунок варіацій значення діелектричної проникності плівки ІТО під впливом адсорбції і подальшої міграції у неї молекул аналіту.

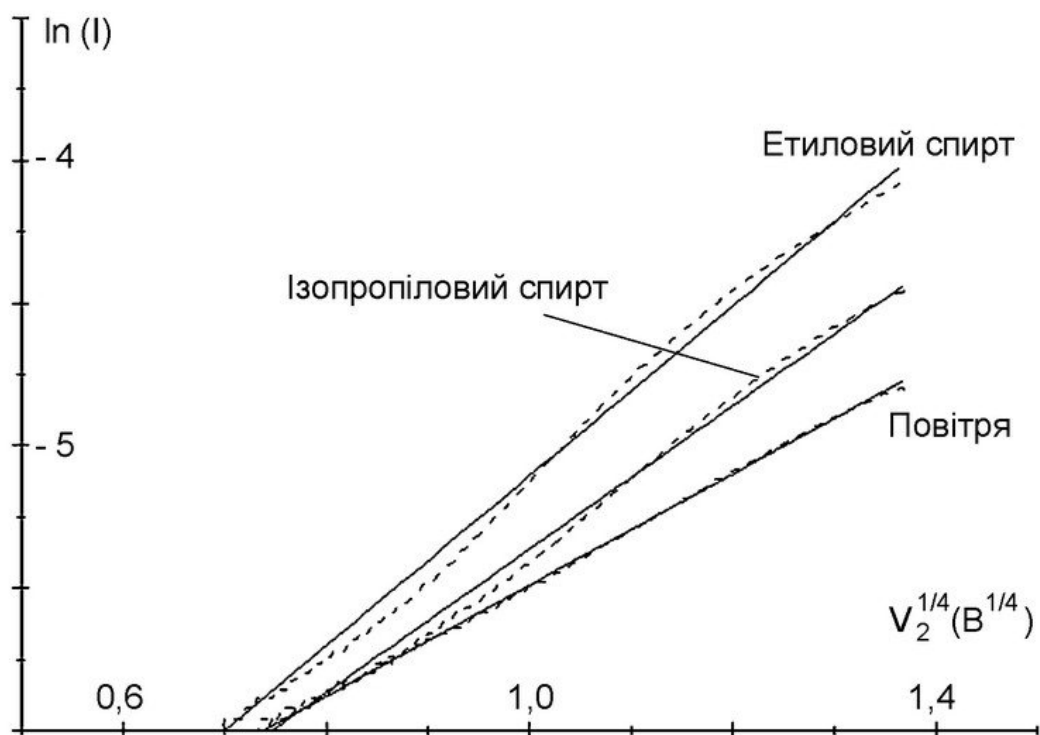


Рис. 3.3. Серія залежностей $\ln I = f(V_2^{1/4})$ для зразка p-Si/ITO/Ni із 12-нанометровим проміжним шаром, виміряних за різних умов адсорбції (пунктирні лінії відповідають даним експерименту, суцільні – результатам апроксимації).

3.2. Вплив УФ-освітлення на ВАХ та кінетику струму газочутливих структур на основі бар'єра Шотткі

У деяких випадках величина адсорбційного відгуку напівпровідникових структур на основі контакту метал-кремній із проміжними шарами ІТО може бути суттєво збільшена, а часи встановлення відгуку та відновлення значно скорочені шляхом впливу на ці структури високоенергетичним випромінюванням, наприклад УФ-світлом.

Були проведені дослідження впливу УФ-світла на вольт-амперні характеристики експериментальних зразків та кінетику струму крізь них при постійній прикладеній напрузі, які мали на меті не лише знаходження оптимального практичного способу відновлення початкових характеристик сенсорної комірки після хімічної або фізичної взаємодії молекул аналіту із поверхнею проміжного шару, а й з'ясування особливостей впливу високоенергетичних квантів світла на величину адсорбційної чутливості контакту метал-напівпровідник.

Як експериментальні зразки, на цьому етапі досліджень використовувались структури на основі кремнію марки КДБ-10 (100) із попередньо осадженою на лицьову поверхню методом реактивного магнетронного розпилення плівкою ІТО ($90\% \text{In}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SnO}_2$) товщиною 12 нм та нікелевими верхніми контактами діаметром 1 мм, сформованими поверх плівки також шляхом магнетронного розпилення.

Один із зразків був виготовлений із нелегованою плівкою ІТО (зразок № 1), при створенні інших структур на етапі напилення здійснювалося легування шару ІТО 1% (зразок № 2) та 5% (зразок № 3) металічним Ni.

На рис. 3.4 зображено серію вольт-амперних характеристик, отриманих для експериментального зразка № 2 і виміряних до та після його опромінення УФ світлом із довжиною хвилі 269 нм ($\sim 4,61$ eV) за допомогою УФ світлодіода із потужністю випромінювання 0,2 мВт [107].

З порівняння кривих 1, 2 та 3 видно, що вплив високоенергетичного ультрафіолетового випромінювання на експериментальний зразок № 2 протягом 2 хвилин сприяв суттєвому покращенню його чутливості до видимого світла, що проявилось як збільшення струму короткого замикання майже на порядок величини та зростання фото-ЕРС на 0,1 В в умовах подальшого освітлення зразка рожевим світлодіодом (максимуми випромінювання на довжинах хвиль 443 нм та 660 нм).

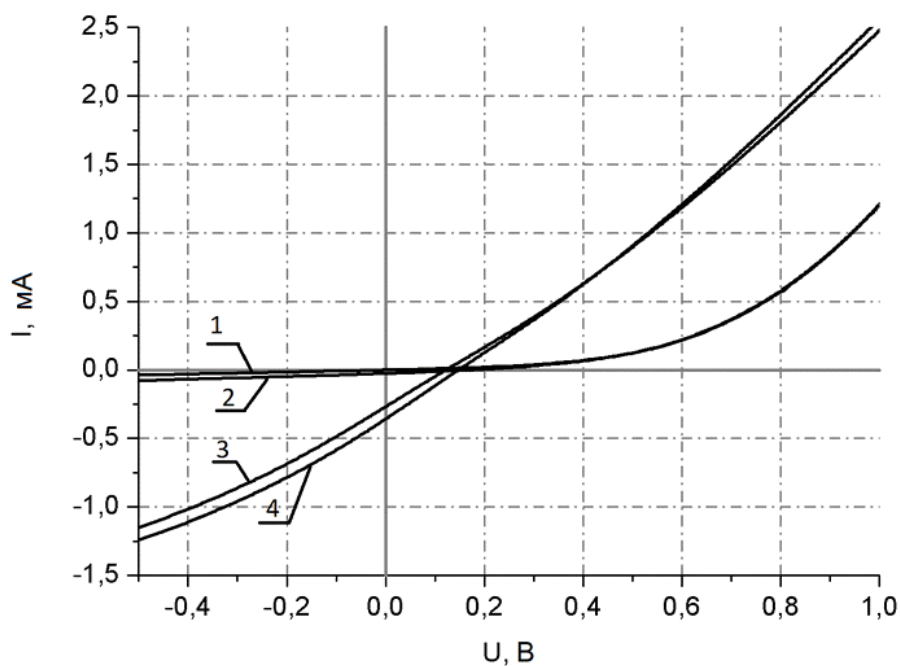


Рис. 3.4 ВАХ зразка № 2: 1 – у темряві до впливу УФ-випромінюванням; 2 – при дії рожевим світлом (443 нм + 660 нм) до впливу УФ-випромінюванням; 3 – при дії рожевим світлом після впливу УФ-випромінюванням тривалістю 2 хв.; 4 – при дії рожевим світлом після впливу УФ-випромінюванням тривалістю 4 хв.

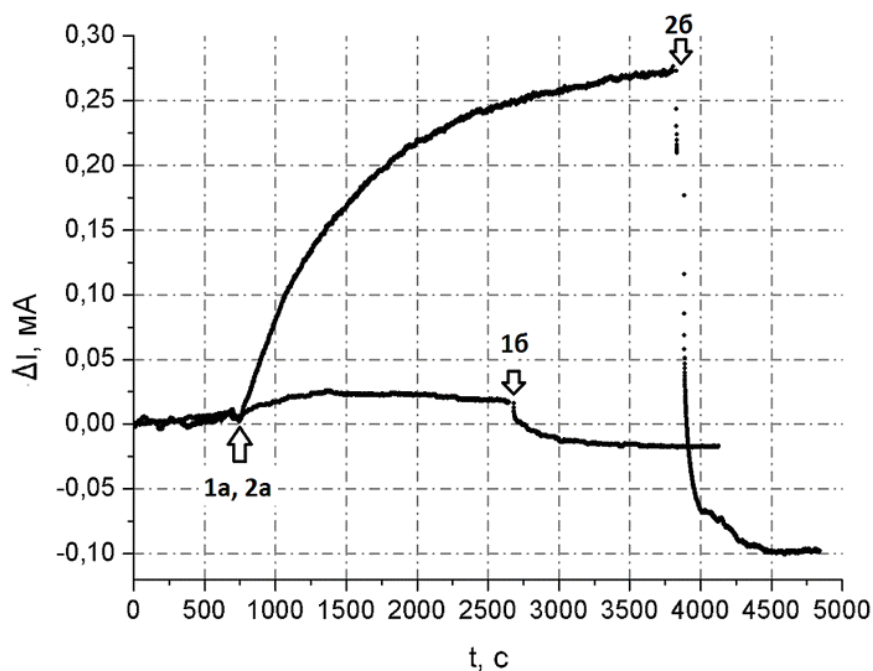


Рис. 3.5. Кінетика струму крізь зразок № 2 при напрузі зміщення -5 В: 1 – до впливу на зразок УФ-випромінюванням; 2 – після впливу УФ-випромінюванням тривалістю 2 хв; 1а, 2а – моменти початку напуску аміаку; 1б, 2б – моменти початку провітрювання експериментальної камери.

При цьому, порівнюючи залежності 3 та 4, можна помітити, що збільшення УФ-експозицій вдвічі дало приріст струму короткого замикання лише приблизно на 0,2 мА і так само несуттєво вплинуло на величину фото-ЕРС. Отже, подальше збільшення тривалості обробки експериментального зразка УФ-випромінюванням не має сенсу з точки зору ефективності відновлення його чутливості до видимого світла.

Разом із покращенням світлочутливості зразка № 2, також на порядок зросла величина його адсорбційного відгуку на продукти випаровування 10%-го водного розчину аміаку, що помітно на кривій кінетики струму, отриманій при постійній напрузі зворотного зміщення -5 В під час уведення цього аналіту в експериментальну камеру (моменти часу 1а та 2а) та провітрювання (моменти часу 1б та 2б) (рис. 3.5).

В той же час, вплив УФ випромінювання на вольт-амперні характеристики зразка № 3, який початково мав добру чутливість до видимого світла і характеризувався струмом короткого замикання 0,5 мА і фото-ЕРС 0,13 В в умовах експерименту, є незначним, в чому можна переконатись порівнюючи залежності 2 та 3 на рис. 3.6: видно, що невелика розбіжність між ВАХ зразка № 3, освітленого рожевим світлодіодом, до та після впливу УФ спостерігається лише в області прямих зміщень починаючи з напруги приблизно 0,1 В.

Так само і зростання адсорбційного відгуку зразка № 3 на уведення водного розчину аміаку до експериментальної камери після його опромінення УФ-світлом було незначним і становило лише приблизно 0,05 мА на фоні величини відгуку у 0,35 мА (рис. 3.7). Проте, як видно на цьому рисунку, УФ-освітлення зразка № 3 протягом 2 хвилин сприяло тому, що час його відновлення після провітрювання експериментальної камери скоротився приблизно у 4 рази.

Схоже фотостимульоване прискорення повернення опору зразків до початкового стану спостерігалось також при дослідженні поведінки прямої гілки ВАХ напівпровідникових структур із проміжним шаром ІТО [108].

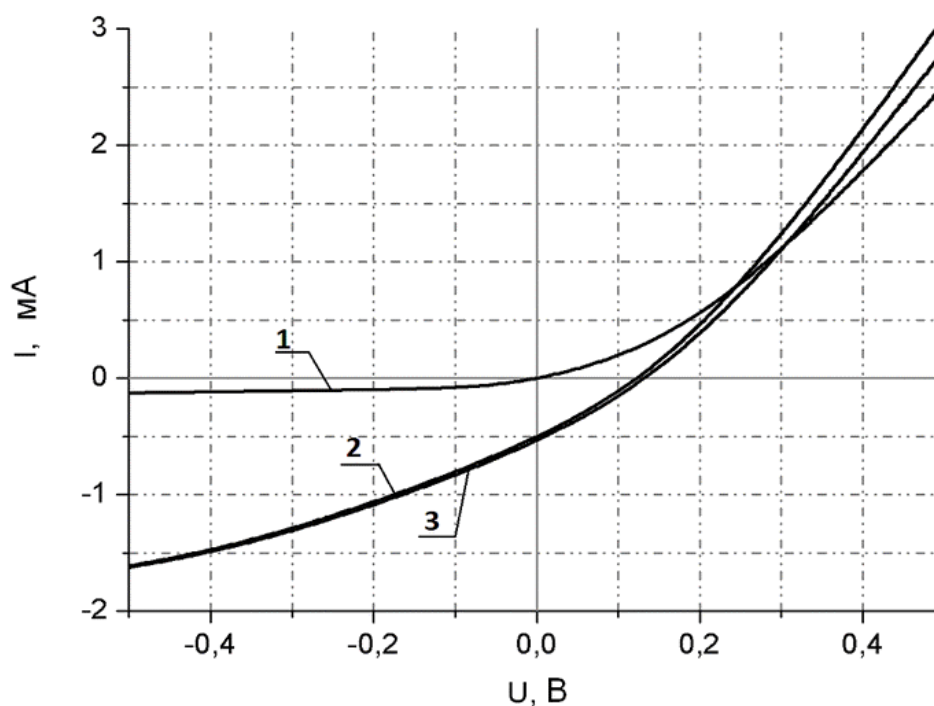


Рис. 3.6. ВАХ зразка № 3: 1 – у темряві до впливу УФ-випромінюванням; 2 – при дії рожевим світлом (443 нм + 660 нм) до впливу УФ-випромінюванням; 3 – при дії рожевим світлом після впливу УФ-випромінюванням тривалістю 2 хв.

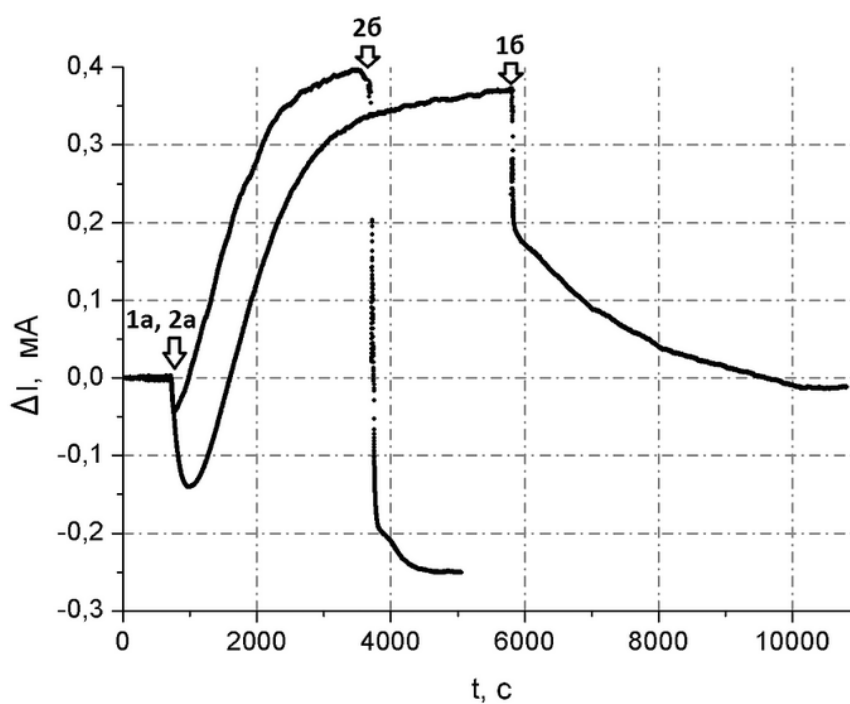


Рис. 3.7. Кінетика струму крізь зразок №3 при напрузі зміщення -5 В: 1 – до впливу на зразок УФ-випромінюванням; 2 – після впливу УФ-випромінюванням тривалістю 2 хв; 1а, 2а – моменти початку напуску аміаку; 1б, 2б – моменти початку провітрювання експериментальної камери.

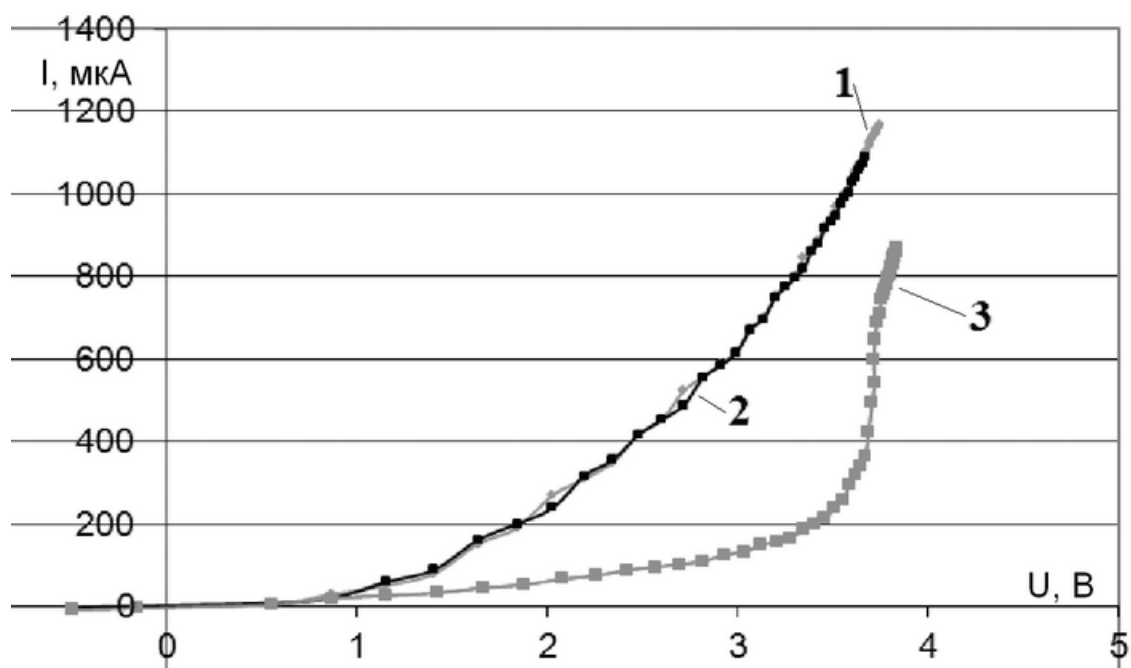


Рис. 3.8. ВАХ зразка № 1: 1 – у темряві у лабораторній атмосфері; 2 – під час впливу УФ-випромінювання у лабораторній атмосфері; 3 – під час впливу УФ-випромінювання у присутності аміаку за парціального тиску 760 Торр.

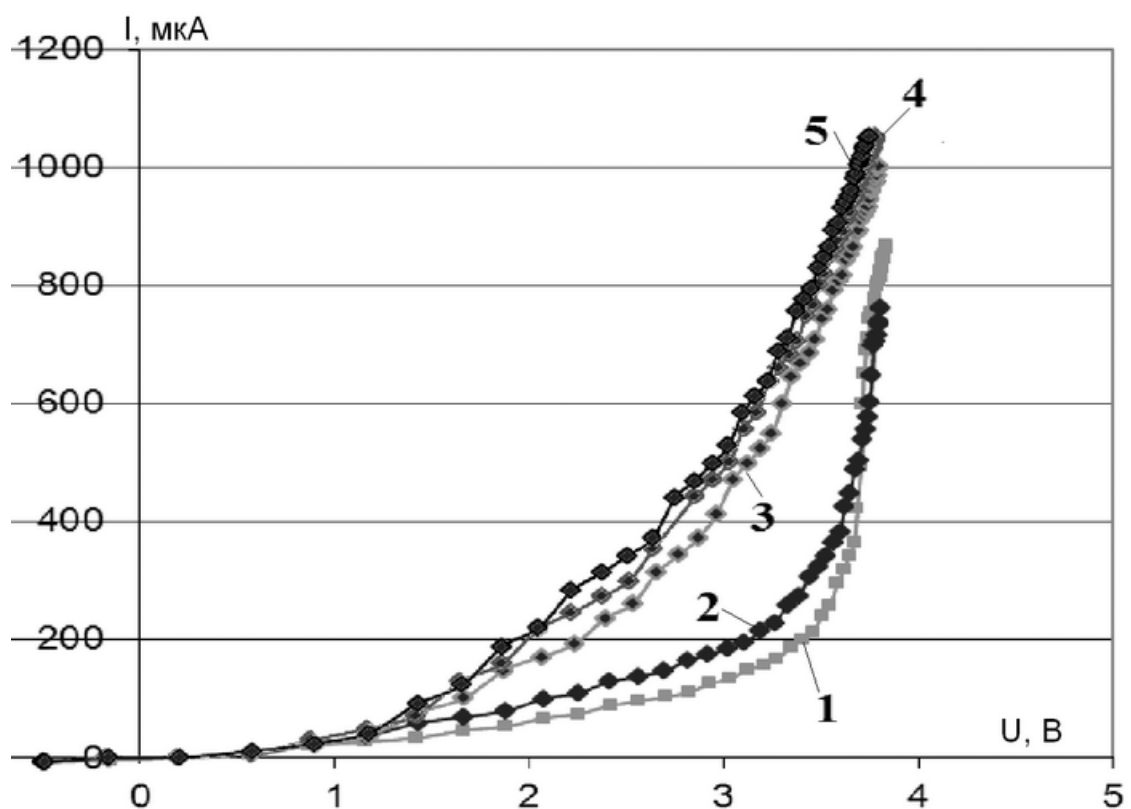


Рис. 3.9. ВАХ зразка № 1: 1 – під час впливу УФ-випромінювання у присутності аміаку за парціального тиску 760 Торр (відповідає кривій 3 на рис. 3.8); провітрювання при УФ-освітленні: 2 – 2 хв; 3 – 7 хв; 4 – 12 хв; 5 – 17 хв.

На рис. 3.8 наведено прямі гілки вольт-амперних характеристик зразка № 1 до (крива 1) та після (крива 2) дії УФ-випромінювання у лабораторній атмосфері, а також після напуску аміаку в експериментальну камеру до парціального тиску приблизно 760 Торр (крива 3).

Добре помітно, що опромінення зразка № 1, який попередньо не зазнав впливу аналіту, високоенергетичним світлом не викликає суттєвих змін на прямій гілці його вольт-амперної характеристики. Адсорбція ж молекул аміаку призводить до суттєвого зростання опору прямо зміщеного переходу і, як наслідок, до зменшення прямих струмів крізь зразок (крива 3). При цьому, відновлення електричної провідності зразка після впливу аміаку і повернення його ВАХ до початкового вигляду, як правило, триває декілька годин, навіть в умовах примусової вентиляції.

Але, як видно з рис. 3.9, дія УФ-випромінювання на зразок в процесі його провітрювання від аміаку дозволяє скоротити час відновлення прямих струмів зразка до 10-20 хвилин.

3.3. Висновки

– Виявлено адсорбційну чутливість випростуючих структур із бар'єром Шотткі p-Si/ITO/Ni із нанорозмірним проміжним шаром до молекул етилового та ізопропілового спиртів, що проявляється у зростанні зворотних струмів крізь такі зразки у присутності пари аналітів.

– На основі експериментальних даних показано, що в основі варіацій зворотного струму крізь бар'єрні структури p-Si/ITO/Ni із нанорозмірним проміжним шаром, спричинених адсорбцією молекул етанолу та ізопропанолу, лежить ефект зменшення висоти потенціального бар'єра за рахунок зміни розподілу потенціалу сил дзеркального зображення, яка, в свою чергу, викликана

змінами значення діелектричної проникності плівки ІТО внаслідок адсорбції та міграції в неї молекул аналіту.

– Виявлено кореляцію між адсорбційною чутливістю контактів метал-напівпровідник із проміжним шаром ІТО та їх чутливістю до випромінювання оптичного діапазону, а також те, що попереднє опромінення контактів метал-напівпровідник із проміжним шаром ІТО високоенергетичним УФ-світлом тривалістю 2-3 хвилини здатне підвищувати як їх фоточутливість, так і чутливість до адсорбції молекул аміаку в тому випадку, якщо їх фоточутливість та адсорбційна чутливість були початково низькими.

– Попередня обробка адсорбційно чутливої поверхні зразків УФ-випромінюванням дає змогу прискорити процес відновлення зворотних струмів крізь них при провітрюванні від аміаку приблизно у 4 рази, а освітлення зразка в процесі провітрювання від аміаку скорочує час відновлення прямих струмів у десятки разів: з декількох годин до 10-20 хвилин. Ця особливість може бути використана як альтернатива класичному енерговитратному та довготривалому прогріванню при розробці методів ефективного відновлення газочутливих сенсорних структур після взаємодії молекул аналіту з їх поверхнею, особливо якщо мова йде про такі реакційно здатні хімічні речовини, як аміак.

Результати даного розділу опубліковані у роботах автора [104, 107, 108, 109].

РОЗДІЛ 4

МЕМРИСТОРНИЙ ЕФЕКТ У ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ ТА МОЖЛИВІСТЬ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ХІМІЧНИХ АНАЛІТІВ

4.1. Мемристорний ефект у сендвічевих та планарних гетероструктурах на основі наноструктурованого TiO_2

Сендвічеві та планарні гетероструктури на основі 200-нанометрової плівки TiO_2 були виготовлені із застосуванням методу реактивного магнетронного напилення на пластини кремнію марки КДБ-10 (100). Як видно з АСМ-зображення, представленого на рисунку 4.1, для поверхні оксиду характерною є мезопорувата морфологія із типовими розмірами утворень порядку десятків нанометрів.

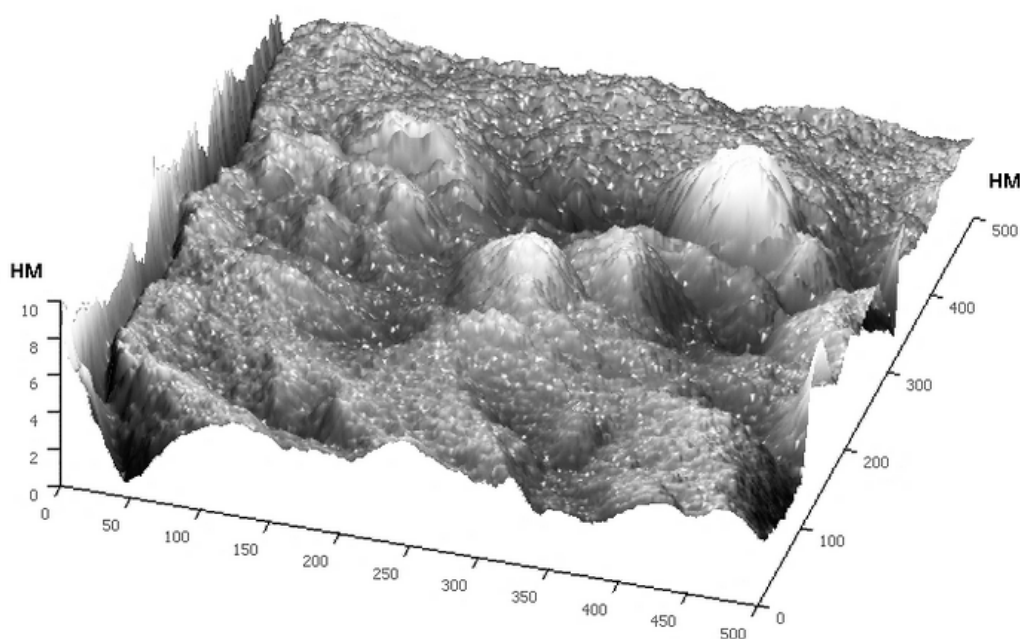


Рис. 4.1. Тривимірне АСМ-зображення поверхні оксидної плівки експериментальних зразків на основі TiO_2 .

При дослідженнях вольт-амперних характеристик напівпровідникових гетероструктур на основі діоксиду титану (TiO_2) неодноразово була помічена неоднозначність поведінки струму крізь них при здійсненні двоетапної (у

прямому та зворотному напрямку) або циклічної розгортки за напругою. Ця неоднозначність проявлялася у виникненні гістерезисних ділянок на ВАХ: одному значенню прикладеної до зразка напруги могли відповідати декілька величин струму, в залежності від того, на якому етапі цей струм був виміряний, у момент наростання чи спадання напруги.

Зміна швидкості (тривалості) розгортки також суттєво впливала на вираженість вище згаданих гістерезисних ділянок: зростання цієї швидкості, як правило, призводило до їх зникнення або, принаймні, звуження, в той час, як її уповільнення супроводжувалося збільшенням площі гістерезисних петель на ВАХ досліджуваних структур.

Ці обидві особливості є характерними для такого класу мікро- та наноелектронних компонентів, як мемристори, в тому числі і для класичних мемристорних структур, створених із застосуванням того самого TiO_2 . Проте, як відомо, класичні мемристори на основі діоксиду титану створюються із використанням омичних, а не випростуючих електричних контактів [74].

Серію темнових ВАХ для сендвічевого зразка $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$, у якому оксидний шар сформовано методом термічного випаровування порошку TiO_2 у вакуумі, виміряних у темряві при циклічній розгортці, за п'яти різних тривалостей циклів, наведено на рис. 4.2 [110].

Головною особливістю отриманих ВАХ, як вже раніше згадувалося, є наявність яскраво виражених петель в області негативних прикладених напруг, площа яких та значення струму залежать від швидкості розгортки. При цьому, петлі були зовсім відсутні на прямих гілках ВАХ. Як видно, залежність площі петель від тривалості розгортки має дві ділянки: швидкого зростання на порядок величини (до значення 50 с) та насичення (починаючи із значення 50 с) (див. вірзку до рис. 4.2). Таким чином, неоднозначність на кривих ВАХ має типовий гістерезисний характер. Однак, на відміну від класичних мемристорів із подвійним шаром TiO_x , де гістерезисні петлі як правило симетричні відносно початку координат ВАХ [74], тут вони присутні лише на негативних ділянках.

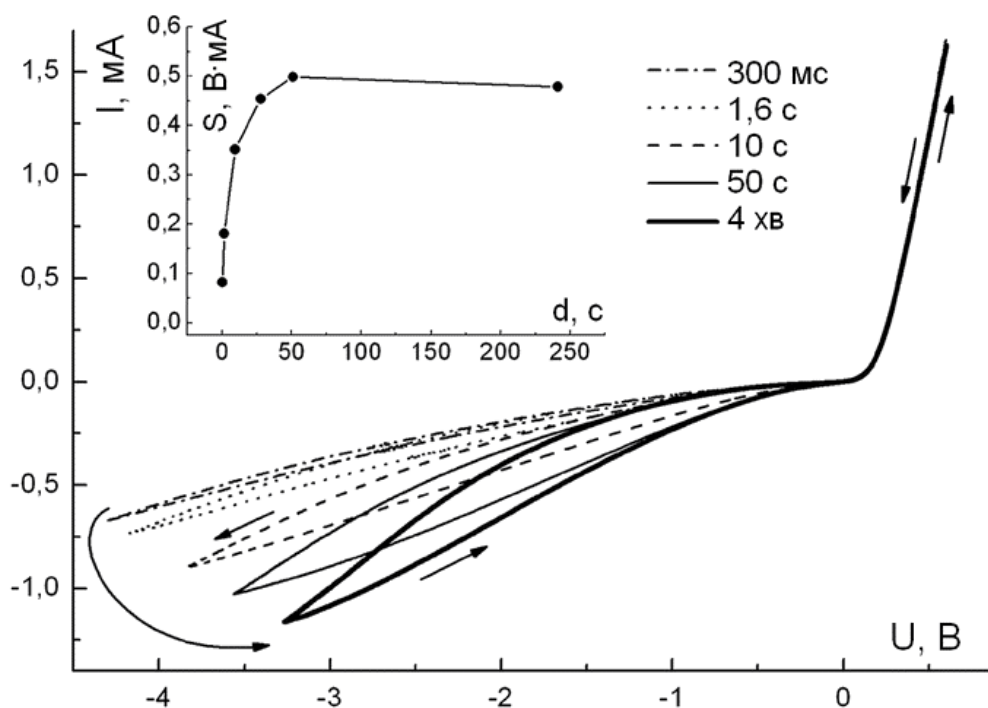


Рис. 4.2. Серія темнових ВАХ сендвічевої гетероструктури $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$, виміряних за різних тривалостей розгортки за напругою, а також залежність площі петлі гістерезису від тривалості розгортки (врізка).

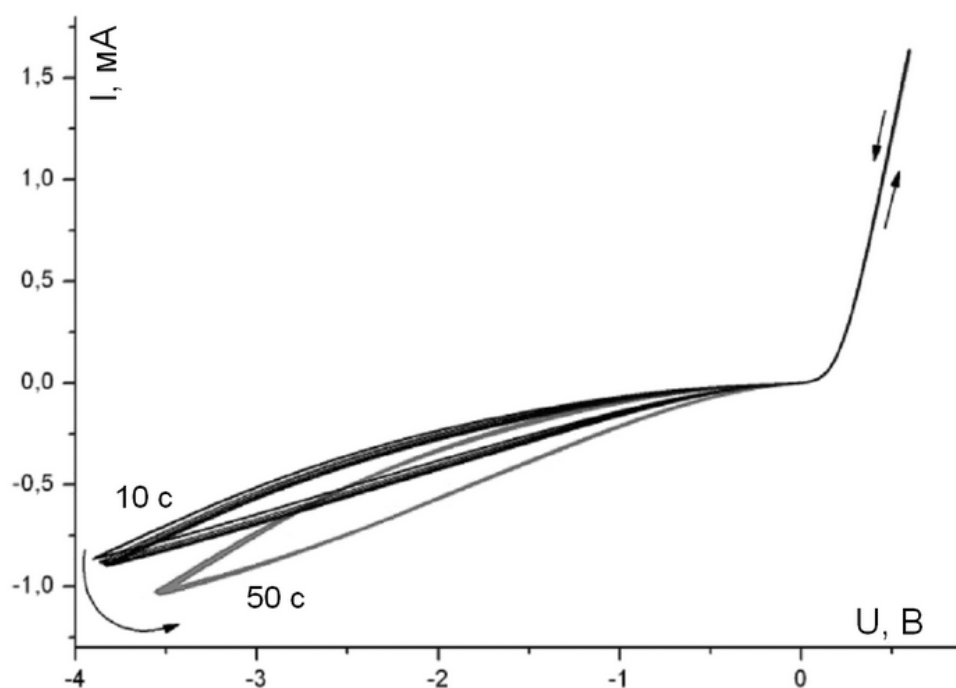


Рис. 4.3. Дві серії темнових ВАХ сендвічевої гетероструктури $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$, отримані при 10 послідовних багаторазових вимірах за тривалості розгортки 10 с та 5 послідовних вимірах за тривалості розгортки 50 с.

Оцінене співвідношення перемикання для дослідженого зразка $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$ (відношення струмів для одного і того самого значення прикладеної напруги при прямому та зворотному напрямі розгортки) сягало 2, що є співрозмірним із даним параметром для типових метал-оксидних мемристорних компонентів [111].

Досліджені гетероструктури продемонстрували гарну стабільність та відтворюваність електрофізичних параметрів, що можна бачити на рис. 4.3, де показано серії ВАХ, отриманих при багаторазових послідовних вимірах, здійснених через 3 місяці після досліджень, результати яких представлені на рис. 4.2. Видно, що за вказаний період часу зразки не зазнали помітної деградації [112].

Для більш детального аналізу поведінки вольт-амперної характеристики зразка $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$, була досліджена також кінетика змін темнового струму крізь нього при вмиканні та вимиканні напруги зміщення [110]. На рис. 4.4 представлено епюри струмової кінетики при дії на зразок імпульсів напруги різної полярності.

Як видно, фронти позитивних та негативних імпульсів супроводжуються викидами струму амплітудою приблизно 0,05 мА (див. зображення у збільшеному масштабі на врізці), після чого струм стабілізується при позитивній полярності зміщення або ще тривалий час зростає при негативній. Це досить повільне зростання добре узгоджується із залежністю площі петлі гістерезису від тривалості розгортки а також із довготривалим збільшенням зворотного струму крізь зразок, що спостерігалось при вимірюванні ВАХ.

На відміну від сендвічевої гетероструктури $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$, зразок, створений на основі планарної структури $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$ продемонстрував гістерезисні властивості на обох гілках темнових вольт-амперних характеристик (рис. 4.5), але для нього справедливі практично всі вище згадані закономірності мемристивної поведінки, що спостерігалися і для сендвічевого зразка [112, 113].

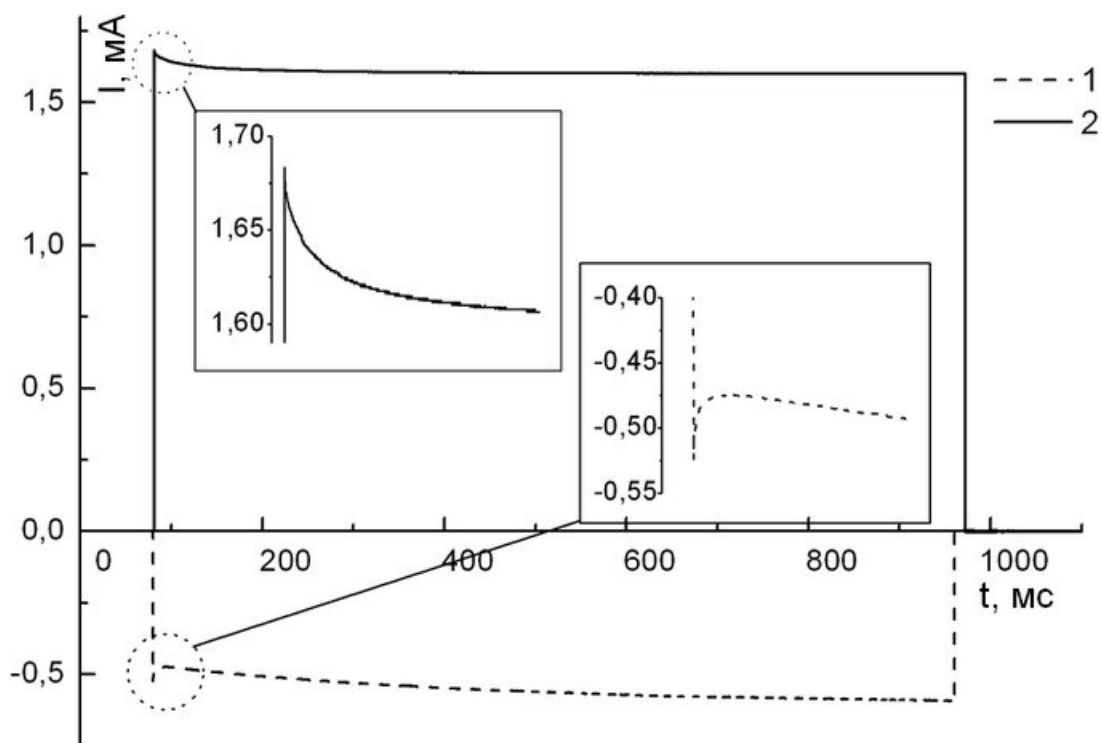


Рис. 4.4. Кінетика темнового струму крізь зразок $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$, виміряна при вмиканні та вимиканні негативного $-4,6$ В (1) та позитивного $+0,6$ В (2) зміщення.

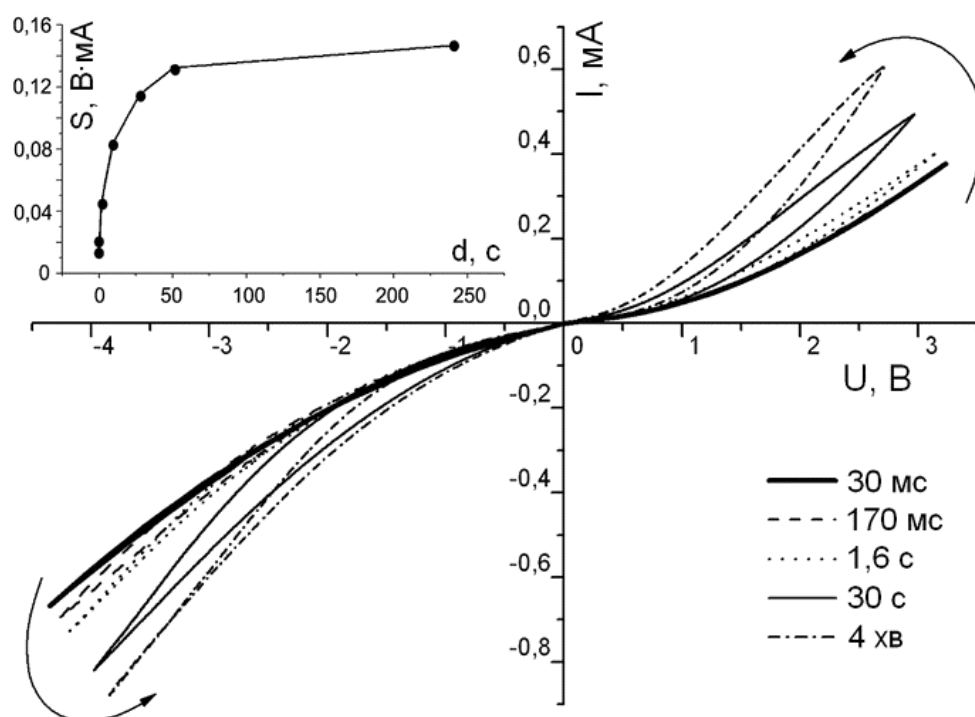


Рис. 4.5. Серія темнових ВАХ планарної гетероструктури $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$, виміряних за різних тривалостей розгортки за напругою, а також залежність сумарної площі петель гістерезису від тривалості розгортки (врізка).

Величини прямих та зворотних струмів, а також площі гістерезисних петель для обох гілок ВАХ зразка $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$ виявилися близькими за своїми значеннями, що можна спостерігати на рисунку 4.5.

У добре відомій моделі функціонування мемристорів на основі оксиду титану вважається, що перемикання між провідним та ізолюючим станами таких комірок здійснюється за рахунок пересування границі між ділянками об'єму TiO_2 із різним ступенем відхилення від стехіометричного складу під впливом прикладеної напруги. Це пересування границі між двома підшарами, як правило, пояснюється міграцією кисневих вакансій у TiO_2 , і такий процес веде до зміни загального електричного опору наноструктури, в залежності від величини заряду, що пройшов крізь зразок [74].

Однак, послідовне застосування цієї моделі для пояснення отриманих результатів зіштовхується із рядом складнощів. Справа у тому, що як виготовлена сендвічева ($\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$), так і планарна ($\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$) гетероструктури початково не містять навмисно створених підшарів оксиду титану із різними рівнями відхилення від стехіометричного складу. Враховуючи відстань між металевими контактами планарного зразка порядку одиниць міліметрів та товщину плівки TiO_x 200 нм, можна стверджувати, що навіть можлива негомогенність хімічного складу шару TiO_x у безпосередній близькості до контактних площадок не могла б бути причиною гістерезисних ефектів такої величини, що спостерігалися у вище наведених експериментальних результатах. З цього випливає, що мемристорний ефект, який має місце у випадку із дослідженими гетероструктурами, не пов'язаний лише із процесом міграції кисневих вакансій у об'ємі TiO_2 .

Незначна різниця між величинами струмів крізь структури обох типів при прикладанні до них однієї і тієї ж самої напруги свідчить про те, що у планарній гетероструктурі струм протікає шляхом $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$, тому, по-перше її можна сміливо розглядати як послідовне з'єднання двох сендвічевих структур і, по-друге, для неї, як і для сендвічевої гетероструктури, мемристорний ефект

скоріше пов'язаний саме із властивостями інтерфейсу діоксид титану-кремній. В основі цього ефекту можуть лежати такі електрофізичні процеси, як перезарядження поверхневих станів на границі TiO_x/Si або модуляція потенціального бар'єра у структурі метал-оксид-кремній під час повільної зміни зворотної напруги, прикладеної до зразка. Схожа модель розглядається в [114], де повідомляється про спостереження непостійного ефекту перемикання електричного опору у типових структурах із бар'єром Шотткі та оксидними шарами, а також про створення сімейства мемристорних комірок на основі оксидів перехідних металів із чітко вираженими гістерезисними характеристиками.

Проте, аналізу одних лише темнових ВАХ та кінетики темнового струму крізь зразки недостатньо для остаточного з'ясування фізичних механізмів, що зумовлюють перехідні процеси та неоднозначності струму у вище представлених експериментальних результатах. Необхідними є додаткові дослідження при змінах інших фізичних умов, у яких перебувають структури. Результати цих досліджень наведено у наступних підрозділах.

4.2. Вплив освітлення на мемристорний ефект у сендвічевих та планарних гетероструктурах на основі наноструктурованого TiO_2

З результатів дослідження фоточутливості сендвічевої гетероструктури, отриманих при вимірюванні ВАХ в умовах опромінювання зразка квазімонохроматичним світлом різних довжин хвиль при тривалості розгортки за напругою 300 мс (рис. 4.6а) та 50 с (рис. 4.6б), видно, що структура $\text{Ni}/\text{TiO}_x/\text{p-Si}/\text{Ni}$ є чутливою до світла у всьому діапазоні застосованих довжин хвиль як при зворотних, так і при прямих зміщеннях [115]. Опромінення впливає лише на положення гістерезисних петель на зворотній гілці ВАХ зразка та практично не змінює їх форми, це проявилось у тому, що хоча значення зворотного струму і залежать від довжини хвилі опромінюючого світла, але площа петель лишається практично незмінною і суттєво не залежить від енергії квантів світла.

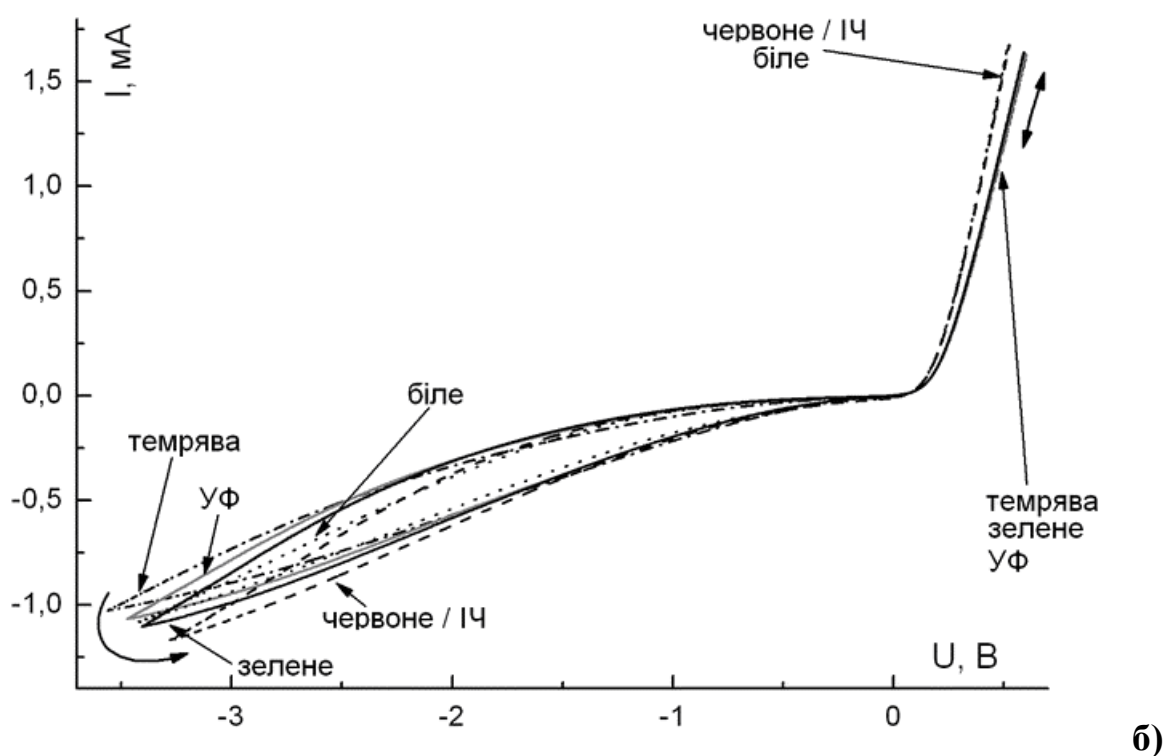
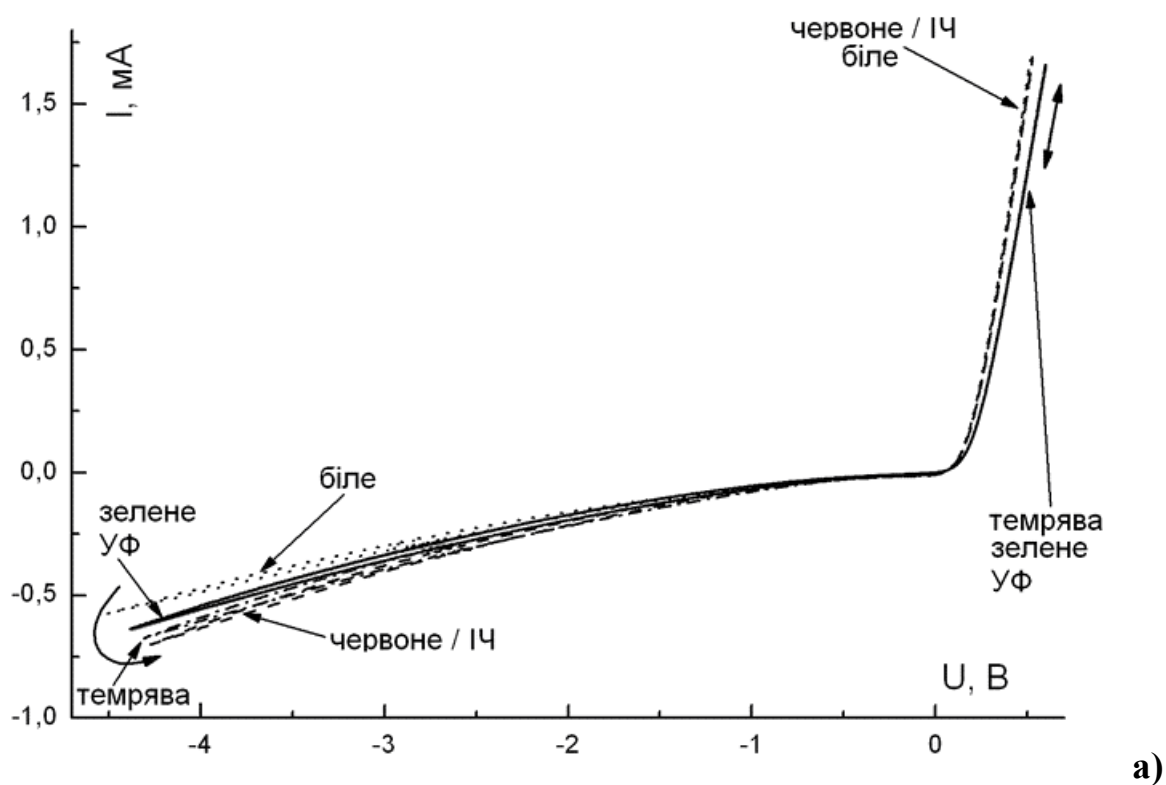


Рис. 4.6. Серія ВАХ сендвічевої гетероструктури Ni/TiO_x/p-Si/Ni при тривалості розгортки за напругою 300 мс (а) та 50 с (б) в умовах освітлення зразка червоним/ІЧ (610-2600 нм), зеленим (480-600 нм), УФ (280-380 нм) світлом та у темряві.

У даному випадку як джерело світла використовувалась галогенна лампа розжарення потужністю 50 Вт із встановленими перед нею скляними світлофільтрами марок КС-10, ЗС-8 та УФС-2.

Аналогічні особливості поведінки ВАХ спостерігались і для планарної гетероструктури $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$ в умовах її опромінення білим світлом, у неї фотостимульованих змін зазнавали гістерезисні ділянки на обох гілках вольт-амперних характеристик (рис. 4.7).

З кривих кінетики змін фотоструму крізь сендвічеву гетероструктуру $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$ при вмиканні та вимиканні освітлення її поверхні червоним/ІЧ (610-2600 нм), зеленим (480-600 нм), УФ (280-380 нм) та білим світлом за напруги зміщення на зразку -1,85 В (рис. 4.8) видно, що після увімкнення опромінення спостерігається досить повільне зростання струму крізь зразок (близько хвилини до стабілізації), а після вимкнення світла починається процес зменшення струму, для якого характерними є навіть ще триваліші (до десятків хвилин) часи його стабілізації. При цьому, струм може навіть не повернутись до початкового значення і стати меншим за той, що був до увімкнення опромінення, це досить добре помітно на кривій для білого світла [110, 113].

Серед основних відомих фізичних механізмів фотостимульованих змін загальної електричної провідності гетероструктур подібного типу можна відзначити: 1) зниження опору напівпровідникової підкладинки структури, спричинене фотоабсорбцією і генерацією носіїв заряду у ній; 2) зміну опору самого гетеропереходу, спричинену перезарядженням поверхневих станів інтерфейсу оксид-підкладинка. Стосовно першого механізму слід зауважити, що такі тривалі часи встановлення та спадання фотоструму, які спостерігалися на кінетичних залежностях (рис. 4.8) не є характерними для процесу фотогенерації у кремнії [116], тому, у даному випадку, роль цього механізму у фотостимульованих змінах електричної провідності навряд чи є суттєвою.

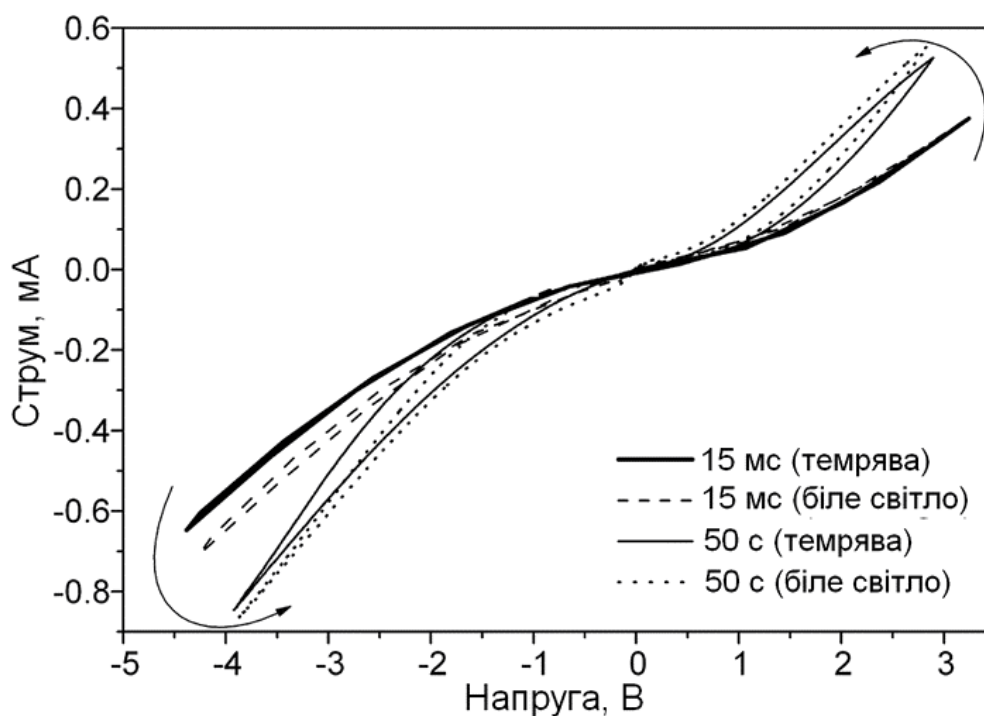


Рис. 4.7. ВАХ планарної гетероструктури $\text{Ni}/\text{TiO}_x/\text{p-Si}/\text{TiO}_x/\text{Ni}$, отримані у темряві та в умовах опромінення білим світлом при тривалості розгортки за напругою 15 мс та 50 с.

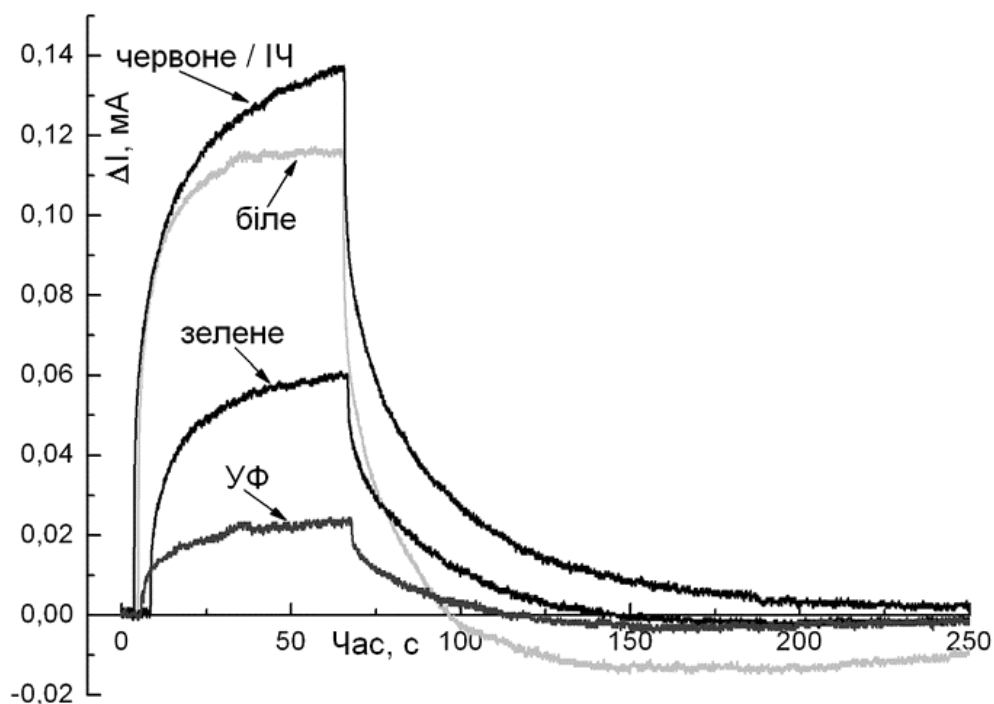


Рис. 4.8. Кінетика змін фотоструму крізь сендвічеву гетероструктуру $\text{Ni}/\text{TiO}_x/\text{p-Si}/\text{Ni}$ при вмиканні та вимиканні освітлення її поверхні червоним/ІЧ (610-2600 нм), зеленим (480-600 нм), УФ (280-380 нм) та білим світлом за напруги зміщення на зразку -1,85 В.

На користь реалізації саме другого механізму змін провідності також свідчать раніше одержані результати дослідження схожих гетероструктур р-Si/поруватий TiO_2/Pd методом релаксаційної спектроскопії глибоких рівнів (РСГР) [117]. Виявилося, що їх РСГР-спектри містять, як мінімум, два характеристичні піки з енергіями активації 0,4 та 0,45 еВ, які проявляються за низьких температур. Також глибокі електронні пастки у поруватому діоксиді титану з енергіями активації 175-375 мВ були виявлені шляхом дослідження його термостимульованої поляризації (ТСП) [118] та за допомогою інфрачервоної спектроскопії із Фур'є-перетворенням [119]. Ці електронні пастки виявилися, зокрема, відповідальними за виникнення ефекту від'ємної диференційної провідності у гетеропереході на основі поруватого TiO_x за кімнатних температур, що зникла після опромінення світлом видимого та УФ-діапазонів [118].

На рисунку 4.9 зображено вольт-фарадні характеристики сендвічевого зразка, виміряні за двох частот зондового сигналу: 10 кГц та 1 МГц [115].

Присутність на цих характеристиках максимуму при напрузі приблизно - 0,15 В та залежність величини цього максимуму від частоти зондового сигналу є додатковим підтвердженням суттєвої ролі пасткових станів у струмопереносі крізь гетероструктуру $\text{Ni}/\text{TiO}_x/\text{p-Si}/\text{Ni}$. Ці електронні стани, присутні у об'ємі оксидної плівки та/або на границі Si/TiO_x , і є одним із ключових факторів, що визначають форму ВФХ, оскільки параметри вище згаданого максимуму залежать від співвідношення характерних часів обміну цих станів із періодом зондового сигналу.

Запропонована енергетична діаграма інтерфейсу $\text{TiO}_x/\text{p-Si}$ (рис. 4.10а) включає в себе поверхневі стани як у об'ємі оксидного шару, так і на границі між кремнієм та діоксидом титану. Прикладання до гетеропереходу зворотної напруги веде до перерозподілу заряду між ними та областю просторового заряду у TiO_x , спричиняючи повільне зниження потенціального бар'єра для неосновних носіїв заряду в р-Si (рис. 4.10б) [115].

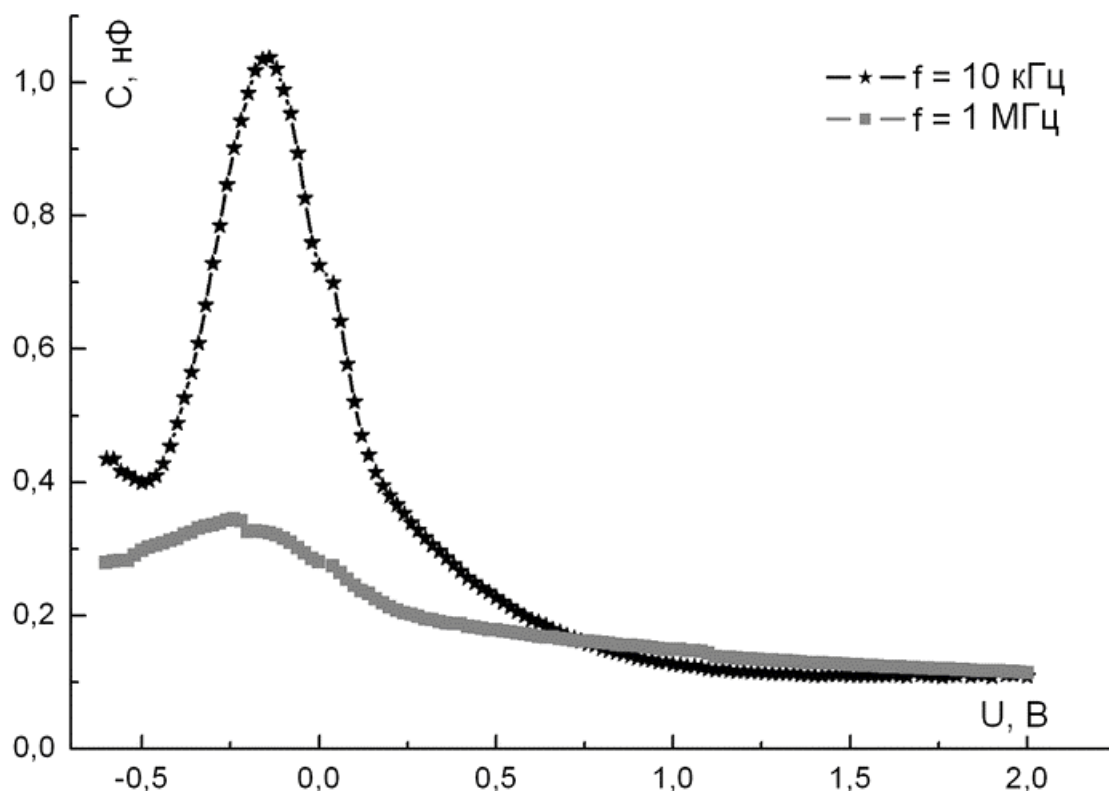


Рис. 4.9. ВФХ сендвічевої гетероструктури Ni/TiO_x/p-Si/Ni, виміряна у темряві за різних частот зондового сигналу.

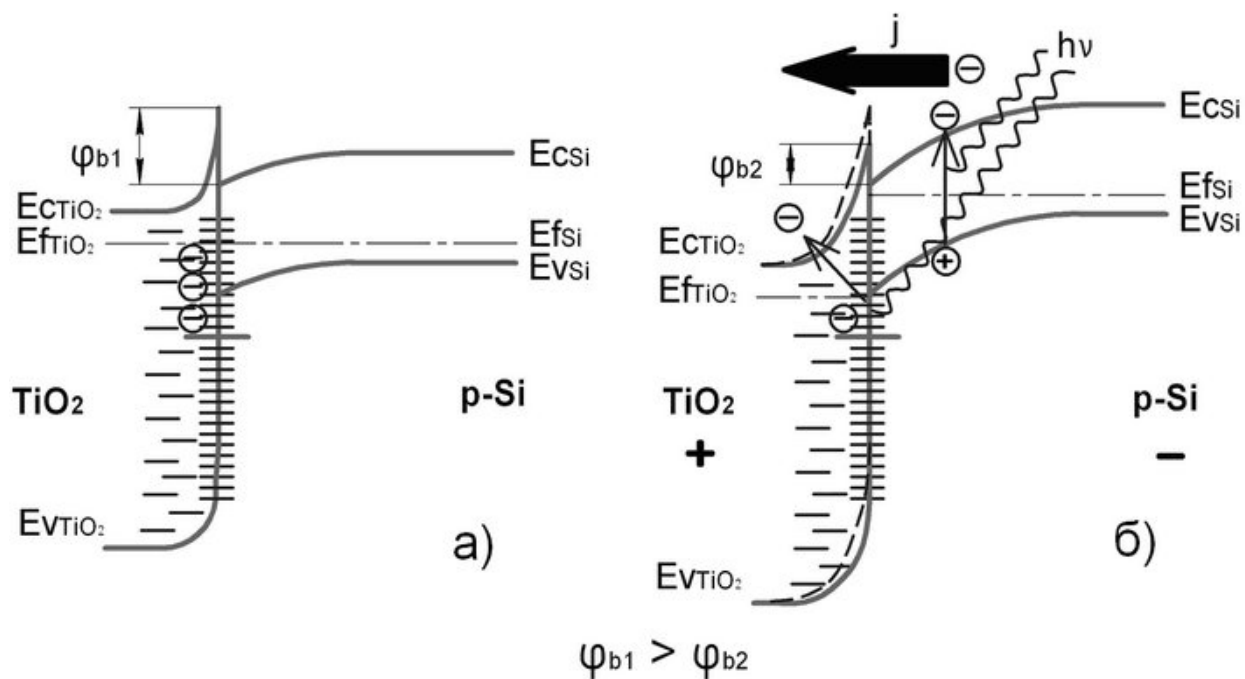


Рис. 4.10. Енергетична діаграма інтерфейсу TiO_x/p-Si у темряві за відсутності напруги зміщення (а) та у режимі збіднення ОПЗ при прикладанні зворотного зміщення і в умовах додаткового опромінення експериментального зразка (б).

Як результат, відбувається повільне зростання зворотного струму при постійній прикладеній напрузі. Таким чином, гістерезисна поведінка ВАХ структури за малих швидкостей розгортки за напругою пояснюється значною тривалістю часу, необхідного для захоплення та вивільнення носіїв заряду з цих пасткових станів.

З іншого боку, додаткове опромінення зразка світлом сприяє не лише швидкому процесу генерації електрон-діркових пар у кремнії, а й значно повільнішому процесу вивільнення з пасткових рівнів раніше захоплених на них електронів, тим самим сприяючи зростанню загального струму крізь експериментальний зразок із характерними тривалими часами встановлення фотоструму, які можна спостерігати на рисунку 4.8. Вимкнення або зміна полярності напруги зміщення на позитивну, а також вимкнення освітлення викликають протилежні процеси у гетеропереході, в ході яких відбувається повільне захоплення носіїв заряду на пасткових рівнях, присутніх у об'ємі оксидної плівки та/або на границі Si/TiO_x, чим, зокрема, і зумовлена значна тривалість зменшення струму крізь гетероструктуру до початкового рівня при вимкненні світла.

4.3. Вплив адсорбції з газового середовища на мемристорний ефект у гетероструктурах на основі наноструктурованого TiO₂

Фізико-хімічна взаємодія молекул адсорбату із плівкою діоксиду титану, а також їх імовірна участь у процесах обміну носіями заряду із поверхневими станами, присутніми у об'ємі цієї плівки чи на інтерфейсі p-Si/TiO_x відкриває принципову можливість використання зразків із мемристорними властивостями для високоселективного аналізу газового середовища. В цьому випадку роль адсорбційного відгуку могла б виконувати не просто величина зміни зворотного струму крізь сенсорну структуру в ході адсорбції, а варіації численних параметрів гістерезису вольт-амперної характеристики, типові для тієї чи іншої хімічної

сполуки. Такими параметрами можуть бути, наприклад, площа замкнених областей, крутість ділянок ВАХ, що формують ці області, залежність співвідношення перемикавання струму від напруги на зразку тощо, одним словом, всі ті фактори, які визначають форму та положення петель гістерезису на ВАХ. Селективність методу по відношенню до сорту аналіту при цьому реалізовувалася б за рахунок різниці між характерними часами, що обумовлюють процес обміну зарядом між шаром адсорбату та газочутливими ділянками гетеропереходу, для молекул різних хімічних речовин.

З метою перевірки можливості застосування мемристорних зразків для детектування компонент газового середовища було досліджено також вплив адсорбції молекул ацетону, що є важливим ендогенним біомаркером, на темнові вольт-амперні характеристики сендвічевої гетероструктури за тривалостей розгортки 300 мс (рис.4.11а) та 50 с (рис. 4.11б) [120].

Як видно з порівняння кривих на цих рисунках, введення пари ацетону веде до зростання загального опору гетероструктури, що відбивається на поведінці її ВАХ: спостерігається помітне зменшення загального значення зворотних струмів крізь зразок (до 0,2 мА при максимальній прикладеній напрузі), а також незначне зменшення прямих струмів. Аналогічні зміни ВАХ під впливом адсорбції ацетону спостерігались і на обох гілках ВАХ планарної гетероструктури (рис. 4.12).

Однак, для пояснення особливостей впливу молекул адсорбату на гістерезисні властивості зразків на основі TiO_x необхідні додаткові дослідження частотозалежних параметрів сенсорних комірок, що містять у своєму складі діоксид титану, та побудова їх еквівалентної електричної схеми. Також вкрай важливим є пошук зручного і надійного методу аналізу впливу адсорбції з газового середовища на перехідні процеси, які відбуваються у подібних гетероструктурах. Один із можливих варіантів реалізації такого методу запропоновано у наступному розділі дисертації.

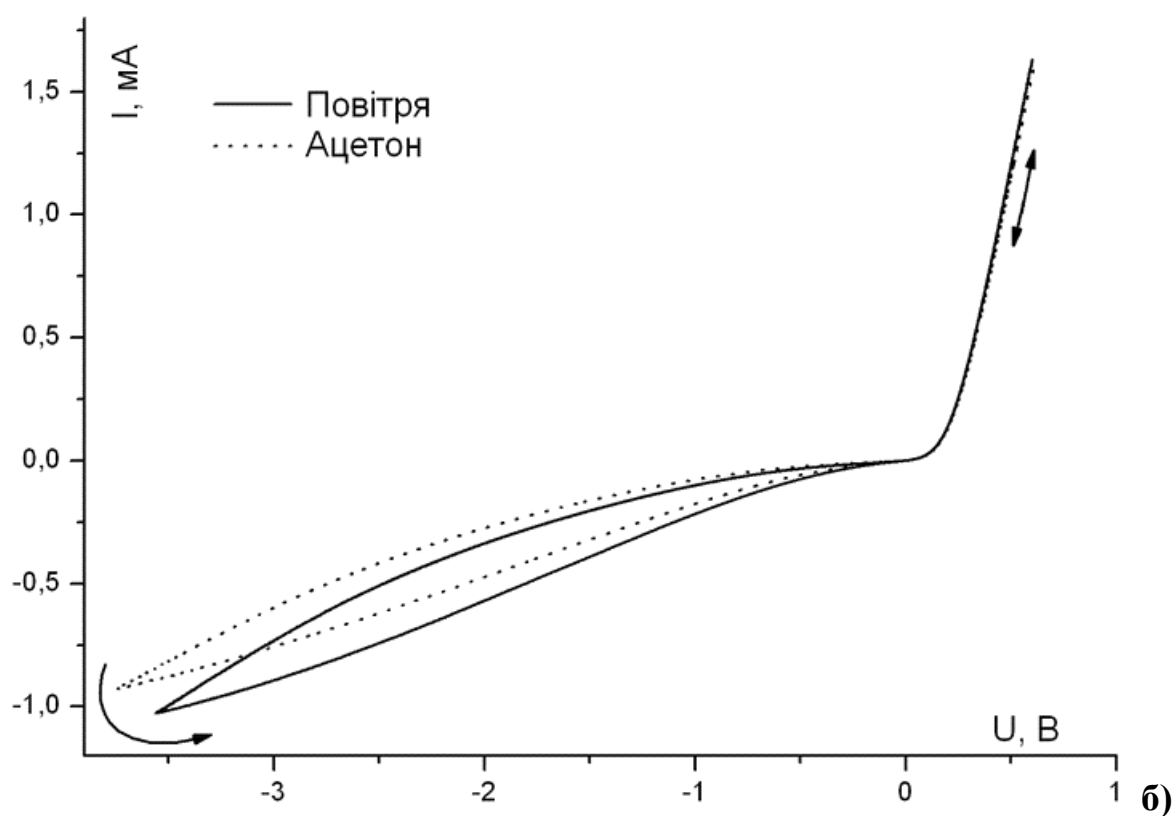
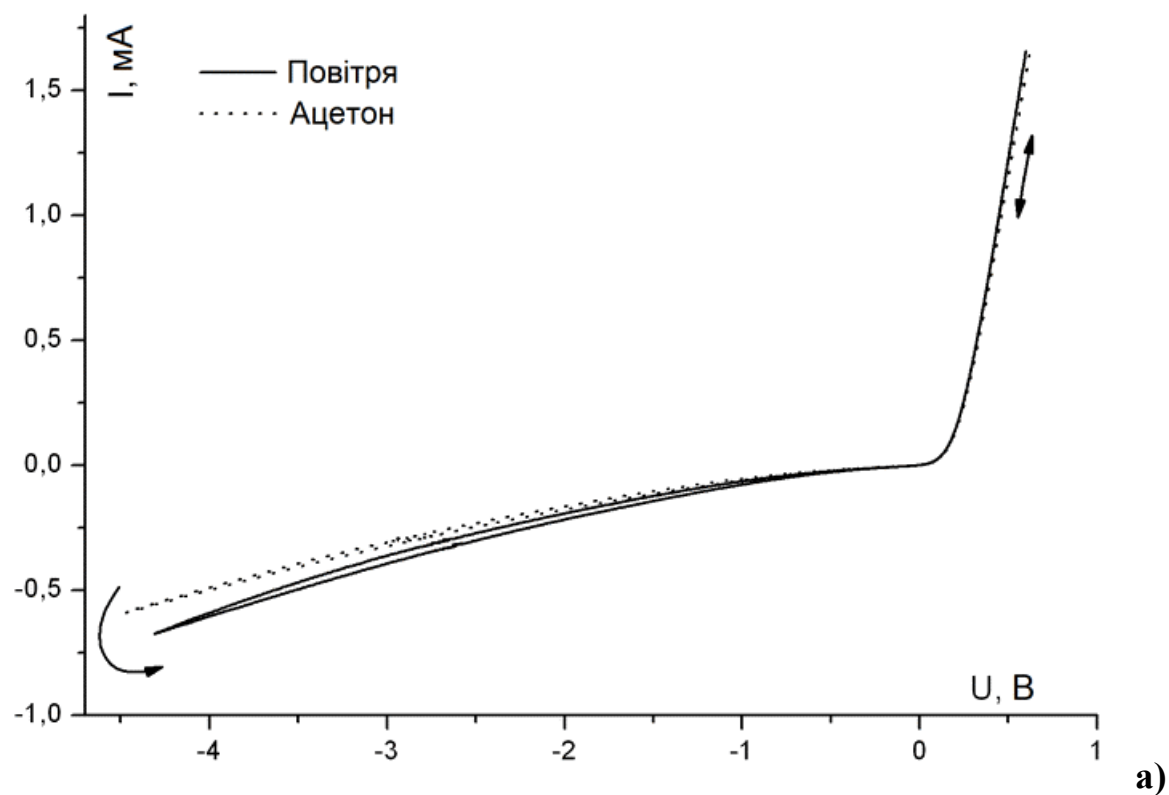


Рис. 4.11. Вплив адсорбції ацетону на темнову ВАХ сендвічевої гетероструктури $\text{Ni}/\text{TiO}_x/\text{p-Si}/\text{Ni}$ за тривалостей розгортки 300 мс (а) та 50 с (б).

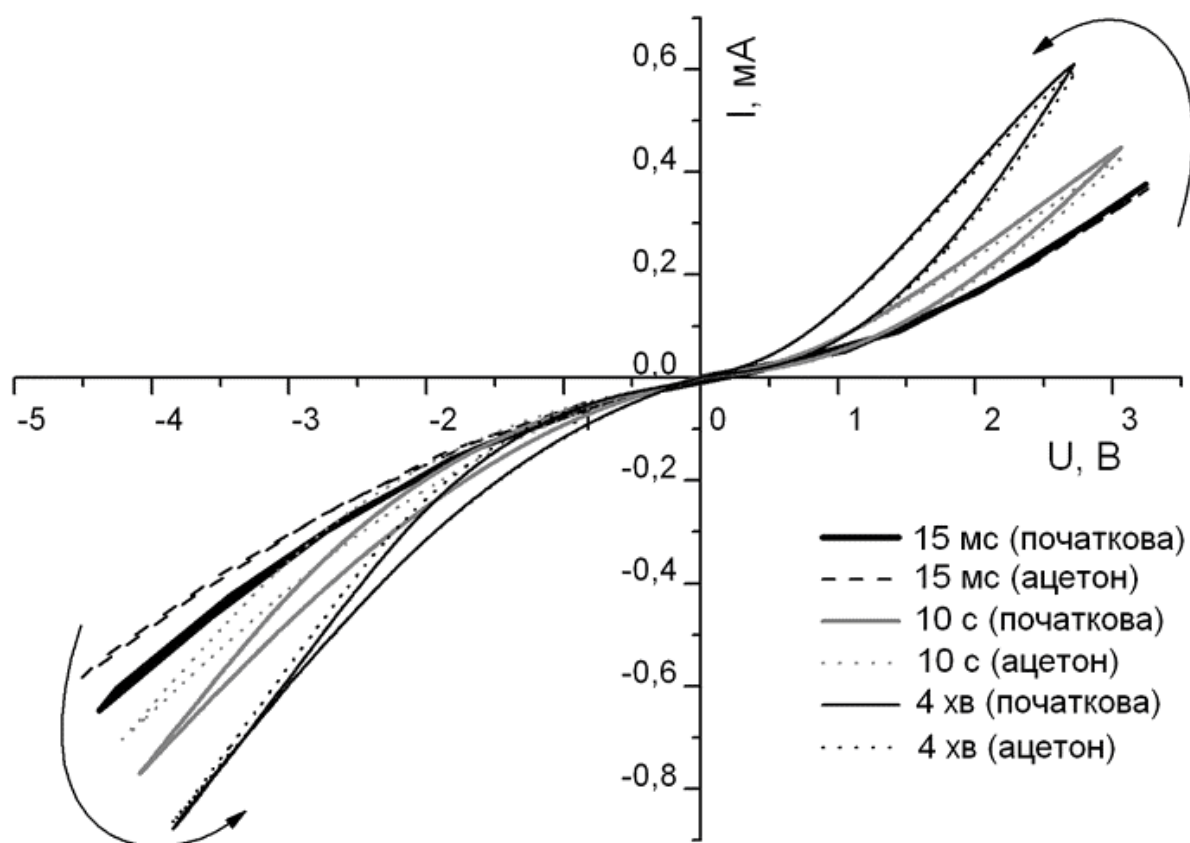


Рис. 4.12. Вплив адсорбції ацетону на темнову ВАХ планарної гетероструктури $\text{Ni}/\text{TiO}_x/\text{p-Si}/\text{TiO}_x/\text{Ni}$ за тривалостей розгортки 15 мс, 10 с та 4 хв.

4.4. Висновки

– Вперше спостережено мемристорний ефект у напівпровідникових гетероструктурах на основі випростуючого контакту $\text{TiO}_x/\text{p-Si}$, як у сендвічевому, так і у планарному варіантах виконання. Даний ефект проявляється у виникненні стиснених гістерезисних петель на вольт-амперних характеристиках при циклічній або двоетапній розгортці за напругою на зразку, у прямому та зворотному напрямках.

– Характерною особливістю гістерезисних явищ у досліджених гетероструктурах на основі переходу $\text{TiO}_x/\text{p-Si}$ є частотна залежність площі гістерезисних петель: зменшення швидкості розгортки веде до зростання площі, в той час, як пришвидшення зміни напруги супроводжується більшим стисненням петель аж до їх повного зникнення. Ця властивість, а також характерні значення

співвідношення перемикання струму для досліджених зразків, що сягали 2, є типовими для класичних мемристорних компонентів на основі переходу $\text{Me/TiO}_x/\text{Me}$, що саме і дає підстави стверджувати про мемристорний характер поведінки ВАХ випростуючого контакту $\text{TiO}_x/\text{p-Si}$.

– Порівняння результатів дослідження кінетики струму крізь експериментальні зразки при вмиканні та вимиканні опромінення їх поверхні світлом різних довжин хвиль або напруги із особливостями ВАХ, а також аналіз низькочастотної та високочастотної вольт-фарадних характеристик дозволив встановити той факт, що основну роль у мемристорному перемиканні загальної електричної провідності даних структур відіграє не міграція границі між двома підшарами TiO_x із різним ступенем відхилення від стехіометричного складу діоксиду титану, як це має місце у класичних мемристорних комірок, а процес перезарядження пасткових рівнів, присутніх у об'ємі оксидної плівки та/або на границі Si/TiO_x .

– Виявлено чутливість гетеропереходу $\text{TiO}_x/\text{p-Si}$ до адсорбції молекул ацетону з газового середовища, а також те, що процес взаємодії адсорбату із газочутливою плівкою діоксиду титану здатен впливати на положення гістерезисних петель зворотної гілки ВАХ експериментального зразка. При цьому, реєстрація змін параметрів гістерезисних петель під дією аналіту, які в даному випадку виступають у ролі більш інформативного адсорбційного відгуку, ніж проста зміна зворотного струму, в принципі, може бути використана для селективного аналізу газового середовища.

Результати даного розділу опубліковані у роботах автора [110, 112, 113, 115, 120].

РОЗДІЛ 5

ВИКОРИСТАННЯ ЧАСТОТОЗАЛЕЖНИХ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ ДЛЯ ДИСКРИМІНАЦІЇ ХІМІЧНИХ АНАЛІТІВ

5.1. Частотна залежність ВФХ та кінетики ємнісного відгуку сенсорних гетероструктур ІТО/наноструктурований TiO_2

Експериментальні зразки для цих досліджень являли собою скляні пластинки розміром $25 \times 20 \times 3$ мм із плівкою ІТО, утвореною шляхом магнетронного розпилення, частково вкриті шаром TiO_2 товщиною 1-2 мкм, який було сформовано поверх плівки за допомогою методу трафаретного друку (рис. 2.2). На оксидний шар та непокриту ним поверхню плівки ІТО було нанесено круглі нікелеві контакти діаметром 1 мм також шляхом магнетронного розпилення. Для цих зразків, як і у випадку із гетероструктурами на основі оксиду титану на кремнії, також є характерною гістерезисна поведінка вольт-амперних характеристик (рис. 5.1) [121].

Вивченню впливу адсорбції на вольт-фарадні характеристики структури ІТО/нано- TiO_2 передувало дослідження змін її темнових ВФХ за різних частот синусоїдального зондового сигналу в атмосфері оточуючого повітря (рис. 5.2). Негативні значення напруги відповідали негативному потенціалу на контакті, напиленому на шарі TiO_2 , а позитивні, відповідно, - позитивному потенціалу на цьому контакті [122].

Видно, що загальна електрична ємність структури сильно залежить від частоти зондового сигналу у всьому діапазоні прикладених напруг: вона зростає у 4-5 разів із зменшенням частоти від 1 МГц до 5 кГц. Крім того, падіння частоти зондового сигналу веде до виникнення декількох чітко виражених піків на вольт-фарадних характеристиках.

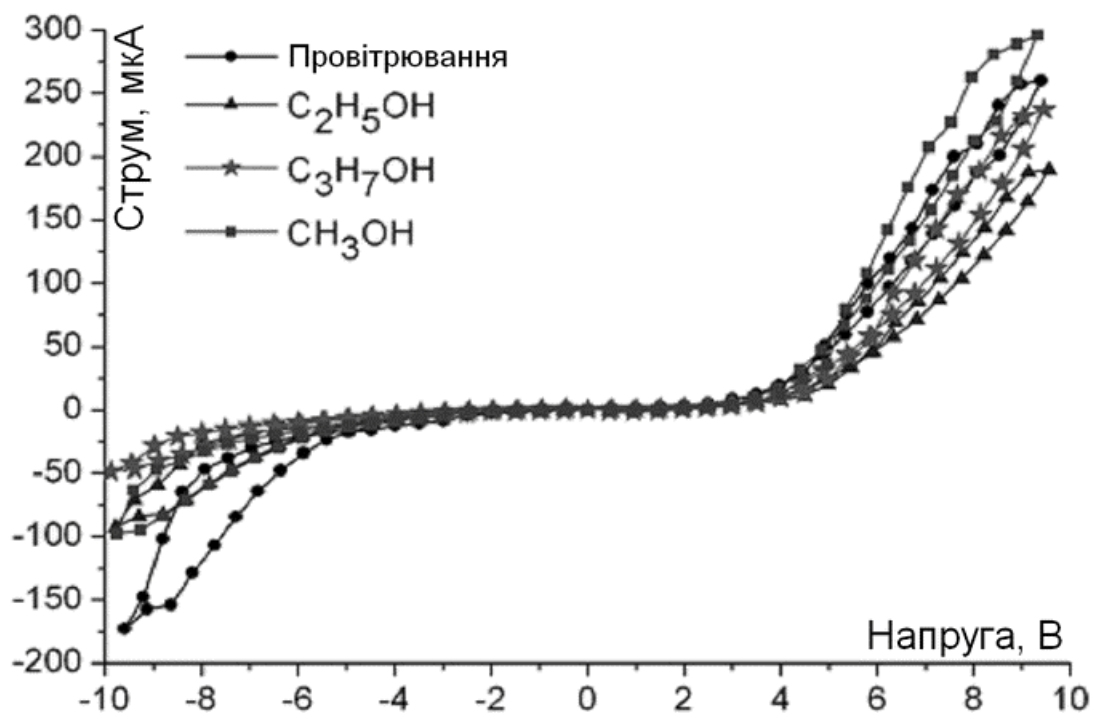


Рис. 5.1. Вольт-амперні характеристики гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 у присутності пари метилового, етилового та ізопропілового спиртів при швидкості розгортки 13 В/с.

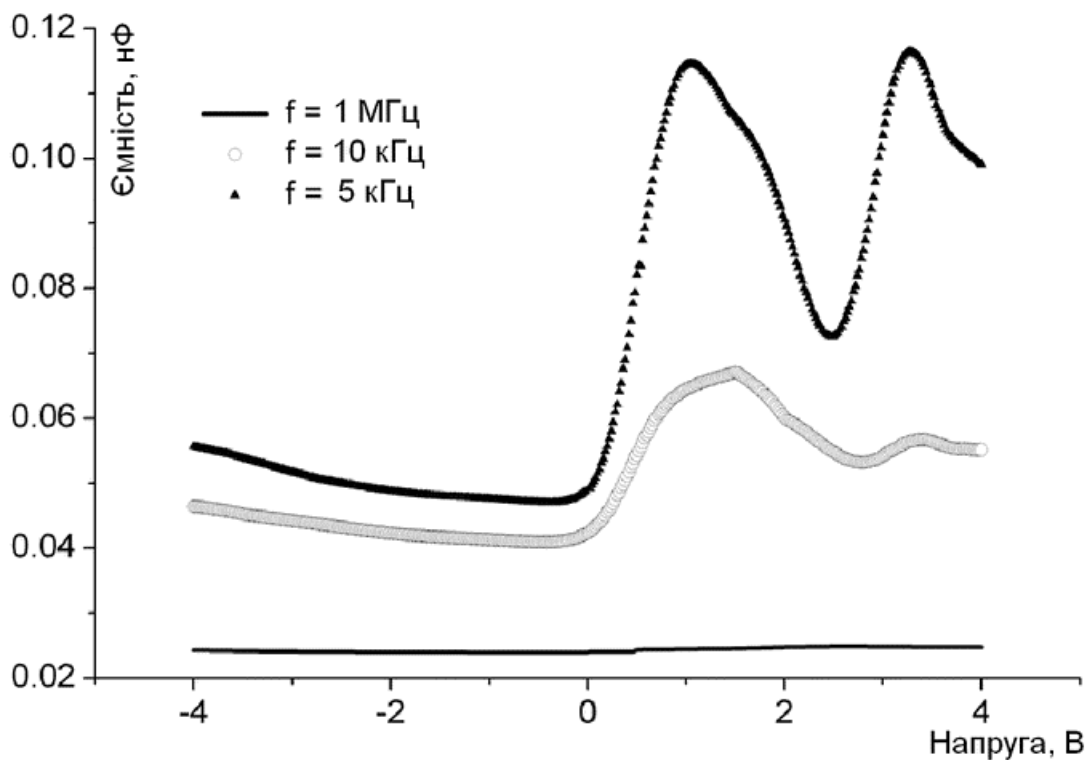


Рис. 5.2. Вольт-фарадні характеристики гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 за різних частот зондового сигналу.

Форма ВФХ, а також мінімальні та максимальні значення ємності сильно залежать від напрямку та швидкості розгортки за напругою, також величина і полярність напруги, яка була прикладена до зразка перед процедурою вимірювання ВФХ сильно впливали на хід кривих, через що вони мали досить незадовільну відтворюваність при багаторазових вимірах.

Такі специфічні особливості обумовили гістерезисний характер ВФХ, який проявився при здійсненні послідовних циклів розгортки від нуля до максимальної напруги та у зворотному напрямку до нуля в присутності та за відсутності пари аналіту (етанол) (рис. 5.3). Також, як видно на цих залежностях, початкове значення електричної ємності часто не співпадало з кінцевим (криві не замкнені), а площа гістерезисних петель ВФХ залежить як від частоти зондового сигналу, так і від середовища, що взаємодіє із чутливою поверхнею зразка [123].

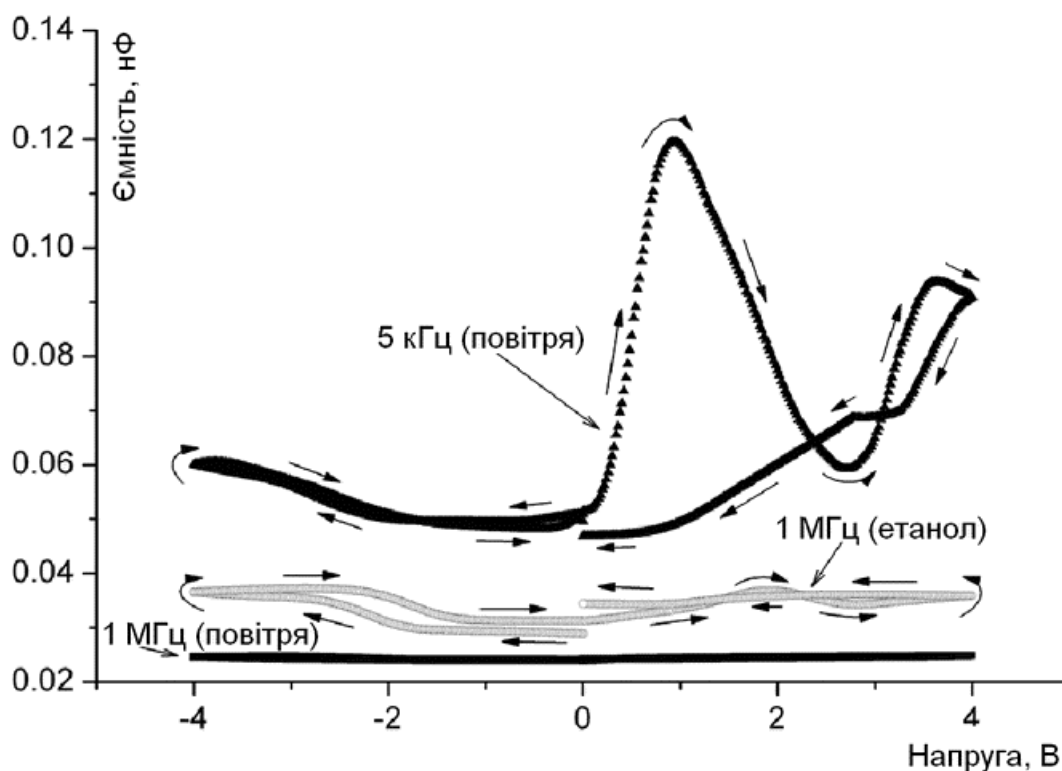


Рис. 5.3. Гістерезисний характер ВФХ гетероструктури ІТО/нано-ТіО₂ за різних частот зондового сигналу та у присутності пари етанолу.

Від частоти залежала не лише форма ВФХ, а й величина темного ємнісного відгуку зразка (ΔC) при зміні концентрації пари аналіту. Рис. 5.4

демонструє серію типових кривих кінетики електричної ємності у процесі напуску пари етилового спирту та провітрювання, виміряні за високих (рис. 5.4а) та низьких (рис. 5.4б) частот зондового сигналу при нульовій постійній напрузі зміщення. Крива для 5 кГц присутня на обох рисунках для порівняння масштабу величин відгуку. На врізці до рис. 5.4б показано залежність максимального значення зміни ємності гетероструктури від частоти зондового сигналу для одного і того ж самого зразка й аналіта, побудована за кінетичними кривими.

Можна помітити, що максимальна величина зміни ємності, яка відповідає стану насичення, добре корелює із частотою: зростання величини відгуку (ΔC) сягало 800 разів (від 5 пФ до 4 нФ) при зменшенні частоти зондового сигналу з 1 МГц до 25 Гц, однак часи реакції та відновлення зразка практично не зазнають змін і однакові для усіх значень частот.

В цілому, подібна поведінка ВФХ та кінетики ємності спостерігалася і для інших хімічних аналітів за тих самих умов експерименту (рис. 5.5), але, на відміну від етанолу та води, величини відгуків для ацетону були негативними: адсорбція молекул ацетону спричиняла зменшення електричної ємності зразків у всьому діапазоні частот зондового сигналу. Більш того, залежність максимальної величини відгуку на воду від частоти зондового сигналу, отримана із кривих кінетики (рис. 5.5), суттєво відрізняється від подібних залежностей для етанолу та ацетону (рис. 5.6): при падінні частоти відгук на пару води починає бути помітним при значно вищих частотах, ніж для інших аналітів, і досягає більш-менш стабільних значень раніше, при частотах не нижчих за $\sim 10^4$ Гц, після чого подальше зростання максимальної величини відгуку стає незначним [123].

Максимальні значення адсорбційного відгуку для етанолу та ацетону, навпаки, виявилися практично незалежними від частоти у діапазоні від 10^6 до 10^4 Гц, а їх суттєве збільшення спостерігається лише за відносно низьких частот. Як результат, стає помітною велика різниця у декілька порядків величини між значеннями максимального ємнісного відгуку для води та двох інших аналітів за частоти зондового сигналу 5 кГц (рис. 5.5б).

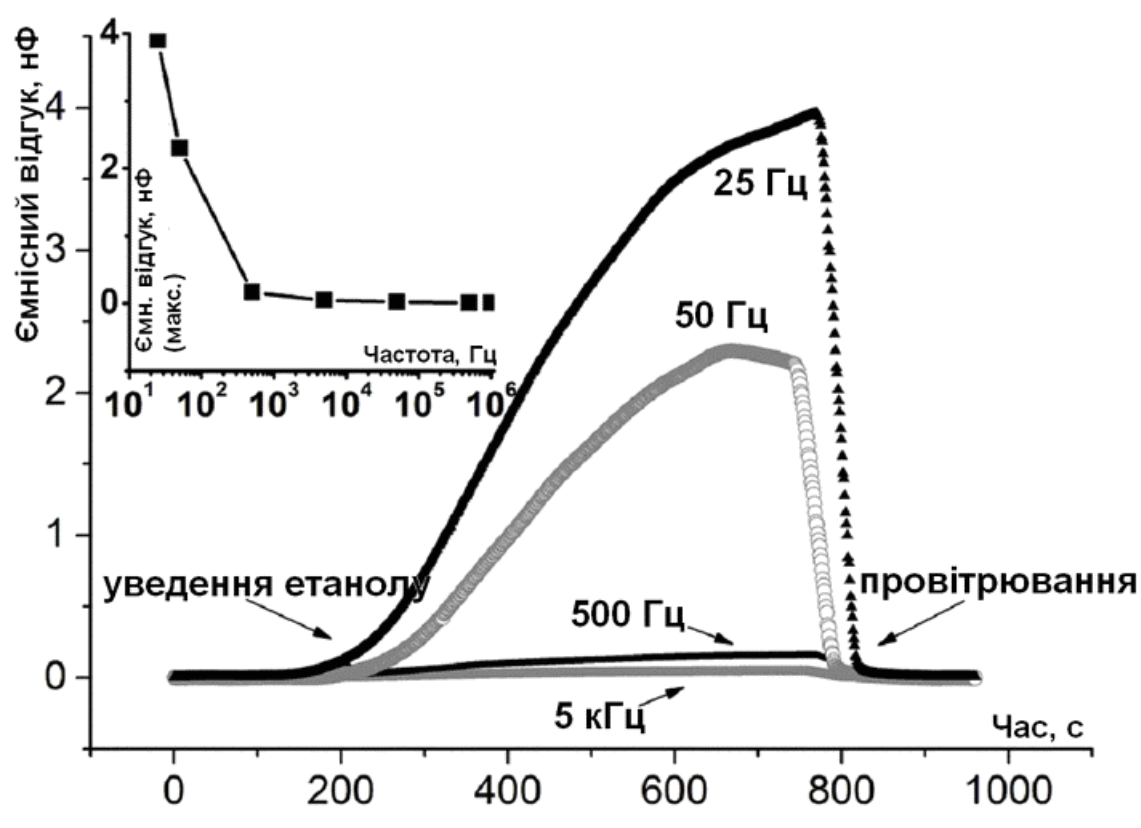
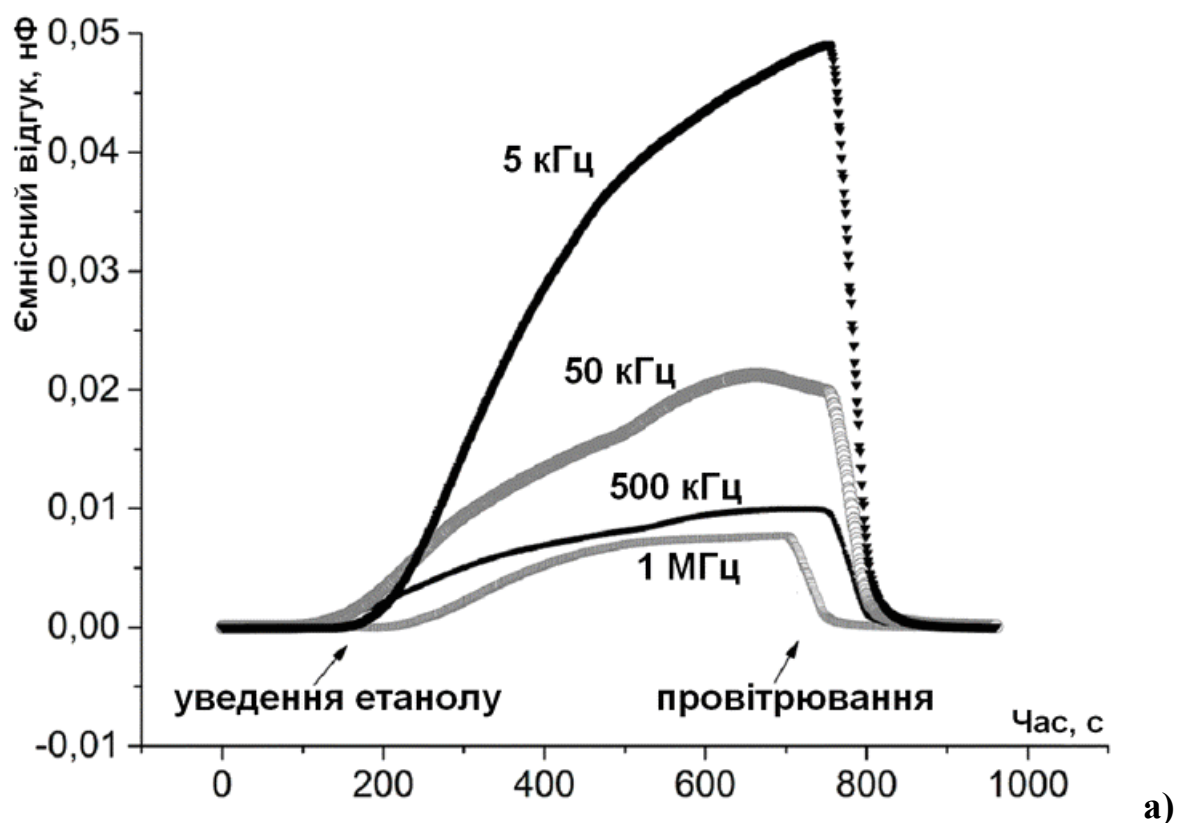


Рис. 5.4. Кінетика ємнісного відгуку гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 під впливом адсорбції/десорбції молекул етанолу за високих (а) та низьких (б) частот зондового сигналу. Врізка: залежність максимального відгуку зразка від частоти.

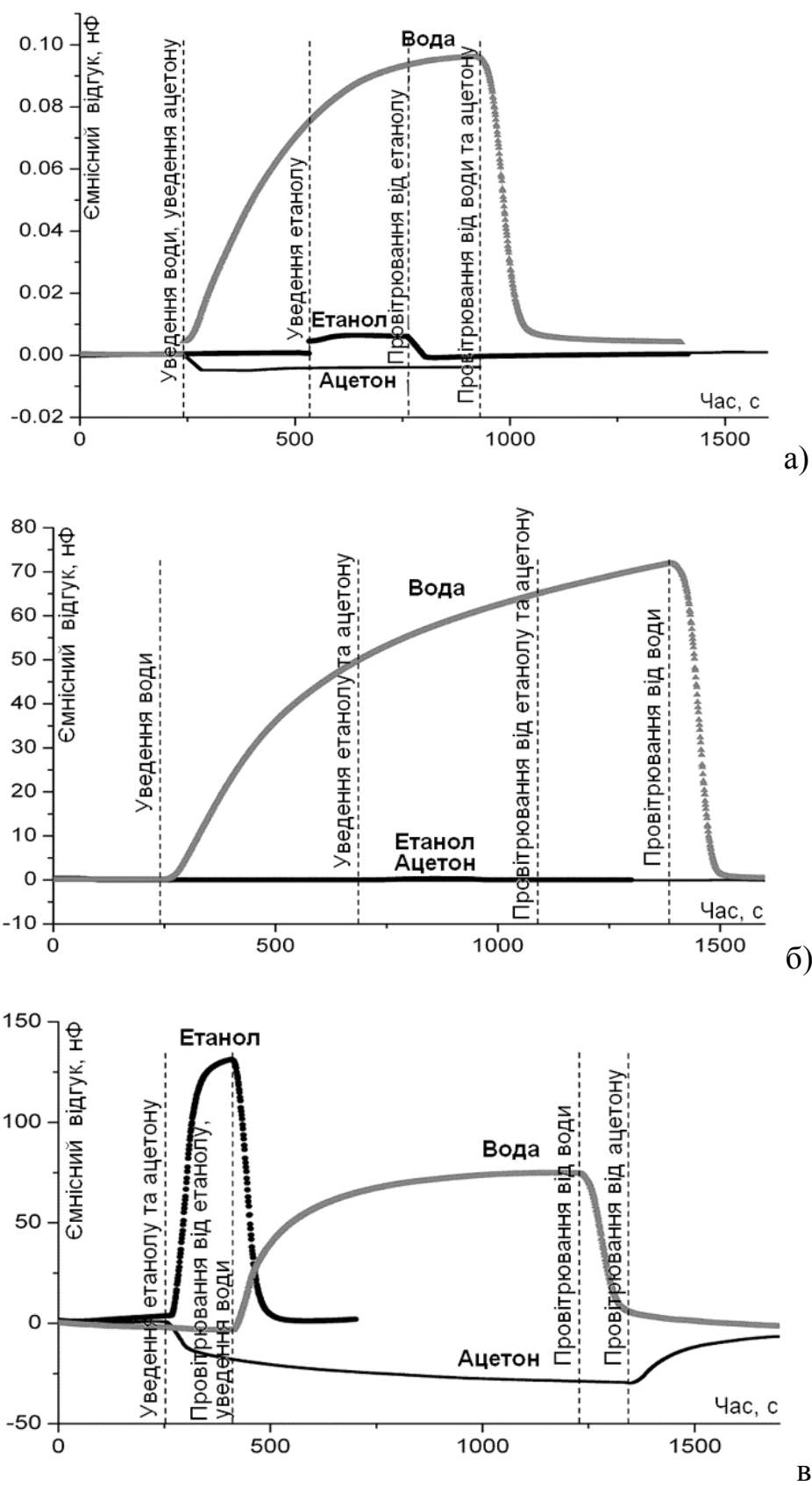


Рис. 5.5. Порівняння кінетики змін електричної ємності гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 при адсорбції/десорбції пари етанолу, ацетону та води за частот зондового сигналу 1 МГц (а), 5 кГц (б) та 25 Гц (в).

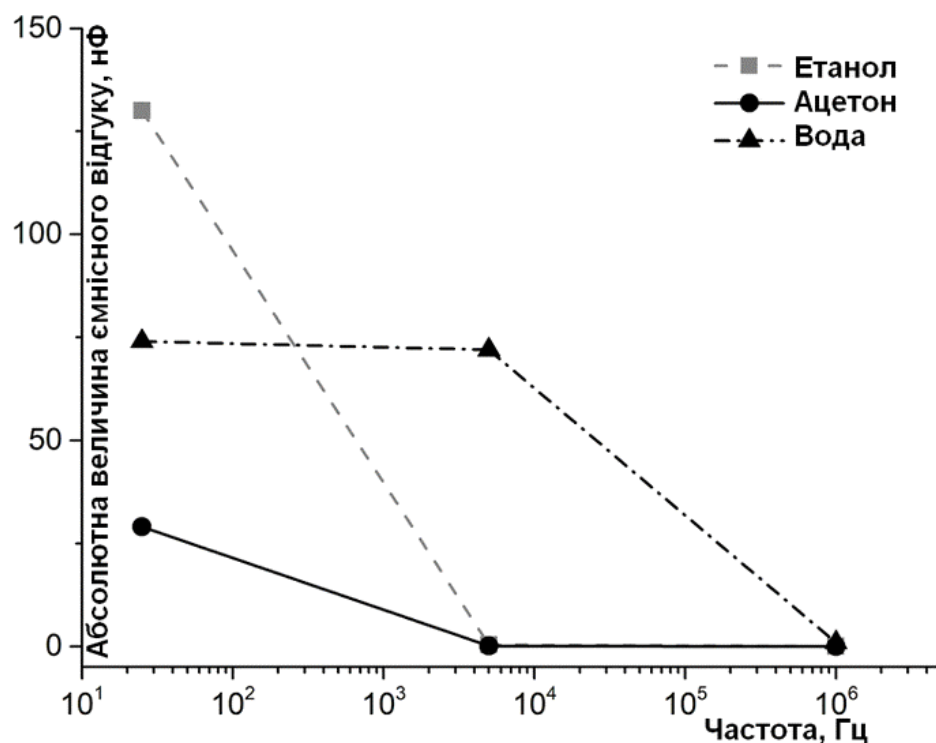


Рис. 5.6. Залежність абсолютної величини максимального значення ємнісного відгуку гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 під впливом адсорбції молекул етанолу, ацетону та води від частоти зондового сигналу.

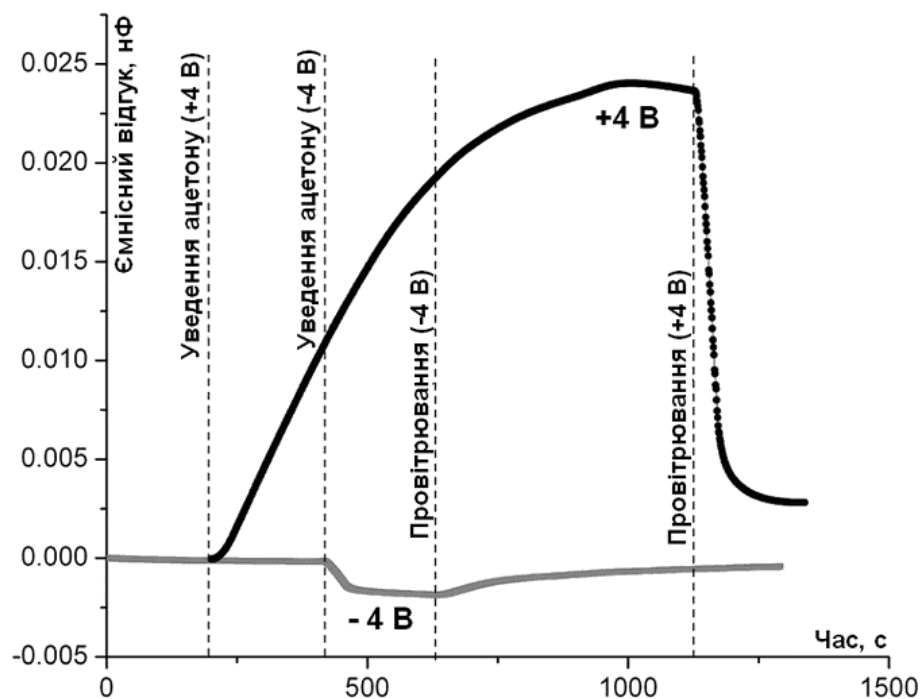


Рис. 5.7. Кінетика ємнісного відгуку гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 (ΔC) під впливом адсорбції/десорбції пари ацетону за частоти зондового сигналу 1 МГц та за напруги зміщення на зразку +4 та -4 В.

Також цікавим є той факт, що адсорбційний відгук для ацетону міг міняти свій знак при прикладанні до зразка ненульової напруги зміщення. На рис. 5.7 представлені криві кінетики ємності того ж самого експериментального зразка на основі гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 під впливом адсорбції молекул ацетону за частоти зондового сигналу 1 МГц, але при зміщенні на зразку величиною -4 та +4 В. Можна побачити, що позитивний електричний потенціал на шарі оксиду титану спричиняє зміну не лише величини, а й знаку адсорбційного відгуку у порівнянні із результатами, отриманими для нульового значення зміщення (рис. 5.5), в той час, як присутність негативного потенціалу на TiO_2 не впливає на знак адсорбційного відгуку. Крім того, помічена також зміна знаку струмового відгуку на адсорбцію етанолу, в залежності від того, якої величини і полярності напругу було прикладено до зразка перед процедурою вимірювання кінетики струму (рис. 5.8) [121].

Збільшення електричної ємності при зростанні частоти зондового сигналу (рис. 5.2, 5.3) є типовим для гетеропереходів із високою концентрацією поверхневих станів.

Аналіз вище наведених експериментальних результатів дозволив запропонувати спрощену електричну еквівалентну схему гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 за високих (рис. 5.9а) та низьких (рис. 5.9б) частот зондового сигналу. В цій схемі R_{ITO} , R_{sc} , R_{bg} , R_{b} є електричними опорами плівки ІТО, області просторового заряду, границь зерен TiO_2 та об'єму зерен TiO_2 відповідно, а C_{sc} , C_{bg} і C_{b} це електричні ємності області просторового заряду, границь зерен TiO_2 та об'єму зерен TiO_2 відповідно [123].

R_{ss} та C_{ss} є електричним опором та ємністю «повільних» поверхневих станів у об'ємі оксиду титану та на інтерфейсі TiO_2/ITO . Як видно зі схеми, ці величини відіграють у ній суттєву роль лише за низьких частот зондового сигналу.

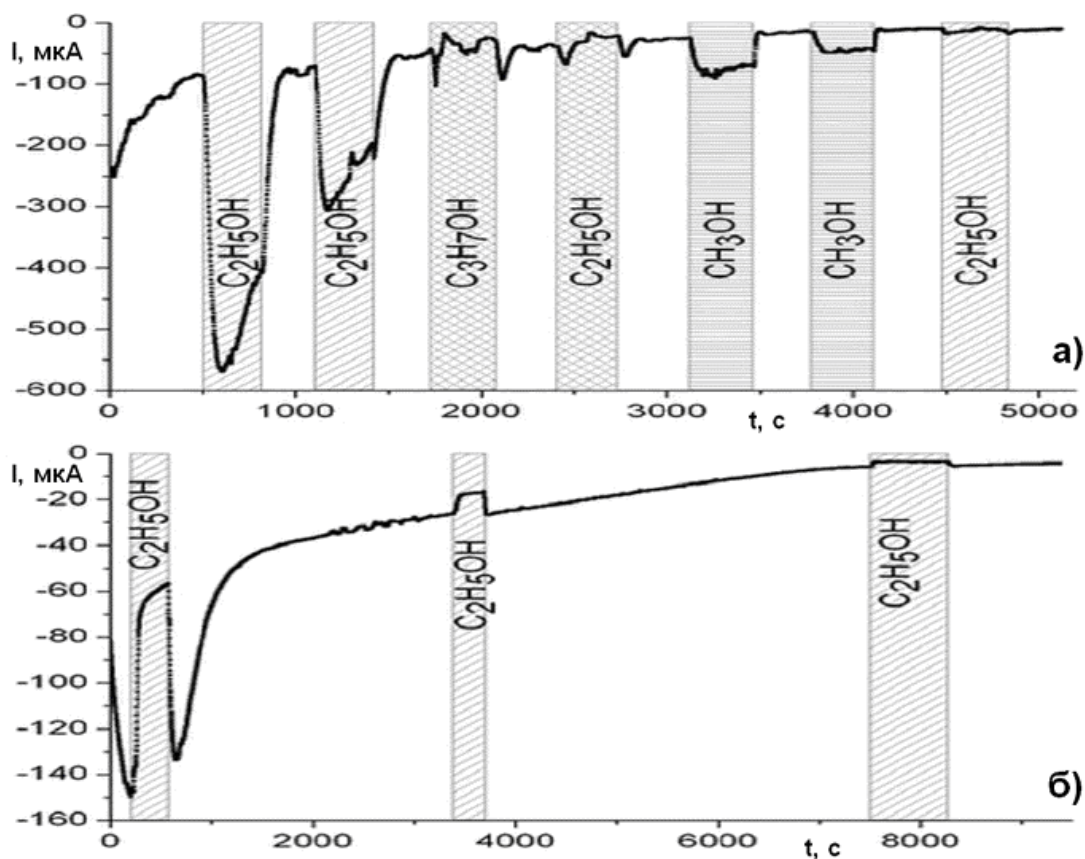


Рис. 5.8. Кінетика змін струму гетероструктури ІТО/нано-ТіО₂ у присутності пари етилового спирту до (а) та після (б) вимірювання ВАХ.

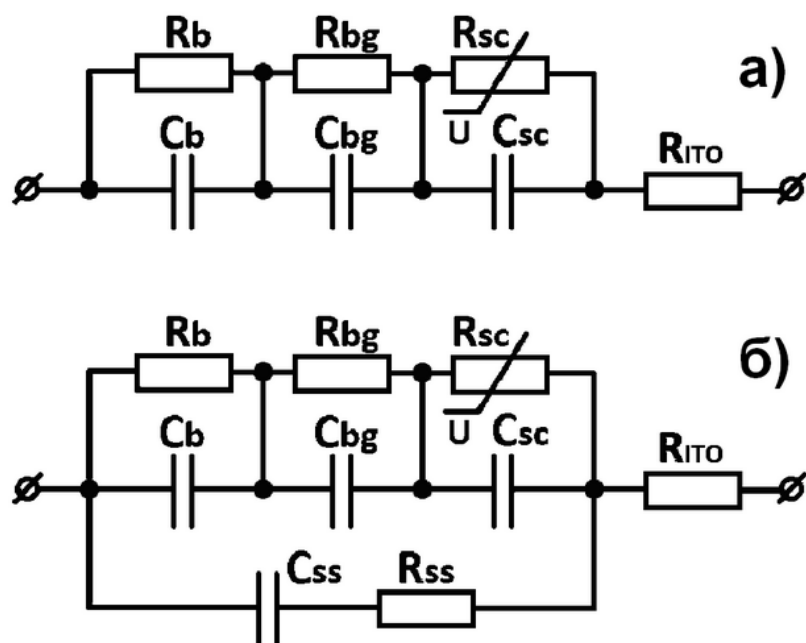


Рис. 5.9. Еквівалентна електрична схема гетероструктури ІТО/нано-ТіО₂ за високих (а) та низьких (б) частот зондового сигналу.

Процеси, в яких задіяні електронні пастки, присутні у об'ємі шару TiO_2 , та поверхневі стани інтерфейсу гетероструктури є занадто повільними, щоб встигати відбуватися в умовах змін високочастотної зондової напруги, отже ці стани не встигають перезаряджатися і тому практично не роблять свого внеску до загальної електричної ємності гетероструктури. Але як тільки зондова частота починає зменшуватись, за певних її значень створюються такі умови, при яких ці стани вже встигають здійснювати процеси перезаряджання, і тому починають відігравати роль додаткового конденсатора C_{ss} у еквівалентній електричній схемі зразка.

Спостережені зміни електричної ємності гетероструктури під впливом адсорбції з газового середовища можуть бути пояснені тим фактом, що при взаємодії молекул аналіту із адсорбційно чутливою поверхнею зразка, вони починають дифундувати углиб наноструктурованого шару TiO_2 та вступати у взаємодію із внутрішніми електронними пастками цього шару, наявність яких була підтверджена у попередніх дослідженнях [117-119], та інтерфейсу TiO_2/ITO . Ця фізична взаємодія полягає у обміні електричним зарядом між молекулами адсорбату та вище згаданими пастковими рівнями.

Аналізуючи усю сукупність отриманих експериментальних результатів, можна припустити, що за нульової напруги зміщення адсорбовані молекули води (H_2O) та етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) при цьому сприяють спорожненню додаткових діркових пасток, що можуть брати участь у збільшенні величини паралельної ємності C_{ss} , утвореної за рахунок процесів перезаряджання, стимульованих прикладеним синусоїдальним сигналом. З іншого боку, адсорбція та дифузія молекул ацетону ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) веде до заповнення електронних пасток шару TiO_2 й інтерфейсу TiO_2/ITO , внаслідок чого кількість незаповнених рівнів, що можуть брати участь у формуванні додаткової паралельної ємності, падає. Як результат, зменшується також і величина C_{ss} .

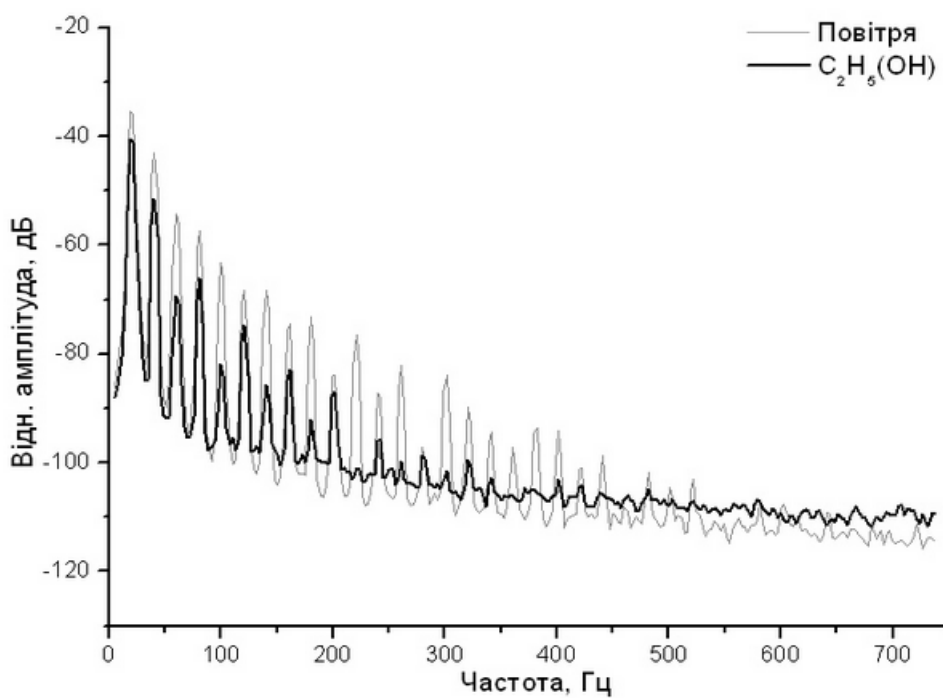
Збільшення максимального значення ємнісного відгуку на адсорбцію з газового середовища (ΔC) при зменшенні частоти зондового сигналу має ту ж саму природу, що й зміни електричної ємності зразка у всьому діапазоні

прикладених напруг при вимірюванні вольт-фарадних характеристик за різних частот: чим нижча частота сигналу, тим більша кількість поверхневих станів встигає перезаряджатися під дією цього сигналу та робити внесок у ємність додаткового паралельного конденсатора C_{ss} у еквівалентній електричній схемі експериментального зразка (рис. 5.9).

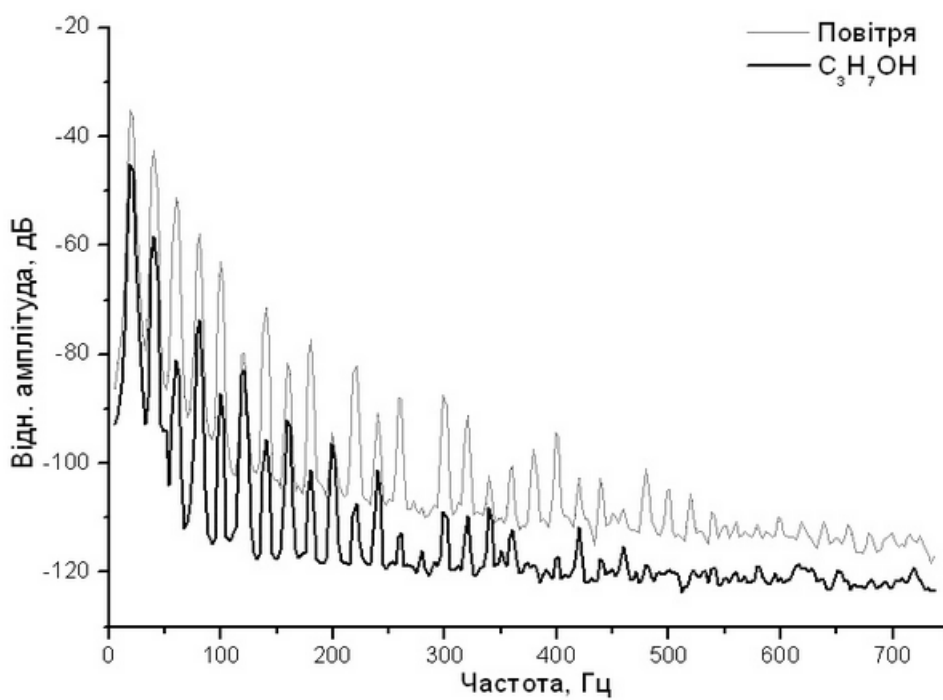
Таким чином, повільні процеси перезаряджання поверхневих станів роблять найбільш суттєвий внесок у формування загальної електричної ємності дослідженої гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 за низьких частот зондового сигналу. А характер ємнісного відгуку гетероструктури на адсорбцію молекул етилового спирту, води та ацетону зумовлений головним чином процесами обміну зарядом між цими молекулами та внутрішніми електронними або дірковими пастками об'єму оксидного шару TiO_2 і/або поверхневими станами, розташованими у межах інтерфейсу TiO_2 /ІТО.

5.2. Дискримінація хімічних аналітів за допомогою газочутливої гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 із застосуванням гармонічного аналізу та методу головних компонент

На рис. 5.10 і 5.11 наведено результати порівняння типових гармонічних спектрів імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 на повітрі та у присутності насиченої пари етилового, ізопропілового спиртів, води та 10%-го водного розчину аміаку, отримані у темряві при зондовому синусоїдальному сигналі частотою 20 Гц та амплітудою 8,5 В. Як видно, за характером впливу на струм в цілому, використані аналіти можна розділити на дві групи, в залежності від знаку величини зміни амплітуд більшості гармонік до і після введення відповідної речовини.

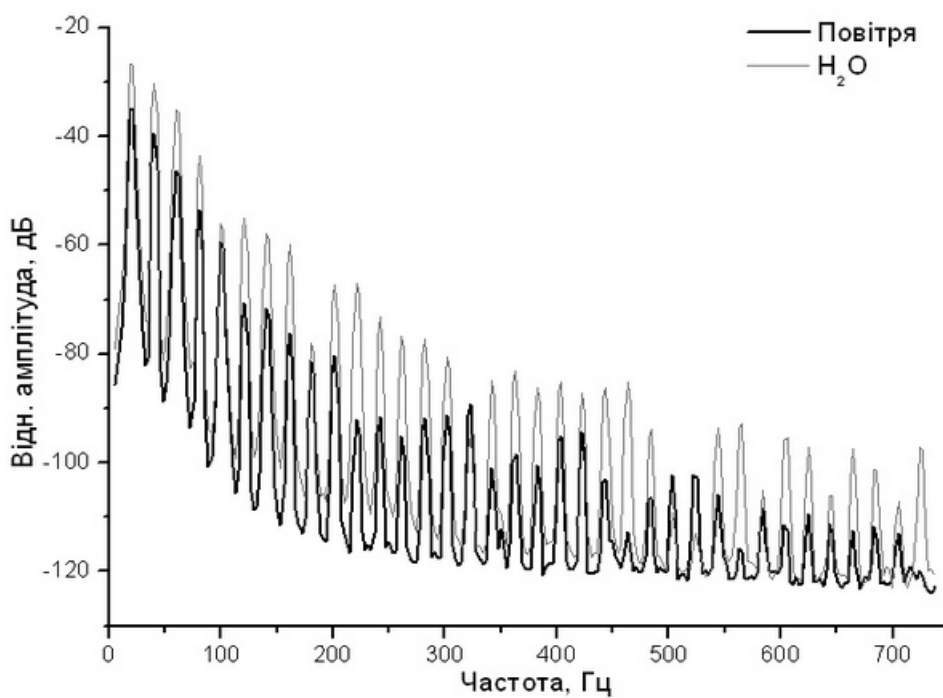


а)

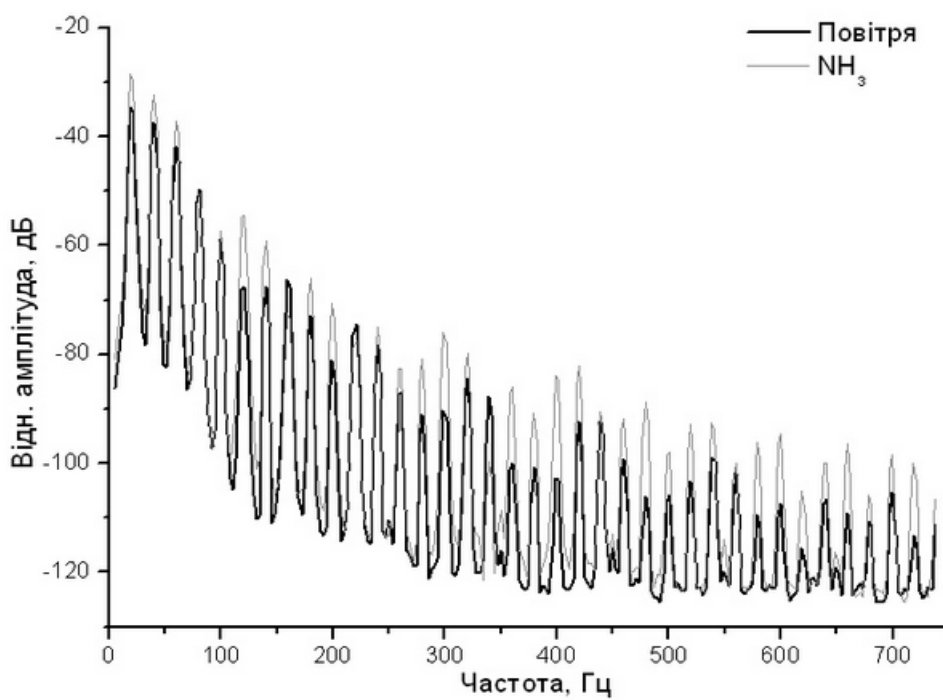


б)

Рис. 5.10. Гармонічні спектри імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 в оточуючому повітрі та у атмосфері пари етилового (а) та ізопропілового (б) спиртів.



а)



б)

Рис. 5.11. Гармонічні спектри імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 в оточуючому повітрі та у атмосфері пари води (а) та компонент 10%-го водного розчину аміаку (б).

До першої групи (рис. 5.10) належать молекули етанолу та ізопропанолу, адсорбція яких на поверхню гетероструктури веде до зменшення амплітуд майже усіх гармонічних складових спектра унаслідок зростання загального електричного опору зразка. В той же час, пара води та водного розчину аміаку (включені до другої групи аналітів, рис. 5.11) діє протилежним чином: підвищуючи загальну провідність гетеропереходу, вони сприяють зростанню амплітуд більшості піків, за винятком 16-ї, 25-ї та 26-ї гармонік (частоти 320, 500 та 520 Гц відповідно) для води та 8-ї, 11-ї й 17-ї гармонік (частоти 160, 220, 340 Гц) для розчину аміаку, які у даному випадку зменшилися [124]. При цьому деякі з гармонічних складових спектра можуть не зазнавати ніяких змін, або ці зміни виявляються практично непомітними. Так, наприклад, у випадку $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.11б) це можна сказати про гармоніки із номерами: 4, 5 та 22 (частоти 80, 100, 440 Гц відповідно).

Як виявилось, спектр імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 , як у лабораторній атмосфері, так і у насиченій парі аналітів не є відтворюваним у достатній мірі, оскільки певна частка адсорбату лишається у поруватій структурі оксидного шару TiO_2 після провітрювання, призводячи до того, що для відновлення початкового стану зразка може знадобитись досить тривалий час (години або, навіть, дні). Крім того, це відновлення може взагалі бути неможливим без спеціальної обробки (прогрівання за високих температур, опромінення ультрафіолетовим світлом, вакуумування тощо). На рис. 5.12, як приклад, зображено гармонічні спектри експериментального зразка, що відповідають атмосфері оточуючого повітря і були отримані до та після п'яти послідовних циклів напуску пари етилового спирту та провітрювання за тих самих параметрів зондового сигналу.

Тому важливо зазначити, що найбільшу інформаційну цінність для запропонованої методики являють не абсолютні значення амплітуд гармонік, що можуть не відтворюватись після впливу певного аналіту на експериментальний зразок, а співвідношення цих амплітуд та їх перерозподіл, спричинений адсорбційною взаємодією.

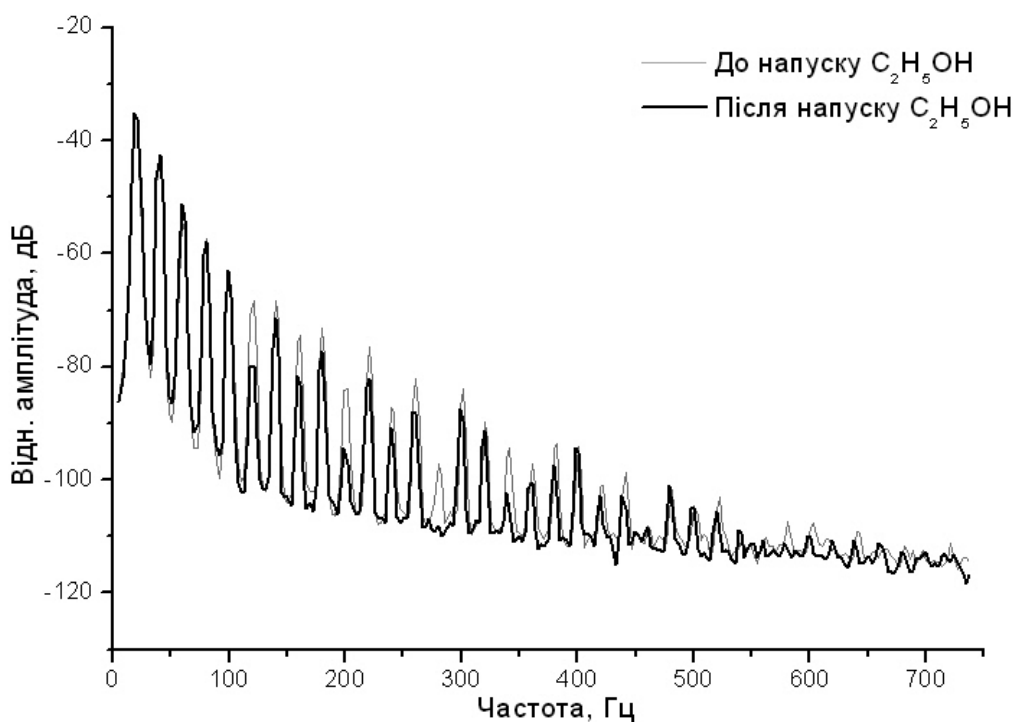


Рис. 5.12. Перерозподіл амплітуд гармонічного спектра струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 , отриманого у лабораторній атмосфері, до і після п'яти циклів напуску пари етанолу та провітрювання.

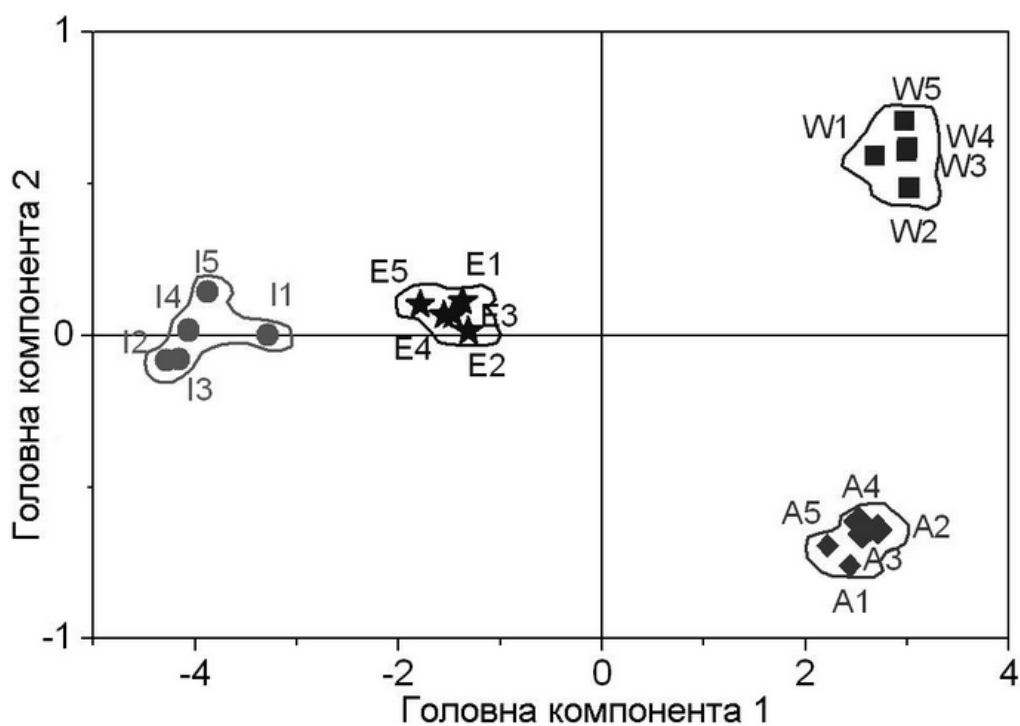


Рис. 5.13. Графік рахунків для спектра імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 при напуску пари води (W), етанолу (E), ізопропанолу (I) та водного розчину аміаку (A) і послідовному 5-кратному вимірюванні.

Отже, як вхідні дані для аналізу, доцільно використовувати значення амплітуд, нормовані за величиною однієї із гармонік, наприклад, першої, що і було зроблено. В цьому випадку нормування спектрів за величиною амплітуди першої гармоніки дає змогу частково нівелювати зміни, викликані невідтворюваністю електричного опору гетероструктури або зростанням чи спаданням концентрації аналіту (змінami загальної величини імпульсу струму крізь неї) і зосередитись саме на перерозподілі амплітуд складових, що відображають варіації форми імпульсу струму за рахунок тих чи інших електрофізичних процесів у зразку.

Метод головних компонент дозволяє візуалізувати адсорбційні відгуки та згрупувати їх на графіку рахунків. На рис. 5.13 наведено сукупність точок, отриману у результаті застосування методу головних компонент до послідовності нормованих амплітуд молодших гармонік для спектрів імпульсів струму при дії чотирьох вище згаданих аналітів на експериментальний зразок за тієї ж самої частоти (20 Гц) та амплітуди (8,5 В) зондового сигналу. Слід наголосити, що ці дані були отримані при послідовному використанні аналітів у такому порядку: 5 послідовних вимірювань для етанолу, 5 вимірювань для ізопропанолу, 5 вимірювань для води і 5 вимірювань для водного розчину аміаку [125].

Для розрахунків на першому етапі досліджень застосовувалися нормовані амплітуди гармонік з 2-ої по 8-у включно і, як видно з рис. 5.13, рахунки для кожного з аналітів добре групуються у щільні кластери, що дає змогу надійно їх розрізняти на площині головних компонент. Навіть етиловий та ізопропіловий спирти, які відносяться до одного класу хімічних сполук і мають дуже схожі фізико-хімічні властивості, достатньо надійно розділяються із застосуванням даної методики.

Але чергування аналітів, коли їх пара уводиться до камери у довільному порядку попарно, як виявилось, суттєво погіршує селективність методу (рис. 5.14). У даному випадку не лише зменшується щільність кластерів та їх розділення, а й група рахунків для аміаку починає накладатись на групи рахунків етилового спирту та води. При цьому, як видно, рахунки для спиртів та води все

ще задовільно розділяються на площині головних компонент. Чергування аналітів здійснювалося у такому порядку: 1,2) етанол, 3-4) ізопропанол, 5-6) вода, 7-8) аміак, 9-10) ізопропанол, 11-12) аміак, 13-14) вода, 15-16) етанол, 17-18) аміак, 19-20) етанол, 21-22) вода, 23-24) ізопропанол, 25-26) етанол. Між уведеннями аналітів здійснювалося провітрювання зразка протягом 5-10 хвилин [126].

Таке погіршення умов розділення адсорбційних відгуків, як припускається, обумовлене незворотними або довготривалими змінами електричної провідності гетероструктури ІТО/ TiO_2 , спричиненими адсорбцією молекул аміаку та води на чутливу поверхню експериментального зразка та їх дифузією углиб поруватої структури оксиду. І оскільки при проведенні досліджень примусова десорбція молекул аналітів за допомогою прогрівання або дії ультрафіолетового світла не проводилася, то зразок не встигав відновити свої електрофізичні параметри, тому його реакція на газове середовище у багатьох випадках носила кумулятивний характер. Крім того, процес відновлення зразка ускладнювався ще й через те, що сенсорні відгуки на спирти та пару води з аміаком, як вже вище згадувалося, мають якісно різний характер: якщо у першому випадку дія аналіту викликає збільшення опору зразка та зменшення струму крізь нього, то у другому випадку опір знижується і струм крізь зразок зростає.

На другому етапі досліджень проводилися порівняння графіків рахунків, отриманих при спробі розрізнення лише аналітів, що належать до одного й того ж самого класу хімічних сполук. Як такі було обрано три одноатомні спирти: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

На рис. 5.15, де зображено результат із найкращим розділенням по різнотипним та найщільнішим групуванням по однотипним аналітам за зондового сигналу частотою 2 Гц і амплітудою 8,5 В, видно, що запропонована методика дозволяє достатньо надійно диференціювати сенсорні відгуки навіть на хімічні сполуки із схожими фізико-хімічними властивостями і навіть у тому випадку, якщо уведення цих сполук здійснюється у довільному порядку, а між сеансами уведення не проводиться примусова десорбція речовини з поверхні експериментального зразка [125, 126].

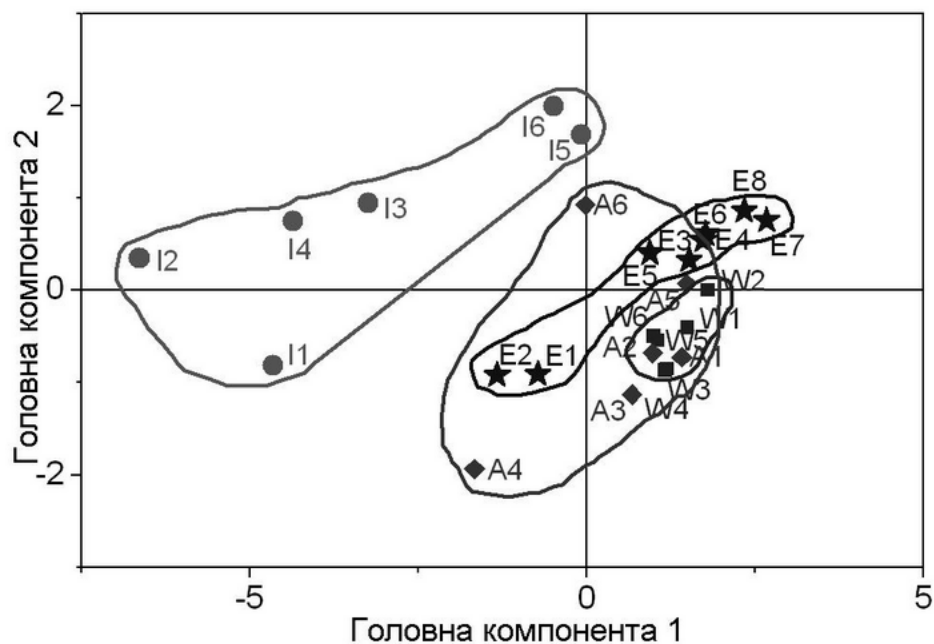


Рис. 5.14. Графік рахунків для спектра імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 при чергуванні напуску пари води (W), етанолу (E), ізопропанолу (I) та водного розчину аміаку (A).

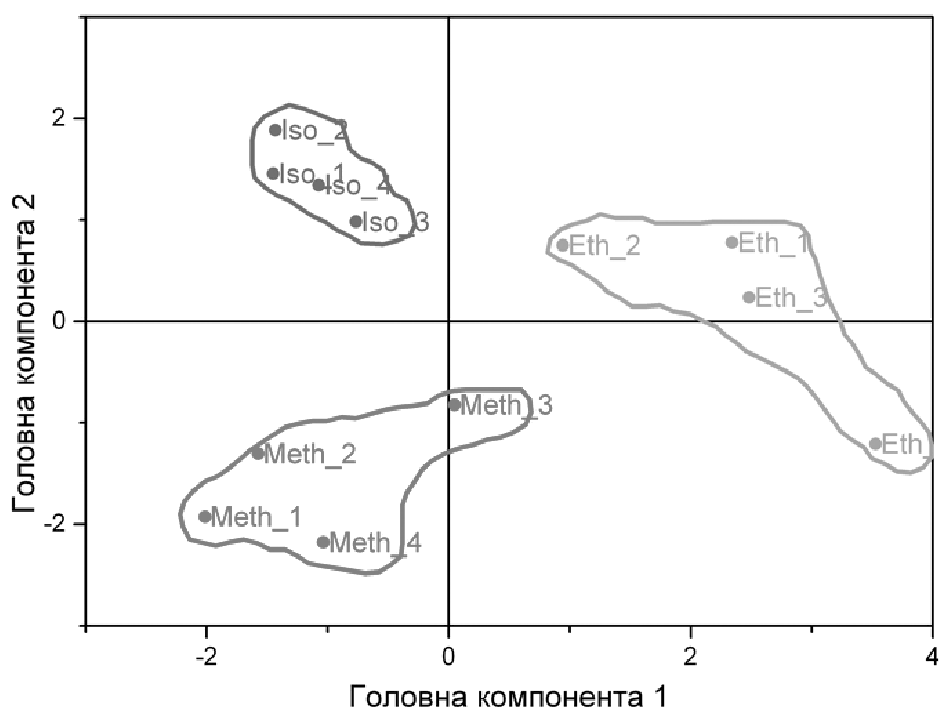


Рис. 5.15. Графік рахунків для спектра імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 при чергуванні напуску пари метанолу (Meth), етанолу (Eth) та ізопропанолу (Iso).

Значно краще групування точок рахунків і відсутність їх перекриття при чергуванні аналітів, у порівнянні із результатами, отриманими на першому етапі досліджень, пояснюється тим, що на другому етапі не використовувалася пара води та водного розчину аміаку, яка при адсорбції на поверхню зразка ІТО/ TiO_2 , як вже зазначалося, призводить до довготривалих або незворотних змін його вольт-амперної характеристики, що, в свою чергу, викликає незворотні зміни форми імпульсу струму і невідтворюваність результатів методу головних компонент для одного і того самого експериментального аналізу.

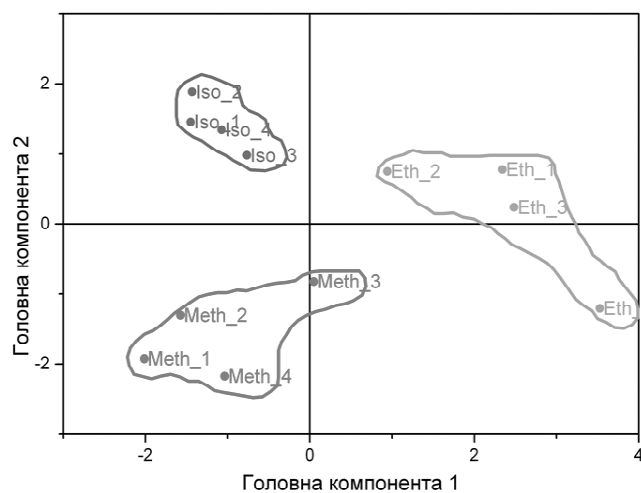
Одним із важливих питань з точки зору досконалості запропонованої методики є питання обрання оптимальної частоти зондової напруги, з огляду на інерційний характер процесів перезаряджання поверхневих станів, що відіграють ключову роль у формуванні особливостей адсорбційного відгуку, притаманних тій чи іншій хімічній сполуці, за якими можна було б цю сполуку ідентифікувати.

Пошук оптимальної частоти зондового сигналу при отриманні гармонічних спектрів імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 здійснювався шляхом порівняння графіків рахунків, отриманих для метилового, етилового та ізопропілового спиртів за частот синусоїдальної напруги від 2 до 200 Гц.

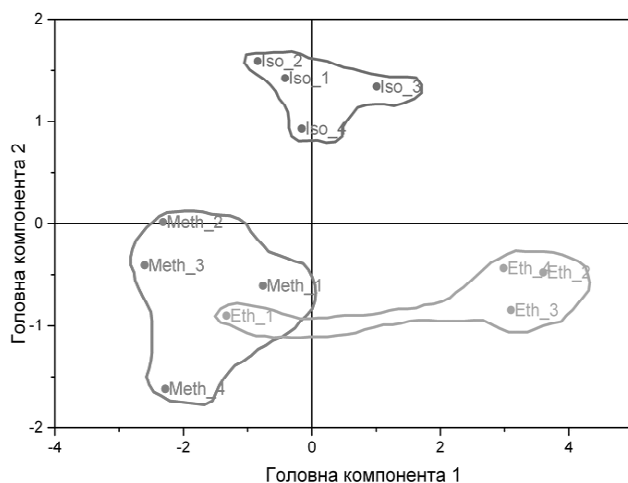
При цьому, у кожному з випадків другого етапу досліджень, для побудови графіків рахунків використовувалися нормовані амплітуди гармонік з 6-ї по 12-у включно, як найбільш інформативні складові спектра (про критерій їх обрання буде сказано нижче).

Отримані результати наведено на рис. 5.16. Як видно, збільшення частоти зондового сигналу призводить лише до зменшення щільності кластерів рахунків для одного і того самого аналізу [126].

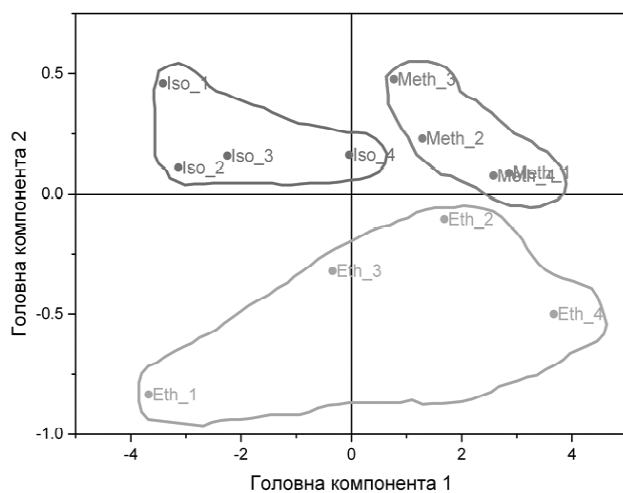
При цьому, практично у всіх випадках, не спостерігається злиття груп кластерів та їх перекривання, за винятком першого рахунку для етилового спирту при частоті 10 Гц, що може бути пояснено недостатнім часом провітрювання зразка або іншими факторами нез'ясованої природи.



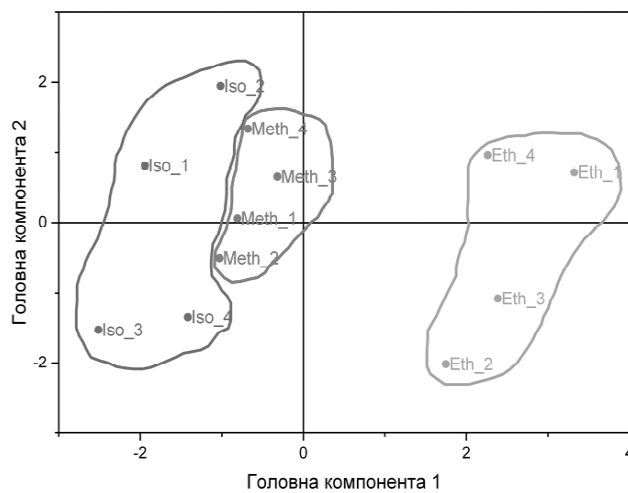
а)



б)

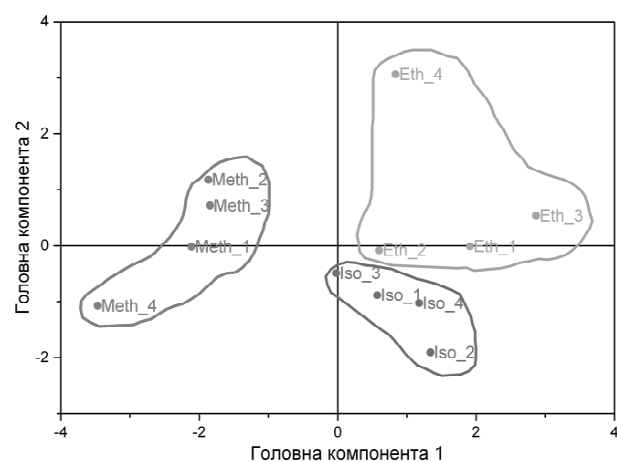


в)

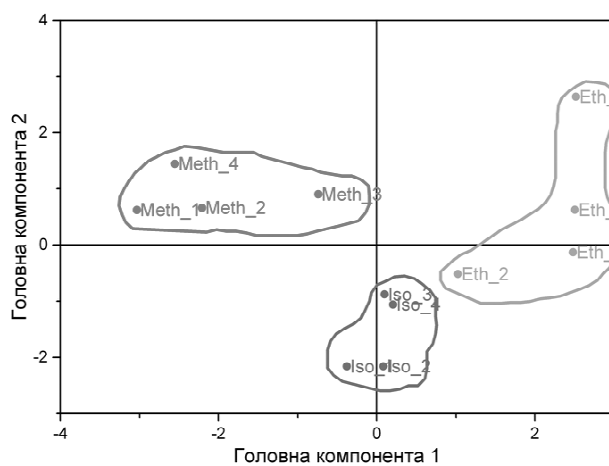


г)

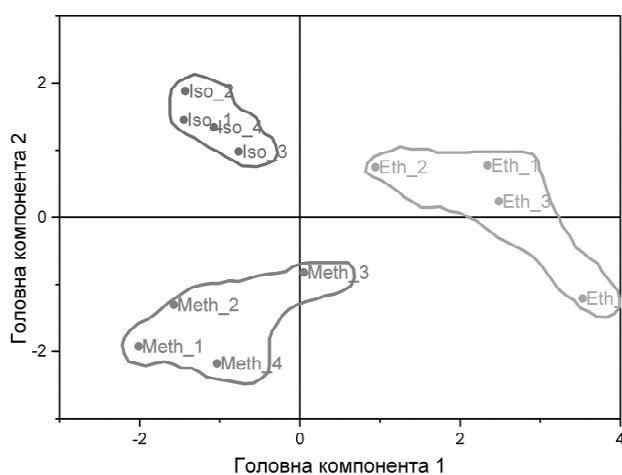
Рис. 5.16. Графіки рахунків для спектра імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 при почерговому напуску пари метанолу (Meth), етанолу (Eth), ізопропанолу (Iso) за частоти зондового сигналу: а) 2 Гц, б) 10 Гц, в) 40 Гц, г) 200 Гц, побудовані за даними для гармонік із номерами: 6...12.



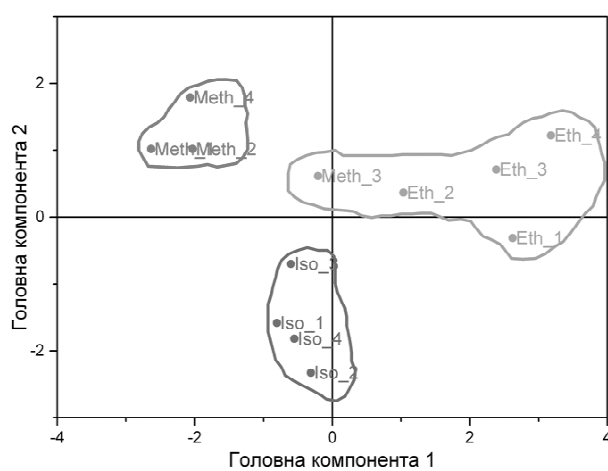
а)



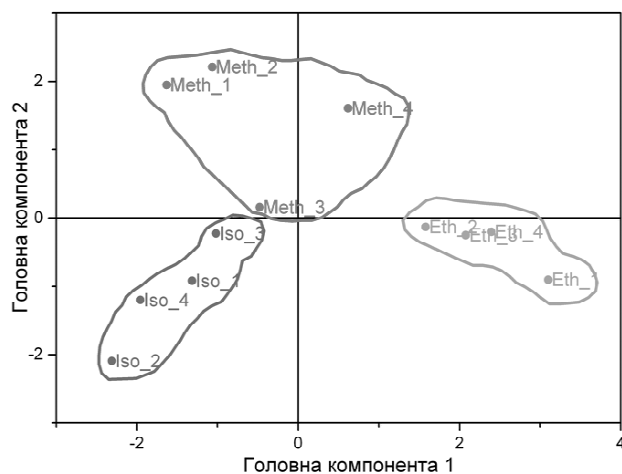
б)



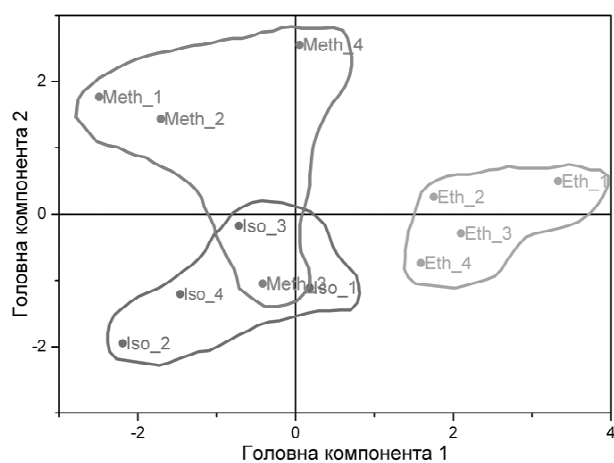
в)



г)



д)



е)

Рис. 5.17. Графіки рахунків для спектра імпульсів струму крізь гетероструктуру ІТО/нано- TiO_2 при почерговому напуску пари метанолу (Meth), етанолу (Eth), ізопропанолу (Iso) за частоти зондового сигналу 2 Гц, побудовані за даними для гармонік: а) 3...9, б) 5...11, в) 6...12, г) 7...13, д) 9...15, е) 11...17.

З аналізу наведених результатів можна зробити однозначний висновок про те, що, чим нижча частота зондової напруги, тим кращого розділення адсорбційних відгуків вдається досягати при використанні амплітуд гармонік спектра струму крізь зразок у ролі вхідних даних для методу головних компонент. І оскільки частота зондового синусоїдального сигналу має обиратися із міркувань максимального залучення у процес формування імпульсів струму усіх можливих факторів, що, можуть зазнавати змін при адсорбції молекул аналіту, то ця частота має бути достатньо низькою, щоб процеси перезарядження пасткових рівнів у шарі TiO_2 встигали впливати на форму імпульсу. Разом з цим, використання зондових сигналів занадто низьких частот є небажаним, оскільки в області низьких частот рівень фонових шумів різної природи практично завжди переважає, тому можуть виникати суттєві складнощі із виділенням корисного сигналу.

Другим важливим питанням з точки зору досконалості методики є вибір оптимального набору гармонік, амплітуди яких найбільш придатні для аналізу.

Зміна кожної із гармонічних складових може нести у собі певний обсяг інформації про речовинно-залежні або концентраційно-залежні варіації вольт-амперної характеристики гетероструктури, причому із зміною частоти зондового сигналу інформаційний внесок кожної із гармонік також може змінюватись. При цьому, надійним джерелом корисної інформації можуть бути лише гармоніки не вище певного порядку через те, що із зростанням значення їх частоти відносні амплітуди суттєво зменшуються, і виникають складнощі із їх виділенням із фонових шумів. Особливо це актуально для аналітів першої групи, що збільшують електричний опір зразка. У загальному випадку, частотний діапазон придатних для аналізу гармонічних складових спектра визначається частотою та амплітудою зондового сигналу, а також наявними технічними і математичними можливостями детектування слабких корисних сигналів на рівні фонових шумів.

Очевидно, що оптимальними умовами реалізації даного методу для дискримінації, були б такі, при яких до уваги беруться лише речовинно-залежні фактори. Частково ці умови реалізуються шляхом нормування амплітуд гармонік

за величиною головної складової, але важливим є також правильне обрання самих складових з урахуванням як відтворюваності їх варіацій для дії одного і того самого аналіту, так і індивідуальності «реакції» на ту чи іншу хімічну речовину.

Приблизно оцінити інформаційну роль кожної з компонент спектра можна за графіками навантажень, але ці графіки не враховують відтворюваність результатів, тому було побудовано також серію графіків рахунків для однієї і тієї ж частоти зондового сигналу але різних наборів використаних гармонік (рис. 5.17). З цих результатів видно, що при частоті зондової напруги 2 Гц найкраще розділення та утворення найкомпактніших кластерів рахунків досягається для гармонік із номерами приблизно з 5-го по 13-й. При обранні гармонік із меншими або більшими номерами спостерігається зменшення компактності груп та навіть їх перекриття (рис. 5.17e) [126].

5.3. Висновки

– Максимальне значення електричної ємності гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 у діапазоні напруг зміщення від -4 до 4 В може зростати приблизно у 6 разів при зменшенні частоти зондового сигналу від 1 МГц до 5 кГц, а здійснення багатоетапної розгортки за напругою у різних напрямках призводить до виникнення неоднозначності електричної ємності, що проявляється у вигляді петель гістерезису на ВФХ.

– Дослідження адсорбційної чутливості гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 шляхом вимірювання кінетики її електричної ємності при дії аналіту за нульового зміщення дозволило встановити той факт, що величина ємнісного відгуку експериментального зразка на адсорбцію молекул різних аналітів з газового середовища також сильно залежить від частоти синусоїдального зондового сигналу і може зростати майже на три порядки величини при зниженні частоти від 1 МГц до 25 Гц. Крім того, знак струмового та ємнісного відгуків може

залежати не лише від сорту аналіту а і від величини та полярності постійної напруги, прикладеної до або під час вимірювання кінетики .

– Характер залежності максимальної величини ємнісного відгуку гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 на адсорбцію з газового середовища від частоти зондового сигналу є різним для різних хімічних речовин: при зниженні цієї частоти від 1 МГц до 25 Гц відгук на пару води стає помітним при значно вищих значеннях частоти і стабілізується за коротші часи, ніж відгуки на інші хімічні аналіти.

– Вище згадані частотозалежні особливості сорбційно-індукованих змін електричної ємності газочутливої гетероструктури ІТО/нано- TiO_2 дозволяють використати часові характеристики перехідних процесів в ній для дискримінації хімічних аналітів, що і було зроблено у запропонованій новітній методиці, у основі якій лежить гармонічний аналіз форми імпульсів змінного струму крізь напівпровідникові переходи із нелінійною вольт-амперною характеристикою та візуалізація отриманих результатів за допомогою методу головних компонент.

– Результати застосування гармонічного аналізу продемонстрували гарну селективність запропонованої методики у разі послідовного багаторазового уведення різних аналітів та задовільну селективність при довільному порядку уведення навіть тих аналітів, які належать до одного і того самого класу хімічних речовин: пари метилового, етилового та ізопропілового спиртів.

– Запропонована методика є потенційно перспективною як альтернатива наразі існуючій концепції мультисенсорного аналізу, закладеній в основу функціонування сучасних систем типу «електронний ніс», оскільки, на відміну від останньої, передбачає застосування лише однієї сенсорної комірки замість матриці сенсорів для здійснення газоаналізу, що може значно спростити конструкцію приладів, побудованих на її принципах, і здешевити технологію їх виробництва та калібрування.

Результати даного розділу опубліковані у роботах автора [121, 122, 123, 124, 125, 126].

РОЗДІЛ 6

МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЧУТЛИВОСТІ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР ПРИ ВИКОРИСТАННІ МОДИФІКОВАНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА ОСВІТЛЕННЯ

6.1. Адсорбційна чутливість гетероструктури p-Si/CdTe/ZnO/Ni при її додатковому освітленні

У попередніх розділах дисертації була розглянута можливість використання перехідних процесів за участю поверхневих станів напівпровідникових гетероструктур для детектування та дискримінації різних хімічних аналітів. Очевидно, що така можливість передбачає високу концентрацію поверхневих станів у складових напівпровідникової структури, оскільки саме в цьому випадку реалізовуватиметься їх визначальна роль у процесі формування адсорбційного відгуку на ту чи іншу хімічну речовину, що взаємодіє із поверхнею газочутливого зразка.

Головною умовою, яка забезпечувала цю концентрацію на достатньо високому рівні була відсутність процедури високотемпературного відпалу у процесі створення експериментальних зразків, проте відсутність цієї процедури часто призводить до того, що виготовлені зразки початково мають досить низьку, незадовільну чутливість до широкого класу хімічних аналітів. Отже, досить актуальним є питання про підвищення адсорбційної чутливості напівпровідникових структур якимось методами, що не передбачають застосування високотемпературного відпалу, внаслідок якого концентрація поверхневих станів, як правило, суттєво знижується.

Одним із таких методів є стимуляція сенсорних комірок електромагнітним випромінюванням шляхом дії на їх газочутливу поверхню видимим або ультрафіолетовим світлом різних довжин хвиль. При цьому, корисним є уведення

у структуру зразка нанокристалітів або нанорозмірних плівок напівпровідникової речовини із високими значеннями коефіцієнта поглинання у всьому спектрі цього випромінювання, наприклад, телуриду кадмію (CdTe).

З метою перевірки ефективності такого методу фотосенсибілізації були виготовлені напівпровідникові структури p-Si/CdTe/ZnO/Ni на основі кремнієвих пластин марки КДБ-10 (грань (100)) розміром приблизно 10×10 мм, шарів CdTe і ZnO товщинами 4 та 100 нм відповідно, осаджених методом термічного випаровування у вакуумі, та круглих нікелевих контактів діаметром 1 мм, створених шляхом магнетронного розпилення. Як омичний контакт для даних експериментальних зразків використовувався шар сплаву Ga/In, нанесений на задню шліфовану поверхню кремнієвої пластини. У ролі джерела світла застосовувалися світлодіоди із максимумами випромінювання на довжинах хвиль 632 нм (червоний) та 458 нм (синій), розташовані на відстані приблизно 3 мм від поверхні зразка.

Результати вимірювання ВАХ гетероструктури, отримані у темряві та при освітленні її приконтактної ділянки (рис. 6.1), а також криві кінетики релаксації фотоструму (рис. 6.2) свідчать про високу фоточутливість зразка [127].

Відразу звертає на себе увагу різний характер релаксації фотоструму для довгохвильового та короткохвильового випромінювання оптичного діапазону. Чітко видно, що під дією низькоенергетичних квантів світла після початкового миттєвого збільшення фотоструму спостерігається повільне його спадання у часі аж до встановлення рівноважного значення 0,21 мА, для короткохвильового ж випромінювання, навпаки, має місце поступове повільне зростання фотоструму після його миттєвого збільшення при увімкненні опромінення. Експозиція при цьому становила 15 хв.

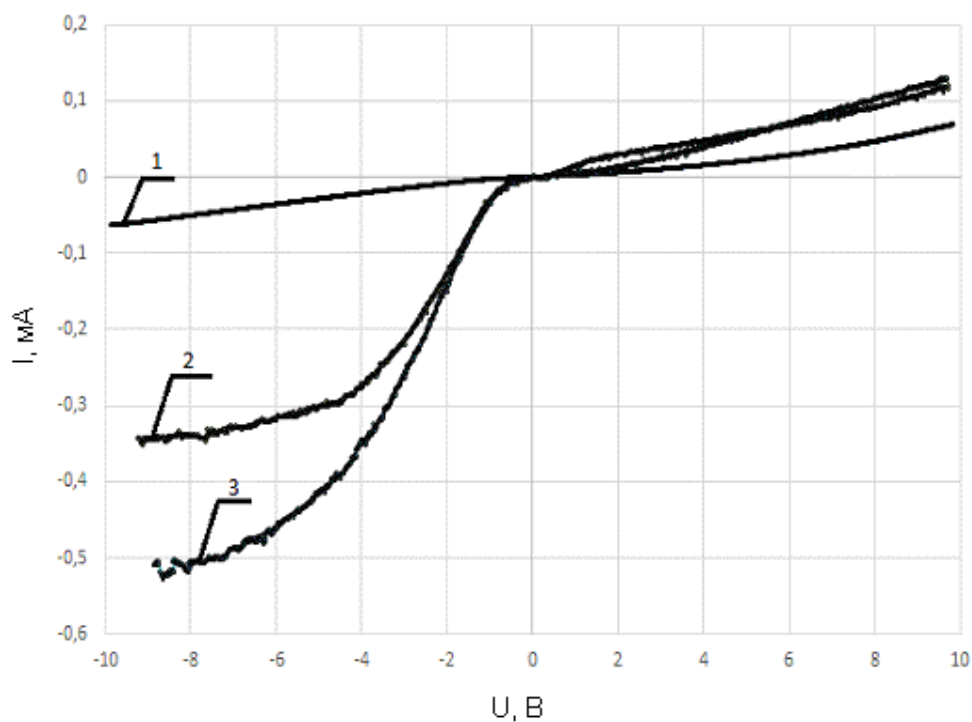


Рис. 6.1. ВАХ гетероструктури p-Si/CdTe/ZnO/Ni, отримані у темряві (1) та при освітленні поверхні експериментального зразка червоним (632 нм) (2) та синім (458 нм) (3) світлом.

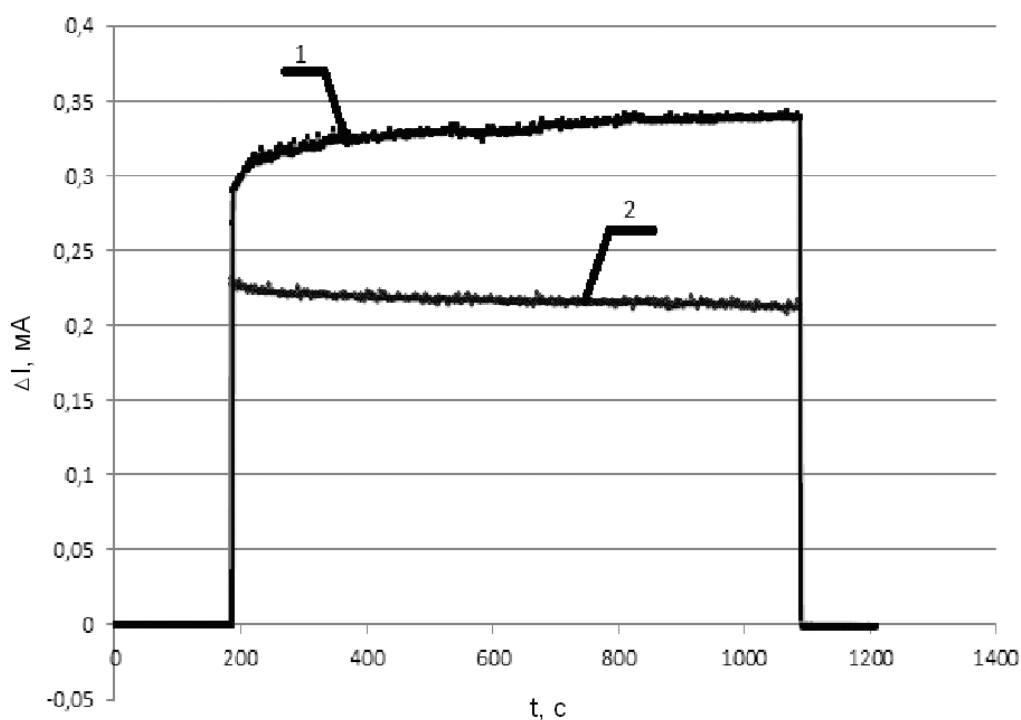


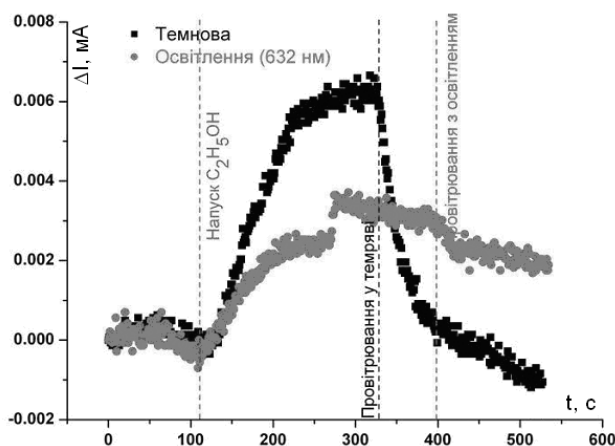
Рис. 6.2. Кінетика релаксації фотоструму крізь гетероструктуру p-Si/CdTe/ZnO/Ni при напрузі зміщення на зразку -5 В та опроміненні його поверхні синім (458 нм) (1) та червоним (632 нм) (2) світлом.

Повільне зростання фотоструму при опроміненні зразка синім світлом із довжиною хвилі 458 нм може пояснюватись генераційними процесами не лише у Si та плівці CdTe, але й безпосередньо у об'ємі ZnO за участі пасток з енергіями E_c -1,77 eV та E_c -2,34 eV, наявність яких була показана у інших роботах [128]. Присутність локалізованих пасток у ZnO робить можливою генерацію носіїв при енергіях квантів опромінюючого світла, менших за ширину забороненої зони оксиду цинку (3,4 eV), а великі часи обміну із валентною зоною, характерні для цих пасткових рівнів, зумовлюють повільність процесу релаксації. У випадку ж із червоним світлом, кінетика змін струму, скоріш за все, зумовлена лише взаємодією носіїв струму із пастковими рівнями на границях Si/CdTe і/або CdTe/ZnO, зміною їх зарядового стану і, як наслідок, зміною висоти потенціального бар'єра.

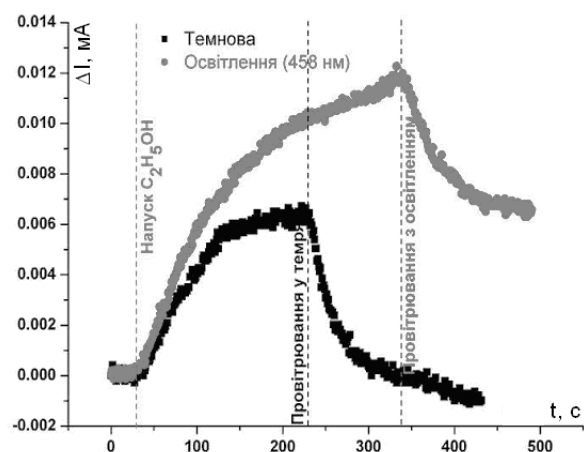
Дослідження адсорбційної чутливості експериментального зразка виявили, що гетероструктура є чутливою до пари етилового та ізопропілового спиртів. Величина відгуку для C_2H_5OH й C_3H_7OH становила приблизно 6 мкА і могла у певних межах змінюватись при опромінюванні зразка світлом із різною довжиною хвилі (рис. 6.3).

З результатів, отриманих для пари етилового спирту за напруги зміщення -5 В, Видно, що в той час, як опромінювання червоним світлом не сприяє суттєвому підвищенню адсорбційної чутливості зразка і навіть, навпаки, може призводити до певного зменшення величини відгуку, синє світло із довжиною хвилі 485 нм веде до збільшення ΔI приблизно удвічі.

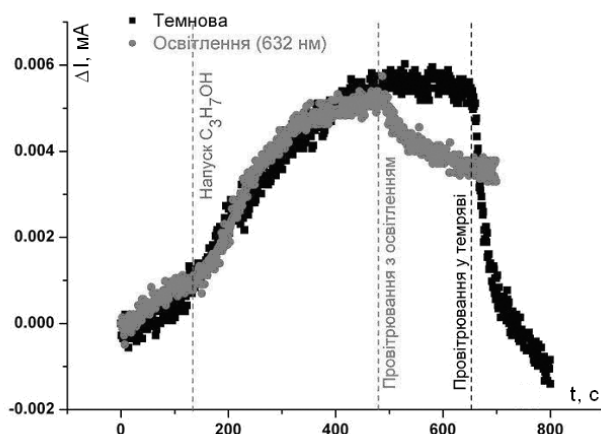
В обох випадках при провітрюванні освітленого зразка величина струму крізь нього не поверталася до свого попереднього значення, а встановлювалася на новому рівні (на 2 мкА вище за початкове значення перед напуском пари аналіту у випадку червоного світла та на 8 мкА вище для опромінення синім світлом).



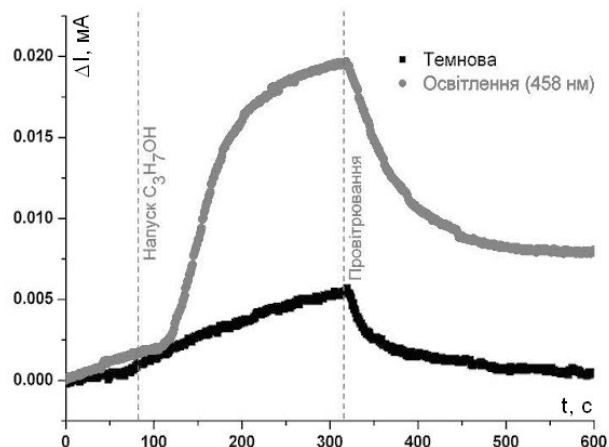
а)



б)



в)



г)

Рис. 6.3. Криві кінетики струму крізь гетороструктуру p-Si/CdTe/ZnO/Ni за напруги зміщення -5 В, отримані в присутності пари C_2H_5OH у темряві та при опроміненні поверхні зразка червоним (632 нм) (а) і синім (458 нм) (б) світлом, а також у присутності пари C_3H_7OH у темряві та при опроміненні поверхні зразка червоним (в) і синім (г) світлом.

Крім того, видно, що час встановлення стабільного значення струму при напуску аналіту помітно зростає в тому випадку, коли поверхня зразка опромінюється світлом із довжиною хвилі 458 нм.

Схожі закономірності були помічені також і при дії молекул ізопропілового спирту на зразок: опромінення червоним світлом взагалі не призводить до помітних змін величини адсорбційного відгуку, а при освітленні гетероструктури синім світлом ця величина зростає аж у 4 рази: з 5 мкА до 20 мкА.

Отримані результати для пари етилового та ізопропілового спиртів свідчать про істотно різний механізм впливу на адсорбційну чутливість гетероструктури р-Si/CdTe/ZnO/Ni світла різних ділянок спектру оптичного випромінювання. Низькоенергетичне червоне світло із енергією квантів приблизно 1,96 еВ не здатне суттєво збільшити адсорбційну чутливість досліджуваного зразка, в той же час кванти синього світла із енергією приблизно 2,71 еВ сприяють помітному зростанню чутливості гетероструктури до адсорбції молекул спиртів з газового середовища.

Для більш детального з'ясування електрофізичних принципів формування адсорбційного відгуку у гетероструктурі а також механізму впливу випромінювання оптичного діапазону на адсорбційну чутливість було побудовано зонну діаграму експериментального зразка при зворотному зміщенні на його контактах величиною -5 В (рис. 6.4). Саме за цієї напруги зміщення була отримана більшість кінетичних кривих $I = f(t)$ при дослідженні впливу адсорбції молекул спиртів на зразок.

Зонна діаграма була отримана за результатами моделювання у комп'ютерній програмі для чисельної симуляції сонячних елементів AFORS-HET v2.5 [129], яка дозволяє обчислювати внутрішні характеристики фоточутливих гетероструктур шляхом розв'язання одномірних рівнянь Пуассона та переносу заряду у напівпровідниках методом кінцевих різниць. Для моделювання були застосовані фізичні параметри напівпровідникових матеріалів, що входять до складу досліджуваної гетероструктури, представлені у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1. Параметри моделювання гетероструктури p-Si/CdTe/ZnO

Параметр	Величина		
	p-Si	ZnO	CdTe
Товщина шару, d (см)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Діелектрична проникність, ϵ	11,9	9	10,2
Електронна спорідненість, χ (eV)	4,05	4,3	4,28
Ширина забороненої зони, E_g (eV)	1,124	3,47	1,44
Оптичн. ширина забороненої зони, $E_{g\text{opt.}}$ (eV)	1,124	3,47	1,44
Ефективна густина носіїв N_c (см $^{-3}$)	$2,843 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{17}$
Ефективна густина носіїв N_v (см $^{-3}$)	$2,682 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{19}$
Ефективна рухливість електронів, μ_n (см 2 /(В·с))	1041	100	700
Ефективна рухливість дірок, μ_p (см 2 /(В·с))	412,9	25	65
Концентрація акцепторів, N_a (см $^{-3}$)	$1,5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{19}$
Концентрація донорів, N_d (см $^{-3}$)	0	$6 \cdot 10^{17}$	0
Теплова швидкість електронів, v_e (см/с)	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
Теплова швидкість дірок, v_h (см/с)	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
Густина шару, ρ (г·см $^{-3}$)	2,328	5,606	5,85

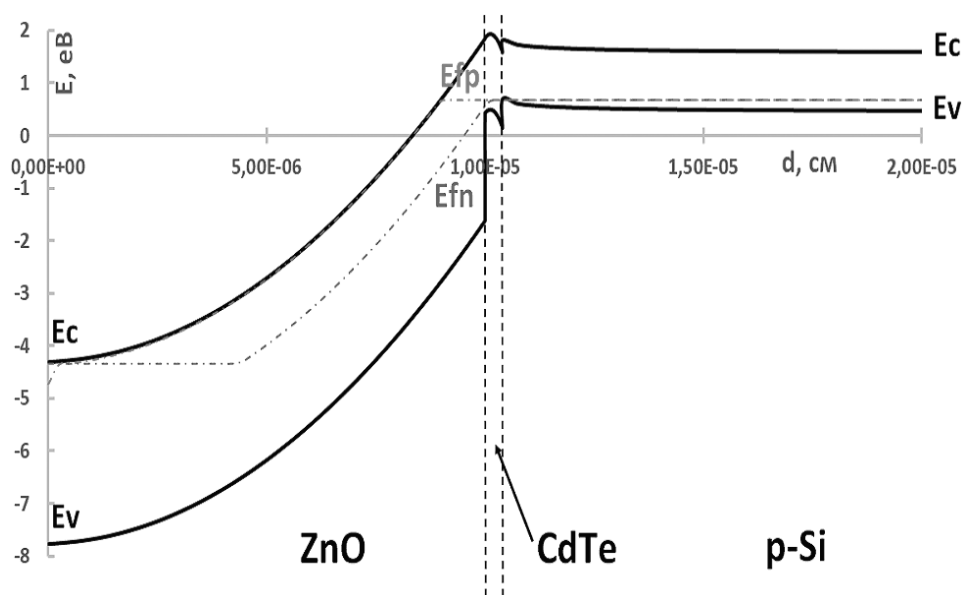


Рис. 6.4. Зонна діаграма експериментального зразка при напрузі зміщення -5 В у темряві, отримана шляхом моделювання у AFORS-HET v2.5.

Як видно з рис. 6.4, в області шару телуриду кадмію формується потенціальний бар'єр для неосновних носіїв заряду кремнію величиною приблизно 0,3 еВ. При надбар'єрному механізмі струмопереносу висота цього потенціального бар'єра визначає величину зворотного струму крізь зразок, в той же час сама висота бар'єра може змінюватись під впливом адсорбції молекул аналіту з газового середовища.

Опромінювання експериментального зразка світлом із довжиною хвилі 458 нм під час уведення пари спиртів викликає зміни як заряду поверхневих станів на границях Si/CdTe та CdTe/ZnO, так і зарядового стану пасток у об'ємі ZnO. При цьому висота потенціального бар'єра у області шару CdTe змінюється таким чином, що це сприяє більш сильній залежності зворотного струму від концентрації молекул аналіту на поверхні зразка, тобто підвищенню його адсорбційної чутливості.

6.2. Фотоелектричні перетворювачі із р-п переходом у ролі сенсорної структури

Ще одним методом підвищення адсорбційної чутливості сенсорних напівпровідникових структур, що не призводить до зниження концентрації поверхневих станів у їх складових, є додаткова структуризація газочутливої поверхні цих структур з метою збільшення її ефективної площі взаємодії із молекулами адсорбату. Така структуризація може здійснюватись за допомогою різних фізичних та хімічних процедур, в тому числі хімічного чи електрохімічного щавлення або плазмової обробки у атмосфері інертних газів, і часто є невід'ємною складовою стандартних процесів виготовлення напівпровідникових компонентів, таких як сонячні елементи або фотоелектричні перетворювачі (ФЕП). Проте, у випадку із ФЕП, ця структуризація, звісно, здійснюється з іншою метою.

У попередніх дослідженнях була виявлена певна кореляція між фоточутливістю різних напівпровідникових переходів та їх адсорбційною чутливістю (див. підрозділ 3.2), у зв'язку з чим виникла ідея застосування стандартних фотоелектричних перетворювачів із добре розробленою та відпрацьованою технологією виробництва також і для потреб газової сенсорики, адже вони часто мають подібну до сенсорних структур будову.

Однак, якщо теоретичні основи взаємодії світла із подібними перетворювачами є загальновідомими і добре вивченими, то особливості впливу молекул адсорбату на їх характеристики практично ніде в літературі не розглядаються. Хоча, перспектива подвійного використання однієї і тієї ж самої технології (можливо, із деякими незначними удосконаленнями) є вкрай заманливою і такою, що заслуговує на увагу.

Тому з метою оцінки можливості застосування стандартних промислових фотоелектричних перетворювачів для аналізу оточуючого газового середовища було досліджено вплив адсорбції молекул аналітів на варіації їх зворотного темного струму.

Як експериментальні зразки використовувалися фрагменти стандартних кремнієвих фотоелектричних перетворювачів виробництва заводу «Квазар». Ці ФЕП були виготовлені на основі псевдоквадратних пластин монокристалічного кремнію із дірковою провідністю товщиною 200 мкм, згідно із стандартною технологічною процедурою [130].

Спочатку досліджувався вплив пари етанолу на зворотну провідність ФЕП. Для цього були отримані криві, що характеризують кінетику змін зворотного струму крізь зразок $I = f(t)$ при напрузі зміщення -2 В, прикладений до нього. Кінетика адсорбційного відгуку досліджувалася у темряві при досягненні парою етилового спирту концентрації, що приблизно відповідає тиску насиченої пари цього аналіту за кімнатної температури. Результати вимірів при двократному послідовному введенні аналіту у експериментальну камеру наведено на рис. 6.5 [131].

Як видно з цього рисунку, експериментальний зразок помітно реагує на адсорбцію пари етанолу, при цьому величина темного адсорбційного відгуку (ΔI) при даній напрузі зміщення складає приблизно 500-600 мкА. Звертає на себе увагу також той факт, що час відновлення зразка (лічені хвилини) є набагато меншим, ніж час встановлення відгуку, тобто виходу струму на певний стабільний рівень (50 – 70 хвилин).

Найдовше струм крізь зразок виходить на стабільний рівень при першій дії аналіту, надалі, як видно з кривих кінетики, цей час дещо скорочується, а також зростає за абсолютним значенням базовий рівень, на який повертається струм після провітрювання зразка від етанолу.

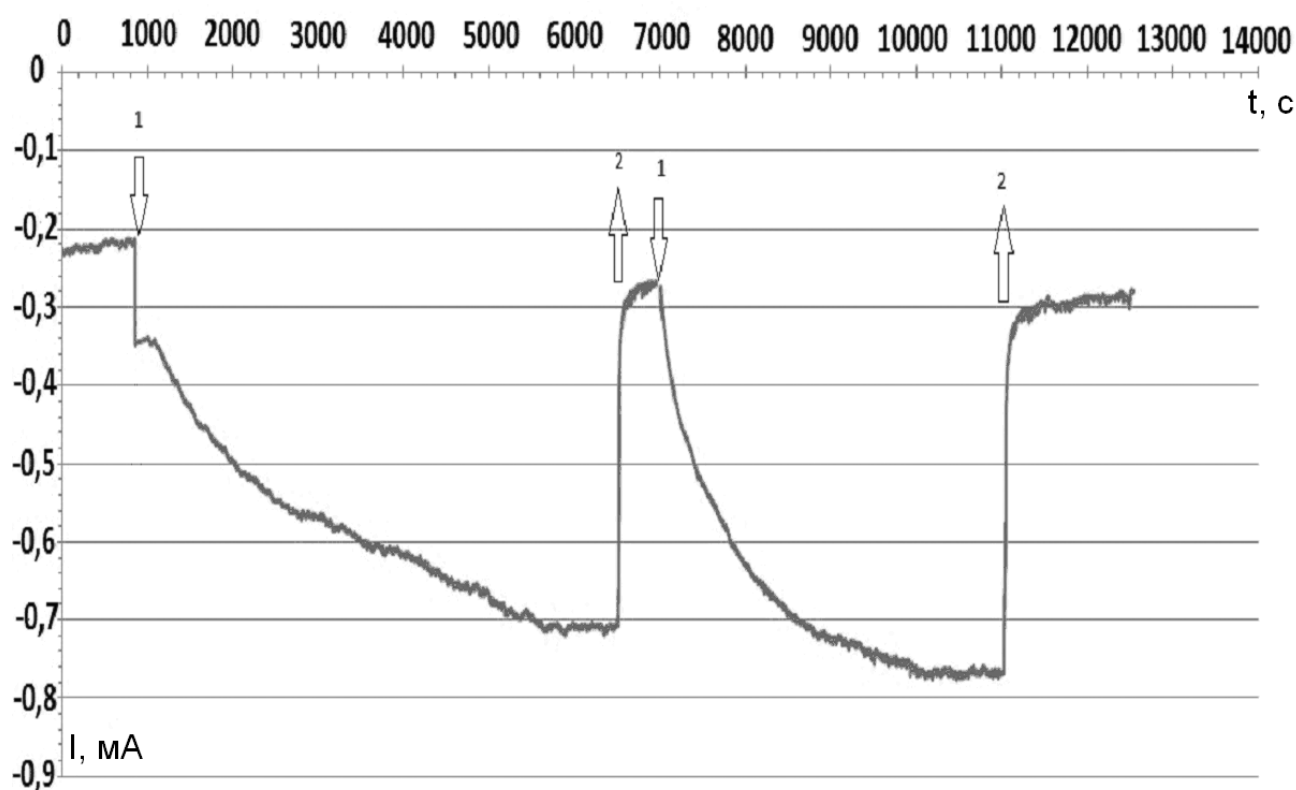


Рис. 6.5. Кінетика змін темного зворотного струму крізь ФЕП, викликаних адсорбцією/десорбцією етанолу за напруги зміщення -2 В (1 – напуск аналіту, 2 – початок провітрювання).

Такі тривалі часи встановлення адсорбційного відгуку експериментального зразка після взаємодії із молекулами аналіту, безумовно, є суттєвим його недоліком у разі застосування ФЕП у ролі сенсорної комірки, і можуть бути

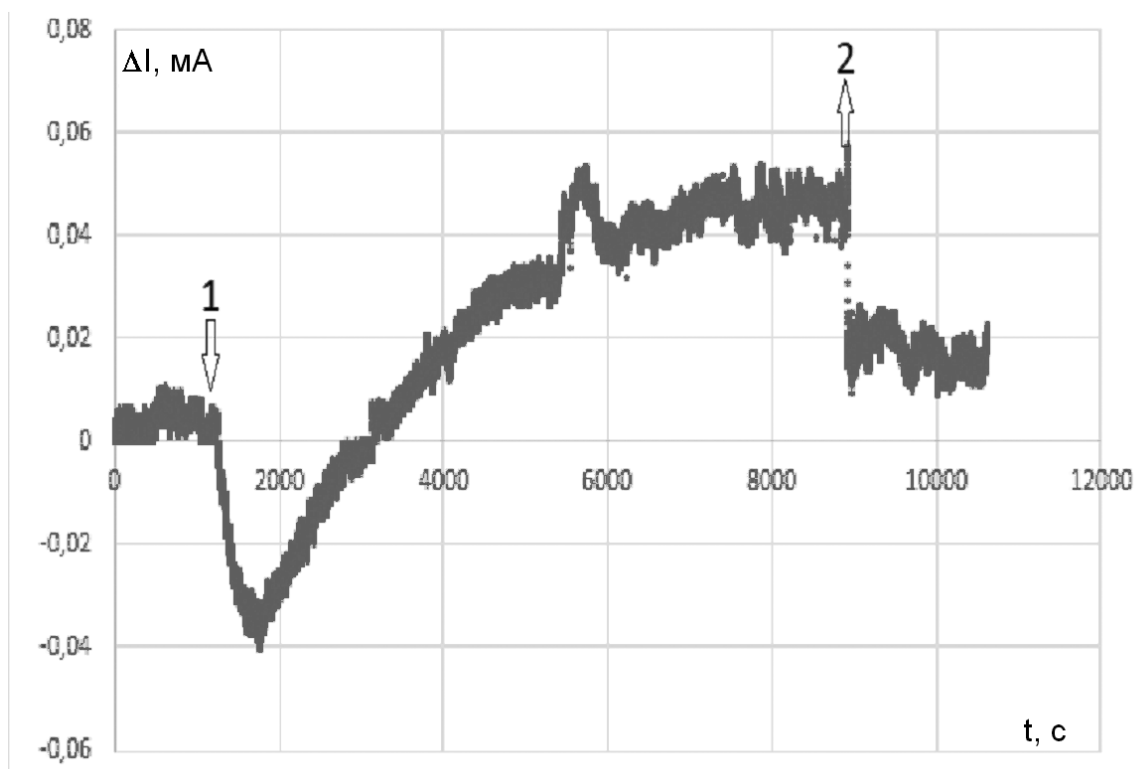
пов'язані із впливом на процес формування відгуку антивідбивного покриття Si_3N_4 .

Антивідбивний шар нітриду кремнію у складі сонячних елементів, як правило, виготовляється із застосуванням технології плазмово-асистованого хімічного осадження (PECVD) і характеризується поруватою, несучільною структурою, що, до речі, і робить можливим використання цих елементів у ролі сенсорних комірок: поруватість Si_3N_4 забезпечує можливість міграції молекул аналіту крізь антивідбивний шар ФЕП у напрямку до поверхні кремнію.

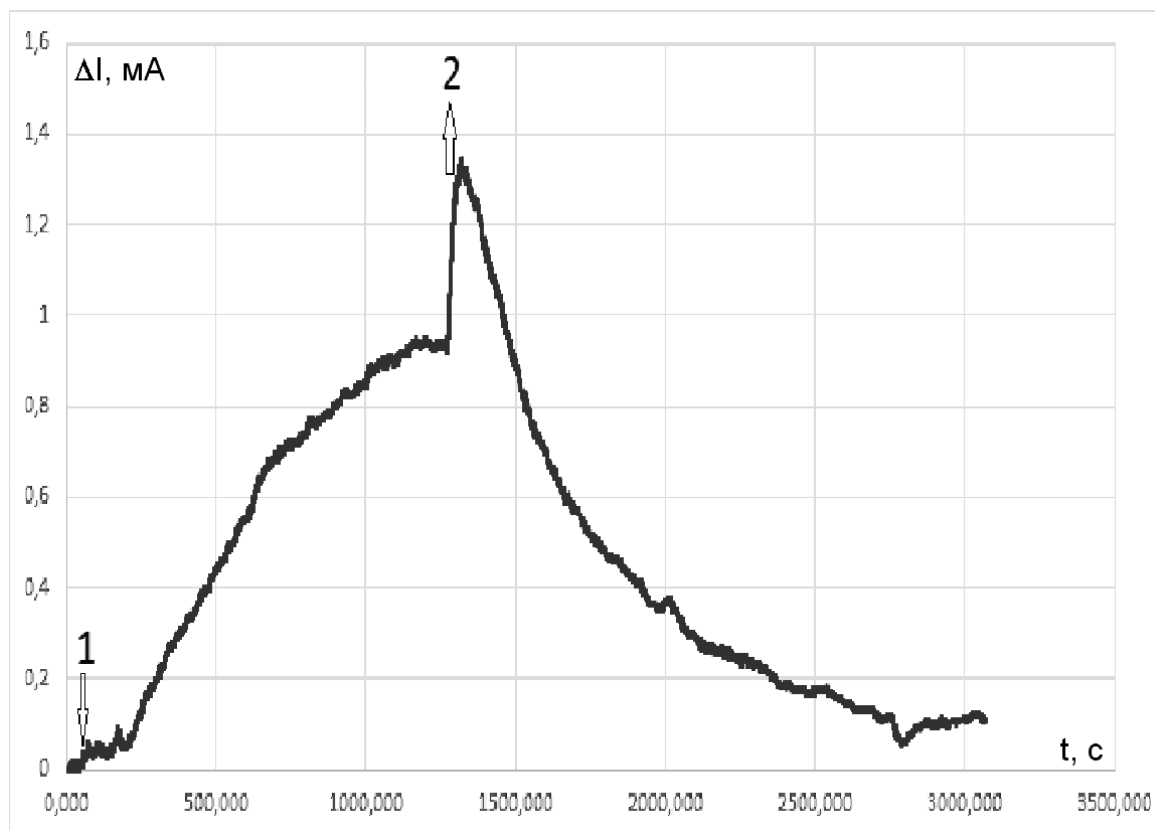
З метою оцінювання впливу антивідбивного покриття фотоелектричного перетворювача на величину та характер його адсорбційного відгуку також було виміряно та досліджено кінетику змін зворотного струму крізь ФЕП за напруги зміщення -5 В в умовах адсорбції молекул етанолу за тиску, що відповідає тиску насиченої пари цього аналіту, при наявності (рис. 6.6а) та за відсутності (рис. 6.6б) антивідбивного покриття [132].

Кінетична крива 6.6а була отримана після того, як експериментальний зразок був підданий багаторазовим тривалим циклам напуску пари етанолу та продуктів випаровування 10%-го водного розчину аміаку, до яких ФЕП також виявився чутливим, і провітрювання. З неї видно, що тривалий вплив даних аналітів призвів не лише до зміни характеру кінетики відгуку на адсорбцію молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а й до зменшення значення ΔI приблизно на порядок величини.

На другому етапі було проведено процедуру плазмового щавлення того ж самого зразка шляхом іонного бомбардування протягом 2 хвилин у атмосфері аргону за його парціального тиску $4,5 \cdot 10^{-2}$ Торр, розрядного струму 100 мА та при падінні напруги на розряді 190-240 В. Після чого знов вимірювалися кінетичні залежності за тих же умов адсорбції та зміщення, але вже за відсутності антивідбивного покриття Si_3N_4 на поверхні експериментального зразка (рис. 6.6б).



а)



б)

Рис. 6.6. Порівняння кінетики адсорбційного відгуку ФЕП на пару етанолу за напруги зміщення -5 В до (а) та після (б) зіщавлювання антивідбивного шару Si_3N_4 (1 – початок введення аналіту, 2 – початок провітрювання).

З порівняння кривих на рис. 6.6, отриманих для одного і того самого зразка, видно, що усунення антивідбивного шару з поверхні ФЕП сприяло зростанню величини його адсорбційного відгуку приблизно у 20 разів у порівнянні із результатами, отриманими безпосередньо після багаторазових тривалих циклів напуску/провітрювання етанолу та продуктів випаровування 10%-го водного розчину аміаку. Крім того, ця величина зросла майже у 2 рази у порівнянні із результатами, отриманими для фрагмента ФЕП з самого початку досліджень його адсорбційної чутливості (рис. 6.5). Разом з цим, час встановлення відгуку скоротився у 5 разів: з 1,6 години до 20 хвилин.

Наявність піку у момент часу ~ 1300 с на рис. 6.6б, скоріш за все, пов'язана із ефектом засвічування зразка на початку його провітрювання, оскільки цей пік був відсутній при багаторазових повторних вимірюваннях із закритою кришкою експериментальної камери.

Представлені результати свідчать про негативну, несприятливу роль 70-нанометрового антивідбивного шару Si_3N_4 у процесі формування відгуку фотоелектричних перетворювачів на адсорбцію молекул аналіту: не зважаючи на те, що початкова чутливість експериментальних зразків до ряду хімічних речовин є порівняно високою, вона швидко деградує після багаторазових циклів напуску/провітрювання, а часи встановлення відгуку стають занадто тривалими для їх практичного застосування. Можна констатувати, що покриття Si_3N_4 виступає у ролі адсорбційного бар'єра для молекул аналіту, не лише знижуючи адсорбційну чутливість ФЕП і уповільнюючи його реакцію на процес адсорбції з газового середовища, але й ускладнюючи десорбцію цих молекул з газочутливої області, що також несприятливо відбивається на чутливості зразків та на тривалості часів їх відновлення.

6.3. Сенсорні властивості вільних шарів нано-SiC

Збільшення ефективної площі газочутливої поверхні сенсорних структур можливе також за допомогою електрохімічного анодування. Характерною особливістю цього методу є те, що він не лише дозволяє суттєво змінити структуру поверхні напівпровідникових матеріалів, а й збагатити її різного роду хімічними функціональними групами, які здатні виступати у ролі адсорбційних центрів для молекул аналіту.

Ефект адсорбційної активації поверхні при анодуванні найбільш яскраво виражений для таких багатоатомних напівпровідникових сполук, як карбід кремнію (SiC), що має ряд переваг у порівнянні із нелегованим або легованим кремнієм, пов'язаних із більшим значенням ширини забороненої зони SiC (2,3 eV), вищою хімічною стабільністю у часі та стійкістю до агресивних хімічних середовищ [133].

Щавлення пластин SiC n-типу із низьким електричним опором, як правило, супроводжується утворенням двох наноструктурованих продуктів: поруватого карбиду кремнію із добре впорядкованою кристалічною структурою та олігомерної сполуки фтороксиду вуглецю (CFO) [134, 135], причому співвідношення CFO/SiC може змінюватись у широких межах в залежності від таких факторів, як концентрація HF або присутність етилового спирту у розчині для щавлення, електрична провідність SiC, густина струму при щавленні тощо, а з цим співвідношенням змінюється і морфологія карбиду кремнію від макропоруватої трубчатої до мезопоруватої ієрархічної або мезопоруватої ниткоподібної.

Враховуючи ці обставини, були виготовлені зразки на основі механічно міцних вільних шарів 3C-SiC із переважно мезопоруватою ієрархічною морфологією, однорідною за глибиною, про що свідчать СЕМ-зображення, отримані за допомогою приладу Mira3 LMH (рис. 6.7а,б) [136].

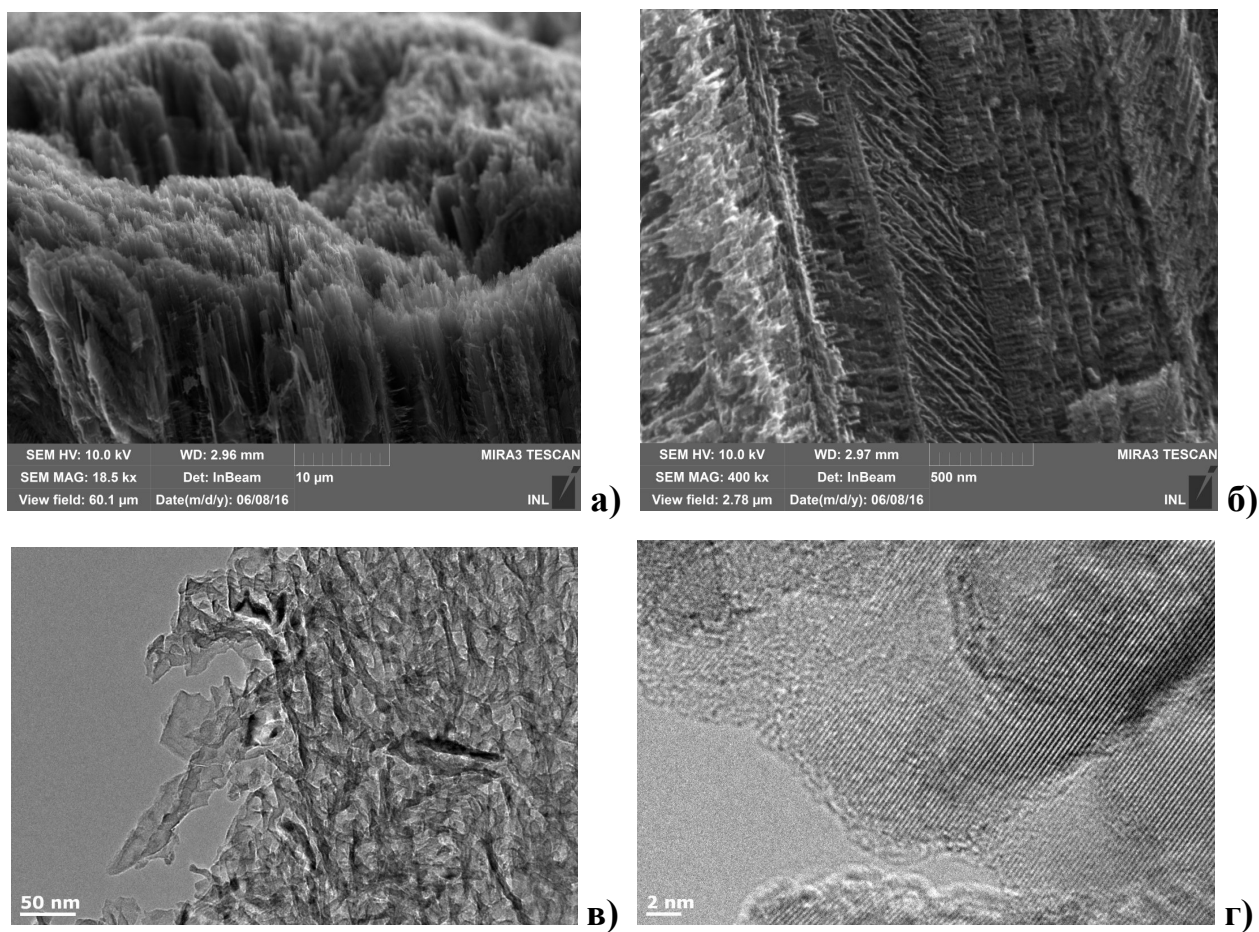


Рис. 6.7. Зображення вільного шару поруватого SiC, отримані за допомогою електронного мікроскопа: а) СЕМ-зображення зовнішньої поверхні; б) СЕМ-зображення зрізу зразка; в) ТЕМ-зображення поруватої структури; г) ВРЗ-ТЕМ-зображення.

Шорсткість зовнішньої поверхні цих зразків виявилася на рівні 10 мкм, а напрямок ієрархічних структурних шарів, заповнених дендритоподібними порожнинами, є близьким до напрямку щавлення. Детальний аналіз зображень, отриманих за допомогою TEM (мікроскоп JEOL JEM-2100 з прискорюючою напругою 200 кВ) (рис. 6.7в) дозволив виявити щілиноподібні пори дендритної морфології приблизно 15 нм завширшки та стінки пор завтовшки 10-20 нм. Ці стінки утворені із кристалічного 3C-SiC, вкритого аморфним поверхневим шаром завтовшки приблизно 1 нм, що, імовірно, складається із хемосорбованого CFO [134, 137].

Подальші дослідження структурних особливостей поруватого SiC здійснювалися за допомогою раманівської спектроскопії у діапазоні 700-1100 cm^{-1} (рис. 6.8). Тут найвищий пік на 792 cm^{-1} відповідає поперечним оптичним фононам, а пік на 960 cm^{-1} – поздовжнім оптичним фононам 3C-SiC, що добре узгоджується із результатами інших досліджень [138, 139]. Пік на 761 cm^{-1} відноситься до поперечних оптичних фононів гексагональної домішки SiC, або до ТО-фононів, спричинених дефектами узгодження у структурі 3C-SiC. Мала ширина піків на 792 та 960 cm^{-1} та низька інтенсивність піку на 761 cm^{-1} свідчать про те, що основою стінок пор карбіду кремнію є переважно добре впорядкована структура 3C-SiC.

Спектр фотолюмінісценції зразків у видимому діапазоні наведено на рис. 6.9, він представлений піками при енергіях 2,0, 2,71, 3,25 еВ. Для аналізу механізмів фотолюмінісценції у отриманих шарах SiC, цей спектр був апроксимований гаусіанами. Ширини піків на половині їх висоти складають: 0,19, 0,23 та 0,31 еВ відповідно. Енергія низькоенергетичного піка (2,0 еВ) є близькою до ширини забороненої зони 3C-SiC (2,3 еВ) [140]. Походження цього піку може бути пояснене електрон-дірковою рекомбінацією у деяких локалізованих дефектних станах (мільких пастках) [141]. Одна з можливих причин синьої фотолюмінісценції (2,71 еВ) це утворення глибоких дефектних центрів D1 у забороненій зоні кристалічного SiC. Ці центри, як відомо, є комплексами точкових дефектів.

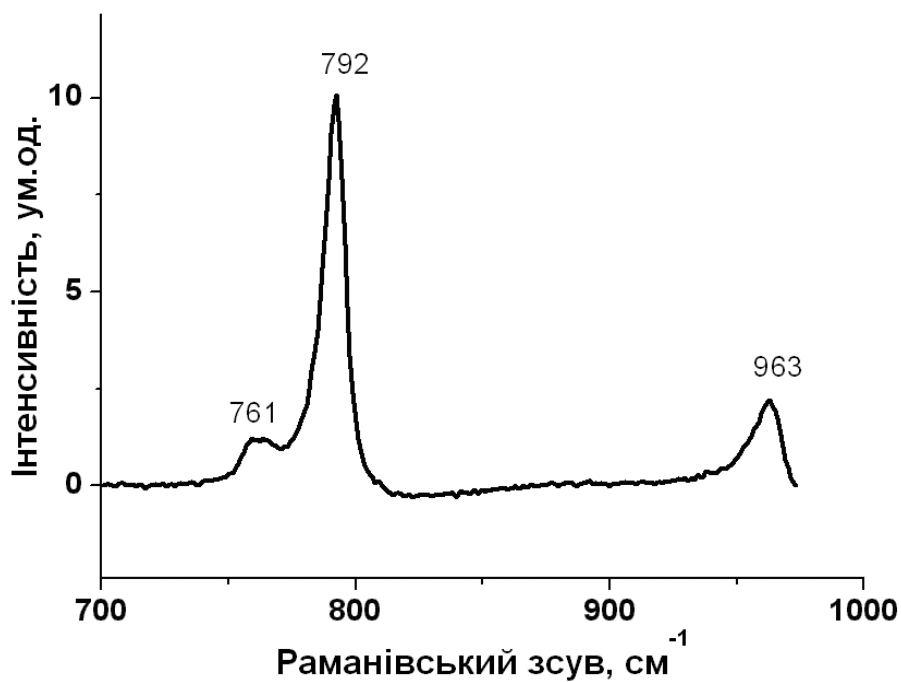


Рис. 6.8. Раманівський спектр вільного шару поруватого SiC.

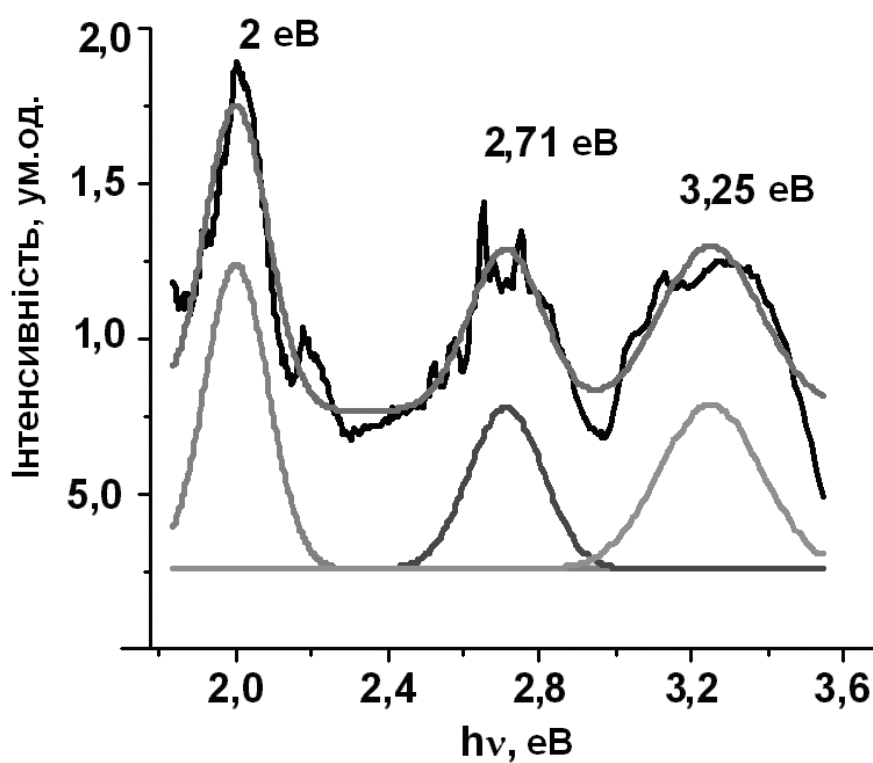


Рис. 6.9. Спектр фотолюмінісценції вільного шару поруватого SiC та його підгонка трьома гаусовими кривими.

Для поруватого SiC походження піка 2,71 еВ пов'язане із поверхневими дефектними центрами, що виникли за рахунок реакції HF із поверхнею SiC, причому властивості цих дефектів, як виявляється, є незалежними від кристалічної структури початкового SiC [142]. В даному випадку, максимум фотолюмінісценції при енергії 2,71 еВ відповідає CFO і він зсунутий в область високих енергій [134]. Пік при енергії 3,25 еВ може бути пов'язаний із нанокристалітами SiC [143]. Спостережені властивості фотолюмінісценції добре узгоджуються із результатами, отриманими за допомогою СЕМ та ТЕМ, а також із результатами раманівської спектроскопії, оскільки отриманий матеріал складається із 3С-SiC із добре розвинутою кристалічною структурою, вкритого аморфним поверхневим шаром, до складу якого, як передбачається, входить хемосорбований CFO з включеннями дефектів узгодження структури 3С-SiC.

На рис. 6.10 (крива а) представлено імпедансний спектр зразка на основі поруватого карбіду кремнію, отриманий у атмосфері сухого повітря. Як видно, крива Найквіста, що відображає загальний імпеданс вільного шару, являє собою одне неідеальне півколо у діапазоні частот 10 Гц – 2 МГц. Еквівалентна електрична схема в цьому випадку складається з опору R_v та паралельно приєднаного елемента постійної фази (ЕПФ, СРЕ) (рис. 6.11а). Елемент постійної фази був застосований у еквівалентній схемі для опису резистивно-ємнісних властивостей експериментального зразка оскільки центр півкола на комплексній площині лежить нижче вісі абсцис. У цьому випадку імпеданс Z набуває вигляду:

$$Z = \frac{R_v}{1 + A(j\omega)^n R_v}$$

де A – коефіцієнт пропорційності, n – показник степеня, відповідальний за зсув фази ($-1 \leq n \leq 1$), j – уявна одиниця. Коефіцієнт A має розмірність ємності. Для величин $n = 1, 0, -1$ ЕПФ вироджується до класичної ємності C , опору R , індуктивності L відповідно. При $n = 0,5$ ЕПФ стає елементом Варбурга W . В незалежності від частоти, зміна величини показника степеню може бути пов'язана із ефектом зменшення об'єму просторового заряду на границях пор, переполяризацією поверхневих станів і таке інше.

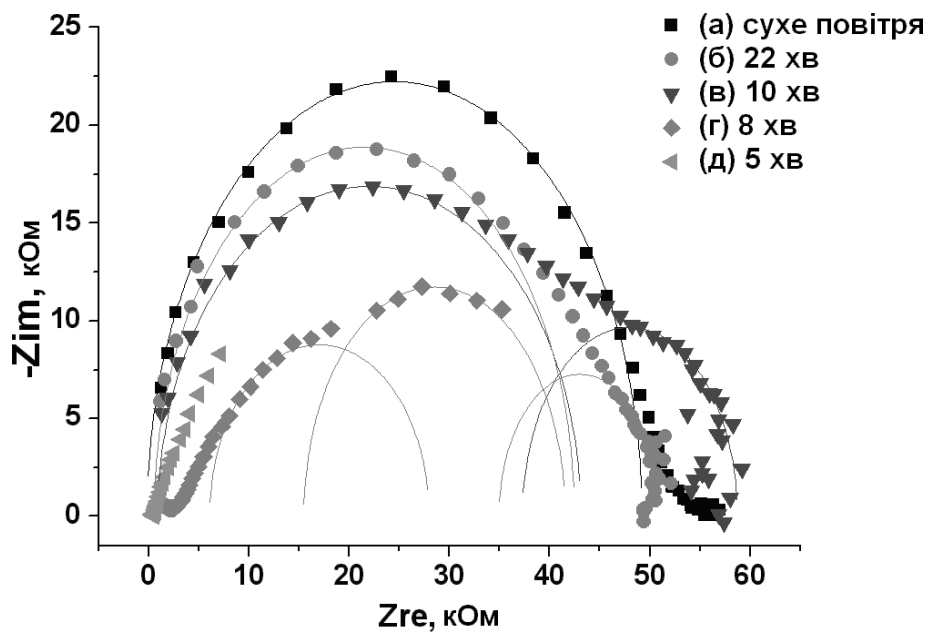


Рис. 6.10. Криві Найквіста поруватого шару SiC у сухому повітрі (а) та після 5, 8, 10 і 22 хвилин десорбції етанолу з поверхні зразка (д, г, в, б). Точки відповідають експериментальним результатам, а лінії побудовані за результатами розрахунків.

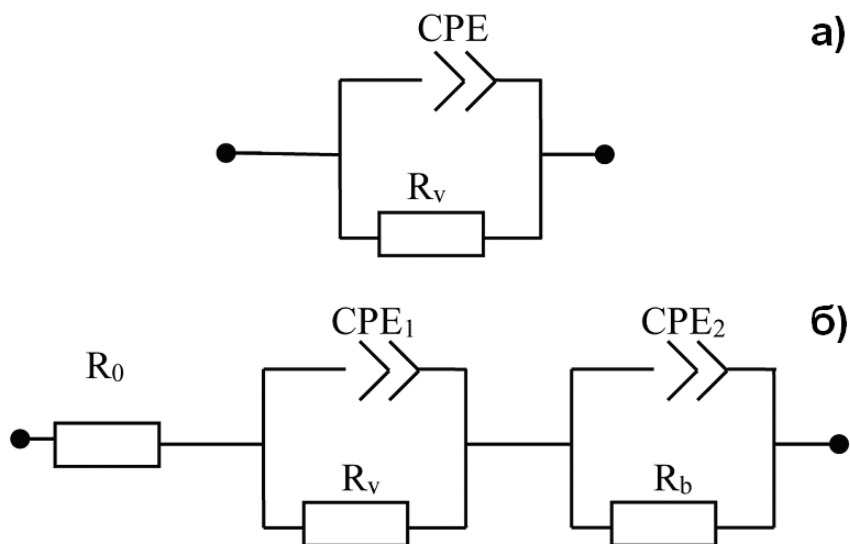


Рис. 6.11. Еквівалентні електричні схеми поруватого шару SiC у сухому повітрі (а) та після 5, 8, 10 і 22 хвилин десорбції етанолу з поверхні зразка (б).

Десорбційні імпедансні спектри вимірювалися після нанесення 0,03 мл етанолу на поверхню експериментального зразка. Відразу після дії етанолу на поверхню поруватого SiC його еквівалентна електрична схема є такою, що містить лише елемент Варбурга. В цьому випадку імпеданс Варбурга проявляється у вигляді прямої лінії із кутом нахилу 45° (рис. 6.10, крива д) та відповідає процесу дифузії.

Імпеданс елемента Варбурга визначається з рівняння:

$$Z_w = (1 - j)W\omega^{-\frac{1}{2}}$$

де W - константа Варбурга, що залежить від концентрації молекул аналіту та коефіцієнта дифузії.

Після 8, 10 та 22 хвилин десорбції (рис. 6.10 криві г, в, б) імпедансний спектр можна розділити на дві більш-менш виражені ділянки: півколо, що відповідає високим частотам, та півколо при низьких частотах. За високих частот електрична поведінка поруватого SiC зумовлена переносом заряду у об'ємі, в той час, як за низьких частот переважають процеси переносу крізь границі. У рамках моделі даної еквівалентної схеми, годографи досліджених зразків після контакту етанолу із їх поверхнею можуть бути апроксимовані відповідними еквівалентними RCPE-схемами із врахуванням структури зразків та механізмів переносу заряду (рис. 6.11б). Еквівалентна схема складається із контактної опору R_0 , з'єднаного із двома паралельними RCPE-колами, де R_v – електричний опір при переносі заряду крізь об'єм, R_b – електричний опір при переносі заряду крізь границі, CPE₁, CPE₂ – елементи постійної фази.

Для опису резистивно-ємнісних властивостей експериментального зразка у еквівалентній електричній схемі були використані ЕПФ. Вибір елементів еквівалентної схеми зумовлений тим фактом, що гетерогенність подібних шарів спричиняє наявність набору мікроскопічних RCPE-релаксаторів із різними характерними часами накопичення заряду: $\tau_1 = (R_v A_1)^{1/n1} = \omega_1^{-1} = (2\pi f_{\max1})^{-1}$, $\tau_2 = (R_b A_2)^{1/n2} = \omega_2^{-1} = (2\pi f_{\max2})^{-1}$ які і зумовлюють вигляд імпедансного спектру, як суми послідовності неідеальних півкіл, що накладаються одне на одне.

Імпеданс Z у цьому випадку набуває вигляду:

$$Z = R_0 + \frac{R_v}{1 + A_1(j\omega_1)^{n_1} R_v} + \frac{R_b}{1 + A_2(j\omega_2)^{n_2} R_b}$$

Параметри апроксимації наведені у табл. 6.2. Після 8 хвилин десорбції імпедансна крива являє собою два неідеальних півкола, що накладаються одне на одне. Великий діаметр другого півкола свідчить про великі значення R_b , в той час, як діаметр першого є малим, а отже, малими є і R_v , відповідно $R_b > R_v$. Після 10 та 22 хвилин десорбції імпедансна крива також складається із двох неідеальних півкіл, що накладаються одне на одне, однак, у цьому випадку діаметр першого півкола більший, ніж діаметр другого, тобто $R_b < R_v$. У сухому повітрі друге півколо зникає, та імпедансна крива описується лише одним півколом.

Як виявилось, величина характерного часу накопичення заряду, що відповідає поверхневим станам, τ_2 є сильно залежною від сорбційно-десорбційних процесів на поверхні зразка і зменшується в ході десорбції до нуля у сухому повітрі (табл. 6.2).

Кінетика адсорбційного відгуку та відновлення експериментального зразка також є важливою для оцінки його сенсорних властивостей. На рис. 6.12 зображено криву змін опору вільного шару, отриману за результатами вимірів, проведених протягом трьох циклів напуску насиченої пари етанолу при частоті зондового сигналу 5 кГц.

Таблиця 6.2. Параметри апроксимації кривих Найквіста

Час від початку десорбції	Параметри								
	R_0 (кОм)	R_v (кОм)	n_1	τ_1 (мкс)	$F_{\max 1}$ (кГц)	R_b (кОм)	n_2	τ_2 (мкс)	$F_{\max 2}$ (кГц)
Сухе повітря	0	49	0,9	0,58	273				
22 хв	0,5	41,9	0,9	0,75	212	16	0,9	11,4	14
10 хв	0,9	42,1	0,8	0,97	165	21,4	0,9	24,5	6,5
8 хв	6	21,9	0,8	2181	0,073	26	0,9	7582	0,021

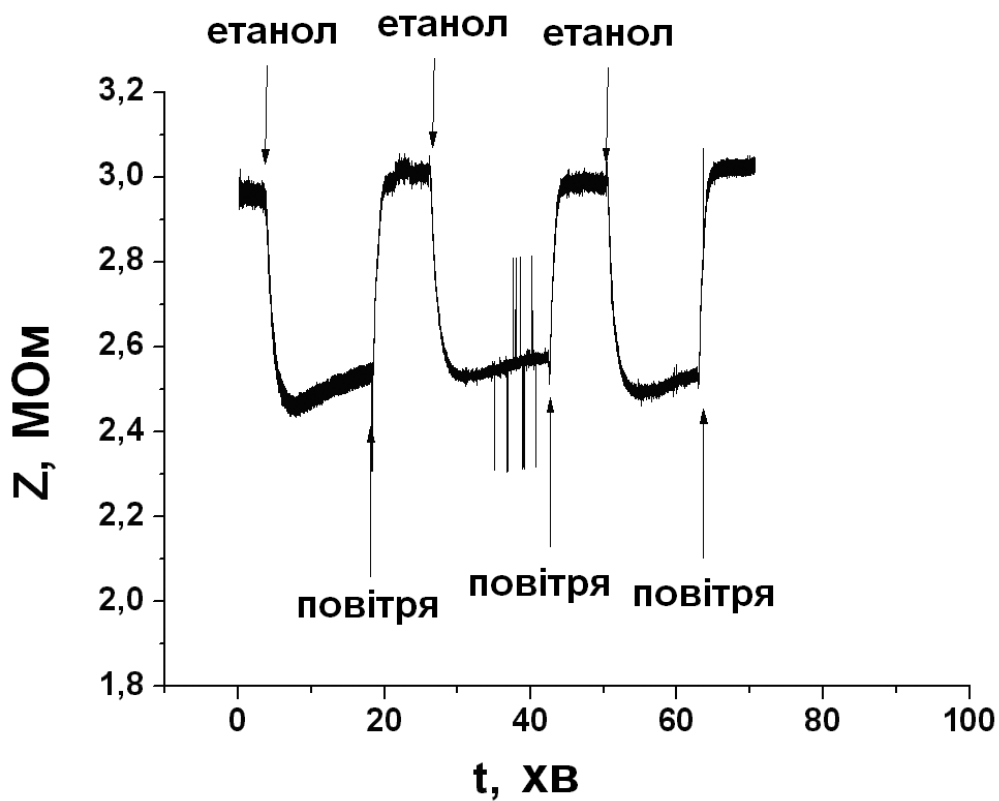


Рис. 6.12. Кінетика змін опору сенсорного зразка SiC протягом трьох циклів напуску насиченої пари етанолу за частоти зондового сигналу 5 кГц.

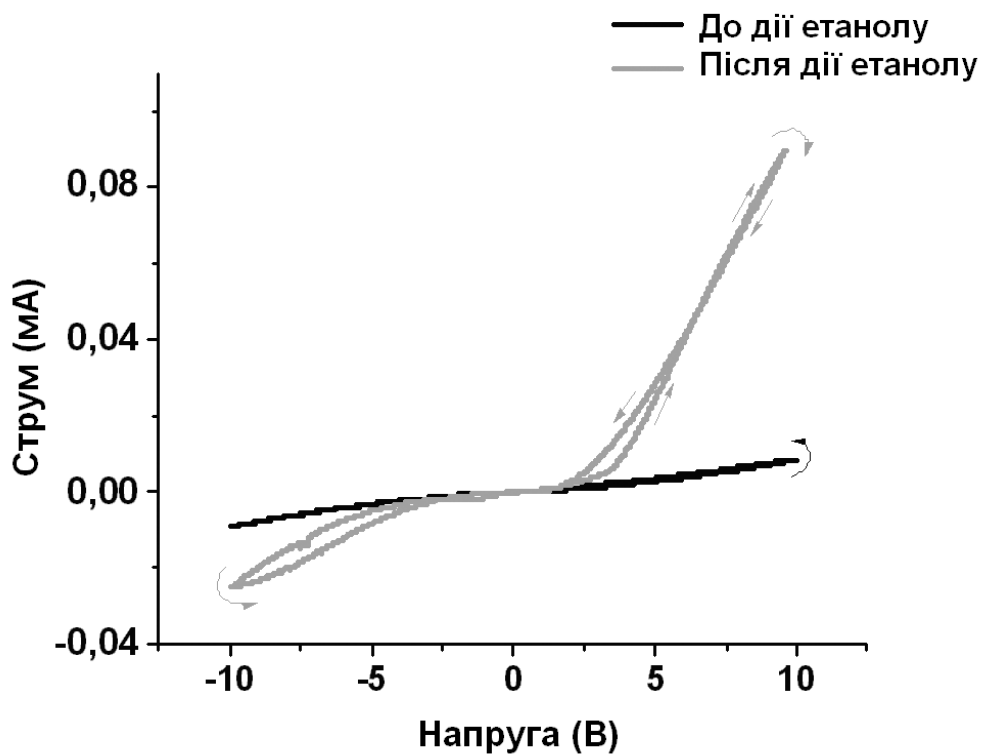


Рис. 6.13. ВАХ вільного шару поруватого SiC, виміряні у лабораторній атмосфері та у насиченій парі етанолу за швидкості розгортки 1 В/с.

Час відгуку на пару етанолу складає приблизно 1,41 хв, а час відновлення – приблизно 0,95 хв. Відгук зразка може пояснюватись зміною діелектричної проникності при адсорбції молекул етанолу на поверхню поруватого SiC і залежати від молекулярної кінетики аналіту, розміру пор, товщини поруватого шару, розподілу та густини пор у матриці. На рис. 6.12 видно, що після видалення пари етилового спирту опір майже повертається до початкового значення. Однак, повне відновлення може бути досягнуто лише шляхом короткочасного прогрівання експериментального зразка.

Механізм газової чутливості напівпровідникових матеріалів базується на змінах їх електричної провідності, спричинених адсорбційно-десорбційними процесами на їх поверхні. Отже, імпедансні спектри можуть бути джерелом корисної інформації про такі зміни провідності [144]. Після електрохімічного щавлення на поверхні нанокристалів формується велика кількість обірваних зв'язків C та Si, а також поверхневих дефектів. Оскільки розчин для щавлення містить водну суспензію, то молекули води дисоціюють на групи –ОН та –Н, що зв'язуються із C та Si. Процес дисоціації відбувається за рахунок протонного обміну між молекулами води поблизу від поверхні SiC [145]. За кімнатної температури групи –ОН взаємодіють лише із обірваними зв'язками Si [145]. Взаємодія молекул води із обірваними зв'язками Si у кубічному SiC веде до дисоціації цих молекул, що супроводжується змінами як структурних, так і електрофізичних властивостей матеріалу. Як було зазначено в [137], на поверхні щойно виготовленого поруватого SiC можуть спостерігатись найрізноманітніші функціональні групи: карбоксильні кислотні, силанові, гідроксильні, вуглеводневі фрагменти. Крім того, внутрішня поверхня поруватого SiC є багатою на вуглець, що сприяє формуванню поверхневого шару, насиченого вуглецем. Потрапляння молекул етилового спирту на поверхню поруватого SiC супроводжується адсорбцією цих молекул на хемосорбованих іонах на цій поверхні, а також на поверхневих дефектах SiC. Спостережене зменшення об'ємного опору R_v в умовах адсорбції етанолу є свідомством того, що цей процес супроводжується вивільненням електронів у зону провідності SiC n-типу. А повернення

електричної провідності експериментального зразка до початкового значення після провітрювання свідчить про переважно фізичний характер адсорбції молекул етанолу.

Процеси обміну зарядом за участі поверхневих станів, що зумовлені адсорбцією пари аналіту, супроводжуються виникненням релаксаційних явищ, таких як, наприклад, гістерезисні петлі на вольт-амперних характеристиках, вимірюваних за малих частот зондового сигналу. На рис. 6.13 добре видно, що гістерезисна поведінка ВАХ експериментального зразка чітко проявляється за наявності насиченої пари етилового спирту і практично не помітна при вимірюванні в умовах провітрювання. Як і у раніше розглянутих випадках, подібні струмові неоднозначності на вольт-амперних характеристиках є спричиненими перезарядкою поверхневих станів, що відіграють роль адсорбційних центрів на поверхні поруватого SiC.

6.4. Висновки

– Використання властивостей поверхневих станів напівпровідникових структур для детектування та дискримінації хімічних аналітів передбачає високу концентрацію цих станів у складових структури, що можна забезпечити при умові відсутності процедури високотемпературного відпалу у процесі виготовлення. У цьому випадку створені зразки часто початково мають незадовільну адсорбційну чутливість, яка, проте, може бути підвищена різними методами, що не призводять до зниження концентрації поверхневих станів у структурі, такими, як фотосенсибілізація, додаткове плазмово-фізичне або хімічне структурування газочутливої поверхні зразків.

– Ефект фотостимульованого підвищення адсорбційної чутливості гетероструктури p-Si/CdTe/ZnO/Ni до етилового та ізопропілового спиртів може бути зумовленим впливом квантів світла як на заряд поверхневих станів на границях Si/CdTe та CdTe/ZnO, так і на зарядовий стан пасток у об'ємі оксидного

шару (ZnO), внаслідок чого висота потенціального бар'єра у плівці CdTe змінюється таким чином, що це сприяє більш сильній залежності зворотного струму від концентрації молекул аналіту на поверхні зразка.

– Висока адсорбційна чутливість ФЕП є прикладом позитивної ролі додаткової структуризації поверхонь напівпровідникових структур у підвищенні їх адсорбційної чутливості, і, крім того, відкриває перспективу застосування стандартної і добре відпрацьованої технології їх виробництва також і для виготовлення газових сенсорів (можливо, із деякими удосконаленнями, пов'язаними із виключенням антивідбивних шарів із їхньої будови).

– Структуризація поверхні багатоатомних напівпровідникових сполук, таких, як SiC , шляхом їх електрохімічного щавлення у водних розчинах фтороводневої кислоти дозволяє отримати вільні поруваті шари із добре розвинутою кристалічною структурою, поверхня яких є збагаченою на різні дефекти та функціональні групи, що виконують роль центрів адсорбції для молекул аналіту та зумовлюють адсорбційну чутливість цих шарів.

– В основі формування адсорбційного відгуку поруватого SiC на етанол лежать, як мінімум, два фізичні ефекти: 1) характерний час накопичення заряду на поверхневих станах, відповідальних за перенос заряду крізь границі, а отже і діелектрична проникність поруватого шару, сильно залежить від стану поверхні зразка, 2) присутність етанолу сприяє зменшенню опору об'єму SiC за рахунок електронного обміну між молекулами адсорбату та зоною провідності $n\text{-SiC}$.

– Для шару поруватого SiC характерною є наявність гістерезисних явищ на низькочастотних ВАХ у присутності пари етилового спирту, зумовлених повільними процесами перезарядження поверхневих станів, що відіграють роль адсорбційних центрів для молекул хімічного аналіту.

Результати даного розділу опубліковані у роботах автора [127, 131, 132, 136].

ВИСНОВКИ ДО РОБОТИ

– Шляхом порівняльного аналізу змін ВАХ контактів p-Si/ITO/Ni у атмосфері насиченої пари етанолу, ізопропанолу та у лабораторній атмосфері показано, що в основі адсорбційної чутливості цих контактів лежить ефект зміни висоти потенціального бар'єра інтерфейсу внаслідок перерозподілу потенціалу сил дзеркального зображення, викликаного варіацією діелектричної проникності плівки ІТО при адсорбції та дифузії в неї молекул аналіту.

– Виявлено ефект підвищення адсорбційної чутливості зразків p-Si/ITO:Ni(1%)/Ni до аміаку при попередньому опроміненні їх поверхні УФ-світлом ($\lambda=269$ нм) протягом 2-3 хвилин, а також скорочення часу відновлення прямої гілки їх ВАХ при провітрюванні в присутності УФ-випромінювання.

– За допомогою дослідження циклічних ВАХ напівпровідникових гетероструктур на основі TiO_x за різних швидкостей розгортки та аналізу кінетики струму при вмиканні та вимиканні напруги зміщення і освітлення, вперше виявлено мемристорний ефект у сендвічевій Ni/p-Si/ TiO_x /Ni та планарній Ni/ TiO_x /p-Si/ TiO_x /Ni гетероструктурх, чутливий до освітлення та адсорбції з газового середовища. Показано, що мемристанс у цих структурах обумовлений процесами обміну зарядом між пастковими рівнями та енергетичними зонами їх напівпровідникових компонентів.

– На основі результатів дослідження циклічних ВАХ, ВФХ та кінетики ємнісного відгуку на адсорбцію етанолу, ізопропанолу, ацетону та води за різних частот зондового сигналу, показано, що амплітудно-частотні властивості переходу ІТО/нано- TiO_2 суттєво залежать від адсорбційних умов, що відкриває практичний шлях до застосування змінних напруг різної частоти, прикладених до нього, для здійснення дискримінації хімічних сполук.

– Запропоновано новітню методику дискримінації хімічних аналітів та формування нюхових образів газового середовища на основі гармонічного аналізу змінного струму крізь зразки із нелінійною ВАХ та візуалізації отриманих

результатів за допомогою методу головних компонент. Спосіб продемонстрував добре розділення сполук, що відносяться до різних груп хімічних речовин при їх послідовному аналізі і задовільне – для аналітів однієї групи (CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), навіть, при їх чергуванні.

– Виявлено, що опромінення приконтантної ділянки гетероструктури p/Si-CdTe-ZnO-Ni синім світлом із довжиною хвилі 458 нм сприяє зростанню величини її адсорбційного відгуку на етанол та ізопропанол приблизно у 2 та 4 рази відповідно. За даними результатами запропоновано зонну діаграму гетероструктури p/Si-CdTe-ZnO-Ni, згідно із якою ефект фотостимульованого підвищення адсорбційної чутливості може бути зумовленим впливом квантів світла як на заряд поверхневих станів на границях Si/CdTe та CdTe/ZnO, так і на зарядовий стан пасток у об'ємі оксидного шару (ZnO).

– Продемонстровано чутливість фотоелектричних перетворювачів, виготовлених за стандартною технологічною процедурою, до пари етилового спирту, що відкриває принципову можливість використання технології виготовлення ФЕП також для створення газових сенсорів. Порівняння результатів для зразків ФЕП до та після плазмового зіщавлювання антивідбивного шару Si_3N_4 показало, що його усунення дозволяє збільшити величину адсорбційного відгуку ФЕП майже у 2 рази, а час встановлення відгуку скоротити приблизно у 5 разів.

– Вперше показано, що в основі формування адсорбційного відгуку поруватого SiC на етанол лежать, по-перше, залежність характерного часу накопичення заряду на поверхневих станах, відповідальних за перенос заряду крізь границі поруватого шару, а отже, і його діелектричної проникності, від стану поверхні зразка, і, по-друге, варіації електричного опору об'єму SiC внаслідок електронного обміну між молекулами аналіту та зоною провідності SiC. На циклічних ВАХ поруватих шарів SiC виявлено адсорбційно-стимульовані гістерезисні ділянки, зумовлені повільними процесами перезарядження поверхневих станів, пов'язаних із кристалічними дефектами, що відіграють роль адсорбційних центрів для молекул хімічного аналіту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 A new detector for gaseous components using semiconductor thin films / T. Seiyama et al. *Analytical Chemistry*. 1962. Vol. 34. P. 1502–1503. DOI: 10.1021/ac60191a001
- 2 Gas sensor market size, share & trends analysis report by product (oxygen/lambda sensors, carbon dioxide sensors), by type (wired, wireless), by technology, by end-use, by region, and segment forecasts, 2023 - 2030. *Grand View Research*: website. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market> (accessed on 19.09.2023).
- 3 Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans / M. Phillips et al. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1999. Vol. 11, № 729(1-2). P. 75-88. DOI: 10.1016/s0378-4347(99)00127-9.
- 4 Pham Y.L., Beauchamp J. Breath biomarkers in diagnostic applications. *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 5514. DOI: 10.3390/molecules26185514.
- 5 Endogenous carbon monoxide due to hemolytic anemia: A forensic red herring / B.E. Hyson et al. *Journal of Forensic Sciences*. 2022. Vol. 67. P. 1294-1299. DOI: 10.1111/1556-4029.15013.
- 6 Association between exhaled carbon monoxide and asthma outcomes in Peruvian children / A.A. Pereira et al. *Respiratory Medicine*. 2018. Vol. 145. P. 212-216. DOI: 10.1016/j.rmed.2018.11.005.
- 7 Makh P., Mudhalwadkar R., Babtiwale A. Sensor system development for bronchitis detection from exhaled breath. *2018 Second International Conference on Inventive Communication and Computational Technologies (ICICCT)*: Proceedings of the conference (April 20-21, 2018, Coimbatore, India). Coimbatore: IEEE, 2018. P. 1440-1442. DOI: 10.1109/ICICCT.2018.8473092.
- 8 Exhaled nitric oxide in patients with chronic obstructive pulmonary disease: a systematic review and meta-analysis / Z. Lu et al. *International Journal of Chronic*

- Obstructive Pulmonary Disease*. 2018. Vol. 13. P. 2695-2705. DOI: 10.2147/COPD.S165780.
- 9 Duong-Quy S. Clinical utility of the exhaled nitric oxide (NO) measurement with portable devices in the management of allergic airway inflammation and asthma. *Journal of Asthma and Allergy*. 2019. Vol. 12. P. 331-341. DOI: 10.2147/JAA.S190489.
 - 10 Breath analysis for the in vivo detection of diabetic ketoacidosis / M.S. Sha et al. *ACS Omega*. 2022. Vol. 7(5). P. 4257-4266. DOI: 10.1021/acsomega.1c05948.
 - 11 Feasibility study of doped SnO₂ nanomaterial for electronic nose towards sensing biomarkers of lung cancer / Z. Khatoon et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31. P. 15751-15763. DOI: 10.1007/s10854-020-04137-5.
 - 12 Breath ammonia is a useful biomarker predicting kidney function in chronic kidney disease patients / M.-J. Chan et al. *Biomedicines*. 2020. Vol. 8. P. 468. DOI: 10.3390/biomedicines8110468.
 - 13 Diagnosis of COVID-19 by analysis of breath with gas chromatography-ion mobility spectrometry – a feasibility study / D.M. Ruszkiewicz et al. // *eClinicalMedicine*. 2020. Vol. 29–30. P. 100609. DOI: 10.1016/j.eclinm.2020.100609.
 - 14 Breath biomarkers as disease indicators: sensing techniques approach for detecting breath gas and COVID-19 / Z.-M. Török et al. *Chemosensors*. 2022. Vol. 10(5). P. 167. DOI: 10.3390/chemosensors10050167.
 - 15 A systematic review of biomarkers to detect active tuberculosis / E. MacLean et al. *Nature Microbiology*. 2019. Vol. 4(5). P. 748–758. DOI: 10.1038/s41564-019-0380-2.
 - 16 Electronic nose: a non-invasive technology for breath analysis of diabetes and lung cancer patients / B. Behera et al. // *Journal of Breath Research*. 2019. Vol. 13(2). P. 024001. DOI: 10.1088/1752-7163/aafc77.
 - 17 Fast and noninvasive electronic nose for sniffing out COVID-19 based on exhaled breath-print recognition / D.K. Nurputra et al. *npj Digital Medicine*. 2022. Vol. 5. P. 115. DOI: 10.1038/s41746-022-00661-2.

- 18 Guillot J. E-noses: actual limitations and perspectives for environmental odour analysis. *Chemical Engineering Transactions*. 2016. Vol. 54. P. 223-228. DOI: 10.3303/CET1654038.
- 19 Parameswari R., Qiliang L. Review – Semiconductor materials and devices for gas sensors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169. P. 057518. DOI: 10.1149/1945-7111/ac6e0a.
- 20 Tien C. Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications. Amsterdam: Elsevier, 2019. 206 p. DOI: 10.1016/C2018-0-00297-2.
- 21 Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes, 1st Edition. Hoboken, USA: Wiley-Interscience, 1984. 464 p. ISBN: 978-0-471-86606-0.
- 22 Morrison S.R. The chemical physics of surfaces. New York: Springer, 1977. 418 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-8007-2.
- 23 Petrera M., Trifiro' F., Benedek G. Photostimulated adsorption and desorption of oxygen on SnO₂ and TiO₂: some new experimental data and a phenomenological model. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1974. Vol. 13(S2). P. 315-318. DOI: 10.7567/JJAPS.2S2.315
- 24 Effects of UV irradiation on the sensing properties of In₂O₃ for CO detection at low temperature / L. Bonaccorsi et al. *Micromachines*. 2019. Vol. 10(5). P. 338. DOI: 10.3390/mi10050338.
- 25 Gas sensors based on semiconductor oxides: basic aspects onto materials and working principles / M.C. Carotta et al. *MRS Online Proceedings Library*. 2004. Vol. 828. P. 173–184. DOI: 10.1557/PROC-828-A4.6.
- 26 Application of Surface Science to Preparation and Characterization of Solid-State Chemical Sensors / D. Narducci et al. *Sensors and Materials*. 1996. Vol. 8. № 14. P. 223-229.
- 27 New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: a review / J.M. Smulko et al. *Sensor Review*. 2015. Vol. 35, № 4. P. 340-347. DOI: 10.1108/SR-12-2014-0747.
- 28 A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor / I. Lundström et al. *Applied Physics Letters*. 1975. Vol. 26. P. 55-57. DOI: 10.1063/1.88053.

- 29 Lundström K.I., Shivaraman M.S., Svensson C.M. A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor. *Journal of Applied Physics*. 1975. Vol. 46. P. 3876-3881. DOI: 10.1063/1.322185.
- 30 FET-type gas sensors: A review / S. Hong et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 330. P. 129240. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129240.
- 31 SiC-based Schottky diode gas sensors / G.W. Hunter et al. *Materials Science Forum*. 1997. Vol. 264-268. P. 1093-1096. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.264-268.1093.
- 32 Roderick E.H., Williams R.H. Metal-semiconductor contacts, 2nd edition. Oxford, U.K.: Oxford University Press, 1988. 272 p. ISBN: 978-0198593362.
- 33 Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications / M.S. Tyagi et al.; edited by B.L. Sharma, New York, USA: Springer, 1984. 386 p. DOI: 10.1007/978-1-4684-4655-5.
- 34 Стриха В.И. Теоретические основы работы контакта металл-полупроводник. Київ: Наукова думка, 1974. 262 с.
- 35 Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках. Київ: Вища школа, 1982. 224 с.
- 36 Hsiao S.-H., You H.-W., Chen H.-I. Promotion of NO₂ sensing performance with Ag modified DDT/Au/GaAs-based Schottky diode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. Vol. 167. P. 047507. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7330.
- 37 Low power hydrogen sensors using electrodeposited PdNi–Si Schottky diodes / A.R. Usgaocar et al. *Procedia Engineering*. 2010. Vol. 5. P. 143-146. DOI: 10.1016/j.proeng.2010.09.068.
- 38 Sensing performance of heterojunction gas sensors based on SnO₂, WO₃ and ZnO metal oxides / P. Halek et al. *14th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS 2012*: conference proceedings (May 20-23, Nuremberg, Germany). – Nuremberg: AMA, 2012. P. 1297-1300. DOI: 10.5162/IMCS2012/P2.0.12.
- 39 Відгук вольтамперних характеристик гетероструктур Al-(n-SnO₂)-p-Si-Al із проміжним наночаром n-SnO₂ на молекули Cl₂ / Р. Гуль та ін. *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. 2009. № 44. С. 201-205.

- 40 Вплив парів етилового спирту на електрофізичні параметри гетероструктур наноструктурована плівка ($\text{In}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Sn}$) - p - Si / А.В. Ющенко та ін. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. т. 6, № 4. С. 628-631.
- 41 Kanungo J., Basu S., Sarkar C.K. Fabrication and characterization of ZnO/p-Si and TiO_2 /p-Si heterojunctions for hydrogen detection – Influence of Pd functionalization. *IEEE Sensors Journal*. 2015. Vol. 15, № 12. P. 6954-6961. DOI: 10.1109/JSEN.2015.2467316.
- 42 Pt/GaN Schottky diodes for highly sensitive hydrogen sulfide detection / J.-F. Xiao et al. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2016. Vol. 5. P. Q137. DOI: 10.1149/2.0311605jss.
- 43 UV light activated SnO_2 /ZnO nanofibers for gas sensing at room temperature / J. Li et al. *Frontiers in Materials*. 2019. Vol. 6. P. 158. DOI: 10.3389/fmats.2019.00158.
- 44 UV excitation NO_2 gas sensor sensitized by ZnO quantum dots at room temperature / T. Wu et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 259. P. 526-531. DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.101.
- 45 STM studies of defect production on the $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ and $\text{TiO}_2(110)-(1\times 2)$ surfaces induced by UV irradiation / S. Mezheny et al. *Chemical Physics Letters*. 2003. Vol. 369, № 1-2. P. 152-158. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01997-8.
- 46 Wang X.-X., Li H.-Y., Guo X. Flexible and transparent sensors for ultra-low NO_2 detection at room temperature under visible light illumination. *Journal of Materials Chemistry*. 2020. Vol. 8. P. 14482-14490. DOI: 10.1039/d0ta02934c.
- 47 Han P.G., Wong H., Poon M.C. Sensitivity and stability of porous polycrystalline silicon gas sensor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. Vol. 179, № 2–3. P. 171-175. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00653-1.
- 48 Selvakumar V.S., Sujatha L. Fast response and recovery of nano-porous silicon based gas sensor. *Microsystem Technologies*. 2020. Vol. 26. P. 823–834. DOI: 10.1007/s00542-019-04622-w.
- 49 High-Performance porous MIM-type capacitive humidity sensor realized via inductive coupled plasma and reactive-Ion etching / T. Qiang et al. *Sensors and*

- Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 258. P. 704-714. DOI: 10.1016/j.snb.2017.11.060.
- 50** Recent advances in 2D/nanostructured metal sulfide-based gas sensors: Mechanisms, applications, and perspectives / H. Tang et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8(47). P. 24943-24976. DOI: 10.1039/D0TA08190F.
- 51** Fabrication and characterization of the high surface area MoS₂@WS₂ heterojunction for ultra-sensitive NO₂ detection at room temperature / M. Ikram et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7. P. 14602-14612. DOI: 10.1039/C9TA03452H
- 52** Room temperature and high response ethanol sensor based on two dimensional hybrid nanostructures of WS₂/GONRs / H. Ahmadvand et al. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. P. 14799. DOI: 10.1038/s41598-020-71695-3.
- 53** Pt/Graphene catalyst and tellurium nanowire-based thermochemical hydrogen (TCH) sensor operating at room temperature in wet air / T.Y. Hwang et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11(50). P. 47015-47024. DOI: 10.1021/acsami.9b12604.
- 54** A CO gas sensor based on Pt-loaded carbon nanotube sheets / M. Han et al. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2019. Vol, №58(SD). P. SDDE03. DOI: 10.7567/1347-4065/ab0497.
- 55** SnO₂/SnS₂ nanotubes for flexible room-temperature NH₃ gas sensors / R. Li et al. *RSC Advances*. 2017. Vol. 7(83). P. 52503-52509. DOI: 10.1039/c7ra10537a.
- 56** Hydrogen and ozone gas sensing using multiple ZnO nanorods / B.S. Kang et al. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2005. Vol. 80. P. 1029-1032. DOI: 10.1007/s00339-004-3098-8.
- 57** Au sensitized ZnO nanorods for enhanced liquefied petroleum gas sensing properties / U.T. Nakate et al. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 371. P. 224-230. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.196.
- 58** Hydrogen gas sensor based on metal oxide nanoparticles decorated graphene transistor / Z. Zhang et al. *Nanoscale*. 2015. Vol. 7(22). P. 10078-10084. DOI: 10.1039/c5nr01924a.

- 59 Silver nanoparticles anchored UiO-66 (Zr) metal-organic framework (MOF) based capacitive H₂S gas sensor / S. G. Surya et al. *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21. P. 7303-7312. DOI: 10.1039/c9ce01323g.
- 60 Room temperature CO and H₂ sensing with carbon nanoparticles / D. Kim et al. *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22. P. 485501. DOI: 10.1088/0957-4484/22/48/485501.
- 61 Fabrication of ultrafine metal-oxide-decorated carbon nanofibers for DMMP sensor application / J.S. Lee et al. *ACS Nano*. 2011. Vol. 5(10). P. 7992-8001. DOI: 10.1021/nn202471f.
- 62 Highly selective gas sensing enabled by filters / J. van den Broek et al. *Materials Horizons*. 2021. Vol. 8. P. 661-684. DOI: 10.1039/D0MH01453B.
- 63 Phase dependent selectivity shifting behavior of Cd₂SnO₄ nanoparticles based gas sensor towards volatile organic compounds (VOC) at low operating temperature / D. Meena et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 820. P. 153117. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153117.
- 64 Hybridization of zinc oxide tetrapods for selective gas sensing applications / O. Lupan et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9(4). P. 4084-4099. DOI: 10.1021/acsami.6b11337.
- 65 A new approach to selectivity in methane sensing / P. Dutronc et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1993. Vol. 15, № 1–3. P. 24-31. DOI: 10.1016/0925-4005(93)85023-4.
- 66 Wlodek S., Colbow K., Consadori F. Kinetic model of thermally cycled tin oxide gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991. Vol. 3, № 2. P. 123-127. DOI: 10.1016/0925-4005(91)80204-W.
- 67 Dynamic modeling and optimization of micro-hotplate chemical gas sensors / T. Kunt et al. *Advanced Control of Chemical Processes 1997 (ADCHEM'97): A Proceedings Volume from the IFAC Symposium (June, 9-11, Banff, Canada)*. Oxford, UK: Pergamon, 1997. P. 91-95. DOI: 10.1016/S1474-6670(17)43145-4.
- 68 Karakaya D., Ulucan O., Turkan M. Electronic nose and its applications: A Survey. *International Journal of Automation and Computing*. 2020. Vol. 17. P. 179–209. DOI: 10.1007/s11633-019-1212-9.

- 69 Electronic nose: recent developments in gas sensing and molecular mechanisms of graphene detection and other materials / S. Orzechowska et al. *Materials*. 2020. Vol. 13(1). P. 80. DOI: 10.3390/ma13010080.
- 70 Enhanced selectivity of target gas molecules through a minimal array of gas sensors based on nanoparticle-decorated SWCNTs / S. Freddi et al. *Analyst*. 2019. Vol. 144. P. 4100-4110. DOI: 10.1039/C9AN00551J.
- 71 Physiology of chemical sense and its biosensor application / R. Kanzaki et al. *Essentials of Machine Olfaction and Taste* / edited by T. Nakamoto. Singapore: John Wiley & Sons Singapore Pte Ltd, 2016. P. 3-47. DOI: 10.1002/9781118768495.ch2.
- 72 Schroder D.K. Semiconductor material and device characterization, 3rd Edition. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 784 p. DOI: 10.1002/0471749095.
- 73 Chua L.O. Memristor – the missing circuit element. *IEEE Transactions on Circuit Theory*. 1971. Vol. 18, № 5 P. 507-519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- 74 Williams R.S. How we found the missing memristor. *IEEE Spectrum*. 2008. Vol. 45(12). P. 28–35. DOI: 10.1109/MSPEC.2008.4687366.
- 75 Argall F. Switching phenomena in titanium oxide thin films. *Solid-State Electronics*. 1968. Vol. 11, № 5. P. 535-54. DOI: 10.1016/0038-1101(68)90092-0.
- 76 Chua L.O., Kang S.M. Memristive devices and systems. *Proceedings of the IEEE*. 1976. Vol. 64(2). P. 209–223. DOI: 10.1109/PROC.1976.10092.
- 77 Three fingerprints of memristor / S.P. Adhikari et al. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I*. 2013. Vol. 60(11). P. 3008–3021. DOI: 10.1109/TCSI.2013.2256171.
- 78 Memristors and memristive systems / R.S. Williams et al.; edited by R. Tetzlaff. New York, USA: Springer, 2014. 422 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-9068-5.
- 79 Interface-type resistive switching in perovskite materials / S. Bagdzevicius et al. // *Journal of Electroceramics*. 2017. Vol. 39. P. 157–184. DOI: 10.1007/s10832-017-0087-9.
- 80 Charge trapping-detrapping induced resistive switching in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ / X. Zou et al. *AIP Advances*. 2012. Vol. 2. P. 032166. DOI: 10.1063/1.4754150.
- 81 Resistive switching induced by charge trapping/detrapping: a unified mechanism for colossal electroresistance in certain $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ -based heterojunctions / Z. Fan et al.

- Journal of Materials Chemistry C*. 2017. Vol. 5. P. 7317-7327. DOI: 10.1039/C7TC02197F.
- 82** Charge-trap flash memory using zirconium-nitride-based memristor switches / H.-D. Kim et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 48. P. 445102. DOI: 10.1088/0022-3727/48/44/445102.
- 83** Nguyen V., Lee P. Coexistence of write once read many memory and memristor in blend of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate and polyvinyl alcohol. *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. P. 38816. DOI: 10.1038/srep38816.
- 84** Optical memristive switches / U. Koch et al. *Journal of Electroceramics*. 2017. Vol. 39. P. 239–250. DOI: 10.1007/s10832-017-0072-3.
- 85** Advances in memristors, memristive devices and systems / A. Ascoli et al.; edited by S. Vaidyanathan and C. Volos. New York, USA: Springer, 2017. 524 p. DOI: 10.1007/978-3-319-51724-7.
- 86** Memristor networks / L. Chua et al.; edited by A. Adamatzky and L. Chua, New York, USA: Springer, 2014. 737 p. DOI: 10.1007/978-3-319-02630-5.
- 87** Reliable gas sensing with memristive array / A. Adeyemo et al. *2017 IEEE 23rd International Symposium on On-Line Testing and Robust System Design (IOLTS): conference proceedings* (July 3-5, Thessaloniki, Greece). Thessaloniki: IEEE, 2017. P. 244-246. DOI: 10.1109/IOLTS.2017.8046228.
- 88** Gasistor: A memristor based gas-triggered switch and gas sensor with memory / M. Vidiš et al. // *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 115. P. 093504. DOI: 10.1063/1.5099685.
- 89** Advanced recovery and high-sensitive properties of memristor-based gas sensor devices operated at room temperature / D. Lee et al. *ACS Sensors*. 2021. Vol. 6(11). P. 4217-4224. DOI: 10.1021/acssensors.1c01840.
- 90** Highly sensitive oxygen sensing characteristics observed in IGZO based gasistor in a mixed gas ambient at room temperature / D. Lee et al. *ACS Sensors*. 2022. Vol. 7(9). P. 2567-2576. DOI: 10.1021/acssensors.2c00484.

- 91 Low power memristive gas sensor architectures with improved sensing accuracy / S. Khandelwal et al. *Journal of Computational Electronics*. 2022. Vol. 21. P. 1005–1016. DOI: 10.1007/s10825-022-01890-0.
- 92 Efficient sensing approaches for high-density memristor sensor array / A. Adeyemo et al. *Journal of Computational Electronics*. 2018. Vol. 17. P. 1285–1296. DOI: 10.1007/s10825-018-1176-y.
- 93 An artificial olfactory inference system based on memristive devices / T. Wang et al. // *InfoMat*. 2021. Vol. 3. P. 804–813. DOI: 10.1002/inf2.12196.
- 94 Maissel L.I., Glang R. Handbook of thin film technology, 1st Edition. New York, USA: McGraw-Hill, 1970. – 800 p. ISBN: 978-0070397422.
- 95 Il'chenko V.V., Kostiukevych O.M., Tarasiuk B.I. Using of the flash evaporation for deposition of the SnO₂ and MnO₂ gas sensitive layers of the semiconductor heterojunctions. *XIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2013)*: proceedings of the conference (June, 12-15, 2013, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2013. P. 92-93.
- 96 Дослідження можливості створення тонких оксидних плівок SnO₂:Ni методом магнетронного нереактивного напорошення / В.В. Ільченко та ін. *4-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4)*: тези доповідей (28 червня – 2 липня, 2010, Одеса, Україна). Одеса: Астропринт, 2010. С. 318.
- 97 Mass-spectrometric study of thin SnO₂:Ni oxide film, obtained by magnetron non-reactive sputtering / V.V. Il'chenko et al. *VIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2010)*: proceedings of the conference (October 20-23, 2010, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2010. P. 62-63.
- 98 About non-reactive magnetron sputtering of tin oxide / V.V. Il'chenko et al. *VIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2011)*: proceedings of the conference (October 19-22, 2011, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2011. P. 58-59.

- 99 Tungsten halogen lamps & gas filled lamps. *International Light*: website. URL: <https://internationallight.com/instrumentation-sensor-light-sources/tungsten-halogen-lamps-gas-filled-lamps> (last accessed on 19.09.2023).
- 100 Probing a strategy to increase the sensitivity of nanosized ITO film gas sensors through CdTe nanocrystals incorporation / O.E.Lushkin et al. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June 15-18, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 75-76.
- 101 Response of structures based on the thick film SnO₂-silicon at the change of gases environment and their concentration / V.P. Chahun et al. *Vth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2005)*: proceedings of the conference (June 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2005. P. 110-111.
- 102 Mass spectrometer usage at research of gas sensitivity heterojunction thick film of SnO₂ on the silicon substrate / V.P. Chahun, V.V. Il'chenko, V.N. Telega, A.N. Kostukevich, I.M. Paguta. *Vth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2005)*: proceedings of the conference (June 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2005. P. 108-109.
- 103 Скришевський В.А. Фізичні основи напівпровідникових хімічних сенсорів. Київ: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2006. 190 с.
- 104 Effect of gas environment on electrophysical parameters of heterojunctions on the basis of Schottky barrier with nano-structured (95% In₂O₃ + 5% SnO₂) oxide films / V.V. Il'chenko et al. *Ukrainian Journal of Physics*. 2016. Vol. 61, № 1. P. 38-43.
- 105 Про природу чутливості до аміаку газових сенсорів на основі структур надтонка титанова плівка – кремній / О.Й. Бомк та ін. *Український фізичний журнал*. 1999. Т. 44, № 6. С. 759-763.
- 106 Physics and technology of silicon carbide devices / S. Yoshida et al.; edited by Yasuto Hijikata. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. 414 p. DOI: 10.5772/3428.

- 107 Effect of ultraviolet radiation on the current characteristics of semiconductor gas sensors with Schottky barrier / O.E. Lushkin et al. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 73-74.
- 108 Influence of ammonia adsorption and ultraviolet radiation on current characteristics of Ni-ITO-(95%In₂O₃+5%Sn)-pSi-Al gas sensitive heterostructures / O.E. Lushkin et al. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 77-78.
- 109 Techniques of improving the response magnitude for gas sensors based on ITO films / O.E. Lushkin et al. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology And Nanomaterials" (NANO-2016)*: abstract book (August, 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). Lviv: Eurosvit, 2016. P. 74.
- 110 Memristor effect in sandwich-type Ni-TiO_x-p/Si-Ni heterojunction O.M. Kostiukevych et al. *NATO Advanced Research Workshop "Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting"*: conference abstracts (April 13-16, 2015, Lviv, Ukraine). Kyiv: V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 2015. P. 48-49.
- 111 Chew Z.J., Li L. A discrete memristor made of ZnO nanowires synthesized on printed circuit board. *Materials Letters*. 2013. Vol. 91. P. 298-300. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.10.011.
- 112 Memristor effect in metal-TiO_x-Si heterojunction. V.A. Skryshevsky et al. *International Conference on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics (MicroTherm'2015) and International Conference on Smart Engineering of New Materials (SENM'2015)*: official proceedings (22-25 June, 2015, Lodz, Poland). Lodz: Lodz University of Technology, 2015. P. 133-137. ISBN: 978-83-932197-3-5.
- 113 Memristor effect in Ni/TiO_x/p-Si/Ni and Ni/TiO_x/p-Si/TiO_x/Ni heterojunctions / V.A. Skryshevsky et al. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, № 1. P. 01023-1-01023-3. DOI: 10.21272/jnep.9(1).01023.

- 114 Realizing a family of transition-metal-oxide memristors based on volatile resistive switching at a rectifying metal/oxide interface / M. Yang et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 47. P. 045108. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045108.
- 115 Memristor effect in sandwich-type Ni-TiO_x-p/Si-Ni heterojunction / O.M. Kostiukevych et al. *Journal of Nano Research*. 2016. Vol. 39. P. 114-120. DOI: 10.4028/www.scientific.net/jnanor.39.114.
- 116 Application of photoconductivity decay and photocurrent generation methods for determination of minority carrier lifetime in silicon / S.N. Singh et al. *Bulletin of Materials Science*. 2005. Vol. 28. P. 317–323. DOI: 10.1007/BF02704243.
- 117 Electrical characterization of gas sensing devices based on porous TiO₂ / V.A. Skryshevsky et al. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2003. Vol. 197. P. 534-538. DOI: 10.1002/pssa.200306559.
- 118 Negative differential conductivity in n⁺-SnO₂:F/nano-porous TiO₂/InOHS/Au heterojunction / A.I. Manilov et al. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008. Vol. 41, № 1. P. 36-40. DOI: 10.1016/j.physe.2008.05.024.
- 119 Skryshevskyy V.A., Dittrich Th., Rappich J. Infrared-active defects in a TiO₂ mixture of coexisting anatase and rutile phases. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2004. Vol. 201(1). P. 157-161. DOI: 10.1002/pssa.200306734.
- 120 Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Lendiel V.V. Adsorption sensitivity of the sandwich-type Ni/TiO_x/p-Si/Ni and planar Ni/TiO_x/p-Si/TiO_x/Ni memristive heterostructures. *XVIIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2022)*: proceedings of the conference (October 18-22, 2022, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2022. P. 52-53.
- 121 Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Current-voltage characteristics and current kinetics of the ITO/nanostructured TiO₂ heterojunction at adsorption of monohydric alcohols. *XVIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2021)*: proceedings of the conference (October 19-23, 2021, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2021. P. 52-53.

- 122 Capacitance-voltage profiling and capacitance kinetics of the ITO-nano-TiO₂ gas-sensitive samples at various frequencies / V.A. Skryshevsky et al. *XIIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2017)*: proceedings of the conference (October, 24-27, 2017, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2017. P. 80-81.
- 123 Skryshevsky V., Kostiukevych O., Ivanov I. ITO-nano-titania gas sensors at adsorption of ethanol, acetone and water molecules. *2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2018)*: conference proceedings (April, 24-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2018. P. 41-45.
- 124 Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Applying harmonic analysis to recognition of adsorbates with a single gas-sensitive heterostructure. *XVth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2019)*: proceedings of the conference (October 23-26, 2019, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2019. P. 36-37.
- 125 Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Application of the fast Fourier transform and principal component analysis for recognition of adsorbates with a single gas-sensitive cell. *XVIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2020)*: proceedings of the conference (November, 18-21, 2020, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2020. P. 25-26.
- 126 Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Application of harmonic analysis and principal component analysis for discrimination of adsorbates in gas-sensitive ITO/nanostructured TiO₂ heterojunction. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2022. Vol. 14, № 1. P. 01005-1-01005-5. DOI: 10.21272/jnep.14(1).01005.
- 127 Studying of photosensitivity and gas sensitivity of Si-CdTe-ZnO heterostructures / O.Ye. Lushkin et al. *XVIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2018)*: proceedings of the conference (May, 22-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. P. 65-66.

- 128 Sett D., Sarkar S., Basak D. A successive photocurrent transient study to probe the sub-band gap electron and hole traps in ZnO nanorods. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 58553-58558. DOI: 10.1039/C4RA11986J.
- 129 Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications / R. Varache et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. Vol. 141. P. 14–23. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.014.
- 130 Основи технології кремнієвих ФЕП. *Рентехно - промислові сонячні електростанції*: веб-сайт. URL: <https://web.archive.org/web/20170816053403/http://rent techno.ua/ua/blog/si-solar-cell-technology.html> (дата звернення: 19.09.2023).
- 131 Investigating the possibility of the solar cell functioning as a gas sensor / O.E. Lushkin et al. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). – Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 71-72.
- 132 About the role of anti-reflective coating in gas sensitivity of the Si-based photovoltaic cells / O.E. Lushkin et al. *XVIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2018)*: proceedings of the conference (May, 22-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. P. 102-103.
- 133 Relative humidity sensors using porous SiC membranes and Al electrodes / E.J. Connolly et al. *Sensors Actuators B*. 2004. Vol. 100. P. 216–220. DOI: 10.1016/j.snb.2003.12.064.
- 134 Mesoporous SiC with potential catalytic application by electrochemical dissolution of polycrystalline 3C-SiC / S. Gryn et al. *ACS Applied Nano Materials*. 2018. Vol. 1(6). P. 2609–2620. DOI: 10.1021/acsanm.8b00301.
- 135 Electrochemical synthesis of carbon fluorooxide nanoparticles from 3C-SiC substrates / S. Alekseev et al. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. P. 20503–20514. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06524.

- 136 Ethanol gas sensing performance of electrochemically anodized freestanding porous SiC / Y.S. Milovanov et al. *Diamond and Related Materials*. 2019. Vol. 91. P. 84–89. DOI: doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.008.
- 137 Fourier transform infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption mass spectrometry study of surface chemistry of porous 6H-SiC / S.A. Alekseev et al. *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 19. P. 2189–2194. DOI: 10.1021/cm0629107.
- 138 Rohmfeld S., Hundhausen M., Ley L. Raman scattering in polycrystalline 3C-SiC: influence of stacking faults. *Physical Review*. 1998. Vol. 58(15). P. 9858–9862. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.9858.
- 139 Enhanced optical performance of electrochemically etched porous silicon carbide / N. Naderi et al. *Semiconductor Science and Technology*. 2013. Vol. 28 P. 025011. DOI: 10.1088/0268-1242/28/2/025011.
- 140 Influence of the interfacial chemical environment on the luminescence of 3C-SiC nanoparticles / Y. Zakharko et al. *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 107 P. 013503. DOI: 10.1063/1.3273498.
- 141 The role of the substrate on photophysical properties of highly ordered 15R-SiC thin films / S. Mourya et al. *Journal of Electronic Materials*. 2018. Vol. 47 P. 5259–5268. DOI: 10.1007/s11664-018-6411-6.
- 142 Photoluminescence studies of porous silicon carbide / O. Konstantinov et al. *Applied Physics Letters*. 1995. Vol. 66. P. 2250. DOI: 10.1063/1.113182.
- 143 Rossi A.M., Murphy T.E., Reipa V. Ultraviolet photoluminescence from 6H silicon carbide nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. P. 253112. DOI: 10.1063/1.2950084.
- 144 Enhanced gas sensing properties of SnO₂: the role of the oxygen defects induced by quenching / X. Wang et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 669. P. 29–37. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.225.
- 145 Surface charges and optical characteristic of colloidal cubic SiC nanocrystals / Y. Li et al. *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. P. 454. DOI: 10.1186/1556-276X-6-454.

ДОДАТКИ

Додаток А. Перелік опублікованих праць за темою дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Effect of gas environment on electrophysical parameters of heterojunctions on the basis of Schottky barrier with nano-structured (95% In_2O_3 + 5% SnO_2) oxide films / V.V. Il'chenko, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, V.I. Radko, N.S. Goloborodko. *Ukrainian Journal of Physics*. 2016. Vol. 61, № 1. P. 38-43. (SCOPUS).

2. Memristor effect in $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/Ni}$ and $\text{Ni/TiO}_x/\text{p-Si/TiO}_x/\text{Ni}$ heterojunctions / V.A. Skryshevsky, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, O.V. Tretyak. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, № 1. P. 01023-1-01023-3. DOI: 10.21272/jnep.9(1).01023 (SCOPUS).

3. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Application of harmonic analysis and principal component analysis for discrimination of adsorbates in gas-sensitive ITO/nanostructured TiO_2 heterojunction. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2022. Vol. 14, № 1. P. 01005-1-01005-5. DOI: 10.21272/jnep.14(1).01005 (SCOPUS).

Статті у іноземних наукових періодичних виданнях

4. Memristor effect in sandwich-type $\text{Ni-TiO}_x/\text{p-Si-Ni}$ heterojunction / O.M. Kostiukevych, V.A. Skryshevsky, V.V. Lendiel, Yu.G. Shulimov, A.I. Manilov, O.Ye. Lushkin. *Journal of Nano Research*. 2016. Vol. 39. P. 114-120. DOI: 10.4028/www.scientific.net/jnanor.39.114 (SCOPUS).

5. Ethanol gas sensing performance of electrochemically anodized freestanding porous SiC / Y.S. Milovanov, V.A. Skryshevsky, I.V. Gavrilenko, O.M. Kostiukevych, S.V. Gryn, S.A. Alekseev. *Diamond and Related Materials*. 2019. Vol. 91. P. 84–89. DOI: doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.008 (SCOPUS).

Матеріали наукових конференцій

6. Mass spectrometer usage at research of gas sensitivity heterojunction thick film of SnO_2 on the silicon substrate / V.P. Chahun, V.V. Il'chenko, V.N. Telega, A.N. Kostukevich, I.M. Paguta. *Vth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2005)*: proceedings of the conference (June 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2005. P. 108-109.

7. Response of structures based on the thick film SnO_2 -silicon at the change of gases environment and their concentration / V.P. Chahun, V.V. Il'chenko, A.I. Kravchenko, A.N. Kostukevich, I.M. Paguta. *Vth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2005)*: proceedings of the conference (June 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2005. P. 110-111.

8. Дослідження можливості створення тонких оксидних плівок $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ методом магнетронного неактивного напорошення / В.В. Ільченко, О.М. Костюкевич, О.Г. Колесник, О.Є. Лушкін, А.В. Рудь. *4-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4)*: тези доповідей (28 червня – 2 липня, 2010, Одеса, Україна). Одеса: Астропринт, 2010. С. 318.

9. Mass-spectrometric study of thin $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ oxide film, obtained by magnetron non-reactive sputtering / V.V. Il'chenko, O.M. Kostyukevich, O.G. Kolesnyk, O.E. Lushkin, A.V. Rud', V.M. Telega. *VIth International Conference "Electronics and Applied Physics" (APHYS-2010)*: proceedings of the conference (October 20-23, 2010, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2010. P. 62-63.

10. About non-reactive magnetron sputtering of tin oxide / V.V. Il'chenko, O.E. Lushkin, O.M. Kostukevich, M.V. Kobzistyy, V.I. Radko. *VIIth International Conference "Electronics and Applied Physics" (APHYS-2011)*: proceedings of the conference (October 19-22, 2011, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2011. P. 58-59.

11. Il'chenko V.V., Kostiukevych O.M., Tarasiuk B.I. Using of the flash evaporation for deposition of the SnO_2 and MnO_2 gas sensitive layers of the

semiconductor heterojunctions. *XIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2013)*: proceedings of the conference (June, 12-15, 2013, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2013. P. 92-93.

12. Memristor effect in sandwich-type Ni-TiO_x-p/Si-Ni heterojunction O.M. Kostiukevych, V.A. Skryshevsky, V.V. Lendiel, Yu.G. Shulimov, A.I. Manilov, O.Ye. Lushkin. *NATO Advanced Research Workshop "Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting"*: conference abstracts (April 13-16, 2015, Lviv, Ukraine). Kyiv: V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 2015. P. 48-49.

13. Memristor effect in metal-TiO_x-Si heterojunction. V.A. Skryshevsky, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, O.V. Tretyak. *International Conference on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics (MicroTherm'2015) and International Conference on Smart Engineering of New Materials (SENM'2015)*: official proceedings of MicroTherm 2015 (22-25 June, 2015, Lodz, Poland). Lodz: Lodz University of Technology, 2015. P. 133-137. ISBN: 978-83-932197-3-5.

14. Investigating the possibility of the solar cell functioning as a gas sensor / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko, O.V. Pavlivskiy. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). – Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 71-72.

15. Effect of ultraviolet radiation on the current characteristics of semiconductor gas sensors with Schottky barrier / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko, S.Y. Vasilchuck. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2016)*: proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 73-74.

16. Influence of ammonia adsorption and ultraviolet radiation on current characteristics of Ni-ITO-(95%In₂O₃+5%Sn)-pSi-Al gas sensitive heterostructures / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko, A.I. Paltsev, M.I. Paliukh. *XVIth International Young Scientists Conference on Applied*

Physics (ICAP-2016): proceedings of the conference (June, 15-18, 2016, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2016. P. 77-78.

17. Techniques of improving the response magnitude for gas sensors based on ITO films / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, A.M. Goriachko, V.M. Telega, N.S. Goloborodko. *International Research and Practice Conference “Nanotechnology And Nanomaterials” (NANO-2016)*: abstract book (August, 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). Lviv: Eurosvit, 2016. P. 74.

18. Capacitance-voltage profiling and capacitance kinetics of the ITO-nano-TiO₂ gas-sensitive samples at various frequencies / V.A. Skryshevsky, O.M. Kostiukevych, O.Ye. Lushkin, I.I. Ivanov. *XIIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2017)*: proceedings of the conference (October, 24-27, 2017, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2017. P. 80-81.

19. About the role of anti-reflective coating in gas sensitivity of the Si-based photovoltaic cells / O.E. Lushkin, O.M. Kostiukevych, O.V. Pavlivskiy, V.M. Telega. *XVIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2018)*: proceedings of the conference (May, 22-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. P. 102-103.

20. Studying of photosensitivity and gas sensitivity of Si-CdTe-ZnO heterostructures / O.Ye. Lushkin, O.M. Kostiukevych, V.V. Lendiel, V.V. Gaponenko, V.M. Telega. *XVIIIth International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP-2018)*: proceedings of the conference (May, 22-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. P. 65-66.

21. Skryshevsky V., Kostiukevych O., Ivanov I. ITO-nano-titania gas sensors at adsorption of ethanol, acetone and water molecules. *2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2018)*: conference proceedings (April, 24-26, 2018, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2018. P. 41-45 (SCOPUS).

22. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Applying harmonic analysis to recognition of adsorbates with a single gas-sensitive heterostructure. *XVth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2019)*:

proceedings of the conference (October 23-26, 2019, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2019. P. 36-37.

23. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Application of the fast Fourier transform and principal component analysis for recognition of adsorbates with a single gas-sensitive cell. *XVIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2020)*: proceedings of the conference (November, 18-21, 2020, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2020. P. 25-26.

24. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Ivanov I.I. Current-voltage characteristics and current kinetics of the ITO/nanostructured TiO₂ heterojunction at adsorption of monohydric alcohols. *XVIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2021)*: proceedings of the conference (October 19-23, 2021, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2021. P. 52-53.

25. Skryshevsky V.A., Kostiukevych O.M., Lendiel V.V. Adsorption sensitivity of the sandwich-type Ni/TiO_x/p-Si/Ni and planar Ni/TiO_x/p-Si/TiO_x/Ni memristive heterostructures. *XVIIIth International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS-2022)*: proceedings of the conference (October 18-22, 2022, Kyiv, Ukraine). Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2022. P. 52-53.