

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри молекулярної біотехнології та біоінформатики
доцент, к.б.н. Нипорко Олексій Юрійович
Протокол № _____ засідання кафедри
від “ _____ ” _____ 2024 р.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІНКОРПОРОВАНИХ ЧАСТИНОК
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ (Pd, W, Pd/W) В ПОРУВАТУ МАТРИЦЮ
КРЕМНІЮ НА ЧУТЛИВІСТЬ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР
ДО КАРБОН ДІОКСИДУ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 091 Біологія
ОП «Біологія (високі технології)»
Бірук Дани Олександрівни

Науковий керівник від кафедри
професор кафедри молекулярної
біотехнології та біоінформатики
академік НАН України, професор, д.б.н.
Дзядевич Сергій Вікторович

Робота виконана у відділі фізики поверхні та нанофотоніки
Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
під керівництвом старшого наук. співробітника, к.ф.-м.н. **Т.І. Горбанюк**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Бірук Д.О. Дослідження впливу інкорпорованих частинок перехідних металів (Pd, W, Pd/W) в поруваті матрицю кремнію на чутливість сенсорних структур до карбон діоксиду. — Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 091 Біологія ОП «Біологія (високі технології)».

У даній дипломній роботі досліджено чутливість сенсорних структур на основі поруватого кремнію з вбудованими наночастинками перехідних металів (Pd, W, композиту Pd/W) до газоподібного діоксиду карбону в азоті у діапазоні концентрацій 150-1200 ppm за кімнатної температури. Було здійснено вимірювання вольт-амперних характеристик виготовлених структур з будовою Si/Si_{пор}/Me в атмосфері азоту та при додаванні різної кількості вуглекислого газу. Було проведено аналіз I-V характеристик, визначено робочі діапазони напруги, де струм мав лінійний характер протікання при всіх концентраціях CO₂ (150 ppm; 300 ppm; 600 ppm; 1200 ppm) та побудовано концентраційні залежності сигналу відгуку $|I_0 - I_p|$ у відносних одиницях: $|I_0 - I_p|/I_0$, де I_p — струм в робочому діапазоні для даної концентрації CO₂, визначено робочу точку при робочій напрузі (U_R , де $|I_0 - I_p|$ є максимальним для кожної концентрації, I_0 — струм в інертному газі (N₂)).

Встановлено, що модифікація поверхні поруватого кремнію перехідними металами вольфрамом, паладієм та композитом Pd/W підвищує чутливість поверхні поруватого кремнію до молекул CO₂. Отримані результати можуть бути використані для створення мініатюрних та недорогих сенсорів на вуглекислий газ, які можна буде інтегрувати у електричні пристрої і електронні системи для моніторингу концентрації CO₂ в атмосфері.

Ключові слова: вуглекислий газ, адсорбція, поруватий кремній, композит Pd/W.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Біологічне застосування сенсорів для виявлення карбон діоксиду	7
1.2. Підходи до створення газових сенсорних структур	14
1.3. Загальні відомості про поруватий кремній.....	16
1.4. Поруватий кремній як матеріал для створення газових сенсорів.....	18
1.5. Приклади розробок сенсорних пристроїв для карбон діоксиду	21
1.6. Основні властивості карбон діоксиду та електрохімічні реакції його відновлення за участі металів	27
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	32
2.1. Технологія виготовлення зразків	32
2.2. Метод електрохімічного травлення	33
2.3. Метод магнетронного розпилення	34
2.4. Установка для вимірів електричні характеристики.....	35
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	38
3.1. Формування шарів поруватого кремнію методом електрохімічного травлення	38
3.2. Нанесення тонких плівок металів методом магнетронного розпилення.....	39
3.3. Дослідження морфології матриці поруватого кремнію з нанокластерами паладію, вольфраму та їхнього композиту паладій/вольфрам методами атомної силової мікроскопії.....	40

3.4. Дослідження впливу адсорбції вуглекислого газу на вольт-амперні характеристики сформованих газочутливих структур.....	41
ВИСНОВКИ.....	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	48

ВСТУП

Вуглекислий газ є одним з найбільш поширених газів на Землі, тому його вимірювання є важливим завданням для різних галузей. Виявлення вуглекислого газу необхідне в агропродовольчій промисловості, у сфері охорони навколишнього середовища, у медицині, у лабораторних умовах для різних цілей, зокрема, у морських та екологічних дослідженнях. Також контроль якості повітря в житлових приміщеннях, школах, дитячих закладах, лікарнях тощо є необхідним для забезпечення безпечних умов для життя і професійної діяльності людей. Для контролю вмісту отруйних та вибухонебезпечних газів в атмосфері приміщень, де живуть, навчаються і працюють люди, необхідні високочутливі та швидкодіючі датчики.

Вивчення фізичних принципів адсорбції газів на поруватому кремнії (PSi чи Si_{por}) дозволяє розширити знання про властивості напівпровідникових матеріалів та можливість їх практичного застосування. Поруватий кремній розглядається як перспективний матеріал у біомедицині, сенсориці, розробці сонячних елементів, електрохімічній енергетиці, мікроелектроніці та в області нанотехнологій. Цей матеріал знаходить своє застосування у біології: у виготовленні біосенсорів та доставці ліків через здатність матеріалу розкладатися на нешкідливі водорозчинні складові [1]. Через широкий спектр можливого використання стає надзвичайно важливим досліджувати властивості взаємодії цього матеріалу з різними аналітами. Потрібно враховувати залежність функціональних властивостей поруватого кремнію від будови поруватої матриці, а також різні можливості для функціоналізації поверхні для цільового використання.

Останні десятиліття активно зростає інтерес до газових датчиків, які б могли ефективно визначати високий вміст різних газів в атмосфері. Багато нових розробок мають потенціал для успішного практичного впровадження.

Важливе місце займають датчики для виявлення CO₂, що пов'язане з важливістю контролю рівня вуглекислого газу через вплив вуглекислого газу на здоров'я людини та навколишнє середовище. Хоча вуглекислий газ не є токсичним, дихання повітрям з завищеним показником вуглекислого газу може бути шкідливим для людини. Перебування довгий час у приміщенні з перевищеними показниками норми різних газів має негативний вплив на здоров'я. Через це вимоги до моніторингу концентрації вуглекислого газу у приміщеннях постійно зростають [2]. Не менш важливим є моніторинг рівня вуглекислого газу в атмосфері. Моніторинг рівня газів також може допомогти зберігати агропродовольчу продукцію та продукти довше. Через високий попит на них та їх широке використання для різних цілей, гостро стоїть питання стабільних, чутливих, селективних та дешевих сенсорів на виявлення вуглекислого газу. Новітні наноматеріали зі своєю здатністю отримувати конкретну специфікацію для визначення різних речовин є багатообіцяючими кандидатами для використання у розробці газових датчиків. Матеріали з будовою типу метал/електроліт/напівпровідник, вуглецеві наноматеріали та каталізатори відіграють важливу роль у газових сенсорах та їхньому майбутньому [3].

Метою цієї роботи було дослідження чутливості до вуглекислого газу розроблених структур на основі поруватого кремнію з інкорпорованими мікрочастинками перехідних металів (паладію, вольфраму та їхнього композиту) під дією вуглекислого газу при концентрацій 150-1200 ppm (particle per million) в атмосфері азоту при кімнатній температурі.

У ході виконання роботи було використано наступні методи дослідження: метод вольт-амперних характеристик (I-V), метод атомної силової мікроскопії, метод магнетронного розпилення, метод електрохімічного травлення.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Біологічне застосування сенсорів для виявлення карбон діоксиду

Оскільки вуглекислий газ є повсюдно поширеним, його вимірювання є важливою задачею для різних галузей, кожна з яких має свої обмеження та цілі. Зокрема, виявлення CO_2 використовується у зберіганні продуктів харчування та агропродовольчій промисловості, у сфері охорони навколишнього середовища, у медицині, у лабораторних умовах для різних цілей, зокрема, у морських та екологічних дослідженнях. Така різноманітність застосувань призводить до різних обмежень щодо умов експлуатації (температура і тиск), вартості, довговічності, обслуговування тощо [4].

Моніторинг вуглекислого газу є важливим завданням для сфери охорони навколишнього середовища, адже це є критично важливим для оцінки змін клімату та глобального потепління. Підвищення вмісту CO_2 в атмосфері є основною причиною виникнення парникового ефекту, що має негативний вплив на озоновий шар Землі, який захищає живі організми від згубного впливу ультрафіолетового випромінювання. Також є інші напрямки використання для моніторингу стану навколишнього середовища, наприклад, було повідомлено про необхідність відслідковувати темпи поглинання океаном атмосферного вуглекислого газу, адже будь-які подальші зміни в океанічній карбонатній системі характеризуються як небажані для екосистеми. Однак це середовище є неоднорідним і динамічним, а базові лінії надзвичайно мінливі, тому відрізнити аномальний CO_2 від природного є складним завданням [5].

Не менш важливим є моніторинг концентрації вуглекислого газу у приміщенні. Було проведено низка експериментів для встановлення зв'язку здоров'я та успішності учнів з концентрацією вуглекислого газу у школі. Також є дослідження присвячені подібному впливу на дорослий організм в умовах офісу.

В одному дослідженні вивчали кореляцію між рівнем концентрації вуглекислого газу у приміщенні та його впливом на центральну нервову систему через ряд симптомів (головна біль, втомленість, нежить тощо). Було повідомлено про те, що учні, які перебували у середовищі з концентрацією вуглекислого газу вище 1500 ppm, мають значно вищий рівень цих симптомів, ніж учні, які перебувають у середовищі з концентрацією нижче 1500 ppm [6]. Багато подібних досліджень проводилось на початку двадцять першого століття і на їхній основі були написані сучасні норми рівня вуглекислого газу для приміщень. Проте вимоги до якості повітря в приміщеннях постійно зростають. Згідно з нормами якості повітря у Гонконзі нормальним рівнем вуглекислого газу для офісних будівель і громадських місць вважається концентрація менше 1000 ppm [7]. Багато інших країн також запропонували обов'язкові або рекомендовані орієнтовні значення для рівнів CO₂ у непромислових приміщеннях, як правило, близько 1000 ppm, але іноді вони можуть досягати 1500 ppm. Чітке наукове обґрунтування цих рекомендацій часто не надається. Зазначається, що, імовірно, вони призначені для вирішення загальних проблем якості повітря в приміщенні та симптомів «синдрому хворої будівлі», ситуації, коли люди відчувають гострий вплив на здоров'я і комфорт, який, як видається, пов'язаний з часом, проведеним у певній будівлі. Адміністрація з охорони праці та здоров'я США та Національний інститут охорони праці та здоров'я у США встановили межу 5000 ppm вуглекислого газу у повітрі протягом 8-годинної робочої зміни та межу короткочасного впливу 30.000 ppm протягом 15 хвилин. Трактуючи ці відмінності, зазначається, що ніби через неправильне розуміння попередніх результатів, багато хто помилково прийняв за дозволена межу 1000 ppm для вуглекислого газу. У той же час, ніхто не заперечує факт, що концентрація вуглекислого газу вище 1000 ppm збільшує неспецифічні симптоми, про які люди самостійно повідомляють. Часто це відноситься саме до так званого

«синдрому хворої будівлі», про який було згадано раніше. Багато літератури сприймає високий вміст вуглекислого газу у приміщенні як супутній показник поганої вентиляції приміщення, таким чином, пов'язуючи попередні результати з супутнім забруднювачем повітря, які мають однозначно негативну дію на організм людини. Описуються протиречиві результати короточасного впливу (від 2 до 8 годин) чистого вуглекислого газу у концентраціях від 600-5000 ppm. Деякі дослідження продемонстрували залежні від концентрації когнітивні порушення, що вказує на потенційний причинно-наслідковий зв'язок, в той час як інші не виявили жодного впливу на когнітивні функції. Таким чином, питання шкоди вуглекислого газу у приміщенні на організм людини потребує додаткових досліджень [8-9].

Псування продуктів харчування через вплив мікроорганізмів залишається визначальним фактором, який потрібно брати до уваги при визначенні якості та безпеки сільськогосподарської та харчової продукції. Під час життєдіяльності мікроорганізмів зменшується вміст кисню і накопичується вуглекислий газ. По цій причині, активно розробляються різні підходи до датчиків кисню та вуглекислого газу для застосування їх у пакуванні сільськогосподарської та харчової продукції. Додатково відбуваються спроби інтегрувати нанотехнологічні підходи у такі сенсори, щоб покращити швидкість відгуку, точність і чутливість [10].

Вуглекислий газ є повсюдним в організмі людини як побічний продукт аеробного метаболізму. Вуглекислого газу впливає на рН організму людини, що характеризує його як ключовий параметр для підтримки гомеостазу. Регуляція CO_2 контролюється кількома механізмами газообміну та нирковою регуляцією бікарбонатних іонів плазми. Як надлишок, так і дефіцит вуглекислого газу в організмі, що мають назву гіпер- та гіпокапнія відповідно, можуть позитивно або негативно впливати на процес лікування пацієнта, залежно від його стану.

Таким чином, моніторинг рівня вуглекислого газу в організмі людини має велике значення в клінічній практиці. Можна виокремити три різні підходи для вимірювання рівня вуглекислого газу в організмі людини: всередині організму за допомогою забору крові або тканин, у повітрі, що видихається, за допомогою капнометрії дихальних шляхів та на шкірі за допомогою транскутанної капнометрії. Є різні підходи, які нині використовують у клінічній практиці, для вимірювання рівня вуглекислого газу, проте часто вони дорогі та непрактичні, бо потребують частого калібрування або відбору зразків та бувають громіздкими. Це все ускладнює використання у лікарнях сучасних сенсорів та унеможливорює їхнє застосування за межами лікарень, хоча домашній моніторинг концентрації CO₂ всередині організму людини допоміг б зменшити кількість госпіталізованих пацієнтів і є перспективним напрямком для розвитку технологій, особливо у світлі можливих спалахів нових пандемій, таких як COVID-19 [4].

Нещодавні дослідження показали, що гіперкапнія може пригнічувати окремі вроджені імунні реакції. В одній роботі досліджували вплив гіперкапнії на транскрипцію генів у макрофагах THP-1 людини та RAW 264.7 мишей, стимульованих ліпополісахаридом. Було підтверджено, що гени, які гіперкапнія регулює, пов'язані з вродженими імунними реакціями, а також із запальними шляхами в обох системах макрофагів [11]. Гіперкапнія часто спостерігається при тяжких гострих та хронічних респіраторних захворюваннях. Було досліджено вплив гіперкапнії на дихальні шляхи легень та сучасне розуміння впливу високої модуляції вуглекислого газу на скоротливість дихальних шляхів. Було висунуто припущення, що ефекти гіперкапнії, які раніше вважалися несуттєвими, мають сильний негативний вплив на легені, скелетні м'язи та вроджений імунітет [12]. Також вуглекислий газ має сильний вплив на численні сигнальні шляхи на клітинному рівні. Було відзначено важливість контролю гіперкапнії для забезпечення клінічної користі від лікування через її вплив на

клінічні показники пацієнтів, які отримують ШВЛ з приводу гострого респіраторного дистрес-синдрому (ГРДС). Також було вказано про необхідність подальших досліджень малих молекул у цій сфері, які лежать в основі цих шляхів, таких як sAC і складові шляху NF-κB, який пов'язує вуглекислий газ з імунітетом та запаленням [13-14]. Отже, вуглекислий газ є метаболітом в організмі людини, який асоційований з рядом небезпечних для здоров'я станів, тому відстежування його рівня є критично важливим завданням. Сучасні підходи до вимірювання CO₂ у медицині є дорогими та непрактичними, що робить розробку нових підходів до виготовлення сенсорів для виявлення концентрації вуглекислого газу для клінічного застосування надзвичайно важливою задачею.

Активно досліджуються нові ефекти, які можуть викликати зміну рівня вуглекислого газу як у рослинному, так і в тваринному світі. Багато шляхів прийнято вважати чутливими до зміни рівня вуглекислого газу, проте для виявлення конкретних точок взаємодії газу в цих шляхах у різноманітних організмах часто потрібні додаткові дослідження. Були представлено методи для виявлення CO₂-зв'язуючих білків у розчинному протеомі та застосування цієї методології на *Escherichia coli* та *Arabidopsis thaliana* та повідомлено про низку CO₂-зв'язуючих білків, про які раніше не було відомо. На моделі ссавців було продемонстровано сигнальні події, ініційовані молекулами вуглекислого газу, які викликають ряд фізіологічних реакцій, пов'язаних з рН, системою для регулювання дихання та хемосенсбілізацією. Вуглекислий газ відіграє важливу роль у функції мітохондрій, зокрема, захищаючи їх від окисного стресу. CO₂ бере участь у регуляції рівня внутрішньоклітинного кальцію та взаємодіє з циклічним аденозинмонофосфатом (цАМФ) і АМФ-активованими серин/треонін-специфічними шляхами протеїнкіназ. Також були представлені різні відповіді факторів транскрипції на вуглекислий газ, включаючи

гіперкапнію та шлях NF-κB. Також, як відомо, CO₂ бере участь у пост-трансляційній модифікації білка [14].

Розчинна аденілілциклаза (sAC) є регульованим HCO₃⁻ ферментом, який синтезує цАМФ, що відіграє роль у різноманітних біологічних процесах, від розвитку організму до апоптозу, з АТФ. Було повідомлено про, як sAC поводить себе як сенсор на HCO₃⁻ та CO₂/pH водночас через високий вміст карбоангідрази, що каталізує рівновагу CO₂, HCO₃⁻ і протонів в позаклітинному та внутрішньоклітинному середовищах [15]. Були відкриті sAC-подібні протеїни у деяких видах кісткових риб: хрящових, променеперих і лопастеперих видів риб. Після відкриття генів, що кодують sAC у вищезазначених видів, було досліджено подібні протеїни у райдужної форелі sAC (rtsAC). Було знайдено кілька можливих ізоформ білка rtsAC, які також стимулюються HCO₃⁻. Ізоформи rtsAC також були чутливі до встановлених інгібіторів sAC з інших організмів і нечутливі до модуляторів трансмембранних аденілілциклаз [16]. Варто відзначити інше цікаве дослідження у царстві тварин про процес приваблення комарів до тварин через шлейфи вуглекислого газу. Досліджуваний рецептор комарів реагує на молекули CO₂, а також на деякі інші одоранти. Було виявлено, що стандартний шкірний одорант масляна кислота може викликати тривалу активність цього рецептору [17].

Багато цікавих досліджень присвячено обміну вуглекислого газу у рослин. Вказують на важливість катаболізму абсцизової кислоти (АБК) у реакціях продихів на дію вуглекислого газу та світла, тобто встановлено тісний зв'язок між рівнем АБК і чутливістю до CO₂. АБК є регулятором стресових реакцій рослин і механізмів закриття захисних клітин, тобто є важливим для росту і виживання рослин. При порушенні цього обміну щільність продихів помітно нижча. Це відкриття вказує на нову можливу мішень для підвищення ефективності використання води у сільському господарстві в умовах

прогнозованого підвищеного вмісту вуглекислого газу в атмосфері, що є важливим у сфері продовольчої безпеки [18]. Інше дослідження було присвячено вивченню провідності мезофілу. Це важливо у світлі того, що провідність мезофілу є одним з основних фізіологічних процесів, який обмежує поглинання та фіксацію молекул вуглекислого газу в рослинах. Такі відкриття можуть допомогти покращити та збільшити врожайність сільськогосподарських культур. Було показано, що провідність мезофілу зменшується з віком листка і пов'язана зі зменшенням площі хлоропластів, що контактують з міжклітинним повітряним простором, на одиницю площі листка. Таким чином, збільшення провідності мезофілу у культурних видів рослин може сприяти підвищенню врожайності [19].

Незважаючи на те, що вуглекислий газ є одним із основних показників для вирощування культур клітин, бракує відповідної системи моніторингу в одноразових невеликих посудинах, які широко використовуються в академічних дослідженнях клітинних культур. У дослідницькому аспекті культури клітин насамперед асоціюються з розробкою модельних систем для вивчення основ клітинної біології, відтворення механізмів захворювань і дослідження токсичності нових лікарських сполук. Розчинений CO_2 є важливим параметром, який впливає на метаболізм клітин. Підвищений вміст вуглекислого газу має інгібуючий вплив на ріст і швидкість метаболізму клітин. Багато досліджень свідчать про те, що якість вирощених культур клітин можна покращити при контролі рівня CO_2 . Був запропонований метод вимірювання розчинного вуглекислого газу у середовищі клітинної культури шляхом модифікації T-подібної колби та заміни невеликої ділянки її поверхні силіконовою мембраною, проникною для молекул вуглекислого газу. Ідея полягала у вимірюванні початкової швидкості дифузії вуглекислого газу через силіконову мембрану, яка кріпилась до нижньої стінки T-подібної колби [20]. Отже, враховуючи

важливість вуглекислого газу як метаболіту у різних живих організмах, у лабораторних умовах для різноманітних досліджень критично необхідні невеликі, чутливі та точні сенсори на вуглекислий газ.

1.2. Підходи до створення газових сенсорних структур

Були описані потенціометричні, амперометричні, резистивні сенсори для виявлення вуглекислого газу, а також твердотільні сенсорні системи на основі МДН-структур [2]. Для електричних та оптичних пристроїв було запропоновано багато різних архітектур. Серед підходів для виявлення газів багатообіцяючими прийнято вважати наступні підходи: оптичні (наприклад, за показником заломлення), електричні (наприклад, за провідністю, діелектричною проникністю тощо) та електрохімічні. Зміни цих властивостей поруватого кремнію при взаємодії з різними речовинами (процеси адсорбції і конденсації) є корисними для детекції різних речовин. Електрохімічні сенсори на вуглекислий газ засновані на принципі зміни електричних властивостей внаслідок хімічних реакцій, що відбуваються при взаємодії чутливого шару з молекулами CO_2 . Для підвищення точності виявлення досліджуваних речовин іноді використовується одразу декілька параметрів для одночасного моніторингу, серед них, наприклад, спектрометрія, інтерферометрія, еліпсометрія, двопроменезаломлення, кондуктометрія, імпедансна спектроскопія тощо [1]. Серед запропонованих підходів сильно вирізняються структури на основі оксидів металів через вищу надійність, вартість та менші розміри. Резистивні сенсори (вимірює зміни електричного опору) працюють за принципом зміни електропровідності напівпровідників під впливом вуглекислого газу. Оскільки CO_2 є хімічно стабільним газом, його виявлення за допомогою резистивного методу є складнішим, ніж інших газів з відновлювальними властивостями [21].

Серед чисельних електричних підходів, виокремлюють кілька основних робочих підходів: діод Шоттки, МДН-структури та оптичні сенсори [22].

Попередні спроби виготовлення детектуючих пристроїв на основі напівпровідникових структур вимагали високої робочих температур. Інші пристрої також вимагали високої концентрації CO_2 для високої чутливості сенсора, хоча практично виявляти потрібно значно менші концентрації газу [23]. Також було представлено цілий ряд розробок на виявлення вуглеводних сполук без можливості розрізнення конкретного типу газу. Газові датчики на основі МДН-структури з допоміжним шаром твердого електроліту, як правило, демонструють більш стабільний сигнал та менший розмір, аніж сенсори лише з твердих електролітів. Проте такі пристрої показують інші недоліки, наприклад, повідомлялось про випаровування твердих електролітів у таких структурах при високих температурах [2, 24].

Були продемонстровані ефективні кількісні результати взаємодій різних аналітів з поверхнею поруватого кремнію. Датчики на основі поруватого кремнію представлені для величезної кількості газоподібних речовин різної природи походження: неорганічні гази (кисень, водень, оксид вуглецю, оксид азоту, діоксид азоту, аміак, діоксид сірки, сірководень, фосфін, галогени (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), пари води, фторводню, хлорводню), аліфатичні органічні речовини речовини (метан, етан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, етилен, метанол, етанол тощо), ароматичні органічні речовини речовини (бензол, толуол, хлорбензол, нітробензол, 1,4-динітробензол динітротолуол, тринітротолуол). Важливе місце у технології виготовлення сенсорних пристроїв з поруватого кремнію є етап функціоналізації. Серед схем функціоналізації поруватого кремнію можна виокремити окислення, гідроксилювання, карбонізація та металізація. Нанесення таких додаткових шарів на поверхню дозволяє завадити старінню структури та підвищувати надійність, селективність та чутливість [25].

При функціоналізації поверхні датчика металами використовується здатність поруватого кремнію до спонтанного безелектродного осадження металів [1].

1.3. Загальні відомості про поруватий кремній

Поруватий кремній (PSi чи Si_{por}) — це губчаста структура монокристалічного кремнію, який виготовляється шляхом травлення кристалічного кремнію розчином фтороводневої кислоти. поруватий кремній є одним з найбільш вивчених видів поруватого кремнію. поруватий кремній за розміром пор класифікують на мікропори (<2 нм), мезопори (2-50 нм) та макропори (>50 нм). Поруватість кремнію все ще визначає ряд важливих властивостей. Тим не менш, часто оптоелектронні властивості поруватого кремнію більше залежить від скелету, чим від розміру пор [26]. Реакція, що веде до утворення поруватого кремнію пов'язана з утворення зв'язків Si-H, а також Si-H₂ та Si-H₃ зв'язків, проте при тривалому знаходженні атмосферному повітрі починає повільно окиснюватися. Реакційна здатність поруватого кремнію пов'язана з виникненням зв'язків кремній-водень і кремній-кремній, які є сильними відновниками [27-28].

Найкращим підходом для створення поруватого кремнію різної поруватості та товщини вважається анодування в гальваностатичних умовах. Важливим етапом є підготовка електрохімічної комірки для травлення таким чином, щоб можна було контролювати умови проведення хімічної реакції та отримувати кремній з однорідною поруватістю. Разом з тим, ряд інших показників можуть впливати на хід та відтворюванність експерименту такі, як: склад та температура електроліту, прикладений потенціал, густина струму. Для виготовлення поруватого кремнію використовують різноманітні режими, які враховують наступні параметри: вид провідності кремнію, електрична провідність, кристалографічна орієнтація, склад розчину, густина струму та час

травлення. Відомо, що концентрація HF у розчині значно впливає на загальну структуру поруватого кремнію. Різні режими дозволяють досягати різних архітектур пор та властивостей матеріалу. До електроліту, окрім фторводневої кислоти, часто додають етанол з метою зменшення утворення водневих бульбашок під час анодування, що покращує однорідність поруватого шару. поруватий кремній у слабкоконцентрованому водному або етаноловому розчині HF, як правило, є мезопоруватими, а у сильноконцентрованому — мікропоруватим. Відомо, що зменшення концентрації HF при постійній густині струму призводить до переходу мезопоруватого кремнію до макропоруватого. Мезопоруваті полімеризовані плівки мають однорідну межу розділу та дзеркальну поверхню, тоді як макропоруваті мають гетерогенну межу розділу, матову поверхню та надвисоку поруватість. При взаємодії з водою була досягнута двошаровість мезопористих плівок, яка була пов'язана зі скінченним градієнтом пористості, тобто пористість зменшувалась в глибину. Було припущено, що утворення макропоруватого кремнію супроводжується реакцією диспропорціонування, що відбувається протягом інкубаційного періоду (було повідомлено про близько 1530 с), який характерний для цього типу поруватого кремнію. Реакція диспропорціонування характеризується перенасиченням електроліту атомами сіліцію. На противогу, мезопористі плівки формуються на кристалічному кремнію моментально. Важливим етапом виготовлення поруватого кремнію є сушіння. Відомі різні підходи до сушіння. Прийнятною технологією вважається атмосферне сушіння. Етап сушки є важливим через можливий розлом шару поруватого кремнію під час випаровування електроліту з новоутворених пор [26-27].

Процес утворення поруватого кремнію намагалися пояснити різними математичними моделями. Наприклад, модель Канга-Джорре пропонує розглядати явище зародження пор математично як нестійкість плоскої поверхні

до малих збурень. Інше припущення пояснює зародження пор у кремнії перенасиченням приповерхневих вакантних місць. Також була висунута гіпотеза, що перенасичення воднем генерує мікродефекти, які потім вибірково витравлюються. Експериментальні дослідження на цю тему також демонстрували суперечливі результати. Наприклад, одне припускає, що поверхнева щільність пор постійно зростає протягом інкубаційного періоду, інше — що існує індукційний період перед зародженням пор. У той час як утворення мікропор зазвичай пояснюється квантовими ефектами, вважається, що у формуванні більших пор домінує електричне поле області просторових зарядів. Механізм утворення мезопор недостатньо вивчений, на відміну від макропор. Було з'ясовано, що при формуванні мезопор домінує тунелювання носіїв заряду, в той час як лавинний пробій є відповідальним за утворення макропор. Однак це питання є недостатньо вивченим, а також деякі дослідження свідчать, що не можливо узагальнювати закономірності зародження пор через велику кількість різних чинників та існування величезної кількості режимів травлення кремнію. Так, як метод електрохімічного травлення кремнію є багатофакторним, вплив кожного з параметрів на формування пор потребує ретельнішого вивчення. Найбільш дослідженими параметрами прийнято вважати значення анодної густини струму, склад електроліту та тривалість анодування. Значно впливає на результат проведення процесу електрохімічного травлення тип поверхні кремнію (n- чи р-тип) і кількості та природи легуючої речовини [28-31].

1.4. Поруватий кремній як матеріал для створення газових сенсорів

Зараз для виявлення вуглекислого газу здебільшого використовують недисперсійні інфрачервоні (NDIR) датчики. Такі датчики обчислюють концентрацію газу, використовуючи властивість молекул вуглекислого газу,

поглинати інфрачервоне світло. Такі системи показують високу точність і ефективність, проте є дорогі та недостатньо портативними [32-33]. Загалом газові сенсори показують високу чутливість з низькою межею виявлення і хорошою селективністю для різних аналітів, проте надійність і термін служби все ще залишаються одними з головних проблем як для електричних, так і для оптичних сенсорів [25].

Останні 20 років поруватий кремній виступає як перспективний матеріал для виготовлення газових сенсорів. Газові сенсори на основі поруватого кремнію демонстрували стабільне, оборотне та недороге виявлення газів. Крім того, такі пристрої часто є багаторазовими, продовжують працювати через місяці після їхнього виготовлення, не потребуючи очищення чи повторного калібрування. Такі датчики сумісні з технологією КМОН (комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник), що дозволяє в майбутньому інтегрувати їх з технологіями лабораторія на чипі [34]. Це актуальне відкриття, бо моніторинг та контроль вмісту CO₂ в навколишньому середовищі набуває все більшого значення в різних технологіях. Газові сенсори на основі поруватого кремнію мають ряд суттєвих переваг у порівнянні з іншими матеріалами: велика площа внутрішньої поверхні (200-500 м²), високі адсорбційні властивості та хімічна активність, проста і дешева технологія виготовлення. Також датчики на основі поруватого кремнію передбачають можливість створення мультисенсорних масивів, як для оптичних, так і для електричних підходів. Ще однією перевагою поруватого кремнію є високий показник питомої поверхні – відношення доступної поверхні до об'єму. Це дозволяє забезпечити сильний рівень взаємодії між матеріалами та поверхнею і, як результат, дозволяє досягти високої чутливості і низької межі виявлення.

У раніше опублікованих статтях було досліджено, що вийшло створити стабільні низькоомні електричні контакти шарах поруватого кремнію різного

рівня пористості після модифікації поверхні хімічним безелектродним методом з використанням розчину PdCl_2 . На такому модифікованому Si_{por} утворювався тунельний шар SiO_2 , завдяки чому дефектні стани значно зменшилися, що сприяє більш стабільній провідності струму. Експериментально підтверджено, що густина дисперсного паладію зростає зі збільшенням пористості матеріалу, а опір модифікованого паладію зменшується. Збільшення площі поверхні при збільшенні пористості створює більше місць для осадження наночастинок паладію під час пасивації, що призводить до зменшення електричного опору. Якщо говорити про електричну природу такої структури, то високе відношення поверхні до об'єму поруватої матриці створює значну щільність поверхневих станів, які відповідають за закріплення рівнів Фермі та утворення бар'єру для протікання струму. Закріплення на рівні Фермі відбувається тоді, коли вигин зони у напівпровіднику, який контактує з металом, практично не змінюється відносно металу, навіть при значних змінах робочої функції металу. Таким чином, контакт алюмінію з пористим кремнієм стає випрямляючим переходом Шотткі за своєю природою, що порушує стабільність матеріалу. Була зафіксована дисперсія електричних властивостей поруватого кремнію від одної партії до іншої (але не для з'єднань, виготовлених з одним і тим же пористим шаром), що пояснюється, головним чином, недостатньо контрольованим технологічним процесом виготовлення, що не дивно, враховуючи, попередньо згадані дослідження, які свідчать про те, що на характеристики поверхні утвореного поруватого кремнію впливає цілий ряд параметрів. Це може стати перешкодою при спробі застосування поруватого кремнію для виготовлення пристроїв у промисловому масштабі [35-36]. Було досліджено вольт-амперні та температурні характеристики $I(V, T)$ серії переходів алюмінію та поруватого кремнію з типовою пористістю 45%. У цьому дослідженні при теоретичному аналізі кожна окрема ділянка може бути змодельована як потенціал квадратної

ями, і електрони, щоб покинути цю яму, зазвичай мають подолати бар'єр порядку 0,10-0,30 еВ. Це дає розширення асоційованої хвильової функції порядку кількох ангстрем. Таким чином, можна робити висновок про механізм провідності в серії шарів поруватого кремнію, який пов'язаний, зокрема, з ефектами поверхневих механізмів [36].

Також деякі дослідження вказують на залежність чутливості сенсорних структур від пористості наноструктур. Вказується, що у порівнянні з твердими та агрегатними наночастинками добре вирівняні пористі наноструктури можуть запропонувати велике співвідношення поверхні до об'єму та чітко визначену мікро- чи нанопористість, що є величезною перевагою для транспортування електронів та дифузії газу, що призводить до покращених сенсорних властивостей [37]. Наприклад, мікросфери Cu_2O з багатошаровими та пористими оболонками були використані для виготовлення газового датчика, який показав значно вищу чутливість, ніж тверді мікросфери Cu_2O [38]. В інших статтях також вказано, що велика площа поверхні і рівномірний розподіл пор пов'язані з кращою чутливістю сенсорних структур [39-40].

1.5. Приклади розробок сенсорних пристроїв для карбон діоксиду

Через погану портативність та високу ціну інфрачервоних спектроскопічних аналізаторів, що є найпоширенішою технологією у датчиках на виявлення вуглекислого газу, було запропоновано багато різних альтернативних підходів до створення сенсорних пристроїв для виявлення вуглекислого газу. Було проведено ряд досліджень на розробку сенсорів CO_2 з використанням твердих електролітів, змішаних оксидів, цеолітів і полімерів з карбонатними розчинами [33]. У цьому розділі будуть розглянуті деякі перспективні підходи, про які було повідомлено.

Були описані спроби використання гідроксокарбонату лантану (CHLaO_4) як матеріалу для резистивного сенсора вуглекислого газу. Проте висока робоча температура 300-350 °C, час відгуку сенсору був довгим (приблизно 1 годину) та опір чутливого шару був занадто високим (близько 1010 Ом) роблять неможливим його практичне застосування [41-42].

Був представлений сенсор на основі структури метал/твердий електроліт/ізолятор/кремній з фторпровідним шаром твердого електроліту LaF_3 з високим значенням відгуку до CO_2 в діапазоні декількох сотень ppm з коротким часом відгуку і відновлення близько 1 хвилини при кімнатній температурі. В основі цієї розробки лежить технологія МЕДН (метал/електроліт/діелектрик/напівпровідник) з чутливим до аналіту шаром оксифториду лантану. Цей матеріал був обраний як чутливий шар через свої високі показники адсорбції CO_2 . Вимірюваним параметром виступає ємність зразка. При взаємодії оксифториду лантану з вуглекислим газом утворюється фторкарбонату лантану. Однак для МЕДН структури з шаром LaF_3 було виявлені процеси старіння зумовлені утворенням фторкарбонату лантану на повітрі, проте шляхом нагрівання сенсору до 150-200°C протягом декількох секунд датчик відновлювався до попереднього вигляду [32]. Таким чином, застосування подібного газового сенсора на основі МЕДН-структури з шаром фторпровідного твердого електроліту LaF_3 видається багатообіцяючою розробкою з огляду на широкий діапазон вимірювання від 300 до 2000 ppm, проте відносно складна будова подібного сенсора та показники старіння пристрою на повітрі можуть бути недоліками при спробі практичного впровадження розробки.

В іншій роботі було розроблено газовий сенсор на основі структури $\text{CH}_x/\text{Si}_{\text{por}}/\text{Si}$ для виявлення водню та вуглекислого газу з робочим діапазоном напруги 10-50 мВ та діапазон чутливості 100-1700 ppm зі змінним режим провідності. Цей датчик демонстрував гарну чутливість до CO_2 ,

відновлюваність та нечутливість до кисню, що дозволяє використовувати його на повітрі. Шар поверхні $\text{CH}_x/\text{Si}_{\text{por}}$ демонструє швидшу десорбцію CO_2 , ніж адсорбцію. При дослідженні характеристик датчика на частоті 1 МГц, було виявлено, що під тиском вуглекислого газу 500 ppm виникає зміна ємності та напруги. Було виявлено, що при таких умовах датчик поводить себе як МДН-структура [43].

Було повідомлено, що сенсори на основі Na^+ провідників, такі як $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ та NASICON, які використовують Na_2CO_3 як допоміжний електрод, добре реагують на зміну концентрації вуглекислого газу. Однак, відомо, що волога заважає коректній роботі сенсорів на основі Na^+ провідників і чистого Na_2CO_3 як допоміжного електрода при температурах вище 723 К. Причиною цього є утворення NaHCO_3 або NaOH на допоміжному електроді. У ряді досліджень цей вплив було усунуто шляхом використання бінарних карбонатних сумішей (наприклад, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SrCO}_3$ та $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$). Також було повідомлено, що застосування сполук $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MCO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на одну з поверхонь NASICON, покращує показники зондування вуглекислого газу. Окрім того, покриття Au-Pd захищає NASICON від взаємодії з вологою або чадним газом, який найчастіше знаходиться у досліджуваній газовій суміші при практичному застосуванні та забезпечує хороший електричний контакт [33]. Загалом, подібні структури характеризуються відносно складною будовою, що збільшує імовірність побічних реакцій на електродах та, як наслідок, некоректної роботи пристрою, зокрема можливість впливу вологи на правильну роботу подібних сенсорів досі викликає занепокоєння.

Перспективним напрямком розробки є структури будови метал/діелектрик/кремній/карбон (MISiC). Було описано твердотільний сенсор для виявлення вуглекислого газу на основі структури метал/діелектрик/кремній/карбон та додатковим шаром $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$.

Бікарбонат $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ був обраний через свою хорошу здатність до зондування вуглекислого газу та стабільність в умовах вологи. Шар MgO , як пасивуючий шар, був сформований на шарі діелектрика SiO_2 . Було продемонстровано, що MgO може запобігти хімічній реакції бікарбонату з SiO_2 і уникнути дестабілізації показників ємності. Цей пристрій показував реакцію на вуглекислий газ у проміжку концентрацій 1-20% при 400°C — датчик мав типові вольт-амперні характеристики у повітрі при 400°C та показував сигнали пропорційно логарифму концентрації аналіту. Механізм роботи був пояснений електрохімічною реакцією з вуглекислим газом на межі розділу карбонатного шару та електрода, тому прикладена напруга змінювалась пропорційно до концентрації газу.

Продовжуючи тему використання карбонатних сполуки у детектуючих пристроях, сенсори на основі NASICON та бінарного карбонату $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ показують швидкий відгук, гарну чутливість та селективність. Бікарбонат $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ був обраний через свою хорошу здатність до зондування вуглекислого газу та стабільність в умовах вологи. Проте будова такої системи є відносно складною через необхідність у конструкції лічильника або електрода порівняння. У свою чергу, використання електрода порівняння інколи може негативно впливати на стабільність вимірювання через імовірність реакції між допоміжним електродом та досліджуваним газом [2].

Найбільш популярною групою газових сенсорів є пристрої на основі напівпровідникових оксидів металів. Це пов'язано з швидкою реакцією, високою чутливістю, термічною стабільністю, довговічністю та низькою вартістю цих матеріалів. Оксид вольфраму є напівпровідником n-типу з шириною забороненої зони в діапазоні 2,5-3 eV при кімнатній температурі, має широко перестроювану зону. В одному дослідженні було представлено сенсорний пристрій для визначення CO_2 та зрідженого нафтового газу, який був

виготовлений на основі наночастинок WO_3 , які досягли значних відгуків 89% та 82% по відношенню до газів. Підхід до синтезу наночастинок оксиду вольфраму було вдосконалено шляхом включення паладію з певним рівнем легування [44]. Перспективною є взаємодія In і Pd на біметалевих каталізаторах Pd-In. Така комбінація формує різні фази у структурі, що сприяє різкій зміні селективності електролізу вуглекислого газу. Було показано, що інтерметаліди Pd-In не взаємодіють з CO_2 електрохімічно, але гідрогенізують його до метанолу в термокаталітичних умовах. Складна поведінка цієї системи може стати основою для майбутніх розробок дешевших, селективніших і стабільніших каталізаторів [45].

Газові датчики на основі МДН-структури з допоміжним шаром твердого електроліту, як правило, мають більш стабільний сигнал та менший розмір, ніж сенсори з твердих електролітів [2].

Був представлений мікропристрій з відносно простою МДН-структурою з шарами Pd/TiO₂/SiO₂/Si/Al з межею виявлення від 2,5% до 12,5% вуглекислого газу, який працював при кімнатній температурі та низькій прикладеній напрузі з однаковою чутливістю для всього діапазону виявлення CO_2 . Сенсор показав ефективну ідентифікацію та можливість кількісного підрахунку вуглекислого газу в атмосфері. За описаною технологією створення, шар TiO₂ утворюється шляхом дії температури 500°C або вище. Чутливість такого датчика досягається за допомогою тонкої плівки Pd-TiO₂, яка має каталітичні властивості та здатна виявляти леткі сполуки. Дослідження проводилось в умовах низького тиску в атмосфері азоту. При проведенні вимірювання у присутності вуглекислого газу вольт-амперні характеристики змінювалися через утворення дипольного шару, як припустили автори, наявність молекул вуглекислого газу призводило до зменшення робочої функції висоти бар'єру Шотткі Pd/TiO₂). Такий пристрій показав типові вольт-амперні характеристики діода Шотткі, тому можна сказати,

що чутливість приладу є пропорційна кількості адсорбованих молекул діоксиду вуглецю внаслідок зміни роботи виходу Pd/TiO₂ та висоти бар'єру Шотткі. Діоксид титану має привабливі оптичні та електронні властивості, високу каталітичну активність та є добре вивченим. Принцип дії цього шару полягає у тому, що адсорбція молекул діоксиду вуглецю призводить до зміни роботи виходу Pd і, як наслідок, висоти бар'єру Шотткі в даній структурі Pd/TiO₂ (де Pd метал, а TiO₂ напівпровідник), пропорційно кількості адсорбованих молекул газу CO₂, кількість якого контролюється. Таким чином, механізм цього явища такий: молекули вуглекислого газу адсорбуються на поверхні Pd та іонізуються в результаті дисоціації. Утворені іони дифундують крізь паладій до межі поділу шару метал (Pd) – напівпровідник (TiO₂). Таким чином, утворюється дипольний шар на границі розділу Pd/TiO₂, що спричиняє зміну роботи виходу Pd, і зміну висоти бар'єру Шотткі в даній структурі через вплив негативних іонів CO²⁺. Було висунуто припущення, що молекули вуглекислого газу адсорбуються на внутрішній поверхні паладію, дисоціюючи на зовнішній поверхні та дифундуючи крізь плівку металу, таким чином зменшують бар'єр Шотткі. Також Pd-TiO₂ є дешевшим і не таким токсичним, ніж інші використовувані з цією ціллю матеріали (CdS, GaN, SnO₂, InO₃ тощо). Паладій має вищу каталітичну дію, ніж типові каталізатори Au і Pt [23].

Незважаючи на те, що сенсорні пристрої на основі МДН-структур з використанням кремнію мають стабільний сигнал при відносно меншому розмірі, їхнім обмеженням може стати температурна межа кремнію у діапазоні 200-250°C, що унеможливорює використання таких датчиків для високотемпературного виявлення вуглекислого газу та/або чадного газу (CO). У той час, подібні пристрої з використанням карбонатів, здатні працювати при робочій температурі до 500°C, а сенсори з використанням МДН-структур на

основі карбіду кремнію демонструють робочі температури до 800°C . Таке явище пояснюється широкою забороненою зоною карбіду кремнію [2].

1.6. Основні властивості карбон діоксиду та електрохімічні реакції його відновлення за участі металів

Вуглекислий газ не має запаху та кольору, може спричиняти парниковий ефект, оскільки поглинає інфрачервоне випромінювання. Вуглекислий газ не є токсичним або вибухонебезпечним, однак його головна небезпека полягає в здатності викликати задуху при підвищеній концентрації у повітрі, оскільки він є важчий за повітря, CO_2 витісняє O_2 у закритих або погано провітрюваних приміщеннях. Через те, що його не можна виявити без спеціального обладнання, він становить значну загрозу для здоров'я людей. Для точного вимірювання концентрації вуглекислого газу потрібні сенсори, тому рекомендується використовувати портативні або стаціонарні прилади, щоб визначати його рівень в повітрі.

Електрохімічні сенсори для виявлення вуглекислого газу здебільшого працюють на принципі зміни електричних властивостей внаслідок хімічних реакцій, що відбуваються при взаємодії з молекулами вуглекислого газу. Добре відомі механізми реакції відновлення вуглекислого газу (CO_2RR). Електрокаталізатори та умови експерименту впливають на хід реакції відновлення вуглекислого газу, включаючи передачу різної кількості електронів з утворенням різних продуктів. Унаслідок цього, конкуренція між різними шляхами реакції призводить до різного розподілу продуктів. Існує безліч досліджень, присвячених цьому, проте більшість з них проходить у протонних розчинах, зрідка у апротонних [46-48]. Більш ранні дослідження повідомляють, що проміжним продуктом відновлення вуглекислого газу на мідних електродах є чадний газ, який згодом відновлюється до вуглеводнів і спиртів, і такий самий

основний продукт реакції спостерігався на електродах з нікелю та платини з подальшою адсорбцією CO на поверхні. Базуючись на цих дослідженнях, можна поділити метали на дві групи (Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni та Pt) та HCOO^- (Pb, Hg, In, Sn, Cd і Tl): метали, що утворюють CO при адсорбції CO_2 на їхній поверхні. Однак автори торкалися лише теми реакцій відновлення вуглекислого газу у водних розчинах [49-52].

На сьогоднішній день вважається, що стадією, яка визначає швидкість реакції відновлення вуглекислого газу, часто є перше перенесення електрона на поверхнево адсорбовану молекулу вуглекислого газу. Наступний крок визначається тим, чи атом кисню або карбону зв'язується з поверхнею каталізатора. Якщо молекула газу містить атом кисню, то вона протонується з утворенням $^*\text{OCHO}$ (де * позначається атом, який безпосередньо адсорбується на поверхні). Навпаки, якщо з поверхнею зв'язується карбон, то атом кисню протонується з утворенням $^*\text{COOH}$. Подальше перенесення електронів призводить до утворення мурашиної кислоти або формиату в першому випадку, в той час як другий шлях призводить до утворення CO. Інший розподіл металів по їхній здатності стабілізувати проміжні сполуки в протонних розчинах має три групи: перша група (Au, Ag, Zn, Pd тощо) — сприяють адсорбції $^*\text{COOH}$ і виділяють CO як основний продукт, друга група (Sn, Pb, Hg, In, Bi) — сприяють адсорбції $^*\text{OCHO}$ і утворюють формиат як основний продукт, третя група (наприклад, Cu) може стабілізувати $^*\text{COOH}$ та $^*\text{CO}$ і здатний відновлювати вуглекислий газ більш ніж на два електрони. Знову ця класифікація застосовується до CO_2RR лише у протонних розчинах. Зазначається, що в апротонних розчинах, з низькою доступністю протонів, чадний газ стає переважаючим продуктом для відновлення металів головної групи [53].

Отже, більшість літератури присвячено реакціям відновлення або дисоціації вуглекислого газу у розчинах, але недостатньо досліджено можливі

електрохімічні реакції на твердих каталізаторах. Можливо, це пов'язано з тим, що дослідження реакцій відновлення вуглекислого газу пов'язані з розробкою дешевих способів синтезу палив і для їхнього точного утворення потрібне середовище з високим вмістом протонів, що досягається завдяки використанню розчинів.

Паладій є коштовним металом, проте його запаси в земній корі втричі більші, ніж платини. Паладій відіграє важливу роль у різних каталітичних реакціях у промисловому виробництві. Раніше паладій досліджували як претендент для використання у газових сенсорах для контролю воднемістких завдяки високим каталітичним властивостям та унікальній здатності утворювати гідриди в присутності H_2 [54]. Чистий Pd дуже сильно зв'язує CO, фактично розрахована енергія зв'язування навіть при високому покритті є дуже високою, тому десорбція цієї молекули з поверхні є надзвичайно ендергонічною. Варто відмітити, що на об'ємних паладієвих електродах селективність по відношенню до CO, як правило, низька і відбувається отруєння CO, що призводить до високопотенційного виділення водню як основної електрохімічної реакції. Інша ситуація на наночастинках з вуглецевою підтримкою, особливо менших за розміром в діапазоні від 2,5 до 4,5 нм. Таким чином, на поверхні Pd каталізаторів знаходиться певна кількість ділянок з меншою спорідненістю до CO, які можуть або продукувати і вивільняти CO, тобто, сприяти десорбції CO, утвореного на кристалічних ділянках паладію. Природа цих активних центрів не зовсім з'ясована, проте деякі ідеї щодо механізмів відносяться до області гетерогенного каталізу [45]. Додатково інші результати показали покращення відносного відгуку, часу відгуку та відновлення при вимірюванні вуглекислого та чадного газів при нанесенні на поверхню наночастинок паладію [55].

Описується вплив поверхневої деформації гетерогенних каталізаторів на їхні каталітичними властивості шляхом зміни електронної структури на

прикладі октаедрів та ікосаедрів паладію у водному розчині. Паладієві ікосаедри демонстрували максимальну фарадеївську ефективність виробництва CO 91,1% при 0,8 В порівняно з оборотним водневим електродом, що в 1,7 рази вище, ніж максимальна фарадеївська ефективність паладієвих октаедрів при 0,7 В. Проте чіткого і систематичного розуміння ефекту деформації в електрохімічному відновленні вуглекислого газу досі не вистачає [47]. У дослідженні електричних та температурних характеристик зв'язку поруватого кремнію та алюмінію було відзначено, що провідність регулюється поверхневими механізмами. Так, як кінцеві параметри поруватого кремнію сильно залежать від низки параметрів під час виготовлення і деякі з них дуже важко контролювати, спостерігається певна мінливість в електричних властивостях. Крім того, дисперсія електричних властивостей спостерігалась у різних вирощених зразках, у першу чергу через неконтрольовані параметри у процесі виготовлення. Це може стати проблемою для промислового застосування поруватого кремнію [36].

Структури PdCO₂, PdCO і PdH було оптимізовано за допомогою релятивістського ефективного потенціалу ядра і методу теорії функціоналу густини B3P86. Результати показують, що стабільною геометрією молекули PdCO₂ є плоска структура. Параметри структури R_{PdC}, R_{CO}, R_{CO'} і ∠OCO' становлять 0,2030 нм, 0,1183 нм, 0,1210 нм і 154,215° відповідно. Для молекули PdCO основним станом є 1Σ⁺, а параметри структури R(PdC), R(CO) і ∠PdCO становлять 0,1834 нм, 0,1140 нм і 180° відповідно. Основний стан PdH дорівнює 2Σ, а довжина зв'язку — 0,1526 нм [56].

Одне з останніх відкриттів на тему електрохімії відновлення вуглекислого газу за допомогою перехідних металів стверджують, що не всі проміжні продукти відновлення вуглекислого газу утворюються на стадіях прямого протонування. Було представлено карту селективності для двоелектронних продуктів (оксид карбону та форміат) на чистих металевих поверхнях,

використовуючи лише енергії зв'язку CO та OH як дескриптори. Більш того, автори вказують, що не всі проміжні етапи у цих реакціях можуть бути електрохімічними. Описується, що перехідні метали, які сильно зв'язують CO*, такі як Pd, Ni, Pt, Rh та Ir, будуть вище термодинамічної умови в рівнянні $\Delta G_{rxn}^{(i)} = \Delta G_{rxn}^{(ii)} - \Delta G_{rxn}^{(i)}$ — рушійна сила вільної енергії для утворення COOH* через вуглекислий газ, $\Delta G_{rxn}^{(ii)}$ — рушійна сила вільної енергії для утворення HCOO* через вуглекислий газ та H*), таким чином, ці метали відновлюють CO₂ лише до COOH*, а потім і до CO [57].

У контексті оксидів металів як чутливого елемента, особливо цікавими сенсорами є напівпровідники n-типу з шириною забороненої зони в діапазоні 2,5-3 eV. Оксид вольфраму в газових сенсорах використовується у різних формах, таких як нановолокна, нанопластики, наносфери, нанострижки, наноквіти та нанотрубки. Описується механізм чутливості таких сенсорів, який полягає у тому, що внаслідок хемосорбції між поверхнею WO₃ і негативно зарядженими іонами кисню (O₂⁻, O⁻ та O₂⁻), може утворюватися область густого електронного збіднення, що призводить до збільшення опору матеріалу. При впливі вуглекислого газу, молекули CO₂ реагують з іонами кисню, вивільняючи електрони у зону провідності WO₃, що зменшує опір газового сенсора та збільшує провідний канал. Для покращення властивостей WO₃ до виявлення вуглекислого газу додають різні метали. Було описано, що сенсори на основі наночастинок WO₃ з легуванням Pd демонструють вищу чутливість та селективність до вуглекислого газу у порівнянні з чистими наночастинками WO₃ [44].

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Технологія виготовлення зразків

Першим етапом виготовлення досліджуваних структур було формування шару поруватого кремнію на підкладці кремнію КДБ 7,5 Ом·см, тобто з основними носіями дірками, з кристалографічною орієнтацією поверхні (100) методом електрохімічного травлення в суміші HF та C₂H₅OH у співвідношенні 4:1 з режим густини струму 30 мА/см² протягом 60 секунд. Використання концентрованого розчину HF призводить до утворення мезопоруватого кремнію, який демонструє великий потенціал для сенсорних застосувань [58]. Діаметр утвореного шару поруватого кремнію становив 1,5 см, а товщина — 1-3 мкм.

Наступним кроком було нанесення тонкої плівки перехідного металу або композиту (Pd, W, Pd/W) крізь титанову маску на поверхню поруватого кремнію методом магнетронного розпилення в атмосфері особливо чистого аргону (99,9999 %) з товщиною до 10 нм. Композит складався з двох перехідних металів — Pd та W (розмір утворених металевих мікрочастинок складав 15-25 нм).

Для формування електричних контактів на поверхню чутливих структур було нанесено алюмінієві контакти (діаметр 1,5 мм, товщина 0,4-0,5 мкм) методом вакуумного випаровування. Наступною операцією був термічний відпал при температурі 600°C протягом 60 хв в атмосфері аргону для інкорпорації частинок перехідного металу у порувату матрицю кремнію.

Далі було здійснено дослідження морфології матриці виготовлених структур з будовою Si/Si_{por}/Me методом атомної силової мікроскопії та вимірювання вольт-амперних характеристик в атмосфері азоту та за присутності

вуглекислого газу (у діапазоні концентрацій 150-1200 ppm) при кімнатній температурі.

2.2 Метод електрохімічного травлення

Комірка для електрохімічного травлення має наступні елементи: алюмінієвий диск, ущільнювальне кільце, тefлонова комірка, платиновий контакт. Кремнієва пластина вставляється безпосередньо на алюмінієвий диск (анод) зверху кладеться ущільнююче кільце і комірка для травлення закручується. Таким чином, травленню буде піддаватися тільки верхня частина кремнієвої пластини. Наступним кроком у комірку заливається попередньо приготований розчин фторводневої кислоти і туди поміщається платиновий електрод (катод) (рис. 2.1). Така будова комірки дає змогу контролювати поруватість та товщину утвореного поруватого кремнію.

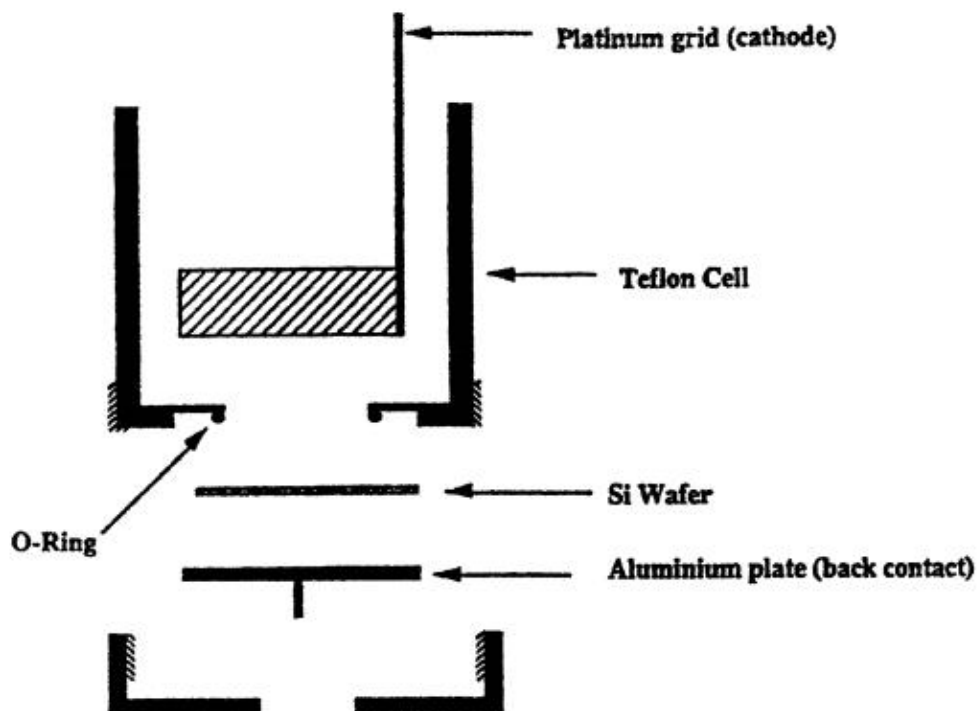


Рисунок 2.1 — Будова комірки для електрохімічного травлення.

2.3 Метод магнетронного розпилення

Метод магнетронного розпилення відбувається за принципом пружних зіткнень іонів інертного газу з атомами матеріалу мішені, що у результаті призводить до викидання атомів з їхніх рівноважних позицій. Коефіцієнт і швидкість розпилення матеріалу залежить від низки факторів: енергії, заряду, маси, дози та кута падіння іонів; кристалічної будови, ступеня чистоти, температури, шорсткості поверхні мішені; заряду ядра, маси, енергії зв'язку атома мішені та інші.

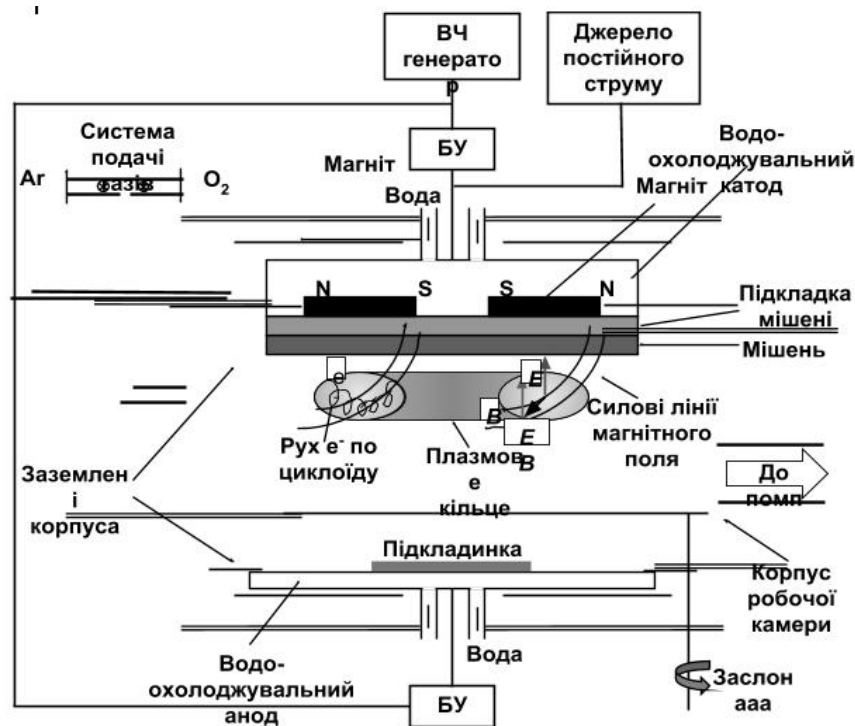


Рисунок 2.2 — Схема МРС (магнетронної розпилювальної системи).

Енергія розпилення частинок, їхній кутовий розподіл, відстань між поверхнею мішені, яка розпилюється, і поверхнею підкладки, на яку осаджується плівка металу, та тиск робочого газу в камері впливають на перенос розпилених атомів від мішені до поверхні конденсації. Енергію розпилених частинок та їх кутовий розподіл не регулюються, однак тиск робочого газу в

камері та відстані між мішенню та підкладкою (приймальною поверхнею) можуть бути незалежно регульовані. Форма та розміщення розпилювальною та приймальною поверхонь відносно одна одну визначає формування плівки. Формування плівки визначається формами та взаємним просторовим розміщенням розпилюваної та приймальної поверхонь, а також коефіцієнтом конденсації на різних ділянках приймальної поверхні. У свою чергу, швидкість розпилення та розподіл по поверхні мішені атомів, форма мішені та закон кутового розподілу розпиленних частинок, механізм переносу розпиленних частинок, форма приймальної поверхні та розподіл коефіцієнту конденсації по ній впливають на швидкість осадження атомів на приймальну поверхню. На рисунку 2.2 зображено схему магнетронної розпилювальної системи, де E — напруженість електричного поля, B — індукція магнітного поля, БУ — блок узгодження генератора з навантаженням.

2.4. Установка для вимірів електричні характеристики

У цьому дослідженні був використаний вимірювач імітансу E7-20 разом з програмним забезпеченням по автоматизації роботи вимірювача. ПЗ складається з двох програм: E7-20_CV_IV (вимірювання вольт-фарадної та вольт-амперної характеристик) та E7-20_IC_sampling (реєстрація змін характеристик по часу). Була виміряна вольт-амперна характеристика датчику для визначення напруги у зоні “флет-бенд” і показники зміни струму від часу при постійній нарузі. Діапазон вимірювання для струму складає від 0,01 мкА до 10мА. Діапазон установки напруги зміщення внутрішнього джерела від 0 до 40 В з дискретністю 20 мВ (в діапазоні від 0 до 4 В, включно) і 200 мВ (у діапазоні понад 4 до 40 В, включно).

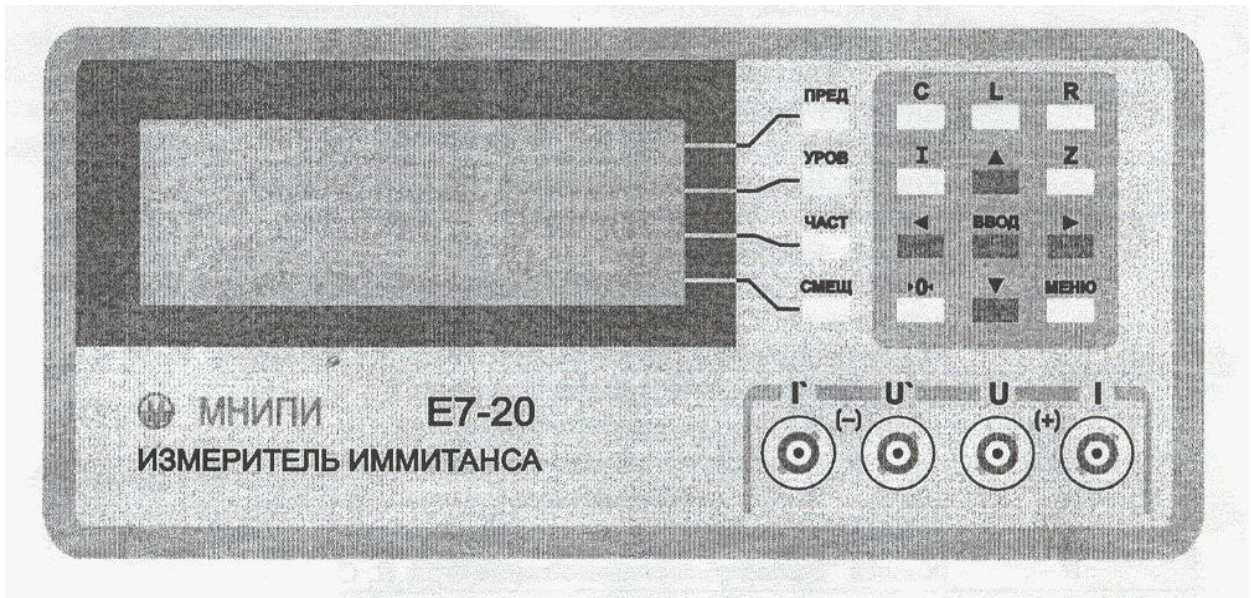


Рисунок 2.3 — Передняя панель прилада E7-20.



Рисунок 2.4 — Задняя панель прилада E7-20.

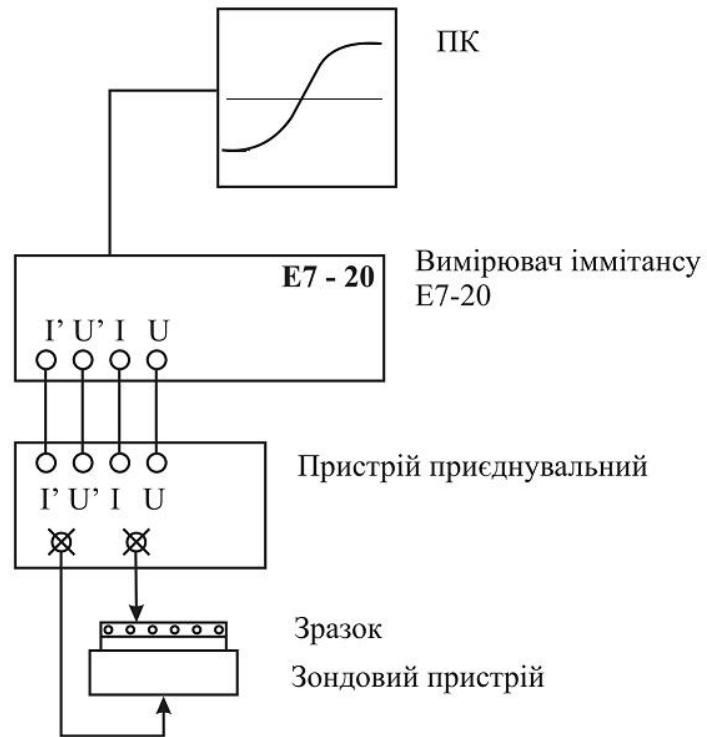


Рисунок 2.5 — Блок-схема автоматизованої установки для вимірювання I-V характеристик з використанням приладу E7-20.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Формування шарів поруватого кремнію методом електрохімічного травлення

Реакція утворення поруватого кремнію проходить у тefлоновій комірці для електрохімічного травлення за механізмом, зображеним на рисунку 3.1.

Для виготовлення зразків використовувався кремній КДБ 7,5 Ом·см, тобто з основними носіями дірками, з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Був обраний наступний режим: концентрація робочого розчину HF : C₂H₆O = 4 : 1, густина струму $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, час травлення 1 хв. Будова комірки передбачає 2 см² поверхні кремнію взаємодіє з розчином, тому був встановлений струм 60 мА. Після завершення процесу травлення зразок промивався в етилованому спирті. Етап сушіння проходив в інфрачервоній сушці і протягом 20 хв при температурі 30°C.

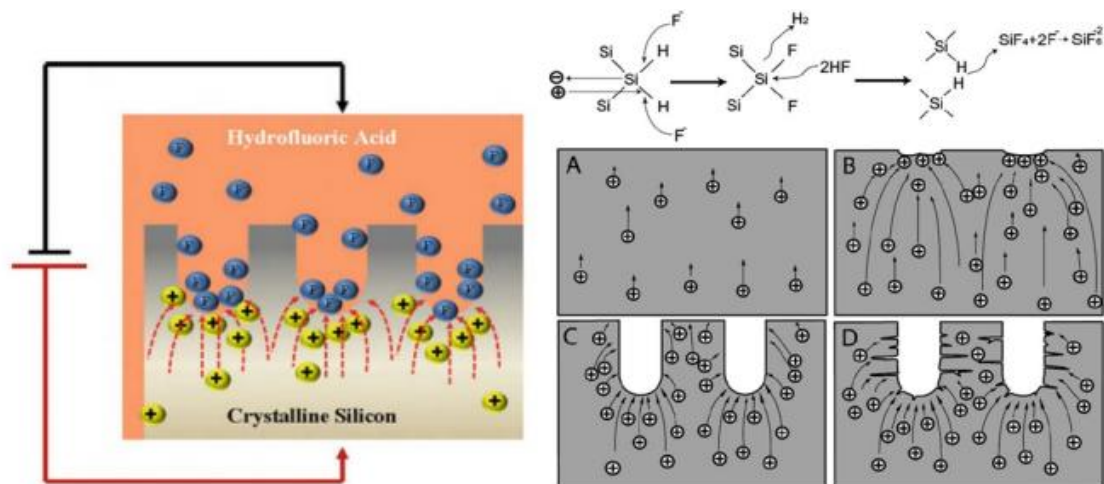


Рисунок 3.1 — Схема механізму електрохімічного травлення [59].

3.2. Нанесення тонких плівок металів методом магнетронного розпилення

Для покращення чутливості та селективності досліджуваних зразків до молекули вуглекислого газу на отримані зразки поруватого кремнію було нанесено металеві плівки — W та Pd. Товщина металової плівки паладію складала приблизно 10 нм. Напилення плівок відбувалось при напрузі 250 В та струмі 100 мА протягом 30 с. Виготовлення зразків закінчувалось етапом напилення омичного алюмінієвого контакту. Таким чином, було створено три різних структури загальної будови $Me/Si_{\text{пор}}/Si$. Було створено зразки з використанням паладію, вольфраму та композиту цих двох металів (паладій/вольфрам) для подальшого вивчення вольт-амперних характеристик подібних структур. На рисунку 3.2 показано схематичне зображення створених МДН-структур у перерізі.

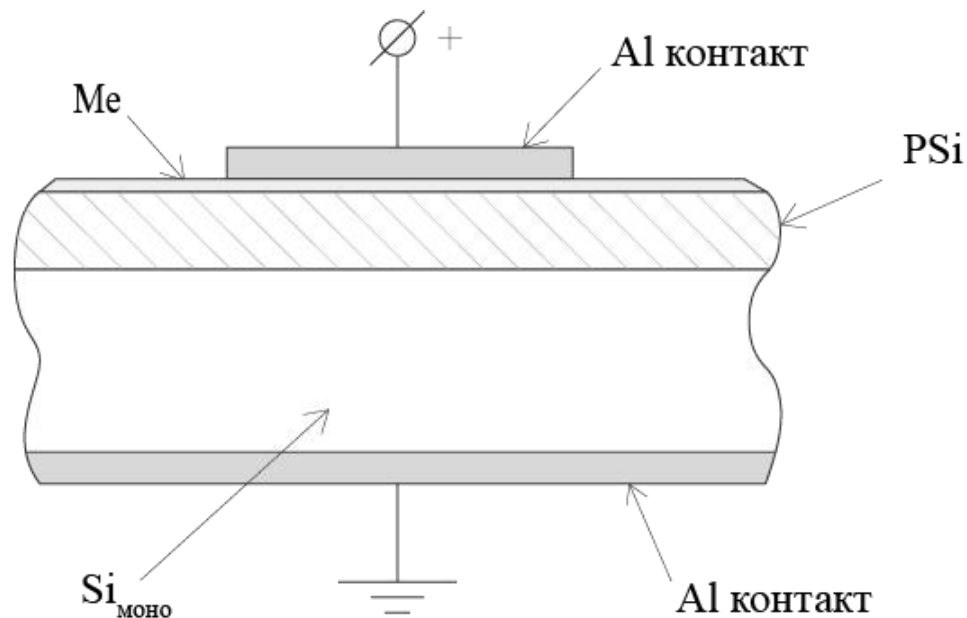


Рисунок 3.2 — Схематична будова створеного зразку (МДН-структура).

3.3. Дослідження морфології матриці поруватого кремнію з мікрочастинками паладію, вольфраму та їхнього композиту паладій/вольфрам методами атомної силової мікроскопії

Морфологія зразків із поруватого кремнію з наночастинками Pd та W було досліджено за допомогою атомної силової мікроскопії (АСМ). Результати досліджень структур Si_{por}/Pd та Si_{por}/W зображені на рис. 3.3 та рис. 3.4 відповідно. Тонкі плівки металів були сформовані методом магнетронного розпилення паладієвої та вольфрамовій мішені, відповідно. У результаті були сформовані структури з наночастинки металів розміром 15-25 нм (рис. 3.3). Порівнявши отримані результати, робимо висновок, що тонка плівка з паладію є більш однорідною та дисперсною, ніж з вольфраму. Можна зробити висновок, що функціоналізація матриці поруватого кремнію Pd та W не призводить до утворення суцільного шару металу, що підтверджується попередніми дослідженнями у літературі [60]. Також варто очікувати поверхнєве окислення поруватого кремнію після обробки металами, що було повідомлено для тонких плівок з Pd на поверхні поруватого кремнію [35].

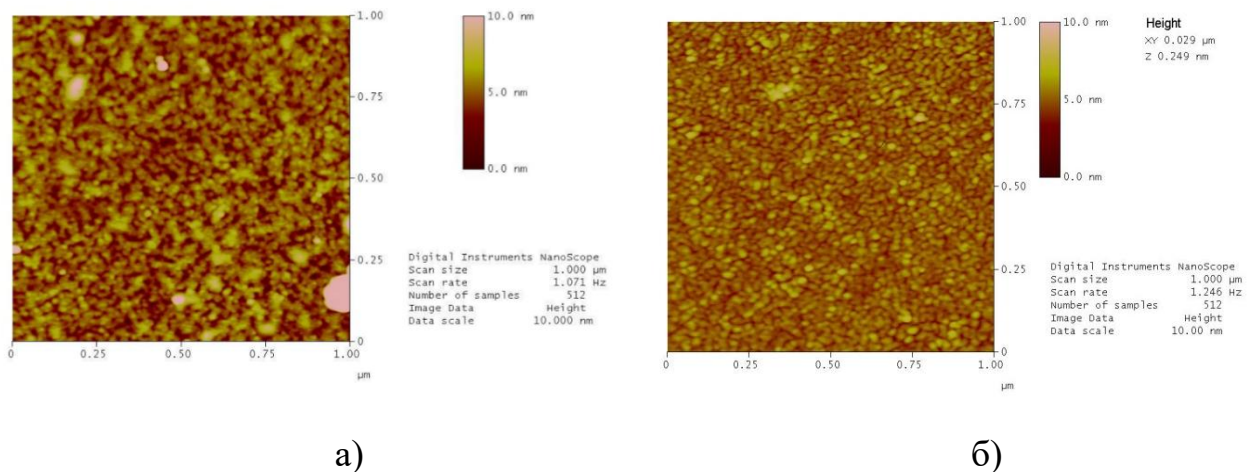


Рисунок 3.3 — Морфологія поверхні поруватого кремнію з тонкою плівкою вольфраму (а) та паладію (б) (товщиною 10 ± 5 нм), АСМ.

3.4. Дослідження впливу адсорбції вуглекислого газу на вольт-амперні характеристики сформованих газочутливих структур

На рис. 3.5 представлені вольт-амперні характеристики сформованих сенсорних структур на основі поруватого кремнію з вбудованими в пори наночастинками паладію (а), вольфраму (б) та композиту паладій/вольфрам (в) під дією молекул вуглекислого газу в діапазоні концентрацій 150-1200 ppm в атмосфері азоту, який був обраний через свої інертні властивості. Усі дослідження проводилися у різних діапазонах напруги в залежності від матеріалу чутливого електроду: від -6 В до 6 В — для структури з паладієвим чутливим електродом, від -4 В до 4 В — для вольфрамового електроду і від -1,6 В до 1,6 В — для електроду з композиту цих двох металів (Pd/W). Варто відзначити, що для структур з тонкими плівками W та Pd зі збільшеннями концентрації CO₂ струм падає, а для композиту Pd/W — зростає. Також спостерігаємо неоднакову величину реакції $|I_0 - I_p|$ на вимірних проміжках, тобто, імовірно, чутливість в значній мірі залежить від матеріалу чутливого електроду сенсорної структури. Необхідною умовою для створення на основі цих структур високочутливого сенсора на вуглекислий газ необхідно, щоб була лінійна залежність чутливості $|I_0 - I|$, від напруги у робочому діапазоні, де I_0 (А) — величина струму при нульовій концентрації вуглекислого газу (в атмосфері N₂), I_p (А) — величина струму при даній концентрації CO₂ в атмосфері N₂ (тобто структура піддавалася дії вуглекислого газу).

Після проведеного аналізу експериментальних даних, пряма гілка вольт-амперної характеристики була обрана, як найбільш чутлива до молекул вуглекислого газу. Ми нехтуємо проміжками, де змінювалися кути нахилу графіку струм-напруга, адже це свідчило про зміну природи взаємодії поверхневого шару та молекул вуглекислого газу. Основними критеріями для обрання робочого діапазону було:

1. лінійна залежність чутливості $|I_0 - I_p|$, від напруги у робочому діапазоні;
2. дискретність кривих для кожної концентрації CO_2 (відсутність перетинання) у робочому діапазоні;
3. наявність точки з максимальним значенням $|I_0 - I_p|$ у робочому діапазоні.

Робочі діапазони для кожної структури представлені на рис. 3.6. Для структури з паладієм робочий діапазон був у проміжку напруги від -6 В до -4,9 В (рис. 3.6а), для структур з вольфрамом — від -3 В до -2,5 В (рис. 3.6б) та для композиту цих металів (Pd/W) — від -1,6 В до -1,3 В (рис. 3.6в).

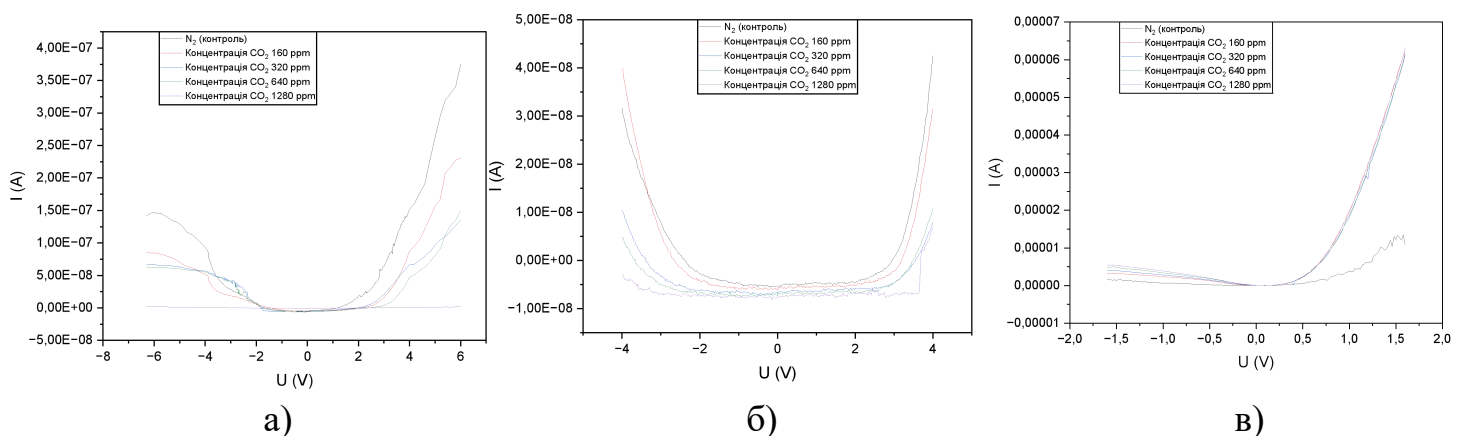


Рисунок 3.5 — Вплив адсорбції молекул вуглекислого газу при концентрації 150-1200 ppm в азоті на вольт-амперні характеристики сенсорних структур на основі поруватого кремнію з вбудованими мікрочастинками Pd (а), W (б) та композиту Pd/W (в).

Наступним кроком було визначення робочих точок для кожної структури. Робоча напруга підбирається по найбільшому показнику $|I_0 - I_p|$ у робочому діапазоні для даного типу чутливого електроду. Для сенсорної структури з паладієм робочу точку було визначено при напрузі -5,5 В; для вольфраму — при напрузі -3 В; для композиту Pd/W — при напрузі -1,5 В. У робочих точках були

розраховані сигнали відгуку для досліджуваних структур у відносних одиницях $|I_0 - I_p|/I_0$ (відносні одиниці), де I_0 (А) — це величина струму при нульовій концентрації CO_2 , було виміряно при 1 атм. азоту; I_p (А) — величина струму при певній концентрації CO_2 в азоті. Таким чином, сигнал відгуку досліджуваних структур був виражений у відносних одиницях. На основі обчислень, було побудовано графіки, які зображені на рис. 3.7.

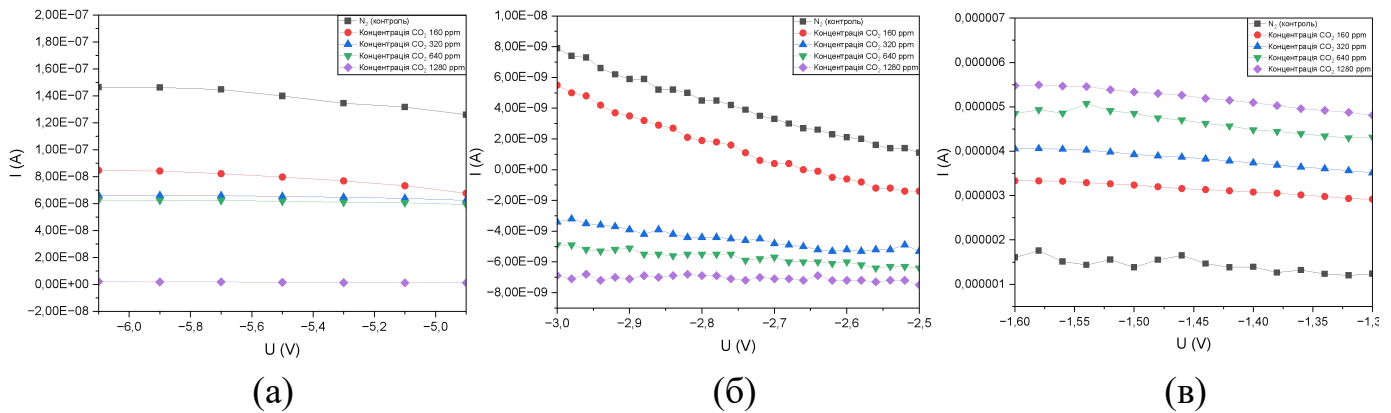


Рисунок 3.6 — Вплив адсорбції молекул CO_2 у робочих діапазонах напруги при концентрації 150-1200 ppm в азоті на вольт-амперні характеристики сенсорних структур на основі поруватого кремнію з вбудованими мікрочастинками Pd (а), W (б) та композиту Pd/W (в).

Отримані експериментальні криви на рис. 3.7 показують збільшення сигналу відгуку у відносних одиницях майже за лінійною залежністю від зростання концентрації вуглекислого газу в атмосфері N_2 . Це вказує на перспективність розробки чутливих та швидкодіючих сенсорних пристроїв для детектування вуглекислого газу при кімнатній температурі на основі подібних газочутливих структур.

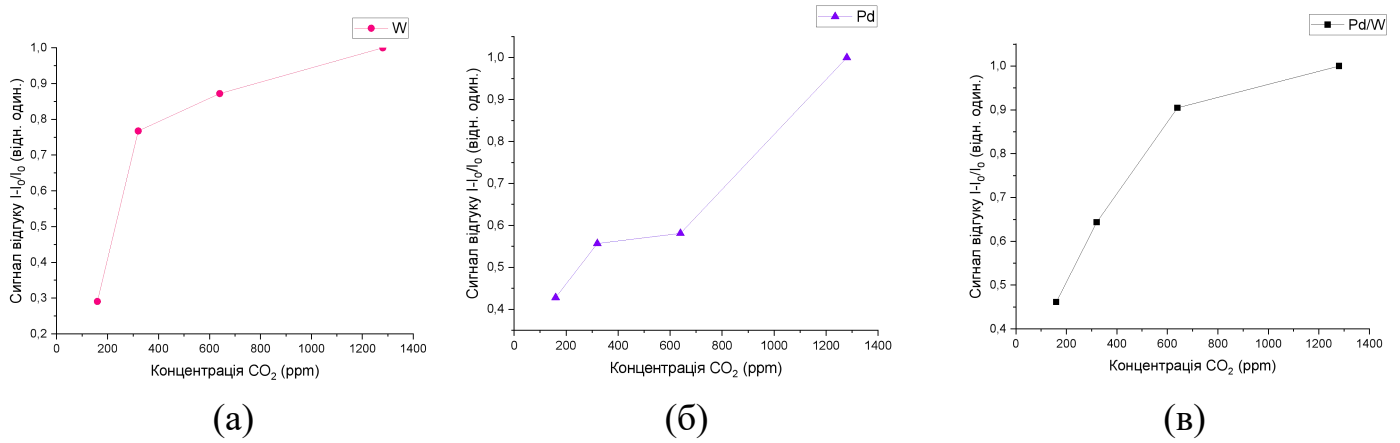


Рисунок 3.7 — Залежність сигналу відгуку $|I_0 - I_p|/I_0$ (відн. од.) газочутливої структури на основі поруватого кремнію з тонкими плівками W (а), Pd (б) та композиту Pd/W (в) під дією вуглекислого газу у діапазоні концентрацій (150-1200 ppm) в атмосфері азоту при кімнатній температурі.

Для визначення найбільш чутливої до адсорбованих молекул вуглекислого газу сенсорної структури було побудовано концентраційні залежності чутливості до CO_2 $|I_0 - I_p|$ (А). Отриманий графік представлено на рис. 3.8. Спостерігаємо, що найменшу чутливість має структура на основі поруватого кремнію з інкорпорованими нанокристаллами вольфраму, чіє значення близьке до нуля, хоча насправді спостерігається лінійний зріст значень з маленькою величиною $|I_0 - I_p|$, що підтверджується графіком на рис. 3.7а. Для структури з тонкою плівкою паладію спостерігався вищий сигнал відгуку. Також визначальним є те, що значення $|I_0 - I_p|$ при концентрації вуглекислого газу 150 ppm та 1200 ppm відрізняються на порядок.

Найбільш чутливим до молекул CO_2 виявився зразок на основі поруватого кремнію та композиту Pd/W. У цієї структури сигнал відгуку був на шість порядків більший, аніж у структур з тонкими плівками лише одного з металів. Також корисним є те, що сигнал відгуку для концентрації досліджуваного газу 1200 ppm виріс приблизно удвічі у порівнянні зі значенням $|I_0 - I_p|$ в 150 ppm

вуглекислого газу. Це вказує на перспективність використання подібних структур під час розробки чутливих та надійних твердотільних датчиків, адже велику зміну струму між безпечною та небезпечною величинами концентрації вуглекислого газу легше зафіксувати.

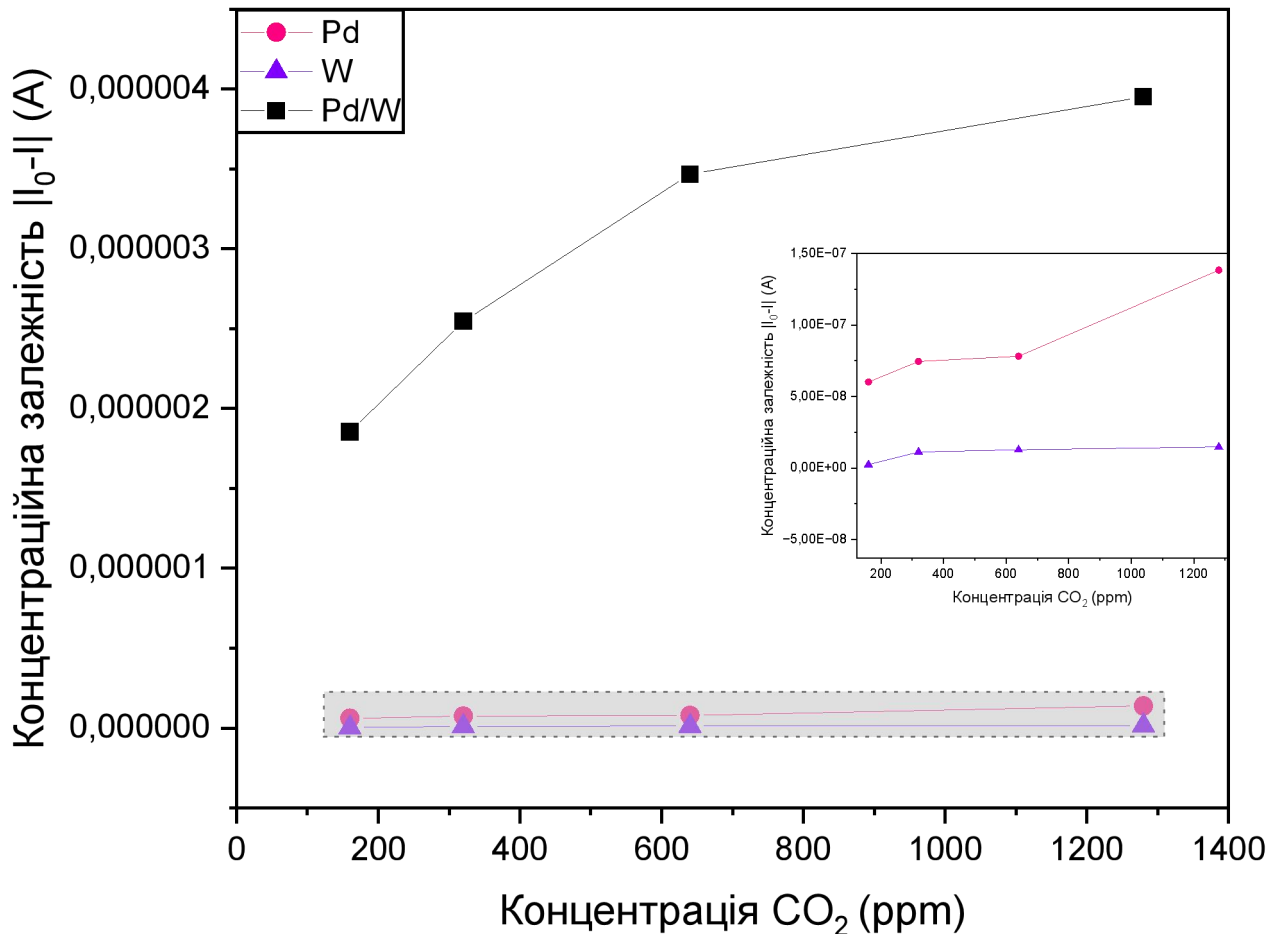


Рисунок 3.8 — Залежність сигналу відгуку $|I_0 - I_p|$ (А) структури на основі поруватого кремнію з тонкими плівками W, Pd та композиту Pd/W від концентрації вуглекислого газу (150-1200 ppm) в атмосфері азоту при кімнатній температурі.

Можливий механізм чутливості даних структур може полягати у наступному. При формуванні чутливого електроду з композиту на поверхні поруватого кремнію методом магнетронного розпилення послідовно наносяться тонкі плівки двох перехідних металів: Pd та W (15-25 нм). Ці металеві плівки на

поверхні є наноструктурованими через наноструктурованість поверхні поруватого кремнію, тобто формується Шотткі-подібна структура $\text{Si}_{\text{por}}/\text{Pd}/\text{W}$. Вона має висоту бар'єру ϕ_{b1} , яка визначається роботою виходу композиту Pd/W . Дані шари перехідних металів і поверхня Si_{por} мають велику кількість некомпенсованих зв'язків, що призводить до значного зростання їхньої хімічної активності. За даних умов відбувається окиснення вольфрамової плівки з утворенням WO_3 шляхом реакції: $2\text{W} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{WO}_3$ [61]. Це призводить до формування Шотткі-подібної структури з висотою бар'єру ϕ_{b2} , яка для даної структури визначається роботою виходу композиту Pd/WO_3 . У результаті цих процесів формується каталітично активний шар $\text{Si}_{\text{por}}/\text{Pd}/\text{WO}_3$ на якому відбувається дисоціація адсорбованих молекул вуглекислого газу за наступною реакцією: $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$. Молекули газоподібного монооксиду вуглецю є відновниками металів в їхніх оксидах. При адсорбції молекул CO на поверхні каталітично активного шару Pd/WO_3 в результаті хімічної взаємодії шару WO_3 з адсорбованими на його поверхні молекулами CO , відбувається відновлення WO_3 до W : $\text{WO}_3 + 3\text{CO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{W} + 3\text{CO}_2\uparrow$. Це призводить знову до зміни висоти бар'єра ϕ_{b2} на ϕ_{b1} та зміни струму I_p і зростанню чутливості пропорційної концентрації молекул CO_2 .

ВИСНОВКИ

За результатами виконання дипломної роботи було досліджено вплив адсорбованих молекул вуглекислого газу у діапазоні концентрацій 150-1200 ppm в азоті при кімнатній температурі методом вольт-амперних характеристик на структурах з шаром поруватого кремнію та тонкими плівками паладію, вольфраму та їхнього композиту Pd/W та зроблено наступні висновки:

1. Встановлено, що модифікація поверхні поруватого кремнію перехідними металами (Pd, W, Pd/W) збільшує чутливість структури до CO₂ та демонструє лінійну залежність зростання струму від концентрації вуглекислого газу.
2. Показано, що структура із композитом Pd/W має сигнал відгуку на шість порядків більший, ніж структури з тонкими плівками лише одного з металів (Pd або W), тому саме на основі цієї структури можна зробити високочутливий датчик на вуглекислий газ при кімнатній температурі у широкому концентраційному діапазоні.
3. Запропоновано механізм чутливості для структур будови поруватий кремній з композитом Pd/W до вуглекислого газу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gupta, P., Dillon, A. C., Bracker, A. S., & George, S. M. (1991). Ftir studies of H₂O and D₂O decomposition on porous silicon surfaces. *Surface Science*, 245(3), 360–372. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90038-t](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90038-t)
2. Inoue, H., Andersson, M., Yuasa, M., Kida, T., Spetz, A. L., & Shimano, K. (2011). CO₂ sensor combining an ionic capacitor and a binary carbonate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(1). <https://doi.org/10.1149/1.3512998>
3. Hooshmand, S., Kassanos, P., Keshavarz, M., Duru, P., Kayalan, C. I., Kale, İ., & Bayazit, M. K. (2023). Wearable nano-based gas sensors for environmental monitoring and encountered challenges in optimization. *Sensors*, 23(20), 8648. <https://doi.org/10.3390/s23208648>
4. Dervieux, E., Théron, M., & Uhring, W. (2021). Carbon Dioxide Sensing—Biomedical Applications to Human Subjects. *Sensors*, 22(1), 188. <https://doi.org/10.3390/s22010188>
5. Cazenave, P. W., Dewar, M., Torres, R., Blackford, J., Bedington, M., Artioli, Y., & Bruggeman, J. (2021b). Optimising environmental monitoring for carbon dioxide sequestered offshore. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 110, 103397. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103397>
6. Myhrvold, A. N., Olsen, E., & Lauridsen, Ø. (n.d.). Indoor environment in schools - pupils health and performance in regard to CO₂ concentrations. *Aretas Sensor Networks*. https://www.aretas.ca/sites/default/files/imce_images/Indoor%20Environment%20in%20Schools%20%E2%80%93%20Pupils%20Health%20&%20Performance%20in%20Regard%20to%20CO2%20Concentrations.pdf
7. The Government of the Hong Kong Special Administrative Region Indoor Air Quality Management Group. (2019, January). *A Guide on Indoor Air Quality*

- Certification Scheme for Offices and Public Places. IAQ Information Centre.
https://www.iaq.gov.hk/wp-content/uploads/2021/04/new-iaq-guide_eng.pdf
8. Indoor Air Facts No. 4 (revised) sick building syndrome. U.S. Environmental Protection Agency | US EPA. (1991, February).
https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-08/documents/sick_building_factsheet.pdf
 9. Persily, A., Bahnfleth, W. P., Kipen, H., Lau, J., Mandin, C., Sekhar, C., Wargoeki, P., & Weekes, L. C. N. (2022, February 2). ASHRAE Position Document on Indoor Carbon Dioxide.
https://www.ashrae.org/file%20library/about/position%20documents/pd_indoor_carbondioxide_2022.pdf
 10. Meng, X., Kim, S., Puligundla, P., & Ko, S. (2014). Carbon dioxide and oxygen gas sensors-possible application for monitoring quality, freshness, and safety of agricultural and food products with emphasis on importance of analytical signals and their transformation. *Han'gug Eung'yong Saengmyeong Hwa Haghoeji/Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 57(6), 723–733. <https://doi.org/10.1007/s13765-014-4180-3>
 11. Casalino-Matsuda, S. M., Berdnikovs, S., Wang, N., Nair, A., Gates, K. L., Beitel, G. J., & Sporn, P. H. S. (2021). Hypercapnia selectively modulates LPS-induced changes in innate immune and DNA replication-related gene transcription in the macrophage. *Interface Focus*, 11(2), 20200039. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0039>
 12. Shigemura, M., & Sznajder, J. I. (2021). Elevated CO₂ modulates airway contractility. *Interface Focus*, 11(2), 20200021. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0021>
 13. Masterson, C., Horie, S., McCarthy, S. D., Gonzalez, H., Byrnes, D., Brady, J., Fandiño, J., Laffey, J. G., & O'Toole, D. (2021). Hypercapnia in the critically

- ill: insights from the bench to the bedside. *Interface Focus*, 11(2), 20200032. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0032>
14. Linthwaite, V. L., Cummins, E., & Cann, M. J. (2021). Carbon dioxide detection in biological systems. *Interface Focus*, 11(2), 20210001. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2021.0001>
 15. Rossetti, T., Jackvony, S., Buck, J., & Levin, L. R. (2021). Bicarbonate, carbon dioxide and pH sensing via mammalian bicarbonate-regulated soluble adenylyl cyclase. *Interface Focus*, 11(2), 20200034. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0034>
 16. Salmerón, C., Harter, T. S., Kwan, G. T., Roa, J. N., Blair, S. D., Rummer, J. L., Shiels, H. A., Goss, G. G., Wilson, R. W., & Tresguerres, M. (2021). Molecular and biochemical characterization of the bicarbonate-sensing soluble adenylyl cyclase from a bony fish, the rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*. *Interface Focus*, 11(2), 20200026. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0026>
 17. Chen, S. T., Kowalewski, J., & Ray, A. (2021). Prolonged activation of carbon dioxide-sensitive neurons in mosquitoes. *Interface Focus*, 11(2), 20200043. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0043>
 18. Movahedi, M., Zoulias, N., Casson, S. A., Sun, P., Liang, Y. K., Hetherington, A. M., Gray, J. E., & Chater, C. C. C. (2021). Stomatal responses to carbon dioxide and light require abscisic acid catabolism in *Arabidopsis*. *Interface Focus*, 11(2), 20200036. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0036>
 19. Clarke, V. C., Danila, F. R., & Von Caemmerer, S. (2021b). CO₂ diffusion in tobacco: a link between mesophyll conductance and leaf anatomy. *Interface Focus*, 11(2), 20200040. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2020.0040>
 20. Rahmatnejad, V., Tolosa, M., Ge, X., & Rao, G. (2022). A novel approach to noninvasive monitoring of dissolved carbon dioxide in small-scale cell culture

- processes. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.968294>
21. Wang, D., Chen, Y., Liu, Z., Li, L., Shi, C., Qin, H., & Hu, J. (2016). CO₂-sensing properties and mechanism of nano-SnO₂ thick-film sensor. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 227, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.025>
 22. Solntsev, V. S. (2008). Influence of H₂S and H₂ adsorption on characteristics of MIS structures with Si porous layers. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics/Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*, 11(4), 381–384. <https://doi.org/10.15407/spqeo11.04.381>
 23. Kim, K. S., Jha, S. K., Kang, C., & Kim, Y. S. (2009b). Catalytic Pd–TiO₂ thin film based fire detector to operate at room temperature. *Microelectronic Engineering*, 86(4–6), 1297–1299. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.02.014>
 24. Gabouze, N., Belhousse, S., Cheraga, H., Ghellai, N., Ouadah, Y., Belkacem, Y., & Keffous, A. (2006). CO₂ and H₂ detection with a CH_x/porous silicon-based sensor. *Vacuum*, 80(9), 986–989. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.004>
 25. Barillaro, G. (2014). Porous Silicon Gas Sensing. In Springer eBooks (pp. 845–856). https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6_86
 26. Cullis, A. G., Canham, L. T., & Calcott, P. D. J. (1997). The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 82(3), 909–965. <https://doi.org/10.1063/1.366536>
 27. Gorbanyuk, T., Evtukh, A., Litovchenko, V., Solnsev, V., & Pakhlov, E. (2006). Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions. *Thin Solid Films*, 495(1–2), 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.188>
 28. Gupta, P., Dillon, A., Bracker, A., & George, S. (1991). FTIR studies of H₂O and D₂O decomposition on porous silicon surfaces. *Surface Science*, 245(3), 360–372. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90038-t](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90038-t)

29. Lehmann, V., Stengl, R., & Luigart, A. (2000). On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering. B, Solid-state Materials for Advanced Technology/Materials Science & Engineering. B, Solid-state Materials for Advanced Technology*, 69–70, 11–22. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(99\)00286-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(99)00286-x)
30. Kuntiyi, R., Zozulya, G., & Shepida, M. (2022). Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2022/1482877>
31. Durmus, Y. E., Roitzheim, C., Tempel, H., Hausen, F., Ein-Eli, Y., Kungl, H., & Eichel, R. A. (2019). Analysis on discharge behavior and performance of As- and B-doped silicon anodes in non-aqueous Si–air batteries under pulsed discharge operation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 50(1), 93–109. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01372-5>
32. Varfolomeev, A., Vasiliev, A., Zaretskiy, N., & Moritz, W. (2014). CO₂ Gas Sensor Based on MIS Structure with LaF₃ Layer. *Procedia Engineering*, 87, 1047–1050. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.341>
33. Kale, G. (1996). Investigation into an improved design of CO₂ sensor. *Solid State Ionics*, 86–88, 1107–1110. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00364-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00364-5)
34. Lewis, S. E., DeBoer, J. R., Gole, J. L., & Hesketh, P. J. (2005). Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 110(1), 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.014>
35. Kanungo, J., Maji, S., Saha, H., & Basu, S. (2010). Chemical surface modification of porous silicon with palladium and characterizations. *Materials Science and Engineering. B, Solid-state Materials for Advanced Technology/Materials Science & Engineering. B, Solid-state Materials for*

- Advanced Technology, 167(2), 91–96.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.046>
36. Deresmes, D., Marissael, V., Stievenard, D., & Ortega, C. (1995). Electrical behaviour of aluminium-porous silicon junctions. *Thin Solid Films*, 255(1–2), 258–261. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)05667-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)05667-3)
37. Wang, L., Zhou, T., Zhang, R., Lou, Z., Deng, J., & Zhang, T. (2016). Comparison of toluene sensing performances of zinc stannate with different morphology-based gas sensors. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 227, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.097>
38. Zhang, H., Zhu, Q., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, L., & Yu, B. (2007). One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties. *Advanced Functional Materials*, 17(15), 2766–2771. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601146>
39. Boudaden, J., Klumpp, A., Endres, H. E., & Eisele, I. (2019). Towards Low Cost and Low Temperature Capacitive CO₂ Sensors Based on Amine Functionalized Silica Nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(8), 1097. <https://doi.org/10.3390/nano9081097>
40. Rezk, M. Y., Sharma, J., & Gartia, M. R. (2020b). Nanomaterial-Based CO₂ Sensors. *Nanomaterials*, 10(11), 2251. <https://doi.org/10.3390/nano10112251>
41. Haensch, A., Koziej, D., Niederberger, M., Barsan, N., & Weimar, U. (2010). Rare earth oxycarbonates as a material class for chemoresistive CO₂ gas sensors. *Procedia Engineering*, 5, 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.09.067>
42. Haensch, A., Borowski, D., Barsan, N., Koziej, D., Niederberger, M., & Weimar, U. (2011). Faster Response Times of Rare-Earth Oxycarbonate Based Co₂

- Sensors and Another Readout Strategy for Real-World Applications. *Procedia Engineering*, 25, 1429–1432. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.353>
43. Gabouze, N., Belhousse, S., Cheraga, H., Ghellai, N., Ouadah, Y., Belkacem, Y., & Keffous, A. (2006c). CO₂ and H₂ detection with a CHx/porous silicon-based sensor. *Vacuum*, 80(9), 986–989. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.004>
44. Younes, N., Kashyout, A. E. H. B., Shoueir, K., & El-Kemary, M. (2022). Palladium doped tungsten oxide nanoparticle nanocomposite for sensitive detection of CO₂ and LPG gases. *Journal of Materials Research and Technology/Journal of Materials Research and Technology*, 19, 2633–2644. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.189>
45. Pavesi, D., Dattila, F., Van De Poll, R. C., Anastasiadou, D., García-Muelas, R., Figueiredo, M., Gruter, G. J. M., López, N., Koper, M. T., & Schouten, K. J. P. (2021). Modulation of the selectivity of CO₂ to CO electroreduction in palladium rich Palladium-Indium nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 402, 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.08.021>
46. Zhou, Y., Han, N., & Li, Y. (2020). Recent Progress on Pd-based Nanomaterials for Electrochemical CO₂ Reduction. *Wuli Huaxue Xuebao*, 0(0), 2001041–0. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb202001041>
47. Huang, H., Jia, H., Liu, Z., Gao, P., Zhao, J., Luo, Z., Yang, J., & Zeng, J. (2017). Understanding of strain effects in the electrochemical reduction of CO₂: Using PD nanostructures as an ideal platform. *Angewandte Chemie*, 56(13), 3594–3598. <https://doi.org/10.1002/anie.201612617>
48. Han, N., Ding, P., He, L., Li, Y., & Li, Y. (2019). Promises of Main Group Metal–Based Nanostructured Materials for Electrochemical CO₂ Reduction to Formate. *Advanced Energy Materials*, 10(11). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902338>

49. Hori, Y., Murata, A., & Takahashi, R. (1989). Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I*, 85(8), 2309. <https://doi.org/10.1039/f19898502309>
50. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., & Koga, O. (1994). Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, 39(11–12), 1833–1839. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7)
51. Viva, F. A. (2013). Electrochemical Reduction of CO₂ on Metal Electrodes. *Fundamentals and Applications Review. Advanced Chemistry Letters*, 1(3), 225–236. <https://doi.org/10.1166/acl.2013.1040>
52. Barcelos, M. M., De Lourdes Soprani Vasconcellos, M., & Ribeiro, J. (2024). Recent Progress in Electrochemical CO₂ Reduction at Different Electrocatalyst Materials. *Processes*, 12(2), 303. <https://doi.org/10.3390/pr12020303>
53. Han, N., Ding, P., He, L., Li, Y., & Li, Y. (2019b). Promises of Main Group Metal–Based Nanostructured Materials for Electrochemical CO₂ Reduction to Formate. *Advanced Energy Materials*, 10(11). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902338>
54. Kumar, A., Zhao, Y., Mohammadi, M. M., Liu, J., Thundat, T., & Swihart, M. T. (2022). Palladium Nanosheet-Based Dual Gas Sensors for Sensitive Room-Temperature Hydrogen and Carbon Monoxide Detection. *ACS Sensors*, 7(1), 225–234. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c02015>
55. De Araújo, E. P., Paiva, M. P., Moisés, L. A., Santo, G. S. D. E., Blanco, K. C., Chiquito, A. J., & Amorim, C. A. (2023). Improving Hazardous Gas Detection Behavior with Palladium Decorated SnO₂ Nanobelts Networks. *Sensors*, 23(10), 4783. <https://doi.org/10.3390/s23104783>

56. Ruan, Weidi & Luo, W. & Zhang, Lingyushan & Zhu, Z. & Meng, Dejian & Fu, Y.. (2009). Thermodynamics of CO₂ adsorbed on palladium surface. *Qiangjiguang Yu Lizishu/High Power Laser and Particle Beams*. 21. 1908-1912.
57. Tang, M. T., Peng, H., Lamoureux, P. S., Bajdich, M., & Abild-Pedersen, F. (2020). From electricity to fuels: Descriptors for C1 selectivity in electrochemical CO₂ reduction. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 279, 119384. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119384>
58. Melde, B. J., Johnson, B. J., & Charles, P. T. (2008b). Mesoporous Silicate Materials in Sensing. *Sensors*, 8(8), 5202–5228. <https://doi.org/10.3390/s8085202>
59. Kochergin, V., & Föll, H. (2009). Porous semiconductors. In *Engineering materials and processes*. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-578-9>
60. Torkiha, M., Lamehi-Rachti, M., Agha-Aligol, D., & Razi, F. (2008). Microbeam analysis of lateral inhomogeneity in depth penetration of Pd in porous silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions With Materials and Atoms*, 266(8), 1507–1510. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.024>
61. Lytovchenko, V., Gorbanyuk, T., & Solntsev, V. (2017). Mechanism of Adsorption-Catalytic Activity at the Nanostructured Surface of Silicon Doped with Clusters of Transition Metals and Their Oxides. *Ukrainian Journal of Physics*, 62(7), 605–614. <https://doi.org/10.15407/ujpe62.07.0605>
62. Saghatelian, A., Buriak, J., Lin, V. S., & Ghadiri, M. R. (2001). Transition metal mediated surface modification of porous silicon. *Tetrahedron*, 57(24), 5131–5136. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)00366-0](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)00366-0)
63. Kayahan, E., Bahsi, Z., Oral, A., & Sezer, M. (2015). Porous silicon based sensor for organic vapors. *Acta Physica Polonica. A*, 127(4), 1400–1402. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.127.1400>

64. Jin, W., Zhang, C., Chang, X., Fan, Y., Xing, W., & Xu, N. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of CO₂ to CO and O₂ over Pd/Mixed-Conducting Oxide Catalyst in an Oxygen-Permeable Membrane Reactor. *Environmental Science & Technology*, 42(8), 3064–3068. <https://doi.org/10.1021/es702913f>
65. Salamone, F., Sibilio, S., & Masullo, M. (2023). Low-cost carbon dioxide concentration sensors for assessing air quality in the built environment: an on-site evaluation of their measurement performance. *Journal of Physics. Conference Series*, 2600(10), 102019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2600/10/102019>
66. Lin, T., Lv, X., Hu, Z., Xu, A., & Feng, C. (2019). Semiconductor metal oxides as chemoresistive sensors for detecting volatile organic compounds. *Sensors*, 19(2), 233. <https://doi.org/10.3390/s19020233>