

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДОРОЩУК ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ

УДК 543.5+544.6:544.5+ 544.7+ 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**Кремнієві сенсорні структури з фотоелектричним та
нелінійно-оптичним відгуком**

102 – хімія

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі хімії

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

_____ (Дорощук В.В.)

Науковий керівник
АЛЕКСЄЄВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ
кандидат хімічних наук,
доцент

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Дорошук В. В. **Кремнієві сенсорні структури з фотоелектричним та нелінійно-оптичним відгуком.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2023.

Пошук нових трансд'юсерних принципів у сенсориці є одним з важливих завдань сучасної аналітичної хімії. Для його розв'язання необхідними є підбір, розробка та дослідження функціональних матеріалів із властивостями, що дозволяють застосувати нові підходи для вирішення реальних задач хімічного аналізу. Проведення таких досліджень дозволяє розробляти нові сенсорні системи, які можуть мати суттєві переваги, зокрема з точки зору автоматизації, вартості обладнання та ціни разового вимірювання, створення мультисенсорних систем, спрощення процедури аналізу та ін.

Дисертаційна робота присвячена розробці та дослідженню сенсорних структур на основі кремнію, аналітичний відгук яких базується на фізичних ефектах, хіміко-аналітичному використанню яких практично не приділялося уваги у літературі. У роботі розглядаються два такі ефекти: фотогенерація електрон-діркових пар та фотоіндуковані зміни показника світлозаломлення; а отже, і два типи сенсорних структур: з фотоелектричним та нелінійно-оптичним відгуком.

Запропоновані у роботі фотоелектричні сенсорні структури генерують фотострум, індукований світлом лазера, модульованим з високою частотою. Вимірювана сила цього струму залежить у значній мірі від швидкості рекомбінації електрон-діркових пар у напівпровіднику, яка в свою чергу пов'язана із процесами об'ємної та приповерхневої рекомбінації. Процес приповерхневої рекомбінації відбувається за участю поверхневих дефектів, ймовірність рекомбінаційних процесів на яких пов'язана із вигином енергетичних зон напівпровідника у приповерхневій області (області просторового заряду), а отже, із знаком та поверхневою густиною заряду на поверхні чутливого елементу. Тобто швидкість

приповерхневої рекомбінації і, як наслідок, сила генерованого фотоструму, корелює з хімічним складом рідини, нанесеної на чутливу поверхню. Таким чином, теоретично обґрунтовано, що сила генерованого фотоструму може бути використана, як аналітичний сигнал сенсорної структури.

Додатковий вплив на вигин зон у експериментальній установці може бути здійснений за рахунок додаткового освітлення та подальшої генерації носіїв заряду. Цей підхід успішно застосовано у прототипах сенсорних структур з фотоелектричним відгуком.

У роботі отримано та досліджено фотоелектричні сенсорні структури на основі монокристалічного кремнію з глибоким р-п переходом, відгук яких ґрунтується на зміні швидкості приповерхневої рекомбінації електрон-діркових пар у напівпровіднику залежно від хімічного складу рідини, нанесеної на чутливу поверхню. За результатами роботи виготовлено та досліджено прототипи сенсорних структур, чутливі до рН, іонних ПАР та нітрат-іону. Встановлено лінійні залежності фотоструму від рН та логарифму концентрації цільових іонів у діапазоні $\text{pH} = 5 - 9$ та $C(\text{NO}_3^-) = 10^{-1} - 10^{-5} \text{ М}$. Проведено дослідження селективності до нітрат-іонів у присутності сульфату та обраховано оцінку логарифму коефіцієнта селективності ($-\log K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = 3,5$).

З метою спростити калібрування сенсорів на основі досліджених фотоелектричних структур та враховуючи значну подібність природи аналітичного сигналу та відповідного сигналу в потенціометрії з застосуванням іон-селективних електродів адаптовано модифікований метод багатократної стандартної добавки для використання при вимірюванні нітрат-іонів потенціометричним методом. Модифікований підхід, на відміну від класичних методів стандартної добавки, що застосовуються для залежностей «сигнал/логарифм концентрації іону», не потребує попереднього встановлення кутового коефіцієнту електродної функції, а отже проведення калібрування та може бути застосований для сенсорів на основі досліджених кремнієвих структур.

Від станів на поверхні напівпровідника залежать не лише фотоелектричні властивості. Зокрема при опроміненні зразків вільних шарів поруватого кремнію лазерним променем високої інтенсивності спостерігається ряд нелінійно-оптичних

явищ, серед яких: явище штучної оптичної анізотропії, що спричинене розташуванням пор (так зване подвійне променезаломлення), генерація вищих гармонік, самофокусування чи самодефокусування лазерного променя та двофотонне поглинання. У роботі запропоновано використати зміни, яких зазнають ці явища при адсорбції аналіту на поверхню вільних шарів поруватого кремнію, як аналітичний відгук сенсорної структури.

Серед вказаних явищ, як нелінійно-оптичний тип відгуку обрано реєстрацію фотоіндукованих змін повного пропускання та показника заломлення залежно від станів на поверхні чутливого елементу на основі модифікованого поруватого кремнію при дії на нього лазерним променем високої інтенсивності. Для цього досліджено серію хімічно модифікованих вільних шарів поруватого кремнію та встановлено зміни повного та приосьового пропускання після відновлення, окиснення та функціоналізації його поверхні алкільними групами. А також, досліджено вплив водяної пари, адсорбованої у порах окисненого поруватого кремнію, на зміну таких властивостей.

Отримані прототипи фотоелектричних сенсорних структур можуть бути використані для встановлення вмісту аніонів у водних розчинах. Сенсори такого типу на відміну від тих, що уже існують, можуть бути повністю автоматизовані та використовуватись для вимірювання вмісту іонів *in situ*. Перевагою запропонованого принципу реєстрації відгуку є відсутність необхідності використовувати електроди порівняння та можливість застосування спрощеної процедури калібрування. Також на їх основі перспективним є створення мультипараметричних сенсорних систем. У свою чергу нелінійно-оптичний тип сенсорів перспективний для дослідження складу парів, зокрема у галузі моніторингу якості повітря, технологічних газів та контролю технологічних процесів.

Ключові слова: Напівпровідниковий сенсор, електрохімічний сенсор, електрохімія, фотоелектрохімія, покриття поверхні, плівка SiO_2 , полімерні селективні плівки, іон-селективний електрод, рекомбінація, фотострум, поруватий кремній, нелінійно-оптичний відгук, фотоіндуковані зміни пропускання, аналіз води, метод добавок.

SUMMARY

Doroshchuk V.V. **Silicon sensor structures with photoelectric and nonlinear-optical response.** - Manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 - chemistry. – Taras Shevchenko Kyiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The research of new transducer principles in sensor science is one of the important tasks of modern analytical chemistry. To solve it, it is necessary to select, develop and research new functional materials with properties that allow applying new approaches to solve real tasks of chemical analysis. Conducting such research allows development of new sensor systems, which can have significant advantages, in particular from the point of view of automation, the cost of equipment and the price of a single measurement, the creation of multi-sensor systems, simplification of the analysis procedure, etc.

The dissertation work is devoted to the development and research of sensor structures based on silicon, the analytical response of which is based on physical effects, the chemical-analytical use of which was practically not paid attention in the literature. The paper considers two such effects: photogeneration of electron-hole pairs and photoinduced changes in the refractive index; and therefore, two types of sensor structures: with photoelectric and nonlinear-optical response.

The photoelectric sensor structures proposed in the work generate a photocurrent induced by laser light modulated at a high frequency. The measured strength of this current depends to a large extent on the velocity of recombination of electron-hole pairs in the semiconductor, which in turn is related in-volume and near-surface recombination processes. The near-surface recombination process takes place involving recombination surface defects, the probability of recombination processes on which is related to the bending of the energy bands of the semiconductor in the near-surface region (space charge region), and therefore, to the sign and surface density of the charge on the surface of the sensitive element. The velocity of near-surface recombination and, as a result, the strength of the generated photocurrent correlates with the chemical composition of the liquid

applied to the sensitive surface. Thus, it is theoretically justified that the power of the generated photocurrent can be used as an analytical signal of the sensor structure.

An additional influence on the bending of the zones in the experimental setup can be made using additional illumination and subsequent generation of additional charge carriers. This approach has been successfully applied in prototypes of sensor structures with photoelectric response.

Photoelectric sensor structures based on monocrystalline silicon with a deep p-n junction were obtained and investigated in the work. The response of such sensor structured is based on the change in the velocity of near-surface recombination of electron-hole pairs in the semiconductor depending on the chemical composition of the liquid applied to the sensitive surface. Based on the results of the work, prototypes of sensor structures sensitive to pH, ionic surfactants, and nitrate ion were manufactured and investigated. Linear dependences of the photocurrent on pH and the logarithm of the concentration of target ions in the range of $\text{pH} = 5 - 9$ and $C(\text{NO}_3^-) = 10^{-1}-10^{-5}\text{M}$ were established. Selectivity to nitrate ions in the presence of sulfate was studied and the estimate of the logarithm of the selectivity coefficient was calculated ($-\log K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = 3,5$).

In order to simplify the calibration of sensors based on the investigated photoelectric structures and taking into account the significant similarity of the nature of the analytical signal and the corresponding signal in potentiometry using ion-selective electrodes, a modified method of multiple standard addition was adapted for use in the measurement of nitrate ions by the potentiometric method. The modified approach, in contrast to the classical methods of the standard addition used for "signal/logarithm of the ion concentration" dependences, does not require prior establishment of the slope of the electrode function, and therefore calibration, and can be applied to sensors based on the investigated silicon structures.

Not only photoelectric properties depend on the states on a semiconductor surface. In particular, when samples of free layers of porous silicon are irradiated with a high-intensity laser beam, a number of nonlinear optical phenomena are observed, including: the phenomenon of artificial optical anisotropy caused by the arrangement of pores (the

so-called birefringence), generation of higher harmonics, self-focusing or self-defocusing of the laser beam and two-photon absorption. In the work, it is proposed to use the changes that these phenomena undergo during the adsorption of the analyte on the surface of the free layers of porous silicon as an analytical response of the sensor structure.

Among the indicated phenomena, the registration of photoinduced changes in total transmittance and refractive index depending on the states on the surface of a sensitive element based on modified porous silicon irradiated with a high-intensity laser beam was chosen as a non-linear optical response. For this purpose, a series of chemically modified free layers of porous silicon were investigated and changes in total and axial transmittance were determined after reduction, oxidation, and functionalization of its surface with alkyl groups. Also, the influence of water vapor adsorbed in the pores of oxidized porous silicon on the change of such properties was investigated.

The obtained prototypes of photoelectric sensor structures can be used to determine the content of anions in aqueous solutions. Sensors of this type, unlike those that already exist, can be fully automated and used to measure ion content *in situ*. Among the advantages of the proposed signal registration principle are the no need to use reference electrodes and the possibility of applying a simplified calibration procedure. It is also promising to create multiparametric sensor systems based on them and ability of registration the surface maps. In turn, the nonlinear-optical type of sensors is promising for studying the composition of vapors, in particular in the field of air quality monitoring, technological gases and control of technological processes.

Key words: semiconductor sensor, electrochemical sensor, electrochemistry, photoelectrochemistry, surface coating, SiO₂ film, polymer selective films, ion-selective electrode, recombination, photocurrent, porous silicon, nonlinear-optical response, photoinduced changes in transmittance, water analysis, addition technique.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у періодичних наукових виданнях:

1. Uklein, A.V.; Multian, V.V.; Oliinyk, B.V.; **Doroshchuk, V.V.**; Alekseev, S.A.; Lysenko, V.V.; Brodyn, M.S.; Gayvoronsky, V.Ya. Impact of Water Adsorption on Nonlinear Optical Properties of Functionalized Porous Silicon. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, 12:69. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1805-y>

Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків поруватого кремнію, хімічна функціоналізація їх поверхні, дослідження методом ІЧ-спектроскопії та гравіметричним методом, участь у плануванні та проведенні експериментів з дослідження нелінійно-оптичних характеристик та у написанні статті.

2. **Doroshchuk, V.**; Oliinyk, B.; Alekseev, S. Modified Gran's Plot Method for Calibrationless Potentiometric Nitrate Determination, *Methods Objects Chem. Anal.*, **2022**, 17(2), pp 70-80. <https://doi.org/10.17721/moca.2022.70-80>

Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, написання статті.

Тези наукових доповідей за темою дисертації:

1. **Дорощук, В.В.**; Уклеїн, А.В.; Мультян, В.В.; Олійник, Б.В.; Алексєєв, С.О.; Гайворонський, В.Я. Вплив поверхневої адсорбції води на нелінійно-оптичні властивості функціоналізованого пористого кремнію, *Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії: Сучасні Тенденції 2017*, 18–21 жовтня 2017, Київ, с. 125.

Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків та функціоналізація їх поверхні, характеристика зразків, участь експерименті з дослідження нелінійно-оптичних характеристик, доповідь та написання тез.

2. **Дорощук, В.В.**; Олійник, Б.В.; Алексєєв, С.О. Модифікований метод Грана для безкалібровочного потенціометричного визначення нітратів, *Тези*

доповідей XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 17-19 травня 2023, Київ, с. 18.

Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, доповідь та написання тез.

3. **Дорощук, В.В.;** Олійник, Б.В.; Козинець, О.В.; Алексєєв, С.О.; Литвиненко, С.В. Кремнієвий сенсорний елемент з глибоким р-п переходом, чутливий до ПАР, XXII Наукова молодіжна конференція "Проблеми і досягнення сучасної хімії". Збірник тез доповідей. 14-15 вересня 2023, Одеса, с. 11.

Особистий внесок здобувача: виготовлення іонселективної плівки та сенсорної структури, дослідження характеристик іонселективної плівки, участь у плануванні та проведенні фотоелектричних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних, доповідь та написання тез.

4. **Дорощук, В.;** Бубка, К.; Олійник, Б.; Козинець, О.; Алексєєв, С.; Литвиненко, С. Кремнієві сенсорні структури з глибоким р-п переходом, Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПП ім. Ігоря Сікорського. Збірка тез доповідей, 26-29 вересня 2023, Київ, с. 110.

Особистий внесок здобувача: виготовлення іонселективної плівки та сенсорної структури, дослідження характеристик іонселективної плівки, участь у плануванні та проведенні фотоелектричних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних, доповідь та написання тез.

5. **Doroshchuk, V.;** Litvinenko, S.; Kozinetz, A.; Oliinyk, B.; Alekseev, S. Influence of pH on the photocurrent of silicon sensing elements with deep p-n junction and additional lighting, *Ukrainian Conference with International Participation "CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE" Book of abstracts*, 11-12 October, 2023, Kyiv, p. 41.

Особистий внесок здобувача: виготовлення сенсорної структури, участь у плануванні та проведенні фотоелектричних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних, доповідь та написання тез.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	5
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	8
ЗМІСТ	10
СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	21
1.1 Сенсорні технології у хімічному аналізі.....	21
1.1.1 Поняття «сенсор» та пов’язані терміни та поняття	21
1.1.2 Класифікація сенсорів, що застосовуються у хімічному аналізі.	22
1.1.3 Особливості використання сенсорів у аналізі. Переваги та недоліки сенсорних технологій у порівнянні з класичними та інструментальними методами аналізу.	24
1.2 Кремній. Огляд сенсорних структур на основі кремнію	29
1.2.1 Ретроспектива розвитку польових транзисторів, як передумова для розвитку інших напівпровідникових хімічних мікросенсорів.....	29
1.2.2 Властивості кремнію, що дозволяють застосувати неklasичні принципи отримання відгуку	36
1.3 Фотоелектрохімічні та рекомбінаційні сенсори	40
1.3.1 Фотоелектричні властивості напівпровідників. Рекомбінація.	40
1.3.2 Фотоелектрохімічні сенсори	41
1.3.3 Сенсори на основі рекомбінаційних ефектів.....	43

1.4 Нелінійно-оптичні властивості кремнію	47
1.5 Селективність сенсорів. Методи досягнення та підвищення селективності	49
1.5.1 Селективність сенсорів та способи її покращити	49
1.5.2 Хімічна модифікація поверхні чутливого елемента.....	51
1.5.3 Іон-селективні мембрани на плівки.....	52
1.5.4 Методи нанесення полімерних плівок на поверхню	56
1.6 Математична обробка відгуку	58
1.6.1 Калібрування сенсора та можливі способи спростити процедуру вимірювання	58
1.6.2 Принципи обробки зображень	60
1.7 Висновок з огляду літератури.....	62
 РОЗДІЛ 2 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ГЛИБОКИМ P-N ПЕРЕХОДОМ, ЧУТЛИВІ ДО pH.....	65
2.1 Фотострум, як аналітичний сигнал. Вплив рекомбінації на величину фотоструму.....	65
2.2 Виготовлення чутливого елемента.....	67
2.3 Процедура вимірювання залежності фотоструму від pH та додаткового освітлення.....	69
2.4 Результати вимірювання залежності фотоелектричного відгуку від pH розчину	73
2.5 Висновки з Розділу 2.....	81
 РОЗДІЛ 3 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ГЛИБОКИМ P-N ПЕРЕХОДОМ, ЧУТЛИВІ ДО ПАР	83

3.1 Способи забезпечення селективності та формування селективного бар'єру на поверхні чутливого елементу.....	83
3.2. Синтез іонообмінника та приготування розчину іонселективної мембрани/плівки.....	84
3.3 Виготовлення іонселективних електродів.....	85
3.4 Дослідження отриманих іонселективних електродів.....	87
3.5 Дослідження залежності ємності електрохімічної комірки від концентрації ПАР у електроліті.....	91
3.6 Реєстрація та математична обробка фотоелектричного відгуку структур, чутливих до іонних ПАР	96
3.7 Висновки з Розділу 3.....	104
 РОЗДІЛ 4 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ГЛИБОКИМ P-N ПЕРЕХОДОМ, ЧУТЛИВІ ДО НІТРАТ-ІОНУ	105
4.1 Виготовлення та дослідження властивостей селективної до нітрат-іонів полімерної плівки.....	105
4.2 Вимірювання вмісту нітрат-іону у модельних розчинах за методом багатократної стандартної добавки методом прямої потенціометрії.	111
4.3 Реєстрація та математична обробка змін фотоструму нітрат-селективних сенсорних структур.....	122
4.4 Висновки з Розділу 4.....	128
 РОЗДІЛ 5 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ З НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНИМ ВІДГУКОМ	131

5.1 Виготовлення сенсорних структур для отримання нелінійно-оптичного відгуку	131
5.1.1 Одержання вільних шарів поруватого кремнію.....	131
5.1.2 Хімічне модифікування поверхні вільних шарів поруватого кремнію	134
5.1.2.1 Відновлення поверхні поруватого кремнію	134
5.1.2.2 Модифікування поверхні поруватого кремнію алкільними групами .	134
5.1.2.3 Окиснення поруватого кремнію	135
5.2 Інструментальне оформлення дослідження оптичних та нелінійно-оптичних характеристик	136
5.3 Результати дослідження кремнієвих сенсорних структур з нелінійно-оптичним відгуком.....	137
5.3.1 Дослідження оптичних характеристик та деякі аспекти процесу модифікації поверхні.....	137
5.3.2 Аналіз пружного оптичного розсіювання	142
5.3.3 Нелінійно-оптичний відгук	144
5.4 Висновки з Розділу 5.....	153
ВИСНОВКИ.....	155
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	157

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПК – поруватий кремній.
- SDS – додецилсульфат натрію.
- PBS – фосфатний буферний розчин.
- ФЕ – фотоелектричний.
- NLO – нелінійно-оптичний.
- ICE – іон-селективний електрод.
- ІСП – іон-селективна плівка.
- ІСМ - іон-селективна мембрана.
- БІС – буфер для створення іонної сили.
- ТГФ – тетрагідрофуран.
- ПВХ – полівінілхлорид.
- КК – кутовий коефіцієнт електродної функції або прямої.
- ЕРС – електрорушійна сила електрохімічної комірки.
- ГДК – гранично допустима концентрація.
- FET – польовий транзистор.
- MOSFET – метал-оксидний польовий транзистор.
- ISFET – іон-селективний польовий транзистор.
- REFET – польовий транзистор порівняння.
- CHEMFET – хімічний польовий транзистор (сенсор).
- ENFET – ензимний польовий транзистор (сенсор).
- IMFET – імуно-ферментний польовий транзистор (сенсор).
- MISFET – метал-ізоляторний польовий транзистор.
- LAPS – потенціометричний сенсор з світловою адресацією.
- МІН – структура Метал/Ізолятор/Напівпровідник.
- V_{bias} – напруга зміщення.
- ОПЗ – область просторового заряду напівпровідника.
- V_{FB} – напруга плоских зон.
- ЕІН – структура Електроліт/Ізолятор/Напівпровідник.
- РЕС – фотоелектрохімічний (сенсор).

ВСТУП

Актуальність теми.

Пошук нових трансд'юсерних принципів у сенсориці є одним з важливих завдань сучасної аналітичної хімії. Проведення таких досліджень дозволяє розробляти нові сенсорні системи, які можуть мати суттєві переваги, зокрема з точки зору автоматизації, вартості обладнання та разового вимірювання, створення мультисенсорних систем, спрощення процедури аналізу та ін. Загалом сучасний світ тримає вектор на мініатюризацію пристроїв та діджиталізацію процесів, тому можливість створювати мініатюрні та автоматизовані системи є актуальною і для сучасного хімічного аналізу. Розв'язання всіх вказаних питань потребує підбору, розробки та дослідження функціональних матеріалів, властивості яких дозволяють перетворити нові ідеї у готовий пристрій.

Сенсори на основі кремнію не новинка. Роботи в цьому напрямку проводяться вже не одне десятиліття. Прикладом успішно реалізованих хімічних сенсорів такого типу є іонселективні польові транзистори. Представлені у даній роботі нові фотоелектричні сенсорні структури під дією модульованого лазерного випромінювання генерують струм, що виступає аналітичним сигналом. Сила фотоструму залежить від швидкості приповерхневої рекомбінації електрон-діркових пар у напівпровіднику. Одним із суттєвих чинників, що викликають зміни швидкості приповерхневої рекомбінації, є знак та поверхнева густина заряду на поверхні чутливого елемента. Тобто швидкість приповерхневої рекомбінації і, як наслідок, сила генерованого фотоструму корелює з хімічним складом рідини на чутливій поверхні.

Крім фотоелектричних, кремній має також унікальні оптичні та нелінійно-оптичні властивості, які роблять його перспективним матеріалом для виготовлення фотонних кристалів та сенсорів. Аналогічно до фотоелектричних властивостей, нелінійно-оптичні властивості кремнію, зокрема ефект фотоіндукованої зміни показника заломлення пористого кремнію, значною мірою зумовлені енергетичними станами на його поверхні. Отже, кількісні характеристики цього

ефекту можуть бути використані, як аналітичний сигнал хімічного сенсору, для визначення якісного та кількісного складу адсорбованих на поверхні аналітів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Робота виконувалася на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках ДБ 16БП037-05 «Новітні оптичні, електрохімічні і супрамолекулярні наноструктуровані сенсорні системи для екоаналітичних та медикобіологічних цілей» (2016 р., № держреєстрації 0116U002557) та 18БП037-01 «Супрамолекулярні ансамблі в розчині і на поверхні твердих матриць, квантові точки і люмінесцентні реагенти спрямованої дії в хімічному аналізі» (2018 р., № держреєстрації 0118U001125).

Частина результатів була отримана за фінансової підтримки міжнародного проекту Horizon 2020 RISE “Carbon-based nano-materials for theranostic application” (грантова угода № 690945).

Мета та завдання дослідження.

Метою даної роботи було створення сенсорних структур на основі кремнію, відгук яких зумовлено зміною фотогенерованого струму або нелінійно-оптичних властивостей залежно від хімічного складу зовнішнього середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- Виготовити сенсорну структуру на основі кремнію з чутливою поверхнею та глибоким р-п переходом, яка дозволяє реєструвати фотогенерований струм і одержувати індивідуальний відгук від різних точок чутливої поверхні елемента.
- Для сенсорної структури з чутливою поверхнею, вкритою діоксидом кремнію, дослідити зміну фотоелектричного відгуку від зміни рН розчину на поверхні;
- Виготовити сенсорні структури з нанесеними на чутливу поверхню кремнію плівками на основі ПВХ, селективними до іонних ПАР та нітрат-аніону, дослідити їх відгук від концентрації аналітів;

- На прикладі нітрат-селективного електрода на основі аналогічної плівки, розробити алгоритм математичної обробки, що дозволяє визначати концентрацію методом багатократної стандартної добавки без побудови градувального графіка;
- Встановити можливість використання нелінійно-оптичних властивостей поруватого кремнію з модифікованою поверхнею для детектування адсорбованих на його поверхні речовин.

Об'єкт дослідження. Вплив хімічного складу середовища на поверхні кремнію на його фотоелектричні та нелінійно-оптичні властивості.

Предмет дослідження. Фотоелектричний відгук сенсорних структур на основі кремнію з глибоким р-п переходом, способи керування їх селективністю та можливість хіміко-аналітичного використання; залежності фотоіндукованих змін повного пропускання та показника заломлення пористого кремнію від його хімічної функціоналізації та адсорбції молекул на поверхні.

Методи дослідження. Потенціометричне титрування та пряма потенціометрія, в тому числі з застосуванням методу добавок, використовувались для встановлення властивостей виготовлених іон-селективних мембран та для адаптації методу добавок для вимірювання концентрацій без побудови градувального графіка. Спектрофотометричний метод з сульфаніламідом використовувався, як референтний метод встановлення вмісту нітратів та нітритів у зразках річкової води. Світлова генерація та вимірювання результуючого фотоструму сенсорних структур та його зміни від концентрації аналіту на поверхні чутливого елемента застосовувалися як метод отримання аналітичного відгуку від фотоелектричних сенсорних структур. Органічний синтез включав модифікацію поверхні поруватого кремнію та синтезу іонообмінника, селективного до ПАР. ІЧ спектроскопія, спектроскопія у видимій та УФ області використовувались для підтвердження модифікації поверхні, встановлення пористості та оптичних параметрів шарів поруватого кремнію. Реєстрація індикатрис пружного оптичного розсіювання, вимірювання коефіцієнтів повного та приосьового коефіцієнтів пропускання для вихідних та хімічно-модифікованих зразків вільних шарів

пороватого кремнію, в тому числі у середовищах з різним вмістом вологи, застосовувалась для вивчення можливості застосування таких змін у сенсоріці.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше отримано фотоелектричні сенсорні структури на основі кремнію з глибокою областю р-n переходу, відгук яких зумовлено зміною швидкості рекомбінації фотогенерованих електрон-діркових пар залежно від хімічного водного розчину аналіту. Показано можливість використання таких структур із поверхневим оксидним шаром для детектування величини рН в діапазоні рН = 5 - 9, а структур з нанесеними іон-селективними плівками – для визначення концентрацій іонних ПАР ($5 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-4} М) та нітрат-іонів (10^{-1} - 10^{-5} М). Досліджено селективність до нітрат-іонів у присутності сульфату та проведено оцінку логарифму коефіцієнта селективності ($-\log K_{NO_3^-, SO_4^{2-}} = 3,5$), що не поступається описаному в літературі для електродів на основі тридодецилметиламмонію нітрату ($-\log K_{NO_3^-, SO_4^{2-}} = 3,2$). На прикладі визначення нітрату методом прямої потенціометрії модифіковано метод багатократної стандартної добавки. Вперше досліджені фотоіндуковані зміни повного пропускання та показника заломлення для зразків поруватого кремнію з різними поверхневими групами (Si-OH, Si-H, Si-C₁₀H₂₁ та Si-C₁₈H₃₇) та вплив адсорбції та десорбції молекул води на величини цих показників для окисленого поруватого кремнію.

Практичне значення отриманих результатів.

Досліджені у рамках роботи залежності сили генерованого фотоструму від хімічного складу середовища є основою для розробки сенсорів, що базується на новому трансд'юсерному принципі, чутливих до органічних та неорганічних аніонів у водних розчинах. Показано лінійні залежності фотоелектричного відгуку від рН (у діапазоні рН = 5 - 9) та логарифма концентрації іонних ПАР ($5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-4} М) та нітрат-іонів (10^{-1} - 10^{-5} М). Такі сенсори можуть розглядатись, як альтернатива класичним та друкованим іон-селективним електродам. До переваг відноситься відсутність електричних контактів та електричного струму у зоні вимірювання, що забезпечує стійкість сенсора до агресивного середовища та небажаних

електрохімічних процесів. У порівнянні з іон-селективними електродами спрощується автоматизація та процедура калібрування. На прикладі потенціометричного визначення нітратів модифіковано процедуру та алгоритм обрахунку методу багатократної добавки, який дозволяє проводити вимірювання без попереднього встановлення кутового коефіцієнта електродної функції. На прикладі адсорбції та десорбції водяної пари показано, що зміна нелінійно-оптичних параметрів модифікованого поруватого кремнію, а саме фотоіндукована зміна повного пропускання та показника заломлення, може розглядатись, як аналітичний сигнал, що залежить від концентрації адсорбованих на поверхню молекул. Сенсорні структури такого перспективні для хімічного аналізу парів, зокрема у галузі моніторингу якості повітря, технологічних газів та контролю технологічних процесів.

Публікації за темою дисертації:

За темою дисертації опубліковано 2 статті у періодичних наукових виданнях, одна з яких у виданні, віднесеному до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank та 5 тез доповідей.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені на 5-ти наукових конференціях, а саме: Kyiv Conference on analytical chemistry: Modern trends 2017 (Київ, Україна, 2017) доповідь «Вплив поверхневої адсорбції води на нелінійно-оптичні властивості функціоналізованого пористого кремнію», XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії" (Київ, Україна, 2023) доповідь «Модифікований метод Грана для безкалібровочного потенціометричного визначення нітратів», XXII Наукова молодіжна конференція "Проблеми і досягнення сучасної хімії" (Одеса, Україна, 2023) доповідь «Кремнієвий сенсорний елемент з глибоким р-п переходом, чутливий до ПАР», Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (Київ, Україна, 2023) доповідь «Кремнієві сенсорні структури з глибоким р-п переходом», Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ

ПОВЕРХНІ» (Київ, Україна, 2023) доповідь «Influence of pH on the photocurrent of silicon sensing elements with deep p-n junction and additional lighting».

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних та основний обсяг експериментальних досліджень: виготовлення сенсорних структур, селективних плівок та електродів, хімічна модифікація поверхні, обробка, аналіз та інтерпретація отриманих даних виконані здобувачем особисто. Постановка задач та обговорення результатів дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником, к.х.н., доц. С.О. Алексєєвим. Дослідження властивостей іон-селективних плівок до ПАР проводилось разом із студенткою ОКР магістр К.А. Бубкою. Розробка та виготовлення допоміжного обладнання, випробування модифікованого методу багатократної добавки та дослідження залежності ємності від потенціалу - спільно з асп. Б. В. Олійником та к.ф.-м.н. В.В. Лисенком на базі Інституту аналітичних наук міста Ліон, Університет імені Клода Бернара, Ліон, Франція. Дослідження фотоелектричного відгуку сенсорних структур проводилась у співробітництві з науковою групою д.ф.-м.н. проф. В.А. Скришевського у складі к.ф.-м.н. С.В. Литвиненка, к.ф.-м.н. О.В. Козинця на базі Інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, нелінійно-оптичні дослідження проводилися разом із науковою групою д.ф.-м.н. В.Я. Гайворонського на базі Інституту фізики НАН України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 171 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (141 найменування). Робота ілюстрована 5 схемами, 8 таблицями та 61 рисунком.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Сенсорні технології у хімічному аналізі

1.1.1 Поняття «сенсор» та пов'язані терміни та поняття

Поняття «сенсор» для різних галузей господарства може значно відрізнятись, як за логікою самого терміну, так і за складовими частинами пристрою, який цим словом описують. І з метою уникнення хибного сприйняття варто дати означення спеціальним термінам, що використовуватимуться у цій роботі.

Вимірювання - елементарний метрологічний акт, відтворення вимірюваної величини по вихідному сигналу інструмента.

У випадку що розглядається, інструментом вимірювання, або його частиною виступає сенсор. За одним з визначень терміном «сенсор» позначають *чутливий елемент* (первинний перетворювач), частину інструменту вимірювання, яка змінює свої властивості еквівалентно зміні зовнішньої змінної характеристики, маючи при цьому визначені метрологічні характеристики [1]. За такого формулювання реєстрацію зміни властивостей сенсора та перетворення цієї зміни в універсальний сигнал здійснює *трансд'юсер*, тобто перетворювач зміни параметрів чутливого елемента у сигнал. За іншим визначенням «сенсор» це конструктивна сукупність перетворювачів, які здійснюють перетворення зміни зовнішнього параметру у зміну сигналу. Таким чином, у такий термін «сенсор» включено як чутливий елемент, так і *трансд'юсер* [1].

Подібна з першого погляду нелогічність пояснюється великою варіативністю сенсорів та спробами поєднати під одне визначення пристрої, які працюють за апріорі різними принципами. У даній роботі термін *сенсор* вживатиметься для позначення готового виробу, що об'єднує чутливий елемент та трансд'юсер і перетворює вимірювану зміну зовнішнього середовища у зручний для обробки сигнал та має чітки та визначені метрологічні характеристики.

Окремим поняттям є так звана *сенсорна структура* – термін еквівалентний сенсору та включає компоненти сенсора: чутливий елемент (поверхню) та трансд'юсер, проте на відміну від останнього не передбачає наявності визначених

метрологічних характеристик. Цей термін застосовується у випадку, якщо мова іде про прототипи сенсорів, робота над якими ще не завершена та метрологічні характеристики яких ще необхідно встановлювати та покращувати.

Основним елементом хімічних сенсорів, що забезпечує можливість виконувати вимірювання з необхідною чутливістю та селективністю, є *чутлива поверхня/чутливий елемент* [2]. Це частина сенсора/сенсорної структури, яка безпосередньо контактує з аналізованим зовнішнім середовищем та приймає участь в формуванні аналітичного сигналу.

Аналітичний сигнал чи *відгук* – зручний для обробки сигнал, який отримують вимірювальним інструментом. Зміна величини сигналу залежить або корелює з вимірюваною зміною середовища [3]. Для хімічних сенсорів такий сигнал зазвичай електричний. Його можна легко перетворювати (підсилювати, згладжувати, модулювати), вимірювати, обробляти математично та виводити екран, цифровий носій, самописець для отримання результату аналізу.

Аналіт – компонент зовнішнього середовища, що аналізується [3].

Аналізатор - готовий пристрій, що складається з сенсора та інших необхідних елементів, що забезпечують обробку сигналу, обрахунок та виведення результату у зручному для користувача числовому вигляді.

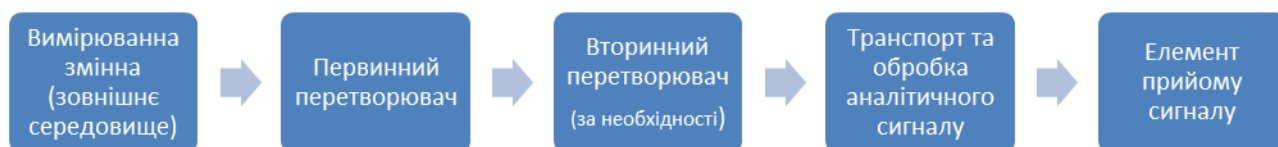


Рис.1.1 - Принципова блок-схема системи перетворення сигналу у сенсорі

1.1.2 Класифікація сенсорів, що застосовуються у хімічному аналізі.

Існує декілька принципово різних підходів щодо класифікації сенсорів. Тут наведено лише ті класифікаційні підходи, що мають значення для правильної класифікації досліджуваних у роботі сенсорних структур.

Перший та один із найважливіших підходів до класифікації описує принцип перетворення енергії під час вимірювання. Розрізняють *генераторні (активні)*

сенсори, які перетворюють енергію вимірюваної зміни у генеровану сенсором енергію сигналу та *параметричні (пасивні)* – ті які в процесі вимірювання змінюють певні власні параметри. За рахунок цього у трансд'юсера (вторинного перетворювача) може бути дві основних задачі: у першому випадку акцептувати генерований чутливим елементом сигнал та перетворити його у ту форму, яка буде зручна для подальшої передачі та обробки; у другому ж – зареєструвати зміну параметрів чутливого елемента та генерувати сигнал у необхідній формі самостійно. Прикладом генераторного сенсора може бути фотоелемент, що самостійно генерує різний за силою фотострум реагуючи на ступінь освітлення. Прикладом параметричного сенсора може бути резистивний температурний сенсор, що змінює значення опору провідника, що є чутливим елементом, залежно від зміни температури середовища [4].

Наступний тип класифікації здійснюють за фізико-хімічними ефектами, на яких базується основний принцип роботи сенсорів:

- резистивні;
- ємнісні (електростатичні);
- індуктивні та електромагнітні;
- електричного заряду, напруги або струму;
- зміни геометричних розмірів, маси або положення;
- оптичних ефектів;
- біохімічні.

Також сенсори класифікують за типом вихідного сигналу [5]. Серед типів вихідного сигналу найпоширенішим є електричний, адже саме електричний сигнал найпростіше передавати та обробляти. За принципом його перетворення розрізняють:

- Хеморезисторні – аналітичним сигналом є опір (R) або провідність у ланцюгу трансд'юсера
- Потенціометричні – аналітичним сигналом є напруга (U) у ланцюгу трансд'юсера

- Амперометричні - аналітичним сигналом є сила струму (I) у ланцюгу трансд'юсера

Альтернативою електричному сигналу може бути пневматичний сигнал та перспективний напрямок оптичних вихідних сигналів [6].

Сенсори, які використовуються у хімічному аналізі можна поділити на дві основні групи: такі, що реєструють аналітичний сигнал, наприклад потенціометричні сенсори (іонселективні електроди, іонселективні польові транзистори (ion selective field effect transistors або ISFET), фотоперетворювачі та ін. та датчики допоміжних параметрів (температурні сенсори та термопари, датчики вологості та тиску та ін) [1].

1.1.3 Особливості використання сенсорів у аналізі. Переваги та недоліки сенсорних технологій у порівнянні з класичними та інструментальними методами аналізу.

У сучасному світі інформація про склад та природу будь-якого об'єкта є надзвичайно важливою. Фактично це та інформація, яку хіміки-аналітики генерують у процесі своєї роботи, застосовуючи різні техніки та підходи як класичного хімічного аналізу так і застосовуючи сенсорні технології. Сучасний напрямок розвитку аналітичної хімії, передбачає автоматизацію, мініатюризацію, створення нових інструментів та сенсорів [1]. Саме сенсорні технології не на противагу, а у доповнення до класичних та інструментальних методів аналізу можуть допомогти реалізувати такі амбітні цілі.

Варто зазначити, що сенсори у хімічному аналізі застосовуються постійно, проте за їх призначенням це не обов'язково хімічні сенсори. Досить часто у процесі аналізу застосовується обладнання, у складі якого присутні параметричні датчики температури, провідності, тензодатчики, тиску та ін за рахунок даних яких контролюються параметри середовища.

З іншого боку саме на основі сенсорів побудовані більшість детекторів аналітичного обладнання: фотоперетворювачі, інфрачервоні датчики, магнітні датчики, детектори фотонів, датчики провідності та багато інших [7]. Звісно ж такі

сенсори не можна віднести напряму до хімічних, проте їх варто виділити в окрему категорію, адже на відміну від згаданих вище вони приймають безпосередню участь у формуванні та перетворенні аналітичного сигналу. Ці сенсори є елементами аналітичного обладнання і звісно ж не можуть розглядатись окремо від системи фізико-хімічного методу аналізу, в рамках якого вони застосовуються.

Проте існують і більш самостійні хімічні та параметричні сенсори. Найбільш класичним і відомим прикладом сенсорів у хімічному аналізі є іон-селективні електроди (ІСЕ), які досить часто утотожнюють з поняттям хімічного сенсора [8]. Це потенціометричні параметричні сенсори, для яких ~~реєструється~~ різниця потенціалів обумовлена електрорушійною силою (ЕРС) електрохімічної комірки, що утворюється за рахунок різниці концентрацій цільового іону у вимірюваному розчині та внутрішньому розчині індикаторного електроду, що розділені напівпроникною мембраною. Схема такої системи наведена на рис. 1.2.

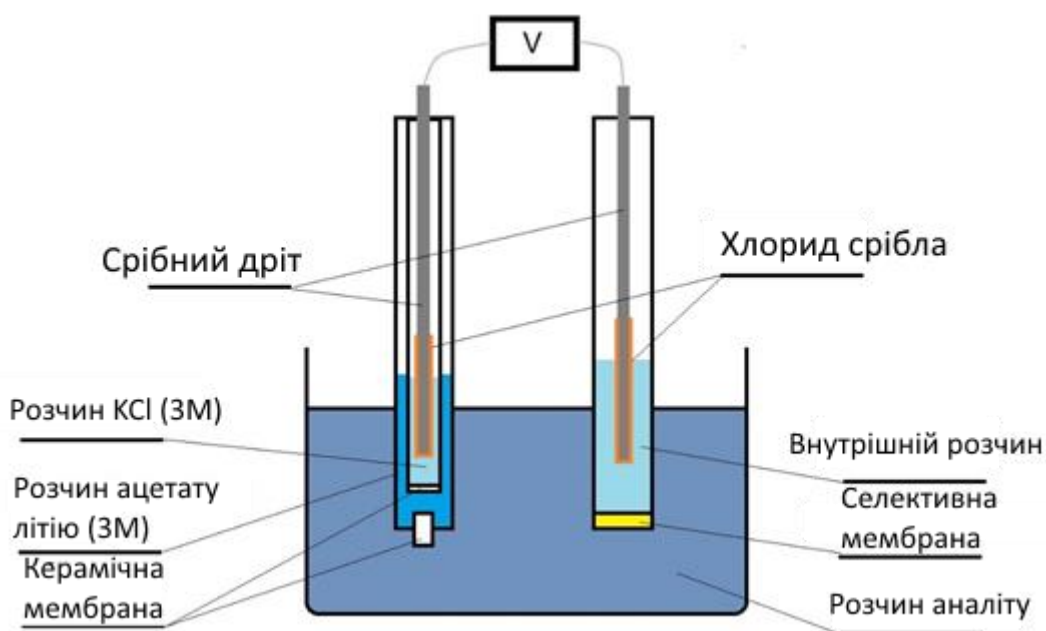


Рис. 1.2 – Схема будови типової електрохімічної комірки з іонселективним електродом

В рамках цієї роботи серед інших варіацій ІСЕ варто окремо виділити планарні друковані електроди (рис. 1.3). Причина їх розробки – спроба мініатюризувати та здешевити виготовлення таких пристроїв.

Проте станом на сьогодні не обходиться без деяких проблем. Принцип потенціометрії вимагає обов'язкового застосування електроду порівняння, типовим прикладом якого є хлорсрібний електрод ($\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl (3M)} \mid$ досліджуваний розчин). Стабільність потенціалу електрода відповідно до рівняння Нернста [9] залежить у тому числі від постійної концентрації іонів хлориду у внутрішньому розчині. Базовою технікою для створення концентрації вільних іонів на поверхні планарних електродів є використання полімерних мембран, що утримують вільні іони. На жаль можлива ємність таких мембран порівняно з електродом у класичному виконанні дуже низька. Тому такі електроди схильні до надзвичайно швидкої деградації, адже хлорид-іони порівняно легко вимиваються розчином аналіту [10,11].

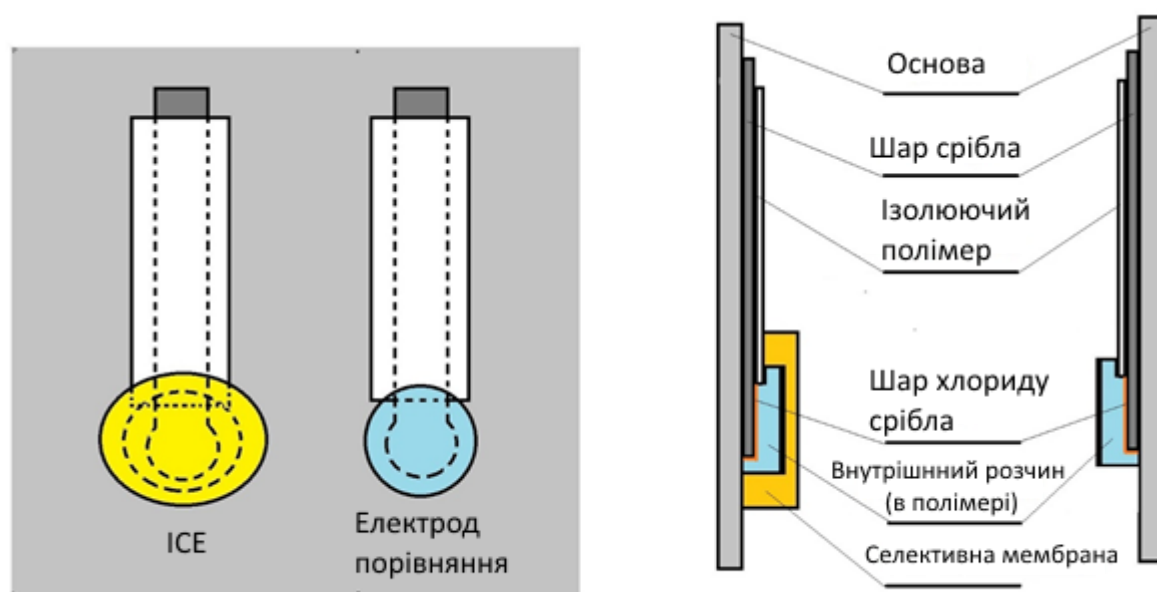


Рис. 1.3 – Спрощена схема будови примітивних планарних електродів, йонселективного та електроду порівняння

Другою важливою проблемою є складність у виготовленні так званих двоключових електродів порівняння [12,13]. Фактично причини проблеми такі ж, як і у першій, проте у цьому випадку актуалізується також нижча провідність

розчину, що утримується полімером у порівнянні з класичним виконанням електроду.

Один із шляхів вирішення такої проблеми – використання «псевдоелектродів порівняння». Такі електроди відповідають вимогам по габаритам, стабільніші з точки зору потенціалу та не виділяють у розчин сторонніх заважаючих іонів. Проте їх потенціал не завжди стабільний і може змінюватись. Незважаючи на те, що для їх виготовлення використовують хімічно пасивні матеріали, наприклад платину, з часом вона деградує та система вимагає додаткового калібрування. Електроди ж з чистого Ag/AgCl потребують регулярного замочування у розчині хлориду [14].

Альтернативний підхід до вирішення проблеми – створити мініатюризований електрод порівняння з внутрішнім розчином, але замінити порувату мембрану класичного електрода провідним полімером, який не буде пропускати назовні розчин і відповідно іони хлориду, а також Калію чи Натрію. Таку ідею реалізували з застосуванням кількох різних типів полімерів [15] та успішно комерціалізували як мінімум одну із варіацій, наприклад як Leakless Miniature Ag/AgCl Reference Electrode (Model ET072). Проте точний склад мембрани не афішується. На практиці вдалось протестувати один із таких електродів і було успішно застосовано у частині вимірювань у процесі дослідження селективних плівок та методу добавок, представлених у цій роботі.

Окремо слід зауважити про схильність селективних мембран до деградації з часом та регулярну необхідність калібрування потенціометричних систем. І хоч потенціометричні сенсори це дуже важливий метод хімічного аналізу у лабораторії, проте проблема виготовлення на їх основі повністю автоматизованих та автономних мініатюрних вимірювальних систем ще не є вирішеною.

Власне впевнено провести чітку границю між сенсорами та класичними методами аналізу провести неможливо, адже обидва ці підходи передбачають використання сенсорів. Проте, якщо визначити завданням сенсорів автоматизований постійний моніторинг чи вимірювання параметрів хімічного складу об'єкта і протиставляти це вимірюванню в лабораторії за участі хіміка-аналітика то можна виділити ряд переваг та недоліків.

Говорячи про переваги варто передусім розуміти, що сенсори це дешевше [1]. Використання хімічних сенсорів для вимірювання параметрів хімічного складу об'єкта безпосередньо в місці його розташування (в потоці чи після елементарного пробовідбору) знімає необхідність консервування та логістики проб до приміщення лабораторії. Крім цього вартість сенсора (як і готового аналізатора на його основі) найчастіше на порядок нижча за вартість професійного лабораторного аналітичного обладнання. За умови проведення надійної автоматизації процесу вимірювання для роботи з сенсорними аналізаторами не потрібна постійна та безпосередня участь високваліфікованих хіміків-аналітиків, що дає можливість для економії, і залишаються лише необхідні періодичні метрологічні операції чи операції з обслуговування.

З іншого боку застосування сенсорів, а особливо автоматизованих аналізаторів на їх основі, дозволяє скоротити час отримання необхідної інформації про склад об'єкта. Це має ключову роль для вимірювань у сфері хімічної технології, контролю складу стічних вод в реальному часі, екологічного моніторингу та контролю якості. Час скорочується передусім через відсутність необхідності логістики та меншу кількість робочого часу вузьких спеціалістів.

Проте станом на сьогодні жоден мініатюрний автоматизований сенсор не може порівнятись за точністю та надійністю отриманих даних з результатами класичного аналізу. У сенсорів значно ширший довірчий інтервал, вищі рівні похибок, можлива поява проблем при зміні фонового складу об'єкта, оскільки у автоматизованих системах найчастіше спрощена пробопідготовка та алгоритм дій оператора [16].

Окремо слід зазначити, що станом на момент написання цієї роботи сенсорні технології можуть конкурувати лише з доволі простими методами аналізу, висока вартість яких пов'язана зі значними трудовитратами на поточні рутинні процеси. А серед наявних аналітичних технік і методів завжди можна знайти точніший, чутливіший та надійніший підхід до вимірювання того ж самого параметру.

Для покращення роботи та мінімізації недоліків сенсорів станом на сьогодні часто застосовують програмні підходи для обрахунку отриманих даних, спрощення

процесів калібрування та контролю отриманих значень. Проте такі підходи не є панацеєю і не можуть врахувати всіх потенційних заважаючих впливів і факторів.

Разом з тим через малий розмір та нижчі вимоги до пробопідготовки існує можливість створення мультисенсорних систем, в яких об'єднуються різні інструменти чутливі до різних параметрів. Таким чином при обробці даних та обрахунку результату можливо врахувати взаємний вплив виміряних величин та згенерувати точніший результат. Як простий приклад можна навести комбіновані нітрат-селективні електроди, що паралельно вимірюють вміст хлоридів і аналізатор може враховувати їх вміст при розрахунку вмісту нітратів.

Таким чином хімічні сенсори не є заміною хімічного аналізу, проте є цікавим та перспективним інструментом для розширення його можливостей, розширення кількості точок контролю та значного здешевлення та пришвидшення отримання необхідної хімічної інформації.

1.2 Кремній. Огляд сенсорних структур на основі кремнію

1.2.1 Ретроспектива розвитку польових транзисторів, як передумова для розвитку інших напівпровідникових хімічних мікросенсорів.

Основною передумовою інтересу до напівпровідників стало винайдення транзистора (рис. 1.4) у 1948 році [17]. Першими представниками напівпровідників, що набули широкого поширення серед дослідників стали кремній та германій.

У 1954 році було зафіксовано перші хімічні сенсорні ефекти, що полягали у зміні потенціалу напівкомірки при дії на германієвий напівпровідник розчинами електролітів [18] та у подальшому демонструвались ефекти впливу розчинів електролітів, газів та інших факторів, що впливають на поверхневі стани [19,20]. Наведені дослідження мали важливе значення для формування уявлень про процеси на поверхні напівпровідника, проте були доволі далекі від практичного застосування у хімічному аналізі.

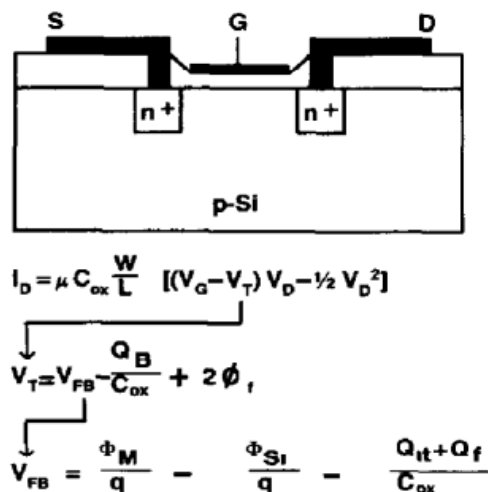


Рис. 1.4 – Принципова схема будови та принципу роботи метал-оксидного польового транзистора (MOSFET). Зображення з [21].

Натомість всього через десятиліття у 1960-х на основі кремнієвих польових транзисторів було створено перші сенсорні структури чутливі до рН середовища. Револьюційною публікацією у цьому напрямку стала робота “*Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements*” [22] у якій описано сенсорні структури які згодом отримали назву ISFET (англ. ion-selective field effect transistor, іон-селективний польовий транзистор), а у деяких джерелах аналогічні пристрої іменують рН-FET (англ. рН-selective field effect transistor, рН чутливі польові транзистори). Це вже була не просто демонстрація ефекту, а близький до готового сенсора пристрій, що міг мати практичне застосування. Розробці на початку ери кремнієвих чутливих елементів саме сенсорів рН сприяло те, що поверхня окисненого кремнію за рахунок своїх поверхневих груп достатньо селективна до протонів та гідроксид іонів, а отже фактично не потребує додаткової модифікації для досягнення селективності.

Основні переваги сенсорів такого типу над аналогами у той час були розміри чутливого елементу сенсору, його ціна та можливість розміщувати чутливий елемент безпосередньо на електронній платі [23] та створювати комбіновані сенсори з кількома чутливими елементами на одній платі (multi-array).

У 1985 році фактичний основоположник напрямку Піт Бреквельд опублікував статтю, в якій підсумував види та принципи роботи відомих та розроблюваних на той час сенсорів на основі метал-оксидного польового транзистора (англ. metal-oxide field effect transistor - MOSFET) [21]. Серед інших там згадуються наступні типи чутливих елементів.

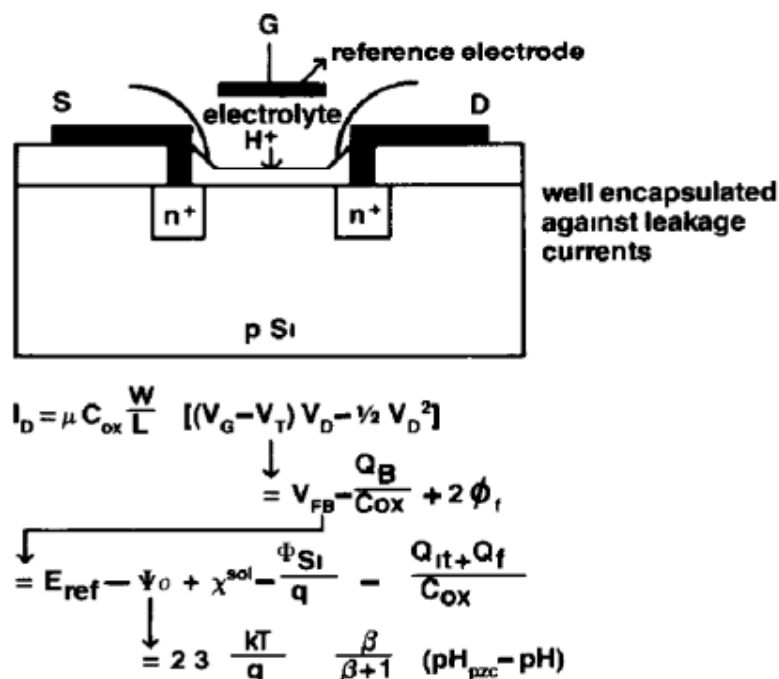


Рис. 1.5 - Принципова схема будови та принципу роботи чутливого до іонів польового транзистора ISFET. Зображення з [21].

ISFET (англ. ion-selective field effect transistor, іон-селективний польовий транзистор). Ці сенсори уже згадувались у цій роботі. Фактично це спеціальний тип MOSFET з затвором, що розміщений на невеликій дистанції. Проте на відміну від попереднього варіанту між затвором та ізолятором присутній розчин електроліту у якому знаходиться електрод порівняння. Металева частина електроду порівняння розглядається як затвор напівпровідника. Таким чином отримано пристрій, який є чутливим до pH за рахунок можливості діоксиду кремнію протонуватись та депротонуватись, змінюючи заряд на поверхні. Серед іншого розглядаються варіанти модифікації поверхні, заміни діелектричного оксидного шару на інші та потенційні проблеми та перспективи підходу.

REFET (англ. reference field effect transistor, польовий транзистор порівняння) – спеціально розроблений ISFET для використання у ролі електроду порівняння. Поверхня оксидного шару хімічно модифікована. Ідея розробки такого транзистора в тому, щоб обійти проблеми пов'язані з електродом порівняння у випадку ISFET. Проте зазначається, що такий пристрій може працювати лише за умови повного блокування силанольних груп та все одно його відгук не є референтним і є лише функцією від прикладеного потенціалу.

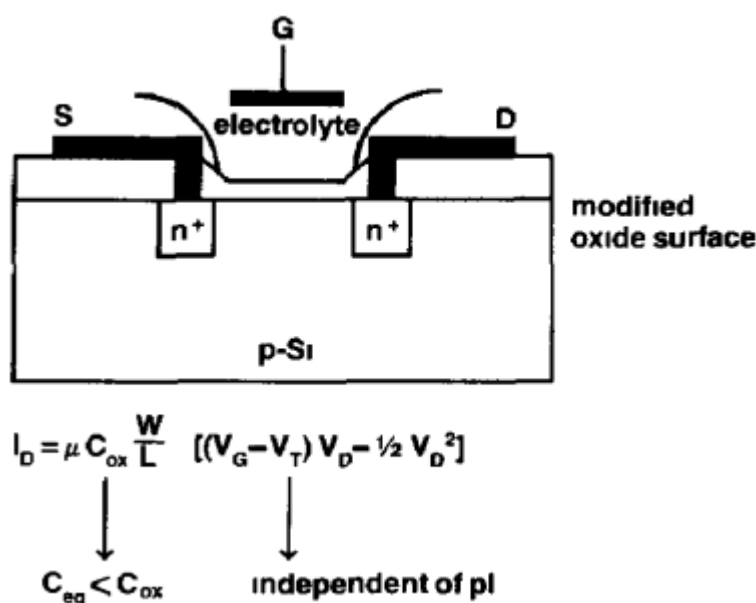


Рис. 1.6 - Принципова схема будови та принципу роботи сенсору порівняння REFET. Зображення з [21].

CHEMFET (англ. chemical field effect transistor, хімічний польовий транзистор) – сенсори, селективні до іонів. В систему вводиться іонселективна мембрана (наприклад ПВХ з валіноміцином). Стверджується, що такий підхід працює проте присутні проблеми з міцністю та часом життя мембран, але не зважаючи на це у підході великі перспективи, що і показали численні подальші дослідження.

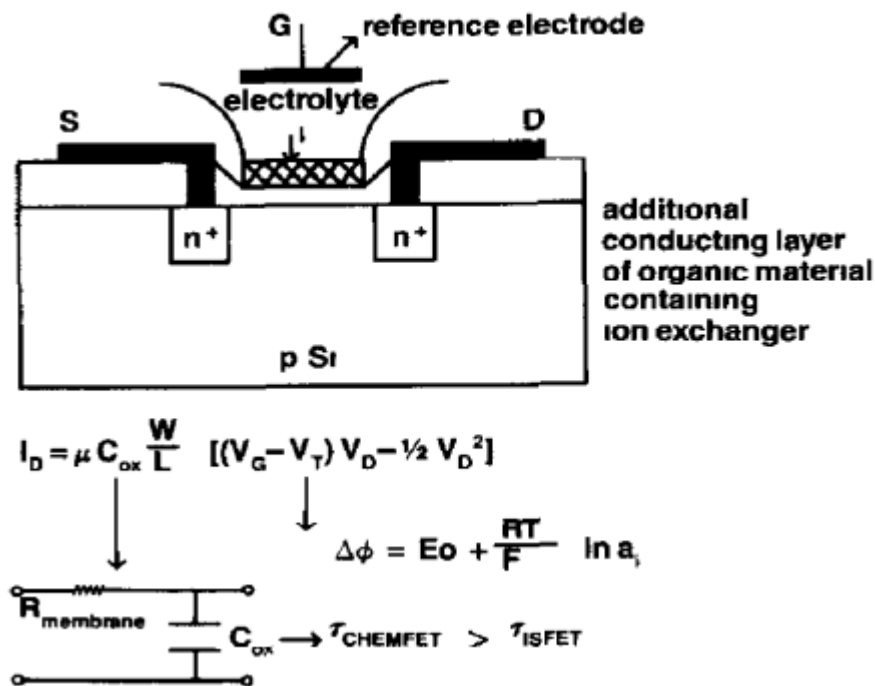


Рис. 1.7 - Принципова схема будови та принципу роботи сенсора з іонселективною мембраною CHEMFET. Зображення з [21].

ENFET (англ. enzyme field effect transistor, ферментативний польовий транзистор) – ще одна варіація хімічного сенсора подібна до CHEMFET. Проте мембрана, що у попередньому варіанті містила іонообмінник чи іонофор натомість містить іммобілізовані ензими. Таким чином мембрана виступає каталізатором специфічних для використаних ензимів хімічних реакцій, а їх продукти власне вимірюються сенсором на основі польового транзистора. Як приклад наводиться можливість вимірювання вмісту сечовини у зразку при наявності у складі плівки уреази. Фактичним вимірювальним параметром у цьому випадку буде зміна рН, яку можна перерахувати у вміст вихідної сечовини. Також наведено різниця між таким підходом та CHEMFET, яка полягає у тому, що сенсор такого типу вимірює не міжфазний потенціал мембрани, а безпосередньо зміну рН.

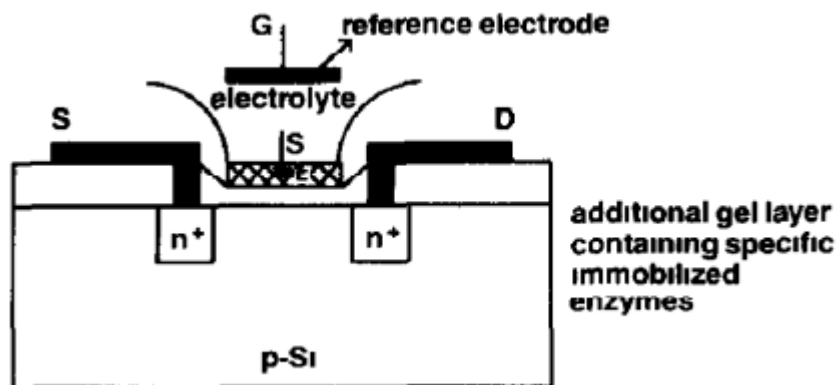


Рис. 1.8 - Принципова схема будови та принципу роботи сенсора модифікованого ензимами ENFET. Зображення з [21].

IMFET (англ. immuno field effect transistor, імуно-чутливий польовий транзистор) – версія концепту сенсора на основі польового транзистора, що базується на принципах, подібних до відомого методу ELISA (англ. Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay, ферментний імуносорбентний аналіз). На поверхню діоксиду кремнію пришиті або адсорбовані специфічні фрагменти антигенів, чи антитіл, реакція яких з компонентами рідкого аналіту спричиняє зміни зарядів на поверхні чутливого елементу, що у свою чергу має змінювати відгук сенсора.

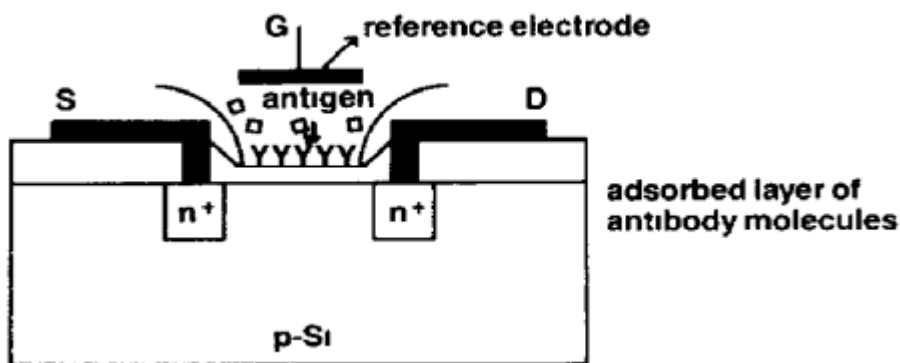


Рис. 1.9 - Принципова схема будови та принципу роботи сенсора модифікованого антитілами чи антигенами IMFET. Зображення з [21].

З розвитком інженерії транзисторів чутливі елементи почали будувати на основі нових видів транзисторів, як метал-ізоляторні польові транзистори (англ. Metal isolator fiel effect transistors – MISFET) та інші, зокрема через те, що незважаючи на те, що SiO_2 та оксид олова чи германію є дуже селективними

поверхнями для виявлення іонів водню, їх стійкість у реальних умовах обмежена. Хімічні реакції на поверхні, зокрема окислення під дією розчинів призведуть до різкого зниження чутливості разом зі збільшенням часу відгуку. Тому подальший розвиток потенціометричних напівпровідникових сенсорів має кілька основних напрямків. З одного боку це роботи з альтернативними напівпровідниками, а з іншого альтернативні технології до пасивації поверхні, зокрема окремою проблемою електричних напівпровідникових сенсорів може стати чутливість до світла та відповідно зміни сигналу, пов'язані з фотоефектом.

Ще один вектор розвитку потенціометричних сенсорів на основі напівпровідникових ефектів – використання альтернативних напівпровідників. У пристроїв на основі кремнію є достатньо багато обмежень для задач електроніки, наприклад максимальна експлуатаційна температура 130-140°C. Тому вчені активно розробляли альтернативні матеріали для створення транзисторів [24, 25]. Досить широкого застосування набули напівпровідники з широкою забороненою зоною (англ. Wide Bandgap Semiconductors, WBS), які застосовуються у лазерах та фотоніці. Але достатньо популярні і інші матеріали, як карбід кремнію (SiC), нітрид Галію (GaN), та ін. В різноманітних застосуваннях у сфері електроніки такі матеріали проявляли себе як більш стабільні, з вищою термічною провідністю та з можливістю оперувати вищими напругами. Зокрема, що важливо для сенсорики, матеріали WBG-типу швидше релаксують та повертаються до рівня сигналу базової лінії. Ось кілька прикладів застосування таких альтернативних матеріалів у сенсорних системах різного роду:

- Сенсори газів (H_2 , NH_3 , NO_x , O_2 , CO , H_2O , леткі органічні сполуки) на основі нітриду галію[26], нітриду індію[27] нітриду алюмінію [28] та карбиду кремнію [29,30];
- Сенсори на іони на основі нітриду галію [31], нітриду індію [32] та алмазів [33];
- Електрохімічні сенсори на основі алмазів [34];
- Біоелектрохімічні сенсори на основі алмазів [35];

1.2.2 Властивості кремнію, що дозволяють застосувати неklasичні принципи отримання відгуку

Хімія поверхні кремнію, а особливо можливості для її функціоналізації, кристалічна структура, можливості до наноструктурування дозволяє створювати на його основі унікальні матеріали, які можна використати у сфері сенсорних технологій. Варіативність оптичних, електричних, напівпровідникових властивостей таких матеріалів дозволяє використовувати кремній, як матеріал для пошуків та розробки унікальних чутливих елементів. Принципи, на яких базується створення чутливих елементів на основі сполук кремнію, наступні:

- Вимірювання зміни потенціалу на контактах[36,37].
- Хімічні реакції з переносом електрона[38,39].
- Адсорбція іонів на чутливій поверхні[40].
- Поверхнева рекомбінація та її вплив на фотоіндуковані зміни провідності [41,42].
- Зміна поверхневої провідності за рахунок тунельного ефекту [22].
- Зміна поверхневої провідності з ефектом електростатичного поля [43,44].

В рамках цієї роботи варто звернути увагу на літературні дані про два типи кремнієвих сенсорів, які певною мірою подібні до запропонованого в ній підходу. Це ISFET/CHEMFET – йонселективні польові транзистори та LAPS (англ. Light addressable potentiometric sensor) потенціометричні сенсори зі світловою адресацією.

Сенсори типу ISFET/CHEMFET були першими кремнієвими сенсорами, що знайшли застосування. Вище описано основні класи таких та подібних структур, що мали найвище значення для розвитку технології. Сенсори такого типу мають багато переваг, зокрема, малі розміри та твердотільний формат, легкість масштабування та автоматизації виробництва, короткий час відгуку та проста інтеграція та обробка даних [45].

Потенціометричні сенсори на основі польових ефектів використовують явище ефекту поля для реєстрації аналітичного сигналу, що корелює з поверхневим

потенціалом чутливої поверхні. Потенціометричні сенсори, що базуються на польових ефектах, загалом складаються із структури електроліт/перетворювач/ізолятор/напівпровідник. За допомогою затвора та контакту з тильної сторони на напівпровідниковому шарі на конструкцію прикладається напруга зміщення (V_{bias}). Принцип детекції базується на двох ефектах: ефекті поверхневого потенціалу, що залежить від концентрації, і ефекті поля, який використовується для зчитування поверхневого потенціалу. Теорія структур метал/ізолятор/напівпровідник (МІН) візуалізується через діаграми енергетичних зон [46]. Механізми ефекту поля можна описати наступним чином: завдяки застосованій напрузі зміщення створюється область просторового заряду на межі розділу ізолятор/напівпровідник. Ширина області просторового заряду змінюється залежно від прикладеної напруги зміщення і класично описується трьома випадками. У випадку ідеальної структури МІН з легованим кремнієм р-типу, умовами є:

- Акумуляція ($V_{\text{bias}} < 0$): базові носії заряду (дірки) накопичуються на поверхні і область просторового заряду не утворюється.

- Збіднення ($V_{\text{bias}} > 0$): дірки відштовхуються від поверхні через вплив електричного поля. Таким чином, на межі розділу фаз утворюється область, де мало базових носіїв заряду, яка через заряджається негативно. Її називають областю просторового заряду.

- Інверсія ($V_{\text{bias}} \gg 0$): якщо напруга збільшується вище певного критичного рівня, концентрація електронів (неосновних носіїв заряду) на межі розділу перевищує концентрацію дірок і утворюється тонкий шар кремнію n-типу, так званий інверсійний шар. Ширина області просторового заряду досягає свого максимуму.

У випадку МІН-структур, які існують за реальних умов перехід між акумуляцією та збідненням відбувається не при відсутності прикладання напруги зміщення, а при прикладанні так званої напруги плоских зон (V_{FB} від англ. voltage flat-band), яка, серед іншого, залежить і від внутрішніх зарядів в шарі ізолятора та від поверхневих станів.

Якщо металевий шар структури МІН замінити шаром електроліт/перетворювач, на межі розділу електроліт/перетворювач утворюється поверхневий потенціал, який у свою чергу, залежить від концентрації аналіту. Цей потенціал буде модулювати V_{FB} і, отже, область просторового заряду [47]. У випадку чутливого до концентрації H^+ -іону матеріалу перетворювача (наприклад, SiO_2 , Ta_2O_5 або Si_3N_4) механізм нарощування поверхневого потенціалу базується протонуванні та депротонуванні поверхневих груп [48]. При рН нульового заряду pH_{pzc} , поверхневий потенціал дорівнює нулю. При вищій активності H^+ -іонів ($pH < pH_{pzc}$) поверхневі гідроксильні групи зв'язують протони ($M-OH_2^+$), а поверхня оксиду заряджена позитивно. При меншій активності H^+ -іонів ($pH > pH_{pzc}$) поверхневі гідроксильні групи вивільняють протони ($M-O^-$), а поверхня оксиду заряджена негативно. Величина варіації потенціалу залежить від щільності поверхнево-активних центрів та концентрації іонів об'ємного розчину. У випадку Si_3N_4 , крім гідроксильних груп, присутні амінні групи ($SiNH$), як другий тип активних центрів [49,50].

Оскільки поверхневий потенціал аналіту, що залежить від концентрації, варіює V_{FB} і, як наслідок, область просторового заряду, її параметри корелюють з концентрацією аналіту. У випадку ISFET вимірюється провідність інверсійного шару, у випадку сенсорів на основі ємнісних структур вимірюється ємність області просторового заряду.

Окремим підкласом потенціометричних сенсорів на основі польових транзисторів є сенсори зі світловою адресацією (LAPS), у яких генеруються додаткові електрон-діркові пари всередині області просторового заряду. Цей тип сенсорів використовує також фотоелектричні властивості напівпровідників, що досить подібно до одного з підходів, який демонструється у цій роботі, тому на їх принцип роботи варто звернути окрему увагу.

1.2.3 Потенціометричні сенсори зі світловою адресацією

Потенціометричні сенсори зі світловою адресацією (LAPS) дозволяють контролювати концентрації аналіту у різних точках на поверхні сенсора [51,52,53].

Тому їх можна використовувати для картографування поверхні, тобто реєстрації зображень, які візуалізують розподіл концентрації аналіту. Такі зображення корисні, наприклад, для спостереження за дифузією аналітів [54,55], хімічними реакціями [56] або зростанням колоній клітин [57,58]. Іншою можливістю сенсора, що може досліджувати індивідуальні ділянки чутливої поверхні є можливість вимірювання кількох параметрів за допомогою одного сенсора за умови наявності декількох різних чутливих зон на поверхні сенсора [59,60,61]. Існують інші двовимірні потенціометричні сенсори, що дозволяють візуалізувати розподіл концентрацій аналіту на поверхні чутливого елемента, які використовують масиви ISFET або сенсори на основі пристроїв з зарядовим зв'язком (англ. charge-coupled device або CCD).

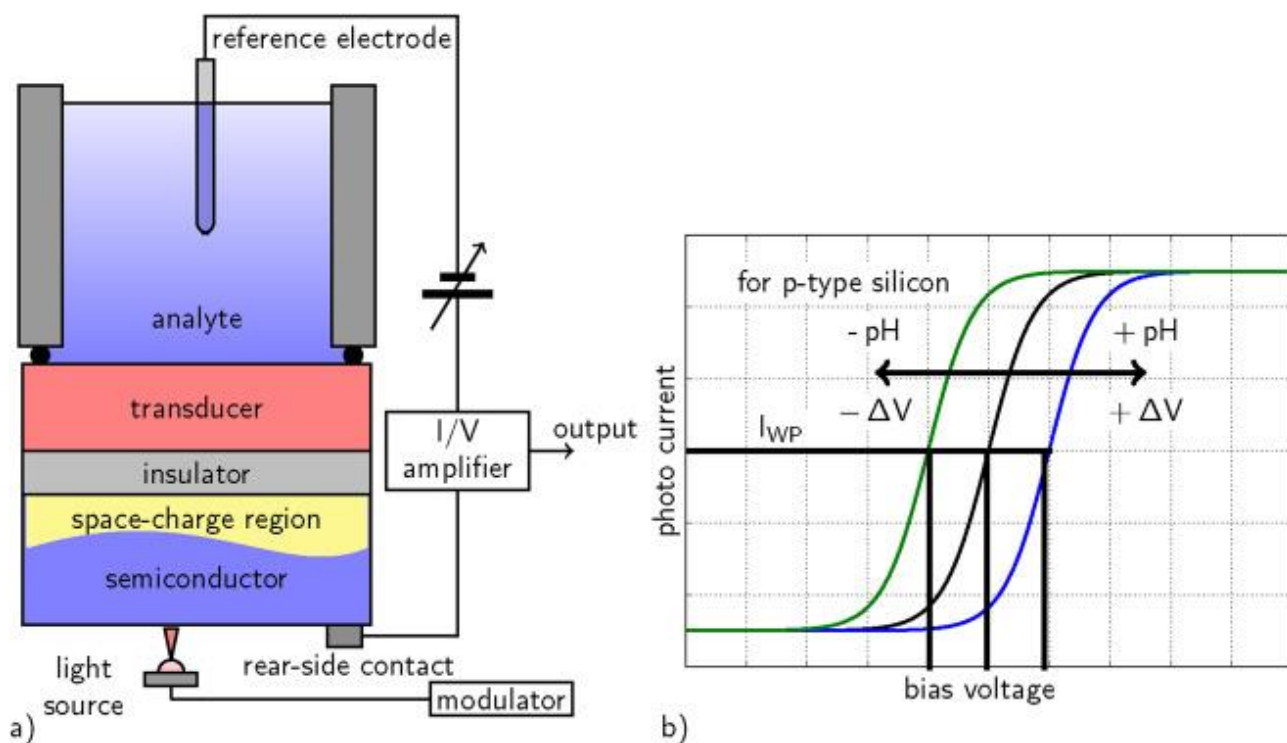


Рис. 1.10 - Принципова схема будови та приклад зареєстрованих кривих сенсора типу LAPS. Зображення з [62].

Принцип LAPS був запроваджений в 1988 р. Хафеманом та співавторами. Він базувався на техніці сканованого світлового імпульсу [63]. Сенсор типу LAPS це структура з кількома інтерфейсами, що складається з електроліту/ізолятора/напівпровідника (ЕІН). Напруга зміщення (V_{bias})

прикладається до всієї структури. Сфокусованим світловим пучком формується пляма вимірювання. Світло призводить до виникнення електрон-діркових пар всередині напівпровідника, які розділяються в області просторового заряду і індукуюватимуть змінний фотострум, який можна виміряти. Приводячи сенсор у стан збіднення області просторового заряду за рахунок напруги зміщення, можна досягти сигналу фотоструму, що залежить від концентрації. Також змінюючи напругу зміщення у стані інверсії, можна проаналізувати локальний імпеданс[64]. Одним із важливих компонентів пристрою LAPS є джерело світла, яке визначає зокрема і дискретність картографування. Крім того, існують різні методи зчитування та обробки отриманого фотоструму та типи чутливих поверхонь, що робить сімейство цих сенсорів доволі різноманітним. Зокрема їх використовують для дослідження процесів сорбції та каталізу.

1.3 Фотоелектрохімічні та рекомбінаційні сенсори

1.3.1 Фотоелектричні властивості напівпровідників. Рекомбінація.

Фотоелектричний ефект – це емісія електронів, коли електромагнітне випромінювання, таке як світло, потрапляє на матеріал. При цьому електрон стає вільним у межах твердого тіла (напівпровідника) і може брати участь у створенні фотоструму. Ефект знайшов застосування в електронних приладах, призначених для детекції світла, перетворенні світлової енергії у електричну (сонячні панелі).

Якщо електрон покидає своє положення, в одному з ковалентних зв'язків атома залишається незайняте вакантне місце, що рівносильно появі там позитивного заряду. Таке вакантне місце називають діркою. Дірка — це квазічастинка, яка характеризує квантовий стан, не зайнятий електроном, у валентній зоні напівпровідника. Дірці як квазічастинці приписують елементарний позитивний заряд і ефективну масу. Незаповнений зв'язок може бути легко заповнений одним з електронів із сусідніх зв'язків, на місці якого утворюється нова вакансія. Таке послідовне перенесення електронів на сусідню вакансію рівносильно хаотичному переміщенню дірок по кристалічній ґратці.

Таким чином, електричний струм у власному напівпровіднику створюють два типи носіїв заряду — електрони та дірки. Процес утворення вільних електронів і дірок в напівпровіднику під дією тепла чи світла називають термогенерацією чи фотогенерацією носіїв заряду відповідно.

Вільні електрони можуть повертатись на незаповнені зв'язки. При цьому зникають і вільні електрони, і дірки. Процес зникнення (самокомпенсації) носіїв заряду в напівпровіднику називають рекомбінацією. Проміжок часу з моменту утворення носіїв заряду до моменту їх рекомбінації називають часом життя носіїв. Рекомбінація електронів і дірок у власному напівпровіднику з погляду зонної теорії — це зникнення пар електрон-дірка внаслідок переходу електронів із зони провідності у валентну зону [65].

Швидкість повернення до рівноважного стану визначається швидкістю рекомбінації. Концентрація нерівноважних носіїв залежить від інтенсивності світла і тривалості його опромінювання. Очевидно, що концентрації нерівноважних носіїв повинні бути пропорційними світловій енергії, що поглинається в одиниці об'єму напівпровідника.

Найпоширеніший з підходів до створення хімічних сенсорів на основі напівпровідникових структур - використання впливу адсорбції аналіту на заряди поверхневих груп [21,66,67]. Механізми, які визначають аналітичний сигнал сенсора залежать від типу напівпровідникової структури та принципу перетворення, який вона реалізує [68,69].

Фотоелектричний принцип перетворення використовують, переважно, у згадних вище потенціометричних сенсорах із світловою адресацією (LAPS) та фотоелектрохімічних сенсорах [53]. Механізм формування сигналу LAPS базується на зміні товщини шару просторового заряду структури електроліт-діелектрик-напівпровідник, яка може бути зафіксована в умовах освітлення зразка.

1.3.2 Фотоелектрохімічні сенсори

Існує ще один підклас сенсорів в основі яких лежить фотоефект. Це так звані фотоелектрохімічні сенсори (англ. Photoelectrochemical sensors – PEC) [70].

Сенсори цього типу базуються на фотоелектрохімічних явищах, що притаманні багатьом хімічним сполукам та матеріалам. Цей принцип порівняно новий і розвивається протягом останніх двадцяти років. Особливу увагу станом на сьогодні приділяють зокрема і фоточутливим функціональним матеріалам, що можуть застосовуватись, як матриця для таких сенсорів.

В рамках огляду варто відзначити, що цей напрямок сенсорики сформувався на базі фотоелектрохімії і в його основі лежать базові принципи саме фотоелектрохімічних вимірювань. Таким чином типова лабораторна установа для вимірювання передбачає класичну трьохелектродну електрохімічну комірку з робочим електродом, контрелектродом та електродом порівняння, яку додатково можна освітлювати спеціальним джерелом світла. Фотоактивний матеріал, що нанесений на робочий електрод виступає у ролі генератора сигналу. Енергії фотонів, що взаємодіють з таким матеріалом, достатньо для генерації носіїв заряду та формування фотоструму у фоточутливому матеріалі. Такий фотострум можна зареєструвати та співвіднести з іншими параметрами та факторами, що впливають на електрохімічну комірку.

У наукових публікаціях описано декілька способів використання такого фотоструму, як аналітичного сигналу. Наприклад на основі мікрочатинок TiO_2 , які було нанесено на поверхню електрода [71] вдалось отримати зниження генерованого фотоструму у присутності окисника ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), за рахунок захоплення ним фотогенерованих електронів та підвищення сили генерованого фотоструму у присутності у розчині відновника (кверцетину), який навпаки активно віддає свої електрони на електроді. Таким чином збільшуючи кількість носіїв заряду. Тобто фотоелектрохімічний метод доволі чутливий до окисно-відновних властивостей сполук. Проте у випадку використання такого підходу виникають питання до вибірковості та селективності, адже забезпечити її на основі окисно-відносного потенціалу для суміші окисників чи відновників у реальних об'єктах аналізу це складне завдання пробопідготовки.

Більш селективний принцип формування описується наприклад для визначення афлатоксину[72]. Автори пропонують використовувати новий

композитний матеріал у якості фоточутливого покриття електрода. Цей матеріал складається з класичного напівпровідника з широкою забороненою зоною (NiO) та провідного полімеру полі-(5-форміліндол). Провідність цього полімеру забезпечується можливістю окисно-відновної реакції, енергетичний поріг якої за припущенням авторів може звужувати загальну заборонену зону композитного матеріалу. Відповідно генеровані світлом електрони акцептуватимуться провідним полімером. Селективність системи до афлатоксину В1 забезпечується за рахунок аптамеру, що зв'язується з відповідним білком. Чим більша концентрація афлатоксину у розчині – тим нижчим буде генерований фотострум. Детально розглянуто питання генерації струму у коновому композитному матеріалі, проте з наявних у публікації даних неочевидно, як саме формується відгук, тобто зміна фотоструму від зміни адсорбованого на поверхню сенсора афлатоксину В1.

Загалом фотоелектричні сенсори, що базуються на фотоелектричних властивостях спеціалізованих матриць та рідше – фотоелектричних властивостях аналітів чи сполук, що з них утворюються – перспективний напрямок електрохімічних сенсорів. Експериментальна реалізація цих методів фактично дублює типові електрохімічні сенсори і передбачає наявність як мінімум двох електродів (робочого та електрода порівняння). У деяких випадках застосовують додаткову поляризацію, що може призводити до нерівноважних та незворотних електрохімічних процесів, що пов'язані з деградацією матеріалів електродів та аналіту. За умови забезпечення селективності такі сенсори можуть мати високі метрологічні характеристики, що співмірні з іншими електрохімічними сенсорами та методами. Для генерації фотоструму застосовують видиме світло найчастіше білого кольору, що генерується ксеноновими лампами. Інколи у публікаціях можна зустріти застосування лазерів, але картографування поверхні за рахунок таких сенсорних принципів зустрічається нечасто.

1.3.3 Сенсори на основі рекомбінаційних ефектів

В умовах адсорбції аналіту, рекомбінаційні характеристики чутливої поверхні можуть змінюватися за рахунок зміни знаку та густини поверхнеого

заряду[73,74]. Аналогічно до концепцій, які використовують залежність провідності приповерхневого шару сенсора на основі польового транзистора від впливу адсорбції хімічних сполук на чутливу поверхню, процес поверхневої рекомбінації також може бути чутливим до такого впливу. Оскільки фізичні механізми такої залежності відрізняються від тих, які лежать в основі інших перетворювачів, нові прилади матимуть принципово інші властивості. У певних умовах величина фотоструму суттєво залежить від швидкості поверхневої рекомбінації. При освітленні фоточутливих напівпровідникових структур густина, розподіл генерованих світлом носіїв заряду та фотострум залежить від поглинання світла, об'ємної та поверхневої рекомбінації. У ролі структури, яка реєструє зміни рекомбінаційних процесів поблизу робочої поверхні, можна застосувати *p-n*-перехід. Якщо такий *p-n* перехід розмістити на зворотній частині датчика вплив рекомбінаційних процесів значно зростає. Використання світла, що інтенсивно поглинається, та розташування границі переходу досить глибоко від освітлюваної поверхні збільшує вплив швидкості поверхневої рекомбінації. Таким чином, зміна сили фотоструму може, в певному сенсі, відображати хімічні та адсорбційні процеси на межі поділу з розчином досліджуваного аналіту.

Використання глибокого кремнієвого *p-n*-переходу для створення хімічних сенсорів з фотоелектричним принципом перетворення це новий принцип. Модель такої сенсорної структури передбачає зв'язок між рекомбінаційними характеристиками робочої поверхні та адсорбцією молекул аналіту (рис. 1.11).

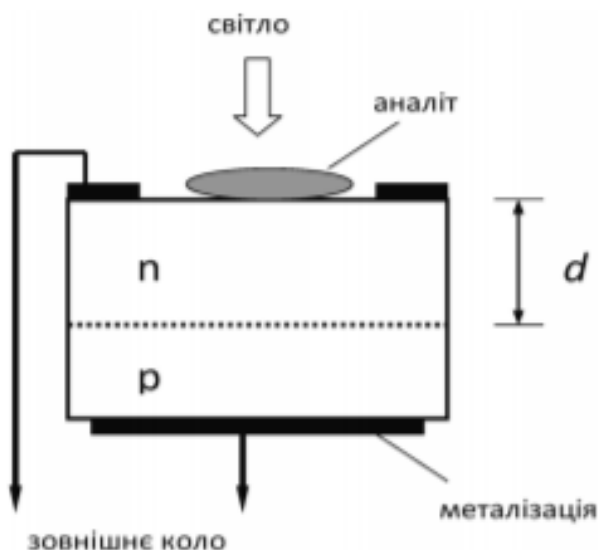


Рис. 1.11. Схематичне зображення сенсорної структури на основі глибокого p - n -переходу. Зображення з [73].

Використання глибокого p - n -переходу для створення ефективної сенсорної структури є перспективним. В умовах опромінення світлом з області сильного поглинання, фотострум глибокого кремнієвого переходу суттєво залежить від рекомбінаційних характеристик та зарядового стану поверхні у випадку оптимальних параметрів переходу. Зміни фотоструму означених сенсорних структур пов'язані із зміною рекомбінаційних характеристик поверхні структури внаслідок її контакту з різними аналітами. Таким чином, така структура для створення хімічних сенсорів із функцією селективності є потенційно придатною для застосування у хімічному аналізі [75].

Якщо простіше то такий фотоелектричний відгук може бути використаний для створення сенсорної системи на основі напівпровідникового кремнію. У напівпровіднику відбуваються процеси, пов'язані зі збудженням електронів, виникненням «дірок» та наступної рекомбінації останніх у приповерхневому шарі та в об'ємі напівпровідника. Фотоелектричний відгук може змінюватись, якщо поверхня кремнію має дефекти або вкрита сполуками, що здатні змінювати швидкість приповерхневої рекомбінації. Підхід досить подібний до описаного у літературі принципу вимірювання тривалості життя переносників заряду, фотогенерованих в кремнієвих підкладках, що контактують з досліджуваними рідинами на їх поверхні. Це новий комбінаторний електронний твердотільний

сенсор, що може досліджуватись точково. У результаті отримуються зображення для якого кожен піксель відповідає індивідуальній освітленій зоні кремнієвої поверхні, що характеризується рідинно-індукованою модуляцією швидкості рекомбінації носіїв заряду. Якщо зразок кремнію потрапляє в тісний контакт з хімічною речовиною, нова карта виміряного часу життя безпосередньо відображатиме зміну значень, на які впливають молекули речовини (у порівнянні з тими, що забезпечуються повітрям). Таким чином, будь-яка речовина здатна створити унікальний електронний відбиток за рахунок зміни інтерфейсу, який можна візуалізувати в рамках піксельного зображення, що відображатиме розподіл аналіту по поверхні.

Фотоелектричні властивості напівпровідників, як вже відзначалося, використовують у потенціометричних сенсорах із світловою адресацією, які розвинулись з польових транзисторів та у класичних фотоелектрохімічних сенсорах, які у свою чергу розвинулись з напрямку досліджень фотоелектрохімії. У порівнянні з вищенаведеними сенсорами у випадку запропонованих структур застосування нового підходу має певні особливості і переваги. По-перше, описаний підхід дозволяє виконувати виміри сенсорного сигналу без прикладання зовнішньої напруги (або за таких напруг, коли поблизу поверхні виникає область акумуляції та безпосередньо в газових середовищах). По-друге, відпадає необхідність використання тильного освітлення, основного та референтного електрода. Інформація, що одержана за допомогою запропонованої сенсорної структури, базується на принципово інших фізичних засадах у порівнянні з відомими сенсорними структурами (FET, LAPS). Оскільки фотоелектрохімічні сенсори передбачають застосування різних матеріалів та їх фотоелектрохімічних властивостей, ймовірно сенсор новго типу можна частково віднести до цього типу, проте вищевказані відмінності все ж вирізняють його серед інших. Застосування нового принципу покращує можливість розпізнавання речовин у випадку використання сенсора в системі мільтисенсорного масиву чи «електронного носу». Крім того, запропонована сенсорна структура може з часом знайти і свої особливі області застосування, особливо за рахунок можливості картографування чутливої

поверхні. Адсорбційну ефективність запропонованої сенсорної структури можна збільшити, створюючи на поверхні переходу тонкі шари із розвинутою поверхнею (наприклад, шари поруватого кремнію або шари інших наноструктурованих матеріалів).

1.4 Нелінійно-оптичні властивості кремнію

Нелінійно-оптичні ефекти виникають при взаємодії речовини з інтенсивним лазерним випромінюванням, при цьому світло взаємодіє з речовиною, як потік фізичних частинок. Розуміння причин та природи нелінійно-оптичних явищ один із важливих базисів сучасної фотоніки. Нелінійний відгук середовища на потужну оптичну хвилю призводить до генерації хвилі нелінійної поляризації на частоті середовища.

Поруватий кремній — наноструктурований матеріал, що містить пори однакового розміру, розташовані рівномірно і досить цікавий для нелінійно-оптичних досліджень. З одного боку, кремній вдалий об'єкт для фотоніки, тому нелінійно-оптичні дослідження цього матеріалу заявляються, як перспективні[76,77]. Разом з тим пористий кремній є гарним матеріалом для нанокомпозитів. Дослідження їх нелінійно-оптичних властивостей має окреме значення, адже композити можуть мати унікальні властивості, що значно відрізняються від властивостей окремих компонентів[78]. У літературі виділяються наступні типи нелінійно-оптичних ефектів [79]:

- Когерентні нелінійно-оптичні процеси (ті, що залежать від фазового співвідношення між хвилями наприклад генерація гармонік);
- Некогерентні процеси (ефекти, що не залежать від фаз, такі як самофокусування та двофотонне поглинання).

У вільних шарах поруватого кремнію спостерігається явище штучної оптичної анізотропії, спричиненої розташуванням пор (так зване подвійне променезаломлення), яке додатково впливає на когерентні процеси [80]. Окремо досліджувались нелінійно-оптичні властивості мікро, мезо- і макропористого

кремнію. Літературні дані демонструють кремній, як матрицю, яка дозволяє легко і швидко формувати фотонні кристали.

Поруватий кремній можна розглядати як оптично однорідне середовище, через те, що розміри пор та кремнію між ними менші за довжину оптичної хвилі, тому для нього встановлено ефективний показник заломлення та ефективний коефіцієнт поглинання методом аналізу спектрів відбивання/пропускання плівок [81, 82] та еліпсометрії. Зазначають, що розрахунки для мікропористого кремнію потребують додаткового врахування зміни ширини забороненої зони через квантоворозмірні ефекти [83].

Явище оптичної анізотропії, характерне для мезопористого кремнію спричинене просторовою орієнтацією пор. Мезопористий кремній має властивості позитивного кристала з оптичною віссю, що лежить уздовж кристалографічного напрямку (100), тоді як для мезопористого кремнію, утвореного на підкладці (110), має властивості негативного кристала з оптичною віссю, що лежить уздовж (001). Стверджується, що збільшення пористості мезопористого кремнію, утвореного травленням $p^{++}\text{-Si}$, супроводжується зменшенням ефективних показників заломлення та подвійного променезаломлення [84].

Подвійне променезаломлення в мезопористому кремнії настільки сильне, що воно зберігається після його термічного окислення, хоча зменшується на порядок. Проте максимального подвійного променезаломлення окислений мезопористий кремній досягає $\Delta n = 0,025$, що вдвічі перевищує анізотропію кристалічного кварцу. Дані структурних вимірювань свідчать про те, що окислений мезопористий кремній є аморфним середовищем, отже, спостережувана оптична анізотропія є формальною [85].

Для примітивного опису оптично анізотропних нанокомпозитів використовують моделі ефективного середовища, наприклад. Бруггемана, проте доступні і інші математичні моделі, що враховують більше факторів.

На основі поруватого кремнію можна успішно виготовляти одновимірні фотонні кристали. Фотонні кристали це композити з періодично впорядкованими неоднорідностями, період яких можна порівняти з довжиною хвилі світла.

Поширення світла в таких середовищах подібне до руху електрона в середовищі з періодично змінюваним потенціалом. Зокрема, в результаті інтерференції хвиль в певному спектральному діапазоні стає заборонено поширення в певних напрямках; тобто утворюється фотонна заборонена зона. Оскільки пористість і показники заломлення визначаються густиною струму травлення, то шляхом періодичної зміни цього параметра можна сформувати структури з чергуванням шарів різної пористості (і, отже, різних показників заломлення) – брегівські дзеркала.

Оптична анізотропія, характерна для поруватого кремнію, проявлятиметься зокрема в генерації третьої оптичної гармоніки, яку було зареєстровано в мезопоруватому кремнії та показано значний вклад анізотропії. Ефективність такої генерації в мезопоруватого кремнію описана в [86,87]. Ефекти підвищення ефективності генерації третьої гармоніки пов'язані насамперед зі збільшенням локальних полів зарядів у поруватому кремнії. Тому цей напрямок наразі активно вивчається, з точки зору вивчення властивостей напівпровідника.

Опубліковані експериментальні дані про самофокусування та самодефокусування світла, яке є чутливим, як до різних електронних станів, так і до локальних полів у нанокompозиті [88,89], добре доповнюють існуючі дані щодо оптичних властивостей поруватого кремнію. Фотоіндуковані зміни коефіцієнта оптичного поглинання та показника заломлення, характеризуються ефективними значеннями коефіцієнтів двофотонної адсорбції та нелінійної рефракції. Зокрема у [90] експериментально досліджували самовплив лазерних імпульсів в оптично анізотропному мезопоруватому кремнії. Експерименти проводились на двопроменезаломлюючих плівках, оскільки вони дозволяють більш детально вивчити прояв ефектів локального поля матеріалі.

1.5 Селективність сенсорів. Методи досягнення та підвищення селективності

1.5.1 Селективність сенсорів та способи її покращити

Проблема селективності у аналітиці це класичний елемент у процесі розробки методів та інструментів хімічного аналізу. Низькоселективний метод аналізу має суттєві обмеження у застосуванні через високий заважаючий вплив

сторонніх компонентів вимірюваного середовища. Якщо говорити про сенсори, то їх низька селективність може повністю переписати можливість, або надзвичайно ускладнити та збільшити вартість автоматизації такого сенсора.

Потенційно можна розглянути кілька принципових підходів до роботи з слабоселективним сенсором. Перший варіант – продумана процедура пробопідготовки. У такому випадку завданням пробопідготовки є відокремити індивідуальний вимірювальний компонент та забезпечити відсутність у досліджуваному зразку сполук, що можуть спотворювати сигнал. Прикладом такого підходу може бути наприклад застосування сульфату срібла для усунення впливу хлоридів при аналізі високомінералізованих зразків води на вміст нітрат-іону потенціометричними методами [91].

Очевидно, що подібний підхід суперечить самій доктрині сенсорних технологій, яка передбачає мінімізацію попередньої обробки аналіту та максимальне здешевлення процесу вимірювання.

Альтернативою може стати програмний підхід. Один із варіантів його реалізації – паралельне вимірювання вмісту заважаючих компонентів та урахування отриманих значень у подальшій математичній обробці отриманого аналітичного сигналу. Наприклад у тій же задачі з вимірювання нітрат-іону у високомінералізованих зразках води пропонується використовувати комбіновані сенсори (іонселективні електроди) чутливі до нітрату та до хлориду. Подальша обробка даних передбачає врахування кількості хлоридів у розчині та точніше встановлення вмісту нітратів [92].

Інший спосіб програмного підходу може бути реалізований за умов обмеженої кількості видів матриць аналіту. Широкого поширення набули побутові нітратоміри, що застосовуються для вимірювання вмісту нітратів у овочах та фруктах кінцевими споживачами. Частина таких приладів, які виготовляється відомими виробниками і мають відносно високу вартість дійсно використовують селективні до нітратів електроди та вимірюють вміст саме нітрату (наприклад різноманітні вироби від Hanna instruments). Проте більш бюджетні моделі вимірюють електропровідність та перераховують отримане значення з метою

оцінки вмісту нітратів. Очевидно, що сенсор провідності взагалі не є селективним до жодного іону. Виробники заявляють, що попередньо провели велику кількість вимірювань вмісту нітратів та електропровідності у різних продуктах (овочах та фруктах), тобто у різних типових матрицях та створили програмне забезпечення, яке при виборі правильної матриці (типу зразка) у результаті видає значення, яке на їх думку дозволяє оцінити вміст нітратів у зразку. Звісно ж такий підхід не відповідає стандартам та вимогам до хімічного аналізу і подібні виробники зазначають, що це лише спосіб оцінки і у випадку перевищення показників необхідно звернутись до кваліфіковано хіміка-аналітика, проте такий спосіб дозволяє уникнути продукту зі значним перевищенням вмісту шкідливого компоненту.

В будь якому випадку програмна система обробки даних може врахувати лише обмежену кількість факторів. У свою чергу пробопідготовка також не завжди може усунути всі можливі заважаючі впливи.

1.5.2 Хімічна модифікація поверхні чутливого елементу

Хімічна модифікація поверхні кремнію розглядається, як спосіб покращення селективності вже дуже давно. Такий підхід було опубліковано, що на самих початках епохи кремнієвих сенсорів [93]. Проте важливо зазначити, що далеко не кожен тип хімічної модифікації дозволяє забезпечити істинну селективність.

Окрім цього варто підкреслити, що у рамках цієї роботи існують різні типи поверхні чутливого елементу з різним хімічним складом поверхні. Як базовий тип у випадку нелінійно-оптичних сенсорних структур розглядається поверхня кремнію, вкрита силановими групами Si-H. Окремим випадком є окиснена поверхня вкрита шаром SiO₂ і відповідно силанольними групами Si-OH, проте вона розглядається як продукт модифікації базової поверхні.

Таку базову поверхню можна доволі просто модифікувати за багатьма стандартними методиками. Проте більшість із них призначені для формування пасивуючих шарів, модифікації властивостей поверхні для досягнення необхідної

сорбції та певної селективності з точки зору гідрофільно-гідрофобних властивостей аналіту.

Додатковою опцією для такого типу поверхні є її попереднє окиснення. В такому випадку число потенційних модифікацій значно розширюється, адже з'являється можливість проводити реакції з різноманітними силоксанами. Подібні реакції широко застосовуються для модифікації функціоналізованих силікагелів, аеросилів та інших матеріалів на основі кремнезему.

Для фотоелектричних сенсорних структур з глибоким р-п переходом базова поверхня складається з шару діоксиду кремнію з базовими ж силанольними групами Si-OH, які приймають участь у формуванні сигналу. Таким чином для неї є справедливими всі вищенаведені способи хімічної модифікації, що передбачають реакцію з силанольними групами. Проте важливо попередньо оцінити, чи буде модифікована поверхня ефективно змінювати заряд при взаємодії з аналітом.

1.5.3 Іон-селективні мембрани на плівки

Іншим історичним підходом до покращення селективності кремнієвих сенсорів до іонів є створення на їх поверхні селективних бар'єрів. Ця технологія також пропонувалась і реалізовувалась практично від початку розробок таких чутливих елементів.

Коли заходить мова про іонселективні плівки передусім на думку приходять іонселективні електроди. Це не позбавлено логіки, адже такі плівки розроблялись саме для застосування у цих системах. Такі плівки є бар'єром, який розділяє вимірюваний розчин та внутрішній розчин електрода. У обох цих середовищах присутні вимірювальні іони, проте у внутрішньому розчині концентрація іонів відома (константна), а у вимірюваному – невідома та підлягає встановленню. Принциповий механізм отримання сигналу полягає у прагненні системи до рівноваги. На рівні двох розчинів і проникної для іонів плівки цей процес відбувається за трьома сценаріями:

У випадку коли розчини мають однакову концентрацію іона зберігається стан рівноваги, транспорт іонів між двома напівкомірками не відбувається і вимірювана

різниця між потенціалами двох хлорсрібних електродів (порівняння та внутрішнього електроду порівняння) буде рівна нулю. Звісно ж у більшості випадків істинної ізоелектричної точки та потенціалу 0 мВ у такому випадку ми не побачимо через вплив інших ефектів у мембрані.

В випадку коли розчин А концентрованіший за розчин Б іони з розчину А будуть намагатись дифундувати через плівку у менш концентрований розчин Б. В такому випадку біля поверхні мембрани з боку більш концентрованого розчину буде накопичуватись надлишковий заряд, однойменний вимірювальному іону. Відповідно у приповерхневому шарі розчину з протилежного боку мембрани накопичуватиметься протилежний заряд. У свою чергу для компенсації зовнішніх приповерхневих зарядів в приповерхневому шарі мембрани будуть утворюватись компенсаційні заряджені ділянки, з відповідними протилежними зарядами. Різниця цих зарядів формує мембранний потенціал, який де факто і вимірюється за рахунок вимірювання різниці потенціалів двох хлор-срібних електродів (порівняння та внутрішнього електроду ICE)[96]. Питання про більш тонкі ефекти та сили, що мають місце у мембрані (доннанівські потенціали, і тд) ми тут не розглядаємо.

Більшість іонселективних мембран, або насичені цільовим іоном в процесі виготовлення, або насичуються ним у процесі підготовки до аналізу. Таким чином варто з'ясувати чи можливий безпосередній транспорт іонів з однієї напівкомірки у іншу, чи відбувається виключно дифузія іонів з/в приповерхневі шари. Відповідь дають публікації, що досліджують транспорт іонів через селективні мембрани, які підтверджують можливість переносу іонів через таку мембрану, що є напівпроникною [94,95].

Відомі також підходи до виготовлення лабораторних електродів та готові комерційні продукти, які передбачають відсутність внутрішнього хлор-срібного електроду порівняння, а отже і відсутність внутрішнього розчину. Такі електроди мають назву solid state ISE (далі твердотільні електроди). Варто підкреслити відмінність від електродів з кристалічною мембраною (наприклад F-селективні з мембраною з фториду лантану), які у класичному виконанні містять як внутрішній хлор-срібний електрод так і внутрішній розчин. Принцип дії електродів такого типу

особливо цікавий у нашому випадку. Це зумовлено тим, що сенсорна структура, яку ми проектуємо не передбачає внутрішнього розчину, натомість планується твердотільний контакт, подібний до таких електродів.

Знайдено згадки про два способи виготовлення таких сенсорів. Перший передбачає нанесення плівки на провідний матеріал, наприклад спектроскопічний графіт, алюміній та ін. Подібні електроди успішно використовуються як індикаторні при потенціометричному титруванні різних сполук, зокрема іонних ПАР.

Альтернативний та більш прогресивний підхід – введення між мембраною з іонною провідністю та провідником з електронною провідністю спеціального проміжного шару, що у англійських публікаціях називається «ion to electron transducer layer» (шар перетворення іонів в електрони). Один із механізмів такого перетворення – застосовувати провідні полімери, що здатні до оборотних окисно-відновних реакцій, наприклад ПЕДОТ. Такі шари стабілізують відгук, знижують вимоги до частини сенсора з електронною провідністю та дозволяють використовувати подібні електроди для прямих вимірювань [96]. Механізм перетворення наведено на рис. 1.12 (а).

Альтернативний спосіб перетворення ефективної іонної провідності у електронну – використання матеріалів на основі вуглецю. Механізм переносу заряду у такому випадку відбувається за рахунок ємності подвійних електронних шарів рис. 1.12 (b). Фактично згадані вище електроди з прямим нанесення іонселективної плівки на поверхню вуглецевих стержнів є гарною ілюстрацією застосування цього підходу, проте досить часто використовують шар вуглецевого матеріалу між мембраною та металевим провідником. Перевагу серед інших матеріалів часто надають високочистому скловуглецю, адже це стійкий та інертний непорушуваний вуглецевий матеріал.

Електроди, що побудовані за подібним принципом зустрічаються у літературі досить давно. Прикладом може бути наведені у [97] примітивні електроди для титрування ПАР пропонується виготовляти наступним чином: після приготування розчину додецилсульфату бензетонію у тетрагідрофурані у нього додаються

відповідна наважка полівінілхлориду та пластифікатора. Чиста алюмінієва дрітина очищається тетрагідрофураном та занурюється у розчин компонентів майбутньої мембрани. Зазначається, що такий електрод може бути успішно використаний для титрування аніонних та катіонних ПАР, відповідними ПАР протилежного заряду. Зануривши у розчин електрод порівняння та покрити плівкою алюмінієву дрітину можна зареєструвати криву титрування. Проте зазначається, що час життя такого індикаторного електрода обмежений і застосовувати його для потенціометричних вимірювань некоректно, адже зареєстровані значення потенціалу дуже нестабільні. Тобто провести калібрування такої системи не вийде, але для потенціометричного методу встановлення точки еквівалентності такий експрес електрод можна застосувати.

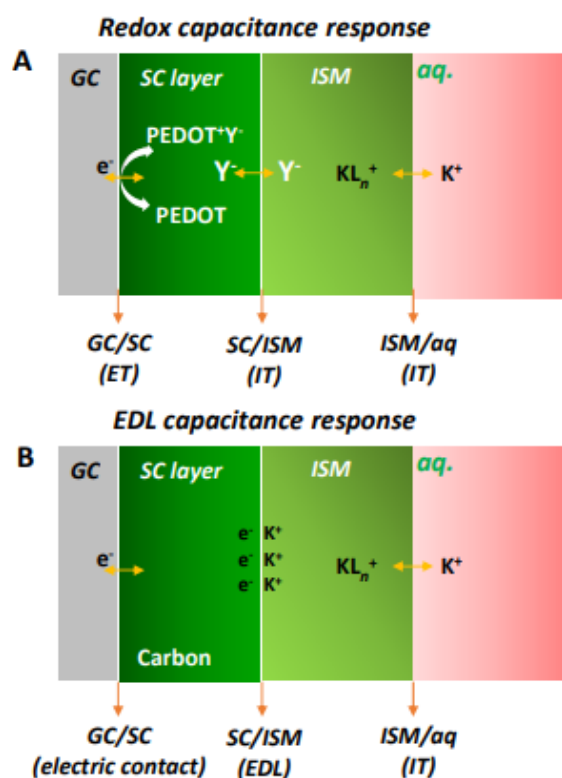


Рис. 1.12 – Механізми відгуку іонселективних електродів з твердим контактом (а) – окисно-відновний та (б) – механізм ємності подвійного електричного шару. Зображення з [96].

1.5.4 Методи нанесення полімерних плівок на поверхню

Для початку розглянули можливість використання примітивних підходів нанесення розчину по краплинно та утворення таким чином суцільної плівки певної товщини. Проте провівши перші тести стало очевидно, що це не найкращий підхід до вирішення проблеми, адже нерівномірності плівки спричиняють велику кількість негативних ефектів та дефектів зображень, що утруднюють інтерпретацію. Тому для отримання стабільного відгуку, зокрема з урахуванням спроб запису двовимірних зображень довелося звернути увагу на вивчення способів нанесення рівномірних полімерних покриттів на поверхню зразків.

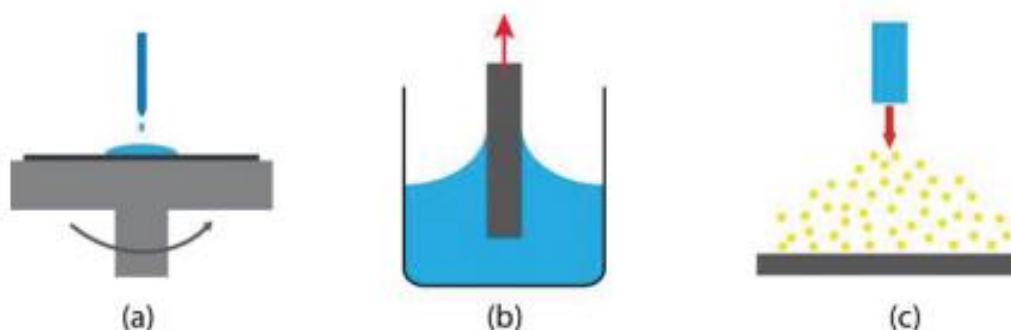


Рис. 1.13 – Ілюстрація способів нанесення покриття (а) – спін-коатинг (b) – діп-коатинг та (c) – спрей-коатинг. Зображення з [98].

Більш технологічний підхід, який досить успішно застосовується для нанесення рівномірних полімерних плівок – спін-коатинг (рис. 1.13 (a)) [98]. На зразок, що закріплено на осі обертового механізму наноситься надлишкова кількість рідини (розчину полімеру). Вмикається обертовий механізм та зразок починає обертатись навколо своєї осі. Типові швидкості 1-4 тисячі оборотів за хвилину [98]. Рідина на поверхні зразка розповсюджується по всій площі поверхні за рахунок відцентрових сил. Надлишок рідини, що не може утриматись на поверхні за рахунок поверхневого натягу покидає поверхню. Таким чином регулюючи швидкість обертання, густину та в'язкість розчину полімеру можна отримувати плівки різної товщини з досить рівномірною товщиною, яка дещо збільшується біля країв зразка за рахунок капілярних ефектів [98].

Мінусами цього підходу є складність у роботі з зразками малого розміру, фактична неможливість створити пристрій для спін-коатингу з нуля (з урахуванням необхідних параметрів) та високі вимоги до підбору параметрів нанесеної рідини. Також деякі проблеми було виявлено у процесі роботи.

Альтернативою цього підходу є технологія dip-coating (рис. 1.13 (b)). Заздалегідь готується розчин полімерної плівки, з урахуванням необхідної в'язкості. Варто зазначити, що у цьому випадку в'язкість вносить значно менший вклад у товщину плівки у порівнянні з іншими параметрами. Зразок пластини закріплюється вертикально у спеціальному пристрої та швидко занурюється у розчин полімерної композиції. Після перебування у розчині 30-60 секунд зразок виймається з розчину полімеру за допомогою пристрою з малою, попередньо заданою швидкістю. Формування плівки відбувається за рахунок капілярних ефектів та поверхневого натягу. Товщина отриманої плівки залежить від в'язкості розчину, швидкості вилучення зразка та властивостей поверхні. Кількаразове занурення та вилучення дозволяє наростити утворений шар покриття [99]. Візуалізація процесу формування плівки на поверхні пластин та волокон наведена на рис. 1.14. У статичному меніску, поверхня майже така ж, як у стані спокою. Надлишкова рідина «зрізається» в зоні динамічного меніску, довжина якого становить l . Між цим динамічним меніском і «зоною змочування» утворюється плівка постійної і рівномірної товщини h_0 .

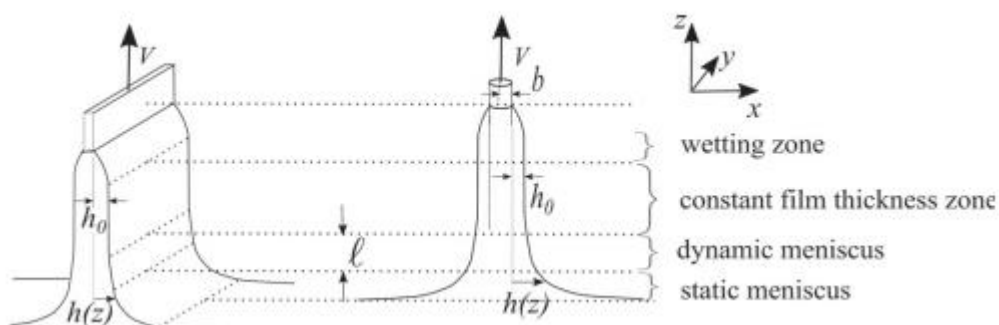


Рис. 1.14 - Процес покриття твердого тіла, яке вилучається з розчину зі швидкістю V у варіантах: пластини (ліворуч) або волокна (праворуч). Зображення з [99].

Ще одним варіантом, котрий проте не вдалось реалізувати є покриття, нанесене шляхом розпилення аерозолі розчину полімеру на поверхню чутливого елемента (рис. 1.13 (с)). Такий варіант покриття є досить непоганим з точки зору вартості та зручний для обробки малих зразків. Товщину покриття легко контролювати за рахунок кількості проведених послідовних розпилень, проте якісно провести відтворюваний процес можна лише за умови наявності промислово-доступного обладнання. Окремою складністю є застосовування у цій роботі розчинник (ТГФ), який не дозволяє працювати з більшістю пластиків, як конструкційних матеріалів обладнання.

1.6 Математична обробка відгуку

1.6.1 Калібрування сенсора та можливі способи спростити процедуру вимірювання

Методи аналітичної хімії як відомо поділяються на абсолютні та відносні. Абсолютні методи це класичні методи аналізу, у результаті який вимірюється величина, яка має прямий розрахунковий зв'язок з кількістю вимірюваного компонента. Це може бути маса, об'єм або кількість електричного струму. Фактично такі методи можна назвати «безеталонними», адже жодного хімічного стандарту для розрахунку результату не потрібно.

Деякі інші методи є відносними і потребують аналізу додаткових зразків стандарту. Для таких методів вважається, що відмінності у складі проби і зразків порівняння мають малий вплив на величину аналітичного сигналу (у порівнянні з похибкою методики). Прикладами відносних методів є переважна більшість сучасних спектроскопічних та хроматографічних методів.

Остання категорія методів – порівняльні. У такому випадку сигнал, отриманий від зразка порівнюється з сигналами, одержаними з серії порівняльних розчинів стандарту. При цьому передбачається значний вплив матриці аналіту на величину сигналу і такі методи щоразу потребують калібрування, причому бажано мати можливість оцінити матрицю зразку для кращого відтворення її у калібрувальних розчинах. Таке калібрування можна проводити кількома різними

способами, можливість застосування яких залежить від параметрів аналітичного методу. Серед таких калібрувальний чи градувальний графіки та метод добавок у різноманітних варіаціях.

До таких методів належить зокрема і потенціометрія, яка досить близька до пропонованого фотоелектричного підходу за способом обробки даних. Класичним є використання у цьому методі градувального графіка, проте у цьому підході присутні певні обмеження. Перш за все це не дуже високі коефіцієнти селективності іон-селективних електродів до заважаючих іонів, які досить часто зустрічаються. Це ускладнює аналіз вмісту деяких іонів, наприклад нітрату в присутності хлориду. Крім того, іон-селективні електроди схильні до деградації з часом, а кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції (КК) значною мірою залежить як від самого електроду, так і від загального складу розчину, що аналізується. Остання особливість призводить до суттєвої похибки вимірювання вмісту нітрату у водах методом прямої потенціометрії при калібруванні електроду за зовнішнім стандартом [100].

Використання методу внутрішнього стандарту дозволяє суттєво зменшити похибку визначення. Тим не менше, розрахунок концентрації іонів за допомогою типових методів одноразової стандартної добавки [101, 102, 103], подвійної стандартної добавки [104] та багатократної стандартної добавки за методом Грана [105], у відповідності із рівнянням Нернста [9] потребує відомого значення КК. Так, при розрахунку за методом Грана, похибка у значенні КК лише в 1 мВ призводить до похибки у значенні концентрації близько 0,5% [9]. Тому для точного розрахунку концентрації необхідно знати реальне значення КК у аналізованому розчині безпосередньо в момент вимірювання. Як було вказано вище, це значення може суттєво відрізнятися від величин, взятих з градувального графіку або паспортних даних електроду.

Позбутися похибок прямої потенціометрії, пов'язаних із невизначеністю значення КК, видається можливим із застосуванням спеціального математичного алгоритму обробки даних, отриманих методом багатократної стандартної добавки [106]. Цей алгоритм, що базується на удосконаленому методі Грана, полягає у

розрахунку двох спеціальних допоміжних функцій із виміряних потенціалів індикаторного електроду у аналізованому розчині та розчинах із внесеними добавками, концентрації стандарту, об'ємів аліквоти досліджуваного розчину та внесених добавок. Використавши отримані значення функцій, як координати точок, отримаємо пряму, нахил якої відповідає концентрації визначуваного іону. При цьому відомості про реальне значення КК електродної функції для цього розрахунку не потрібні.

Описаний підхід було апробовано для аналізу свинцю, хлориду та інших іонів у модельних розчинах [106]; пізніше, у роботі [107], запропоновано ряд модифікацій для покращення його метрологічних характеристик.

Серед іншого у цій роботі представлена адаптація модифікованого методу Грана для потенціометричного визначення нітрату у питній та природній прісній воді за методом багатократної добавки без побудови калібрувального графіку. Фактично, за експериментальним оформленням такий підхід є подібним до класичного потенціометричного титрування, проте замість титранту порційно вводиться розчин стандартної добавки. Додатковою перевагою цього підходу є можливість використання іон-селективних електродів, стандартний потенціал та коефіцієнт нахилу електродної функції яких відрізняються від паспортних значень, тобто частково нівелюються такі джерела похибок, як деградація електродів та вплив температури.

Причиною, що обумовила адаптацію цього підходу є спроба мінімізувати калібрування розроблюваної сенсорної системи.

1.6.2 Принципи обробки зображень

Одним із способів накопичення, оцінки та подальшої обробки аналітичного сигналу отриманого з фотоелектричного сенсора з глибоким р-п переходом у цій роботі є отримання матриць значень розподілу сигналу по поверхні сенсора, які представлено у вигляді двовимірних цифрових зображень або мап поверхні сенсора. Обробка отриманих зображень не зовсім стандартна процедура при обробці даних хімічного аналізу. Тому довелось присвятити значну частину часу

для ознайомлення з загальноприйнятими підходами до проведення таких робіт з галузей оптики та інженерії. Додатково огляд таких джерел дозволяє правильно оцінити перспективність автоматизації усереднення та розпізнавання отриманих даних у випадку успіху запропонованої сенсорної структури.

Більшість завдань, що стосується обробки зображень зазвичай зводяться до:

- Покращення їх якості
- Автоматизації розпізнавання реальних об'єктів (обличчя, номери транспортних засобів та ін)
- Перетворення одних типів зображень у інші

Загалом цифрове зображення, незалежно від його розширення (.bmp, .jpeg чи інші) являє собою числову матрицю, кожен член якої містить дані про кожен елементарний піксель зображення. У випадку чорно-білих зображено це може бути значення двох типів (наприклад 0 та 1, де 1 – білий колір, а 0 – чорний). У випадку зображень у вигляді «градієнту сірого» кожен член матриці містить одне дробову, або ціле значення в діапазоні від 0 до 1. Відповідно інтенсивність забарвлення кожного пікселя варіюється від чорного («0») до білого («1»), залежно від значення, що знаходиться у відповідній йому комірці.

Окремим випадком є кольорові зображення. Підходів до їх реалізації існує декілька, але найпопулярніший - так званий RGB-принцип. Принцип RedGreenBlue побудований на змішуванні кольорів. За основу прийнято три базових кольори Червоний, Зелений і Синій. Кожна кольорова точка складається з цих трьох кольорів у різній інтенсивності. Відповідно для того, щоб описати таке зображення необхідна наявність у кожній комірці матриці даних трьох значень інтенсивності кольорів.

Оскільки основою зображень є матриця, отже з ними можна здійснювати ряд математичних операцій, що притаманні для матриць чисел. Тобто зображення можна фактично множити, ділити на інші числа, або інші матриці такого ж розміру. Відповідно додавати та віднімати чи зводити у ступінь. Крім цього можна

проводити ряд безпосередньо матричних операцій, таких як наприклад транспонування.

Для обробки зображень існує велика кількість різноманітного програмного забезпечення, але для того, щоб здійснювати з ними математичні операції варто застосовувати спеціалізовані математичні програми. Такими програмами можуть бути MathLab, WolframMathematica та інші. Особливістю цих програм є те, що їх використання вимагає елементарних навичок у програмуванні та знання їх особливого синтаксису, адже кожен алгоритм обробки того чи іншого масиву даних прописується окремим програмним кодом, який оператор формує в ручну та відповідно до своїх задач. Незважаючи на певні труднощі у процесі такий підхід також додатково допомагає вибудувати алгоритм обробки таким чином, щоб він міг бути відтворений при програмуванні автоматичної системи обробки даних.

1.7 Висновок з огляду літератури

Кремній, зокрема завдяки своїм напівпровідниковим властивостям, широко застосовується для виготовлення та розробки сенсорів протягом кількох останніх десятиліть. Можливість зміни знаку та густини поверхневих зарядів окисненої поверхні кремнію при зміні рН робить вимірювання рН зручним способом тестування можливостей сенсорів, а отже може бути використано як модельний об'єкт для дослідження фотоелектричних сенсорних структур.

Існуючі потенціометричні сенсори, чутливі до іонів, успішно виконують типові завдання, проте мають ряд недоліків, що ускладнюють процеси мініатюризації, автоматизації та створення функціональних масивів сенсорів. Серед таких недоліків варто виділити необхідність застосування електрода порівняння, мініатюризація та стабільність якого у свою чергу є окремою задачею. Калібрування таких сенсорів – трудозатратний процес, що не дозволяє досягти необхідної автоматизації та автономності.

Серед різних типів хімічних сенсорів існують і такі, що використовують фотоелектричні властивості матеріалу. У частині з них аналітичним відгуком є потенціал транзистора, а сенсори, у яких як аналітичний сигнал використовується генерований фотострум та виникли на основі типових методів електрохімії

передбачають використання електродів порівняння, поляризацію системи електричним струмом та зазвичай не мають можливостей для картографування поверхні.

Наукова група в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка створила концепт рекомбінаційних сенсорів та показала перспективи їх застосування у якості хімічних сенсорів, проте чітких залежностей генерованого фотоструму від концентрації аналітів поки не отримано, а виключно продемонстровано можливість такої зміни. Суттєвим недоліком запропонованого концепту є відсутність хімічно-обґрунтованої селективності до конкретних іонів.

Ще один клас властивостей кремнію, які могли б знайти потенційне сенсорне застосування, це його нелінійно-оптичні властивості. Зокрема, ефекти фотоіндукованої зміни показника заломлення та самофокусування лазерного променя значною мірою залежать від електронних станів на поверхні кремнієвого нанокристаліту. Отже, хімічна функціоналізація або адсорбція молекул аналітів на поверхні пористого кремнію, що складається з таких нанокристалітів, матимуть значний вплив на ці ефекти. Перспективи застосування цих ефектів у сенсориці раніше в літературі не розглядалося, тому на потребують подальшого дослідження.

Таким чином було прийнято рішення виготовити та дослідити два типи нових напівпровідникових сенсорних структур, а саме фотоелектричні та нелінійно-оптичні кремнієві сенсорні структури. Відповідні фотоелектричні сенсорні структури, з окисненою поверхнею, згідно з припущенням мають бути чутливими до зміни рН. Встановлення залежностей зміни фотоструму від рН може бути гарним модельним експериментом, що покаже можливість застосування підходу, дозволить краще зрозуміти природу формування сигналу та встановити можливості, які мають такі сенсорні структури. Фотоелектричні структури, вкриті селективною мембраною – найпростіший спосіб забезпечити селективність фотоелектричної сенсорної структури. Проведення таких досліджень дозволить показати перспективу запропонованих сенсорних структур та оцінити їх потенційні переваги. Крім цього досить цікавим є адаптація методу добавок, як підходу з

застосуванням внутрішнього стандарту, для спрощення процедури вимірювання за допомогою майбутніх фотоелектричних сенсорів. Таку адаптацію можна провести на прикладі прямої потенціометрії, адже закономірність формування сигналу, як у фотоелектричному так і у потенціометричному підході буде формуватись за разунк змiни поверхневого потенціалу.

Нелінійно-оптичні кремнієві сенсорні структури планується виготовити на основі хімічно-модифікованого поруватого кремнію та дослідити їх вихідні нелінійно-оптичні властивості, що не було досліджено раніше. Окрім цього варто продемонструвати вплив адсорбованих на поверхню молекул на зміну нелінійно-оптичного відгуку, що наочно продемонструє можливість подальших розробок та досліджень у напрямку таких сенсорних структур.

РОЗДІЛ 2 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ГЛИБОКИМ p-n ПЕРЕХОДОМ, ЧУТЛИВІ ДО pH

2.1 Фотострум, як аналітичний сигнал. Вплив рекомбінації на величину фотоструму.

Принцип відгуку, який закладається в основу запропонованої сенсорної структури, полягає у використанні сили фотоструму, що генерується чутливим елементом, як аналітичного сигналу. Для підтвердження цієї можливості необхідно показати, що сила фотоструму корелює з концентрацією іонів у розчині та може бути використана для її розрахунку.

Теоретичне обґрунтування можливості такої кореляції полягає у залежності сили генерованого фотоструму від швидкості рекомбінації електрон-діркових пар у напівпровіднику. Рекомбінація електрон-діркових пар відбувається як у об'ємі напівпровідника, так і у приповерхневому шарі. У випадку зміни властивостей середовища, що контактує з поверхнею напівпровідника, об'ємна швидкість рекомбінації залишається незмінною. В той же час швидкість приповерхневої рекомбінації залежить від поверхневих дефектів та зарядів на поверхні напівпровідника, тому змінюється у широкому діапазоні. Чим вища швидкість приповерхневої рекомбінації, тим нижчим буде генерований фотострум.

На рис. 2.1 схематично зображено зміну вигину енергетичних зон кремнію типу p за умов наявності на поверхні позитивних та негативних зарядів. Показано зміну положення зон по відношенню до енергії умовного центру рекомбінації, що знаходиться на поверхні напівпровідника. У випадку, якщо енергія центру рекомбінації близька до середини забороненої зони, швидкість рекомбінації на цьому центрі суттєво підвищується. Запропонована ілюстрація спрощено демонструє умовний вплив зарядів на вигин зон у напівпровіднику p-типу та не враховує інших параметрів. Нанесений шар оксиду кремнію впливає на вихідний вигин зон, вигинаючи їх у бік збіднення. Проте взаємний вплив всіх параметрів доцільно оцінювати після отримання експериментальних даних.

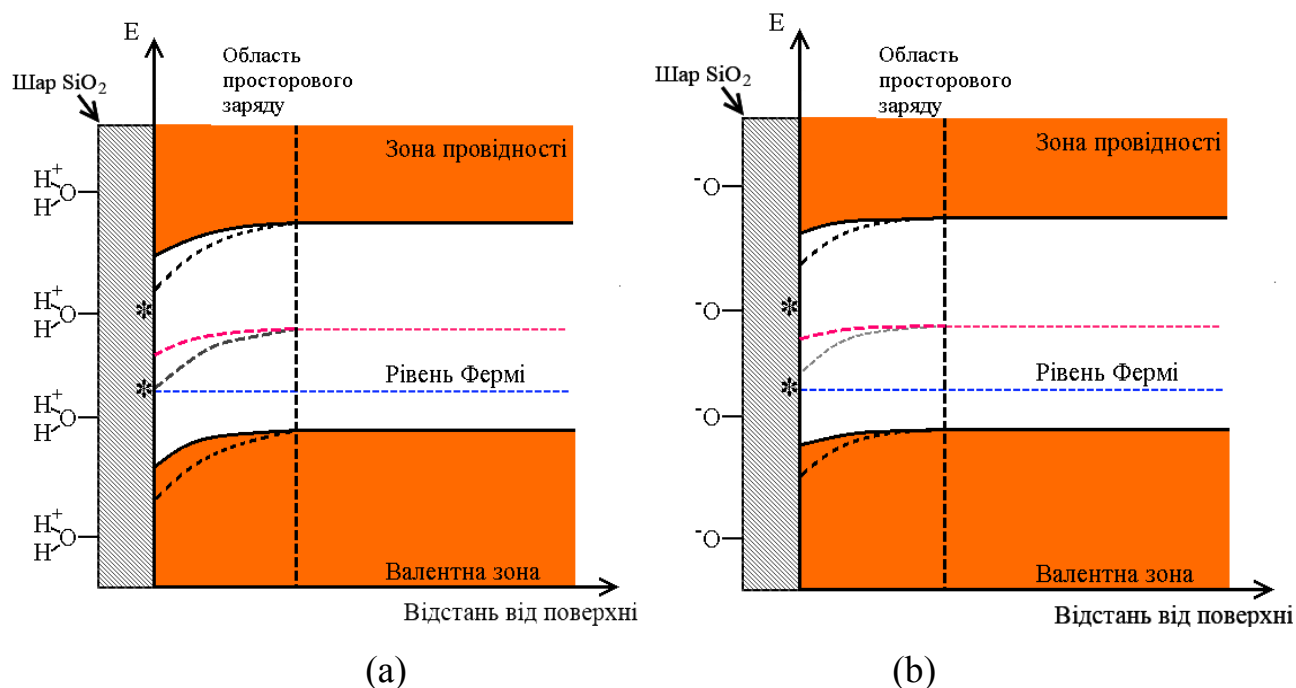


Рис. 2.1 – Схематичні енергетичні діаграми для кремнію типу p за умови наявності на його поверхні позитивного (а) та негативного (б) зарядів на прикладі протонуваних та депротонуваних силанольних груп

Для кремнію типу p базовими носіями є дірки, які мають позитивний заряд. Тому вигин зон у випадку негативного заряду на поверхні буде спричиняти накопичення позитивного заряду (дірок) у області просторового заряду напівпровідника і такий вигин зон називають акумулюючим.

У випадку негативного заряду на поверхні область просторового заряду заповнюється негативно зарядженими електронами, а кількість базових носіїв заряду (дірок) у ній зменшується. Такий вигин зон називають збіднюючим. У випадку, якщо поверхневого заряду достатньо для вигину границі валентної зони нижче рівня Фермі у області просторового заряду переважатимуть електрони, що призводить до явища інверсії та появи на біля поверхні інверсійного шару де базовим носієм заряду стають електрони, проте ймовірно досягти цього ефекту статичним зарядом на поверхні доволі складно.

Таким чином, якщо знак та густина поверхневого заряду напівпровідника буде залежати від концентрації іонів у аналіті сила генерованого фотоструму може розглядатись, як аналітичний сигнал.

2.2 Виготовлення чутливого елемента

Для того щоб експериментально показати наведену вище кореляцію було виготовлено кремнієві сенсорні структури, чутливі до рН. Для цього використали монокристалічний кремній типу p, (100) орієнтований, легований бором з провідністю 50 Ом·см. Після чого, за допомогою різця з наконечником із карбиду вольфраму, отримували квадратні та прямокутні зразки кремнію розмірами 15×15 мм та 15×18 мм відповідно.

Наступним кроком було нанесення на поверхню кремнію тонкого діелектричного шару оксиду. Для забезпечення стабільного та відтворюваного відгуку, як з теоретичної так і з практичної точки зору дуже важливою є наявність стабільного шару діелектрика та незмінність хімії поверхні кремнієвого чутливого елемента у процесі вимірювання. Тому одна із ролей шару діоксиду кремнію – максимально можливий захист поверхні кремнію від агресивного впливу кисню та водяної пари, що є у складі повітря, а також водних розчинів аналіту.

Для кремнію особливим випадком є аналіз саме водних розчинів. Вода може дифундувати через поруватий шар діоксиду кремнію та реагувати з незахищеною поверхнею [108]. Тому пасивуюча здатність оксиду кремнію не ідеальна. Одним із варіантів мінімізувати це стало створення на поверхні кремнію максимально компактного оксидного шару, за рахунок правильного вибору методики його формування. Зокрема були відкинуті процедури окиснення сумішшю перекису водню та сульфатної кислоти (“Piranha solution”) та доступні варіанти термічного окиснення, через значну неоднорідність отриманого шару.

Попередньо для очистки та стабілізації поверхні проводили послідовне жорстке окиснення поверхні кремнію з подальшим розчиненням отриманого шару SiO₂. Для окиснення пластинки кремнію обробляли сумішшю перекису водню (35 %) та сульфатної кислоти (3:7, v:v). Після приготування вказаної вище суміші спостерігалась її активація, яка супроводжувалась виділенням бульбашок кисню. У тефлоновий стакан з активованою сумішшю занурювались пластинки кремнію та витримувались протягом 15 хв. По завершенню часу, пластинки вилучались із стакану та промивались великою кількістю дистильованої води. Оксидний шар

знімали сумішшю фтороводневої кислоти (48%) та етилового спирту (95%) (1:9, v:v). Процедура проводилась у посуді із фторопласту. Час реакції - 5 хв. По завершенню часу, пластинки вилучались та промивались великою кількістю абсолютизованого етилового спирту.

Для нанесення тонкого стабільного шару SiO_2 на поверхню пластин, їх окислювали дією $\sim 10\%$ азотної кислоти протягом 3 годин при температурі 70°C . По завершенню часу пластини промивали великою кількістю дистильованої води та сушили під струменем аргону. Товщину отриманого шару оксиду кремнію оцінили близько 10 нм.

Окрім умовної пасивації поверхні оксидний шар буде відігравати і іншу роль. Так наприклад у випадку водного розчину аналіту оксидна поверхня пластини буде чутливою до pH середовища. Присутні на поверхні пластини силанольні групи здатні до реакцій протонування та депротонування. У кислому середовищі, наприклад при pH менше 3, силанольні групи будуть перебувати у формі $\text{Si}-\text{OH}_2^+$, таким чином накопичуючи на поверхні чутливого елементу надлишковий позитивний заряд. Протилежна ситуація буде спостерігатися у лужному середовищі, наприклад при $\text{pH} = 11$, практично всі силанольні групи будуть у депротонованій формі $\text{Si}-\text{O}^-$, за рахунок чого поверхня отримає надлишковий негативний заряд.

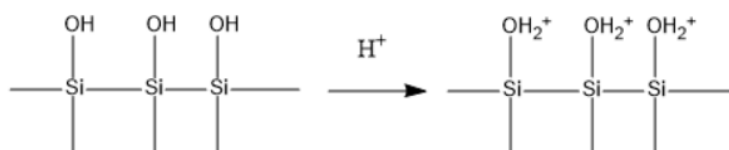


Схема 2.1. Процес протонування силанольних груп на поверхні кремнію

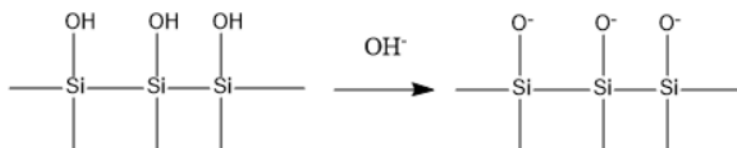


Схема 2.2. Процес депротонування силанольних груп на поверхні кремнію

Наявність заряду на поверхні напівпровідника – один із факторів, що зумовлює зміну вигину зон залежно від знаку заряду та питомої густини заряду на одиницю площі поверхні. Очікувалось, що сила індукованого фотоструму буде залежати від густини поверхневого заряду, тобто від концентрації протонів/депротонів груп на поверхні, що залежить від концентрації протонів у нанесеному розчині.

Роль р-n переходу може відігравати напівпровідник/метал або МОН (метал/оксид/напівпровідник) структура. На тильній стороні кремнієвої пластини за пропрієтарною технологією створювали р-n перехід, до р та n ділянок якого були приєднані металічні контакти для реєстрації аналітичного сигналу – фотогенерованого струму.

2.3 Процедура вимірювання залежності фотоструму від рН та додаткового освітлення

Для проведення вимірювань було виготовлено серію буферних розчинів з рН = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Буферні розчини були виготовлені за рецептурою універсальної буферної суміші Бріттона-Робінсона, котра використовується для діапазону рН від 2 до 12 [109]. Буферний розчин готувався із 0,04 М борної кислоти, 0,04 М фосфорної кислоти та 0,04 М оцтової кислоти, суміш котрих титрувалася до необхідного значення рН 0,2 М гідроксидом натрію.

Лицева сторона зразка окисненого кремнію використовувалась, як чутлива поверхня сенсорного елемента, що вступає в контакт з розчином аналіту. Контакти на тильній частині підключались до підсилювача, що використовувався для підсилення генерованого сенсором фотоструму. Підсилювач в свою чергу під'єднувався до цифрового осцилографа з можливістю запису даних, що використовувався для реєстрації та візуалізації зміни генерованого фотоструму в процесі дослідження.

Зразок із нанесеними контактами закріплювали у спеціально виготовленій вимірювальній комірці. Вимірювальна комірка, схема якої зображена на рис. 2.2 була спроектована таким чином, щоб за рахунок притискання обмежувального

кільця до поверхні кремнію утворювалась ємність, дном якої виступає поверхня кремнію, а стінками - пластикові елементи комірки.

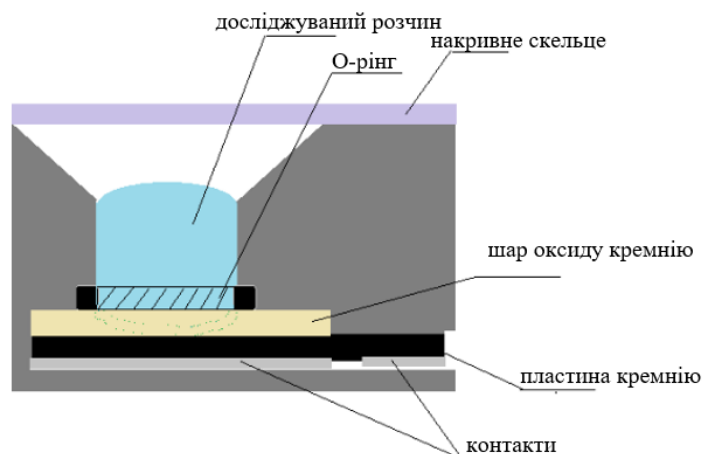


Рис. 2.2 - Схема вимірювальної комірки для отримання фотоелектричного відгуку від розчинів з різним рН

Ця ємність мала об'єм близько $0,5 \text{ см}^3$ та виступала резервуаром для досліджуваного аналіту. У нього поміщали буферні розчини з різним значенням рН. Комірка накривалася прозорим склом, що забезпечувало стабільність концентрації досліджуваного розчину, запобігаючи випаровуванню. Освітлення поверхні сенсорної системи відбувалося через покривне скло та досліджуваний розчин.



Рис. 2.3 - Схематичне зображення експериментальної установки для отримання ФЕВ ділянки освітлення двома лазерами

Оптична частина (рис. 2.3) експериментальної установки складалась з двох лазерів. Основний лазер розміщувався вертикально над досліджуваним розчином та освітлював поверхню кремнію перпендикулярно. Допоміжний лазер розташовувався під кутом та освітлював ту ж саму ділянку зразка, проте за рахунок розсіювання покривав більшу площу.

Завданням основного лазера було індукувати фотострум, а за допомогою допоміжного намагались досягти ефекту, подібного до поляризації поверхні сенсорного елементу. Освітлення дозволяє вирівнювати вигин зон кремнію вниз (рис. 2.4), який для кремнію р-типу є збіднюючим. Важливо зауважити, що вигнути зони вгору та досягти ефекту акумуляції носіїв заряду таким способом не вдасться, і це суттєвий недолік застосованого підходу. Таким чином, очікували отримати зміну фотоструму у випадку розчинів з $\text{pH} = 3$ та 2 , що формують на поверхні збіднюючі негативні заряди.

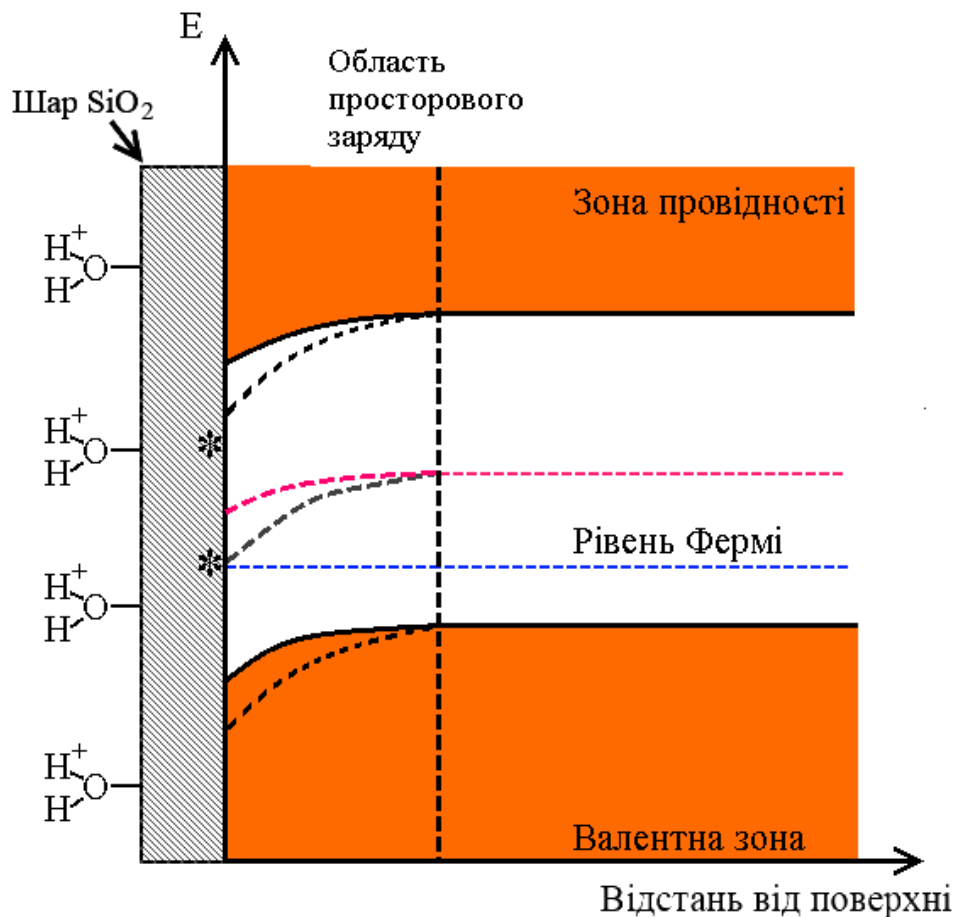


Рис. 2.4 - Схематична енергетична діаграми для кремнію типу р, яка ілюструє зміну вигину зон без підсвітки (пунктирні лінії) та з підсвіткою (суцільні лінії)

Застосовували два лазери Z-laser, модель ZM-18. Основний лазер, довжиною хвилі 532 нм, потужністю на зразку 0,1 мВт, розміром пучка 1 мм, модульований з частотою 12 кГц за амплітудою, індукував вимірюваний фотострум.

Допоміжний лазер, довжиною хвилі 635 нм, максимальною потужністю 5 мВт, розміром пучка 4 мм, формував додаткову підсвітку зони генерації електрон-діркових пар.

Обидва лазери освітлювали зразок не постійно, а з певною частотою. Для основного лазера задавалась висока частота (12 кГц), що давало можливість відфільтровувати корисний сигнал фотоструму від завад та фонових сигналів. Для допоміжного лазера задавалась пилоподібна зміна інтенсивності від часу, наведена на рис. 2.5, з періодом 10 секунд.

У рамках експерименту вимірювали індукований фотострум та реєстрували його залежність від часу при зміні підсвітці із фіксованим періодом для кожного з вищеписаних буферних розчинів з $\text{pH} = 2 - 9$, вводячи їх у комірку послідовно за зростанням pH . Між вимірюванням розчинів комірку промивали дистильованою водою та наступним цільовим розчином для уникнення неконтрольованого розведення.

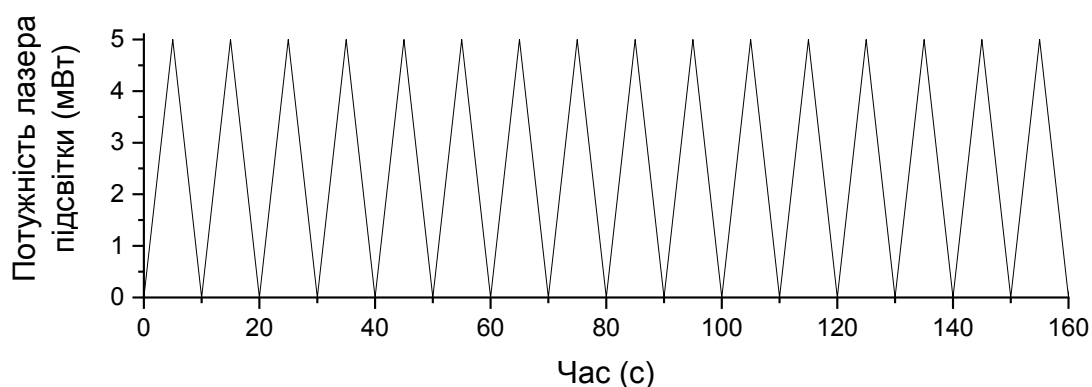


Рис. 2.5 - Залежність потужності додаткового лазера від часу

Фото експериментальної установки можна побачити на рис. 2.6 На ньому видно комірку з пластинкою окисненого кремнію, на котру нанесено досліджуваний розчин. Також наведена ділянка, на котрій видно освітлення двома лазерами (червоний та зелений).

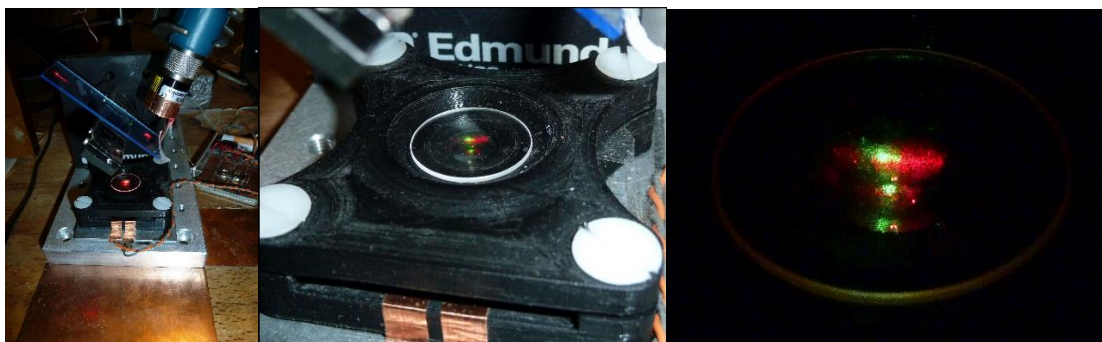


Рис. 2.6 - Фрагменти експериментальної установки для отримання ФЕВ, комірка з пластинкою окисненого кремнію та досліджуваний розчин, ділянки освітлення двома лазерами

2.4 Результати вимірювання залежності фотоелектричного відгуку від рН розчину

Змінюючи буферні розчини від $\text{pH} = 2$ до $\text{pH} = 9$ у резервуарі комірки та реєструючи силу генерованого фотоструму, було зареєстровано серію залежностей фотоструму від часу. Приклад зареєстрованих кривих наведено на рис. 2.7.

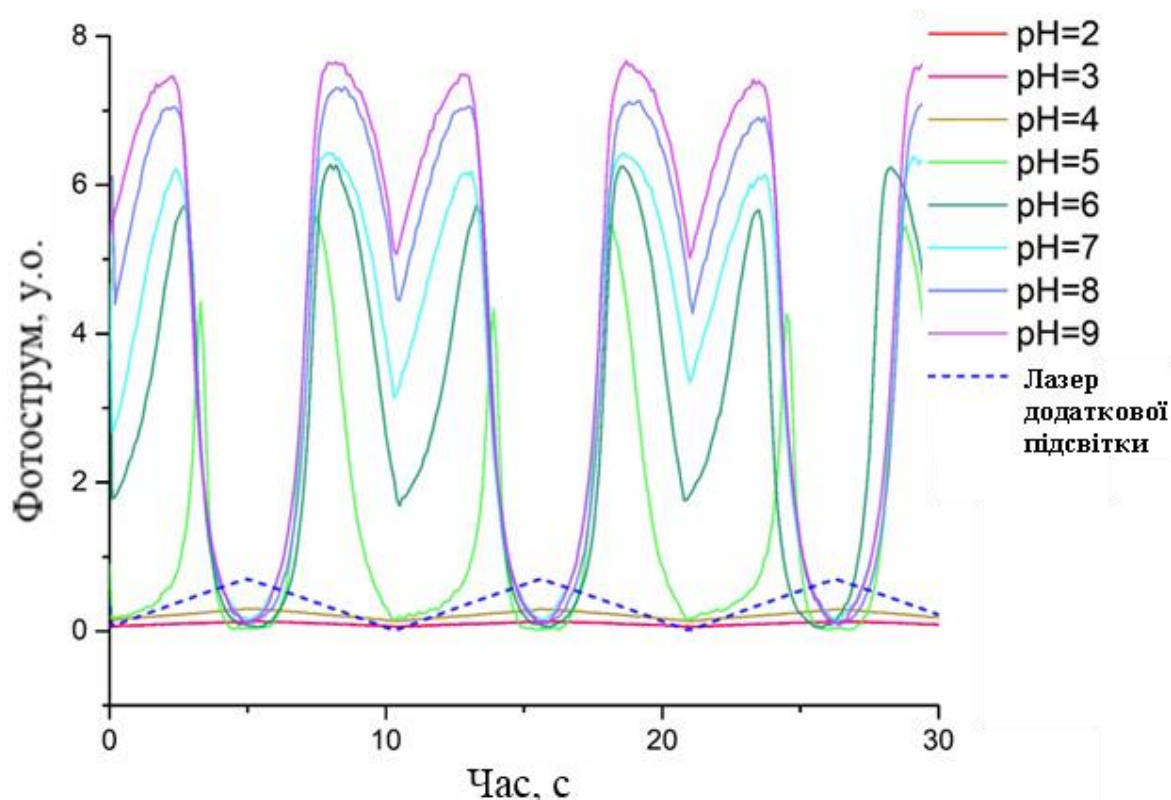


Рис. 2.7 – Зареєстрована залежність індукованого фотоструму від часу для розчинів з різним рН при періодичній зміні потужності лазера додаткової підсвітки (пунктирна лінія), що змінювалась з періодом в 10 с від 0 до 5 мВт.

Інтенсивність основного лазера впродовж вимірювань була незмінною, а зміна інтенсивності додаткового лазера виводилась паралельно з даними на екран цифрового осцилографа (синя пунктирна лінія на рис. 2.7).

Оскільки зміна параметрів підсвіткі відбувалась з чітким періодом та контролювано відносно зареєстрованих кривих, можна співставити ці дані та графічно відобразити залежність інтенсивності індукованого фотоструму від інтенсивності додаткової підсвіткі (рис. 2.8).

Отримані криві свідчать про значну зміну інтенсивності індукованого основним лазером фотоструму при різних значеннях рН. Зміна інтенсивності додаткової підсвіткі виявилась параметром, що впливає на фотострум для всіх досліджених розчинів. Для кожного з них спостерігається індивідуальна поведінка (зростання чи спадання інтенсивності індукованого фотоструму) при різних рівнях додаткової підсвіткі.

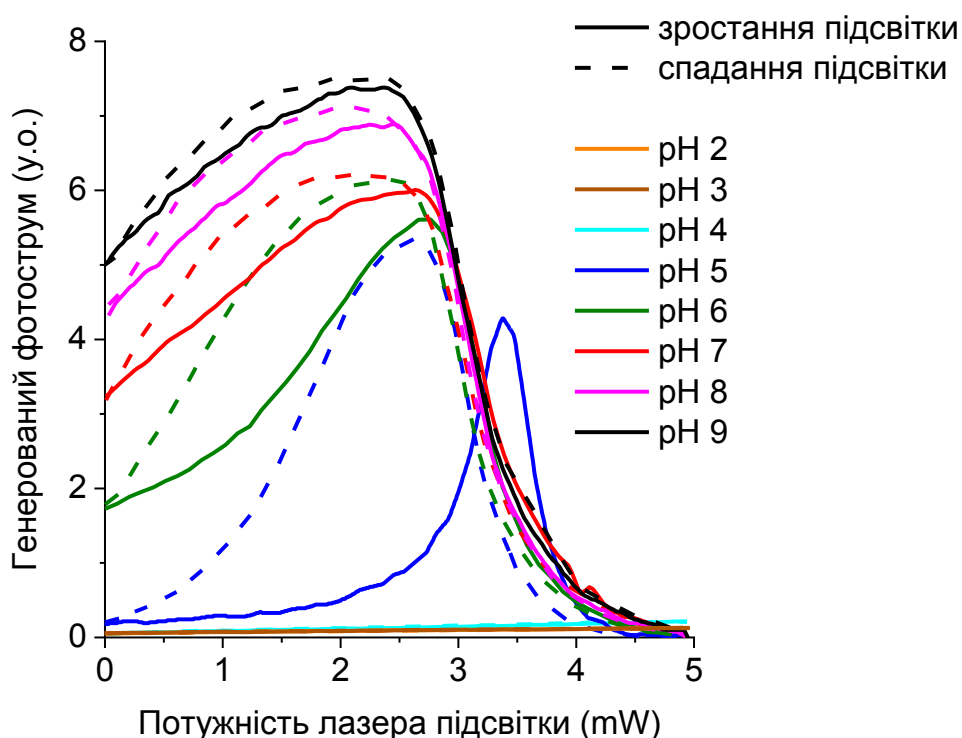


Рис. 2.8 - Залежність індукованого фотоструму від інтенсивності підсвіткі розчинів з рН = 2 - 9 за умови зростання (суцільна лінія) та спадання (пунктирна лінія) інтенсивності підсвіткі

Для розчинів з $\text{pH} = 5 - 9$ можна спостерігати різну форму зміни індукованого фотоструму у процесі зростання та зниження потужності додаткового лазера (рис. 2.8). Гістерезисне явище, яке спостерігається можна пояснити різницею в кінетиці фото-електронних процесів та гетерогенних процесів встановленні протолітичної рівноваги. Як було описано вище, заряд поверхневих груп створює електричне поле, що впливає на вигин зон та кінцевий заряд приповерхневого шару напівпровідника. Проте можливі і зворотні ефекти. Принцип дії додаткового освітлення, який також описано вище полягає у генерації додаткових електрон-діркових пар у приповерхневому шарі. Базові носії заряду (дірки) накопичуються біля поверхні, в той час як електрони порівняно швидко дифундують в глибину напівпровідника. Це призводить до швидкого накопичення позитивного заряду у області просторового заряду кремнію. У свою чергу додатковий позитивний заряд здійснює зворотний вплив на силанольні групи, зміщуючи константу дисоціації та призводить до додаткового протонування чи депротонування цих груп. В той час як потужність додаткового освітлення спадає заряд у області просторового заряду зникає практично ментально. Натомість гетерогенні процеси протонування чи депротонування вимагають певного часу. Мінімізувати явище гістерезису можна за рахунок збільшення періоду зміни додаткової підсвітки.

Для інтерпретації поведінки чутливого елементу отримані криві розділили на дві окремі групи за подібністю їх поведінки. Для буферних розчинів з $\text{pH} = 2 - 4$ спостерігаємо незначну зміну інтенсивності індукованого фотоструму при зростанні інтенсивності допоміжного лазера порівняно з більш лужними розчинами. Натомість для буферних розчинів з $\text{pH} = 5 - 9$ спостерігається значна зміна інтенсивності індукованого фотоструму від зміни потужності лазера підсвітки.

Наступний виділений фактор те, що інтенсивність фотоструму для буферних розчинів з $\text{pH} = 6 - 9$ змінюється непропорційно відносно інтенсивності підсвітки. Наприклад, за максимальної інтенсивності підсвітки у 5 мВт спостерігається практично відсутність будь-якого індукованого фотоструму. За потужності допоміжного лазера 2-3,5 мВт (40-50% від потужності лазера) спостерігаємо пікову

інтенсивність фотоструму. Така пікова інтенсивність зміщується в бік зростання інтенсивності підсвітки зі зменшенням рН. В той же час без додаткової підсвітки спостерігаємо середнє значення інтенсивності фотоструму від 30 до 70 % від максимального сигналу для кожного з цих розчинів.

Пояснення подібній зміні фотоструму відносно рН та потужності підсвітки потребує більш детального вивчення, адже на систему в таких умовах впливає велика кількість факторів, зокрема індивідуальні особливості рекомбінаційних центрів. Для реального напівпровідника їх точні енергії розрахувати дуже складно.

Для кислих розчинів ($\text{pH} = 2 - 4$) незважаючи на малу амплітуду зміни фотоструму спостерігаємо максимальне його значення за максимального значення інтенсивності підсвітки (5 мВт).

Поведінка кривої сигналу для розчинів з $\text{pH} = 5$ не входить в жодну з вищеповисаних груп. У порівнянні з більш лужними розчинами спостерігаємо зсув максимуму інтенсивності фотоструму до значення потужності додаткової підсвітки близько 3,5 мВт при наростанні інтенсивності підсвітки та близько 2,5 мВт при спаданні її інтенсивності.

Розглянемо криві, враховуючи спрогнозовану нами поведінку силанольних груп на поверхні оксидного шару та відповідний знак та умовну густину заряду, яка мала б міститись на поверхні чутливого елемента за досліджених рН.

За умови наявності на поверхні кремнію протонованих силанольних груп ($\text{pH} = 2 - 3$) спостерігаємо практично однакову та незначну зміну сигналу (рис. 2.9), що реєструється. Формуючи на поверхні чутливого елемента додатковий позитивний заряд енергетичні зони вигинаються вниз (збіднення). Максимум індукованого фотоструму відповідає максимуму підсвітки. За рахунок підсвітки вигнуті вниз енергетичні зони кремнію частково вирівнюються, що призводить до незначного зростання фотоструму. Після проходження ізоелектричної точки ($\text{pH} = 2,8 \pm 0,2$ з літературних джерел [110]) на поверхні з'являються депротоновані силанольні групи, хоч і у незначній кількості. Це призводить до зростання фотоструму у випадку розчину з $\text{pH} = 4$.

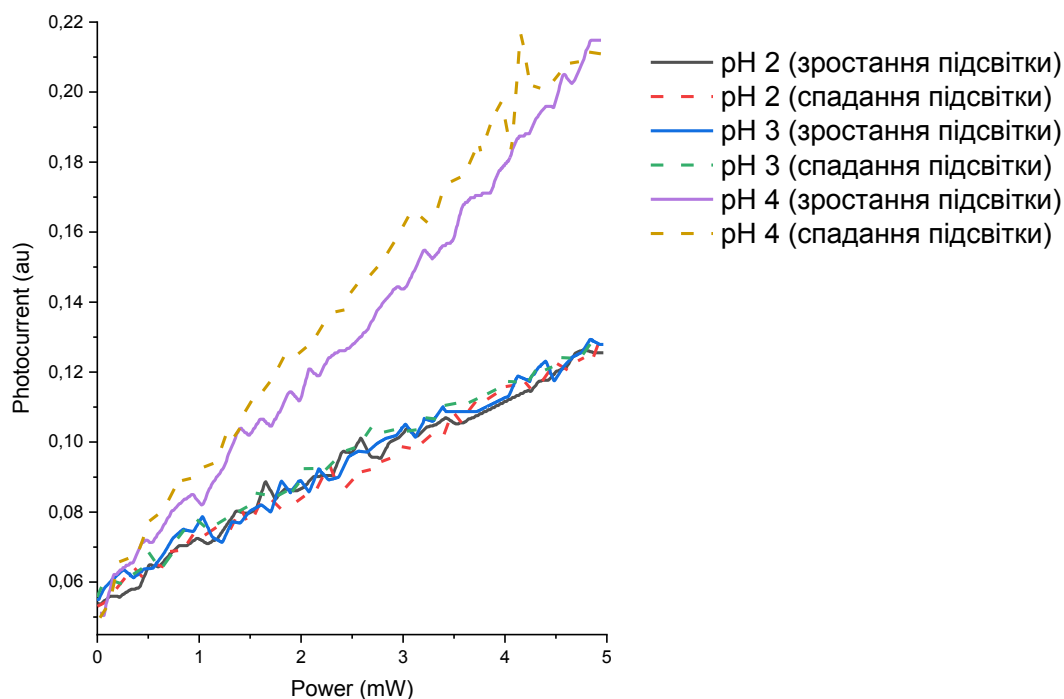


Рис. 2.9 - Залежність зміни індукованого фотоструму від інтенсивності підсвітки для розчинів з pH = 2, 3 та 4

Значна відмінність спостерігається для розчинів з pH = 4 та 5 (рис. 2.10). Кількість депротонованих силанольних груп зростає, тому зростання густини поверхневого заряду призводить до зростання фотоструму. Цікавою є наявність реакції фотоструму на зміну інтенсивності підсвітки за умови негативного заряду на поверхні. Виходячи з попереднього припущення, позитивний заряд має вигинати енергетичні зони у бік акумуляції, де вплив підсвітки буде неможливий. Також варто відмітити невелике зростання фотоструму при нульовій інтенсивності додаткового лазера (відсутності підсвітки).

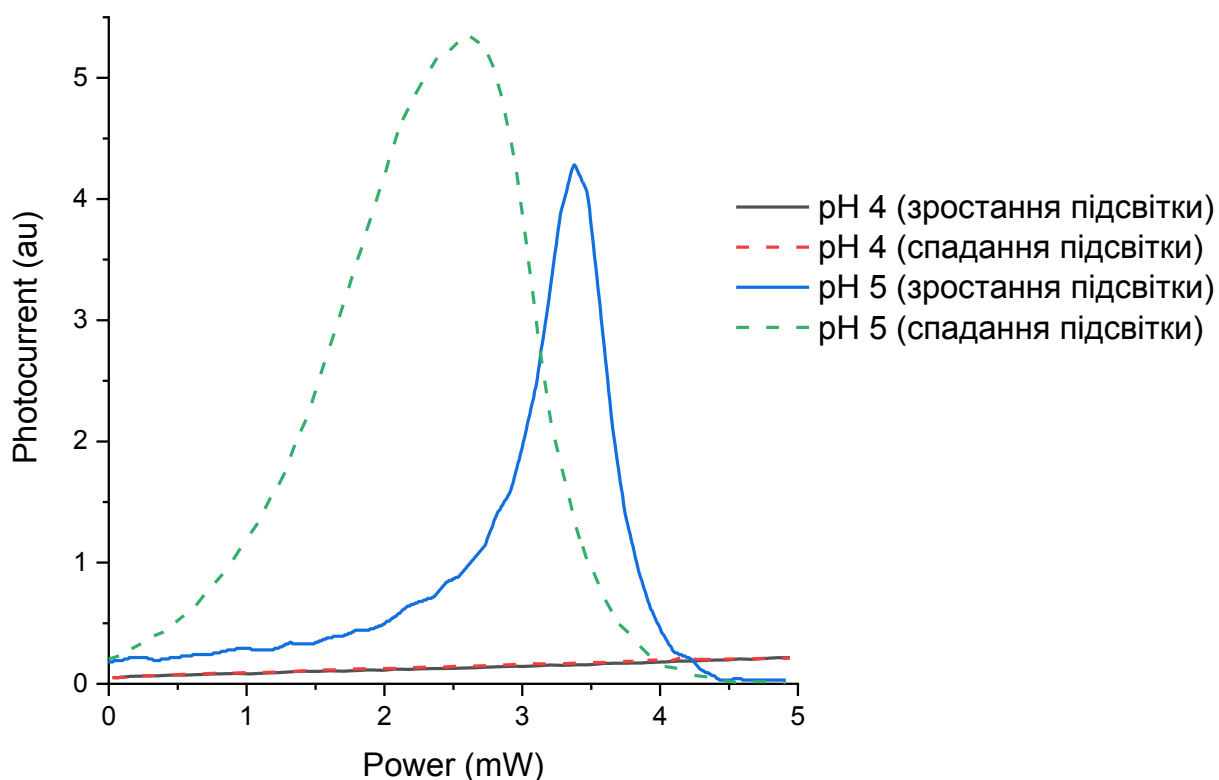


Рис. 2.10 - Залежність зміни індукованого фотоструму від інтенсивності підсвітки для розчинів з $\text{pH} = 4$ та $\text{pH} = 5$

На кривих, зареєстрованих для розчинів з $\text{pH} = 6 - 9$ (рис. 2.11), інтенсивність індукованого фотоструму змінювалась найбільше. Для більш коректного аналізу на графіку також відображено значення фотоструму для розчину з $\text{pH} = 5$. Кількість депротонованих силанольних груп продовжує зростати тому подальше зростання густини поверхневого заряду призводить до зростання фотоструму. Аналогічно до $\text{pH} = 5$ спостерігається зміна фотоструму від інтенсивності підсвітки. Це показує, що попереднє припущення про вихідний вигин енергетичних зон не зовсім вірне. І навіть за $\text{pH} = 9$ енергетичні зони досі вигнуті вниз в бік збіднення. Окремий інтерес викликало значне та рівномірне зростання фотоструму при нульовій інтенсивності додаткового лазера (відсутності підсвітки).

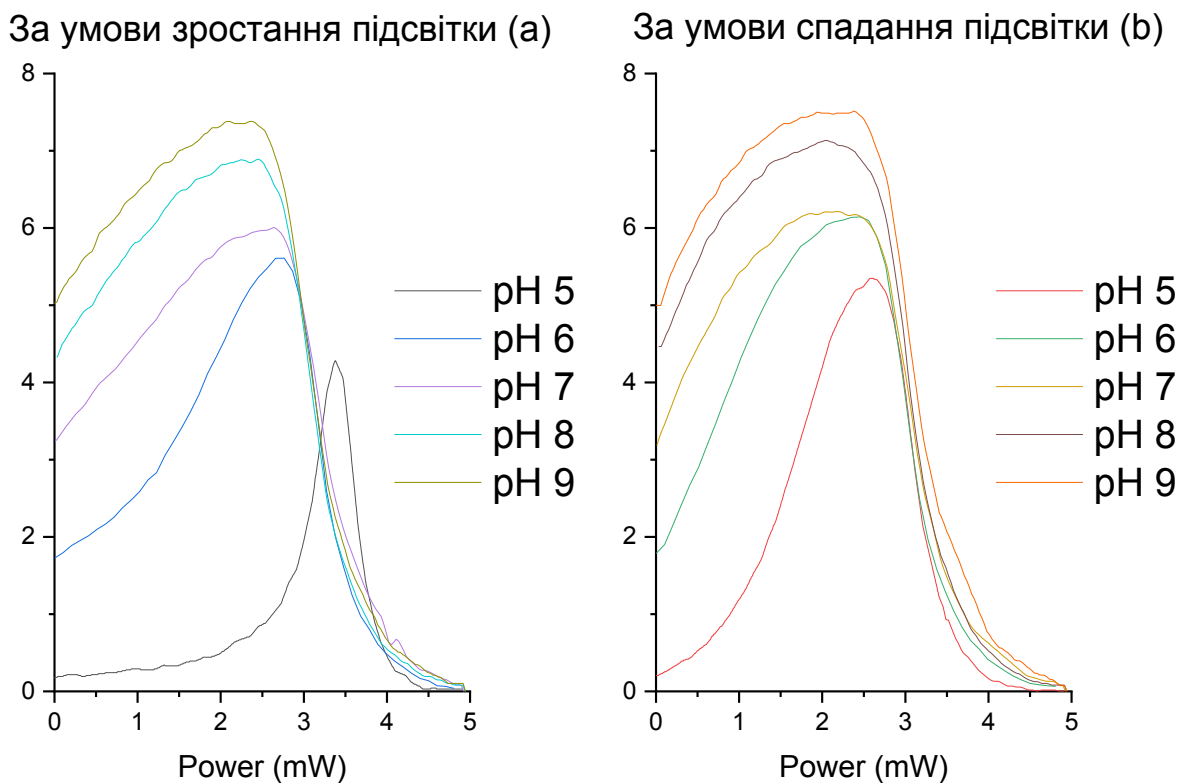


Рис. 2.11 - Залежність зміни індукованого фотоструму від інтенсивності підсвітки для розчинів з $\text{pH} = 5 - 9$

Для оцінки можливості використовувати силу генерованого фотоструму, як аналітичний відгук сенсорної структури, з урахуванням наявності гістерезису, було відбудовано залежність сили фотоструму від pH для діапазону $\text{pH} = 5 - 9$ при відсутності та різних рівнях потужності підсвітки за умов її зростання та спадання (рис. 2.12). Видається розумним використати для побудови залежності значення фотоструму при потужності підсвітки $2 - 3,5$ мВт, адже вони відповідають максимумам при досліджених pH . Проте, як видно з рис. 2.12 залежності нелінійні. Виходячи з описаних теоретичних передумов за однакових умов генерації фотоструму очікувалось отримати лінійні залежності. Причини ж відхилення від лінійності найімовірніше лежать у тих же ефектах, які викликають гістерезис відповідних залежностей. Різниця в кінетиці фото-електронних та іонних гетерогенних процесів вимагає дещо оптимізувати умови експерименту, зокрема збільшити період зміни підсвітки та збільшити кількість точок з фіксованим значенням pH .

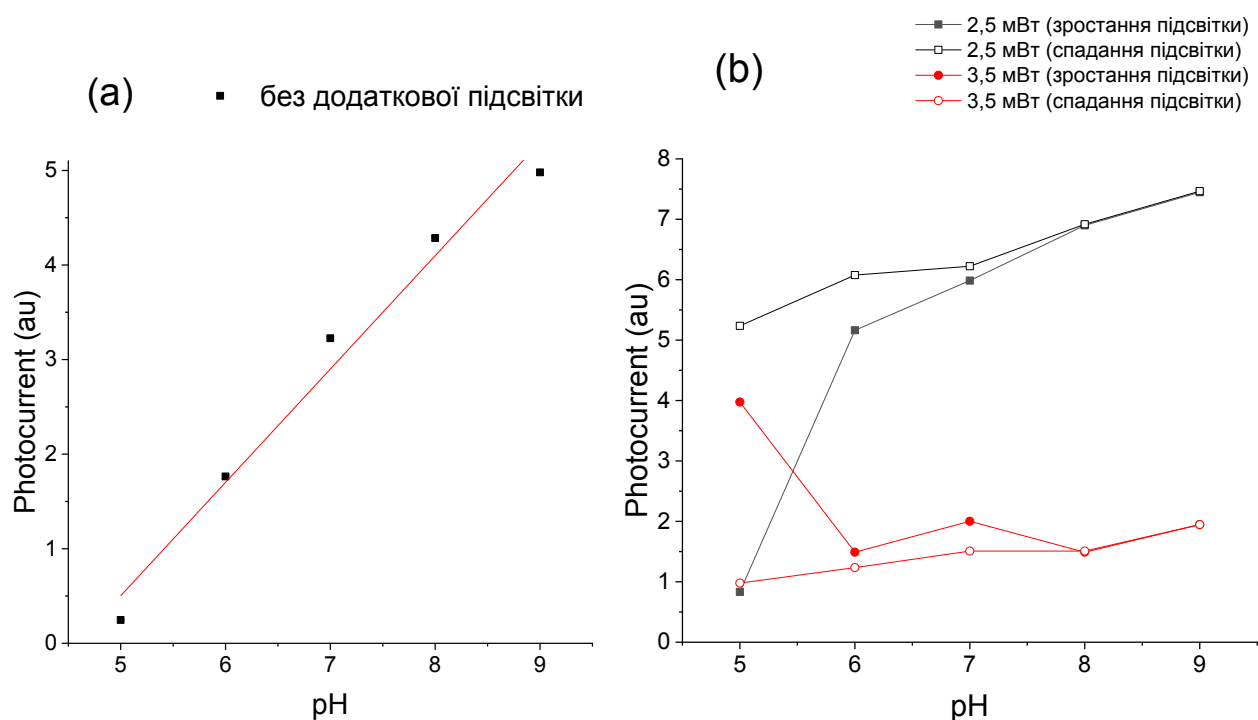


Рис. 2.12 - Криві залежності інтенсивності фотоструму від pH = 5 - 9 при (a) відсутності підсвітки та (b) при потужності підсвітки 2,5 мВт та 3,5 мВт

$$y = 1,20 \cdot x - 5,49, \quad r = 0,99$$

За відсутності додаткової підсвітки залежність лінійна. Після лінеаризації залежності сили фотоструму від pH розчину встановлено рівняння прямої з кутовим коефіцієнтом 1,2 та коефіцієнт кореляції Пірсона, що склав 0,99. Таке значення коефіцієнту кореляції свідчить про високу позитивну кореляцію двох параметрів, отже за відсутності підсвітки фотострум можна розглядати, як аналітичний сигнал.

За різних рівнів потужності підсвітки, особливо з урахуванням гістерезису, що спостерігався, встановити надійну залежність фотоструму від pH розчину на даному етапі дослідження виявилось неможливо.

У попередньому припущенні не було враховано вплив інших факторів на вигин зон у вихідному стані системи (до нанесення розчину та впливу підсвітки), зокрема через складність оцінки взаємного впливу різних параметрів та дефектів на поверхні. Після отримання експериментальних даних помічено значний вплив зі сторони оксиду кремнію. Оксидний шар, маючи внутрішній позитивний заряд,

призводить до вигину зон у області просторового заряду кремнію вниз – у збіднюючу область. Таким чином всі проведені вимірювання відбуваються при вигині зон вниз і густини поверхневого заряду депротонованих силанольних груп недостатньо для переходу в режим акумуляції базових носіїв заряду. Це проілюстровано на рис. 2.13.

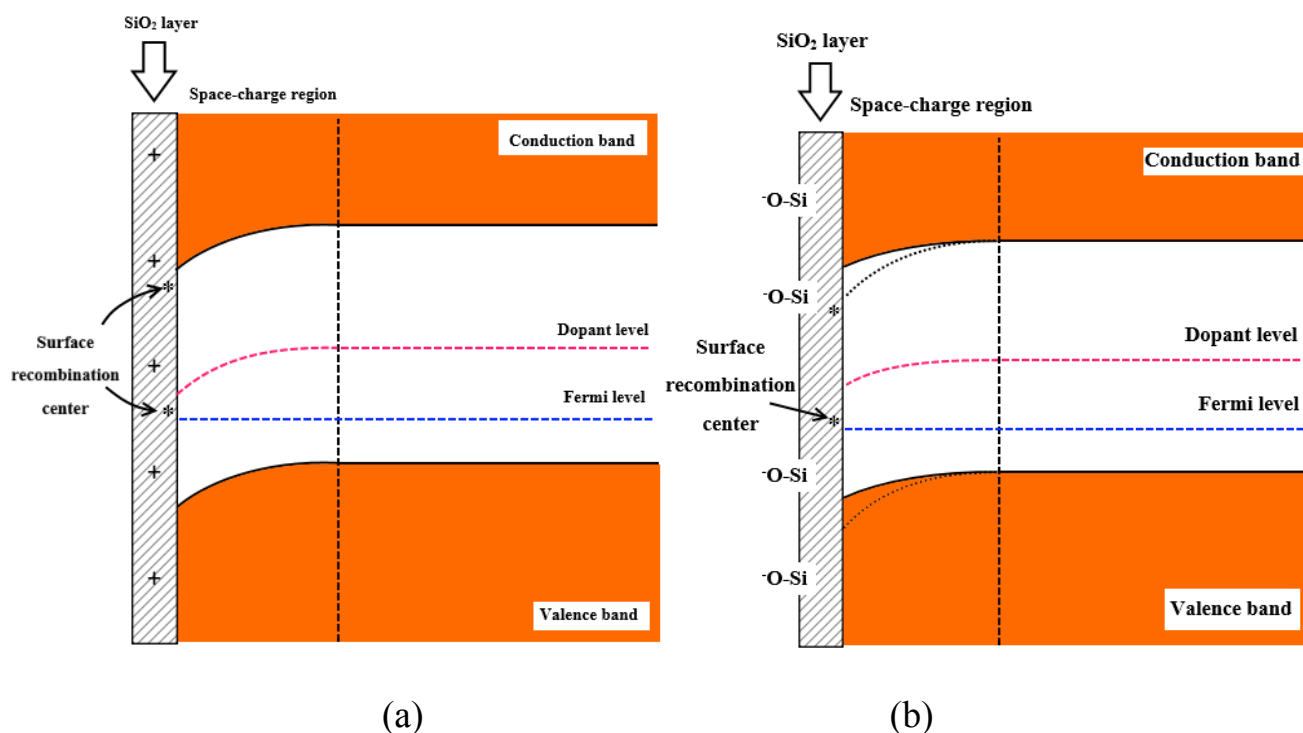


Рис. 2.13 – Схематичні енергетичні діаграми для кремнію типу p за умови наявності на його оксиду кремнію (a) та додаткового негативного заряду на прикладі депротонованих силанольних груп (b)

2.5 Висновки з Розділу 2

Запропонований підхід до отримання аналітичного відгуку, що на цьому етапі проілюстрований впливом значення рН розчину на інтенсивність генерованого сенсорною структурою фотоструму, подібний за принципом перетворення концентрації у сигнал на пряму потенціометрію, ISFET та сенсори типу LAPS. Проте має ряд відмінностей. Перш за все у запропонованому варіанті не йде мова про вимірювання потенціалу. Індукований фотострум генерується напівпровідником, а отже відповідно до класифікації сенсорів за типом відгуку, це

генераторний сенсор. По друге, при застосуванні пропонованого підходу ми не використовуємо електрод порівняння, а отже повністю нівелюємо будь які проблеми пов'язані з ним (протікання, контамінація, забруднення ключа, зміни концентрації внутрішнього розчину та ін.).

Перевагою підходу є потенційно дуже малі кількості аналіту. Теоретичний мінімум – площа краплини, яка може освітлюватись лазерним променем (близько 1 мм в діаметрі), об'єм якої може складати 10-50 мкл. Сенсор такого типу не піддається жодним незворотним змінам і не є одноразовим. Продемонстрована зміна сигналу відповідно до зміни рівня рН зокрема може розглядатись, як перший крок у напрямку біосенсорів на основі рекомбінаційного ефекту. В той же час одним із наших завдань було розширити коло потенційних аналітів для сенсорів такого типу, тому ми почали шукати способи, як забезпечити селективність поверхні до інших іонів.

Додатковим перспективним напрямком досліджень може стати заміна кремнію типу р на кремній типу n, базовими носіями у якому є електрони. У такому випадку за наявності на поверхні позитивних зарядів (шар оксиду та протоновані силанольні групи) буде спостерігатись вигин зон у бік акумуляції, що може розширити вимірюваний діапазон у бік кислих рН за межею точки нульового заряду. У перспективі такий підхід міг би дозволити вимірювати концентрацію адсорбованих на поверхні катіонів, за умов забезпечення селективності.

Окремо слід зазначити, що хоч нам і не вдалось отримати лінійну залежність сили фотоструму від рН за наявності додаткової підсвітки її роль у інтрепретації даних експерименту доволі важлива. По-перше, наявність підсвітки дозволяє простіше приводити зареєстровані залежності до базової лінії. По-друге, зміна сигналу від інтенсивності підсвітки дозволяє відрізнити значення різних розчинів, наприклад рН=2 та 3, від рН=4 та рН=5, адже за відсутності підсвітки значення для цих розчинів близькі. Проте зміна залежності при зростанні підсвітки кардинально різна.

РОЗДІЛ 3 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ГЛИБОКИМ p-n ПЕРЕХОДОМ, ЧУТЛИВІ ДО ПАР

3.1 Способи забезпечення селективності та формування селективного бар'єру на поверхні чутливого елементу

Після демонстрації залежності сили генерованого фотоструму від концентрації іонів на прикладі рН було вирішено застосувати попередній підхід для визначення інших речовин. Досить очевидним напрямком розвитку цієї сенсорної системи є аналіз інших типів іонів (аніонів та катіонів у водних розчинах). І тут на перший план виходить проблема селективності до обраного іону.

Кремній, як матриця для напівпровідникових сенсорних елементів, серед інших позитивних якостей досить легко підлягає хімічній модифікації поверхні. І на початку розглядався саме такий шлях підвищення селективності. Проте у такому підході є ряд нюансів. По-перше – більшість доступних функціональних груп, що можуть бути хімічно пришиті на поверхню кремнію (чи його оксиду) не передбачають безпосередньої селективності. Основна маса модифікацій поверхні, що досліджувались в останні десятиліття, спрямована на модифікацію властивостей поверхні матеріалу у більш широкому розумінні. Так, наприклад, типові модифікації поверхні кремнезему розроблялись для хроматографічних колонок, сорбентів та ін. Завдання пришитих на поверхню сполук утримувати (сорбувати) речовини з певними властивостями та у подальшому мати можливість їх елюювати з часом чи зі зміною умов. Реакційноздатні модифіканти, які при цьому генерують вільні електрони, або іншим чином впливають на заряд поверхні також існують, проте подібні модифікації поверхні чутливого елементу на порядок складніші.

Тому першим кроком до створення селективності на поверхні чутливих елементів стало детальне дослідження технології виготовлення селективних плівок, які хімічно не зв'язані з поверхнею кремнію.

Іон-селективні плівки це перш за все основа іонселективних електродів. В останні кілька десяти років їх матрицею виступає полівінілхлорид (ПВХ) високої

молекулярної маси. Окрім ПВХ у плівках містяться іонофор або іонообмінник, що є селективним агентом, та пластифікатор, що виступає як за прямим призначенням (регулює реологічні властивості плівки), так і виступає «розчинником» для іонообмінника чи іонофору.

Додатковим досить суттєвим питанням був вибір досліджуваного аналіту та відповідного іонофору чи іонообмінника. Сполуки, що застосовуються у ролі істинного іонофору, що селективно утворює комплекси/сполуки з конкретним іоном, є досить дорогими та рідкісними реактивами, які при цьому зазвичай важко синтезуються в умовах лабораторії. Тому для перевірки робочої гіпотези було обрано більш прості та дешеві іонообмінники. У відповідності до цього обирали і аналіт, використаний як модель для перевірки та демонстрації прототипу чутливого елементу. Першим таким аналітом були обрані іонні поверхнево-активні речовини (ПАР), іонообмінник для визначення яких легко синтезувати в лабораторії. Перед нанесенням на поверхню, отриману селективну плівку випробовували шляхом виготовлення на її основі класичних іонселективних електродів та перевірки їх властивостей.

3.2. Синтез іонообмінника та приготування розчину іонселективної мембрани/плівки

Для виготовлення іонселективних плівок, чутливих до ПАР, було обрано стандартний підхід із застосуванням відомого іонообмінника бензетонію додецилсульфату [111]. Для виготовлення плівки необхідно створити розчин її компонентів у підходящому розчиннику, яким для матриці ПВХ є тетрагідрофуран. Тому синтез іонообмінника, чутливого до іонних ПАР, проводили безпосередньо у ТГФ. Для цього у мірній колбі ємністю 100 мл було розчинено у тетрагідрофурані 0,106 г чистого сухого додецилсульфату натрію та 0,172 г чистого сухого бензетонію хлориду. Після утворення іонного асоціату вміст колби центрифугували для видалення осадженого хлориду натрію. Таким чином, було отримано розчин, що містив 0,25 % (за масою) бензетонію додецилсульфату у

ТГФ. Цей розчин у подальшому і застосовували для розчинення інших компонентів іонселективної мембрани.

Як приклад процедури виготовлення розчину компонентів іонселективної плівки наводимо класичну рецептуру з використанням тритолілфосфату, як пластифікатора. Для отримання селективної мембрани 0,25 г порошку ПВХ високої молекулярної маси та 0,75 г тритолілфосфату розчиняли у 4 мл 0,25% розчину додецилсульфату бензетонію у тетрагідрофурані. Отриману суміш перемішували протягом 10 хв у герметично закритій ємності до повного розчинення компонентів.

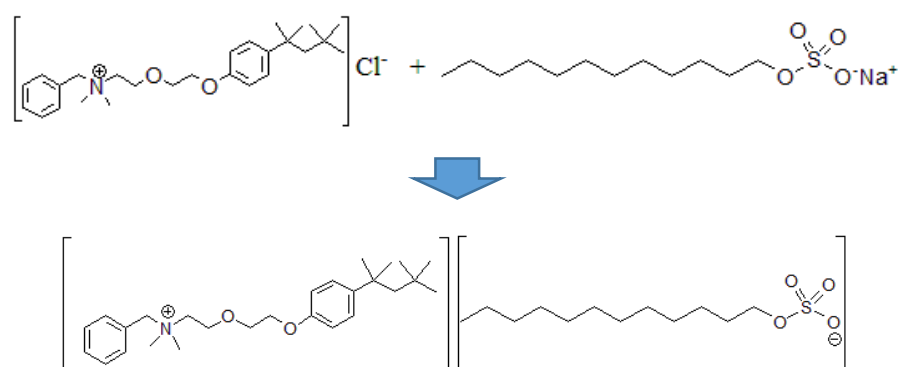


Схема 3.1 – Реакція утворення додецилсульфату бензетонію

При виготовленні плівок було використано три різні типи пластифікатори, що найчастіше застосовуються у подібних випадках, а саме: дибутилфталат, диоктилфталат та тритолілфосфат. Впродовж дослідження також варіювали їх вміст.

3.3 Виготовлення іонселективних електродів

Для попередніх випробувань властивостей виготовленого іонообмінника та композицій на його основі на базі плівок було виготовлено іонселективні електроди та досліджено їх параметри, застосовуючи класичні потенціометричні підходи. Для виготовлення таких електродів виникла необхідність сформулювати відповідні індивідуальні мембрани.

Для цього розчин іонселективної композиції наливали всередину скляного кільця діаметром 32.0 мм, розташованого на гладкій скляній поверхні, і залишали на 24 години при кімнатній температурі та атмосферному тиску до повного

випаровування ТГФ. Схематичне зображення, що ілюструє описану конструкцію, наведено на рис. 3.1.

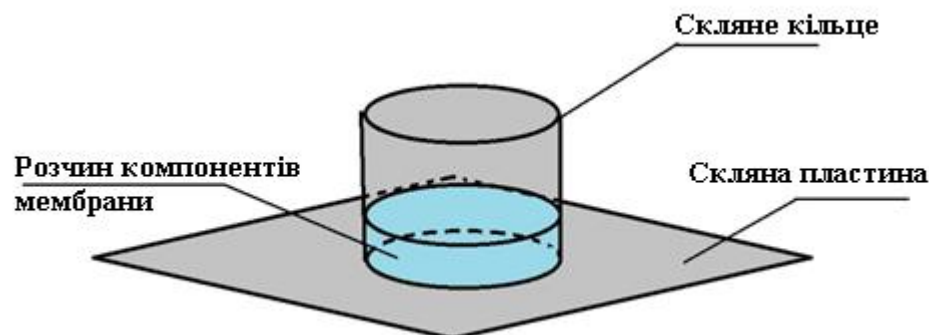


Рис. 3.1 - Схематичне зображення, що ілюструє конструкцію, виготовлену для отримання селективної плівки

З одержаних гнучких прозорих плівок, що мали товщину близько 1 мм, вирізали диски діаметром 13 мм, які закріплювали у торці розбірного корпусу електроду, виготовленого з фторопласту. Особливо ретельно слідкували за герметичністю з'єднання. Фото отриманої мембрани та виготовленого електроду наведене на рис. 3.2.

Як внутрішній електрод порівняння використовували срібний дріт ($\varnothing$ 1мм), попередньо вкритий шаром AgCl методом анодування ($I = 15 - 40$ мА/см², $t = 30$ хв, у темряві) у розчині 0.1 моль/л NaCl з добавкою NaOH (до pH = 11 - 12) за методикою, описаною в роботі [112]. Внутрішній розчин іон-селективного електроду містив 0.01 М KNO₃ та 0.01 М KCl. Як електрод порівняння використовували двоключовий Ag/AgCl електрод виробництва Metrohm (Швейцарія) типу 6.0726.100 з внутрішнім резервуаром, заповненим 3М хлоридом калію та зовнішнім електролітичним ключем, заповненим 1М ацетатом літію (рис. 3.2).

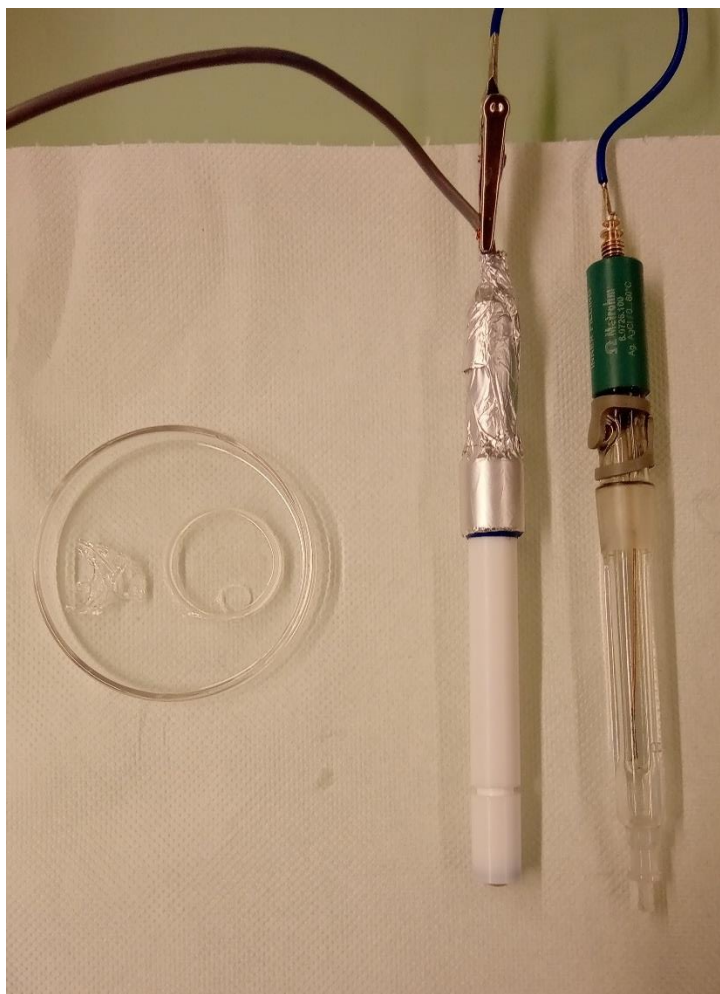


Рис. 3.2 - Фото виготовленої мембрани, електрода порівняння та селективного до ПАР індикаторного електрода

3.4 Дослідження отриманих іонселективних електродів

Для вивчення електрохімічних характеристик отриманих іон-селективних плівок було виміряно ЕРС у електрохімічних комірках, які містили розчини з різною концентрацією додецилсульфату натрію (SDS), приготовлені у фосфатному буферному розчині (PBS, рН бл. 7,4, $C(\text{PO}_4^{3-}) = 0.01\text{M}$, $C(\text{KCl}) = 0.0027\text{M}$, $C(\text{NaCl}) = 0.137\text{M}$). Діапазон концентрацій розчинів додецилсульфату натрію складав $10^{-1} - 10^{-6}$ моль/л.

Моделльні плівки, що були виготовлені, відрізнялись за типом пластифікатора, його вмістом та товщиною. Від типу та вмісту пластифікатора зокрема залежали механічні характеристики плівок, їх провідність та інші параметри.

Частина виготовлених рецептур плівок з різним вмістом та типом пластифікаторів, які показали ефективну чутливість до аніонних ПАР у потенціометричних вимірюваннях наведена у Таблиці 3.1, вміст іонообмінника та наважка внесеного ПВХ не змінювались і складали 4 мл 0,25% розчину іонообмінника у ТГФ та 0,25 г ПВХ відповідно.

Таблиця 3.1 Вміст та тип пластифікаторів у різних композиціях іонселективних плівок

№	Пластифікатор	Маса пластифікатора, г
1	Дибutilфталат	0,6
2		0,28
3		0,14
4	Диоктилфталат	0,8
5		0,4
6		0,2
7	Тритолілфосфат	0,7

Перевірка залежності потенціалу електроду від вмісту ПАР була здійснена методом прямої потенціометрії шляхом вимірювання ЕРС комірки, що складалася з індикаторного електроду на основі іон-селективної плівки, хлор-срібного електроду порівняння та містила розчин SDS відомої концентрації. Отримана залежність ЕРС від концентрації розчину SDS є лінійною або близькою до лінійної, що підтверджує можливість використання цього методу в даному концентраційному діапазоні. Як приклад, на рис. 3.3 наведено залежність ЕРС комірки від концентрації розчинів SDS різної концентрації для плівки, пластифікованої тритолілфосфатом. Кутовий коефіцієнт електродної функції складає 38.8 мВ/pSDS.

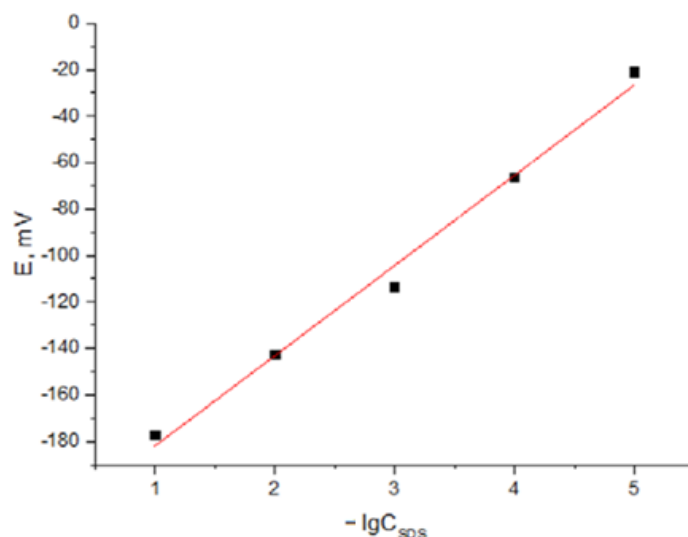


Рис. 3.3 - Залежність ЕРС від від'ємного логарифму концентрації додецилсульфату натрію.

$$y = 38,8 \cdot x - 220,8$$

Для плівок, у яких в якості пластифікатора було використано дибутилфталат чи диоктилфталат, залежність виміряної ЕРС від концентрації розчину SDS дещо гірша. Можливо це може бути пов'язано як з незадовільною товщиною отриманої плівки, так і з незадовільними властивостями плівки при використанні даних пластифікаторів. Як приклад, на рис. 3.4 наведено залежності ЕРС комірки від різної концентрації розчинів SDS для плівок, пластифікованих різною кількістю диоктилфталату.

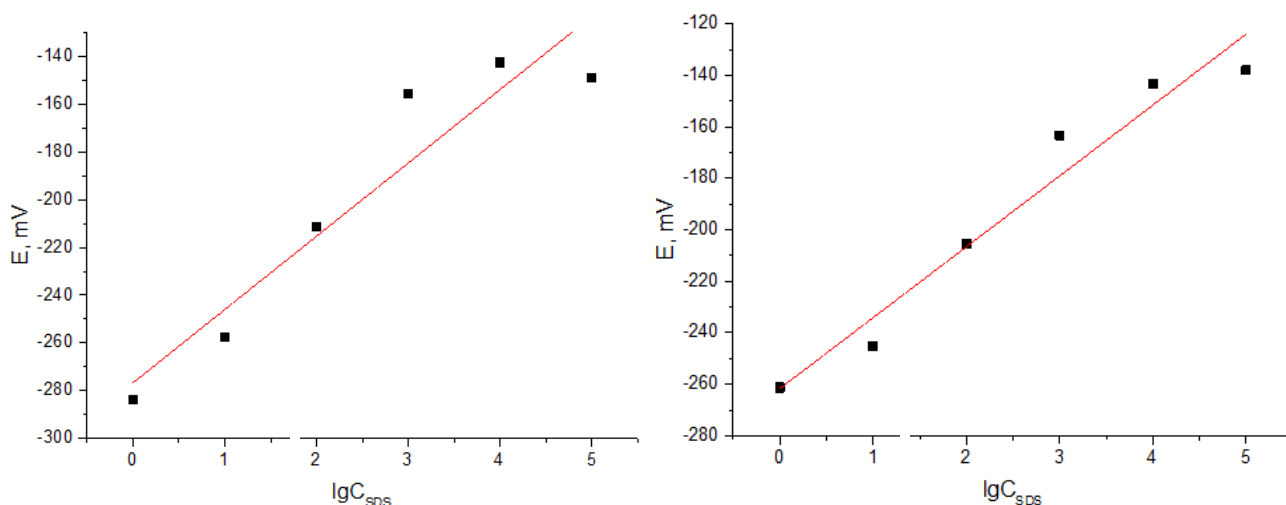


Рис. 3.4 - Залежності ЕРС комірки від від'ємного логарифма концентрації додецилсульфату натрію для плівок, пластифікованих різною кількістю диоктилфталату (зліва – 0,2 г, справа – 0,8 г).

Також перевірялись різні робочі товщини плівок. Для плівки з використанням тритолілфосфату наведена лінійна залежність зареєстрована для товщини бл. 1 мм, натомість для плівок з дибутилфталатом та диоктилфталатом найкращі дані отримано для товщин 0,25-0,35 мм, що, призводить до частішого їх розриву і, як наслідок, протікання електроду.

Додатково було проведено потенціометричне титрування розчину додецилсульфату натрію розчином бензетонію хлориду з використанням виготовленого електроду на основі іон-селективної плівки для потенціометричної індикації точки еквівалентності. Титрували 0,1 М розчин SDS у PBS 0,02М розчином бензетонію хлориду. Отримані криві титрування задовольняють очікувані результати. На рис. 3.5 наведено криві потенціометричного титрування, де у якості селективної мембрани індикаторного електроду було використано плівку з пластифікатором – тритолілфосфатом.

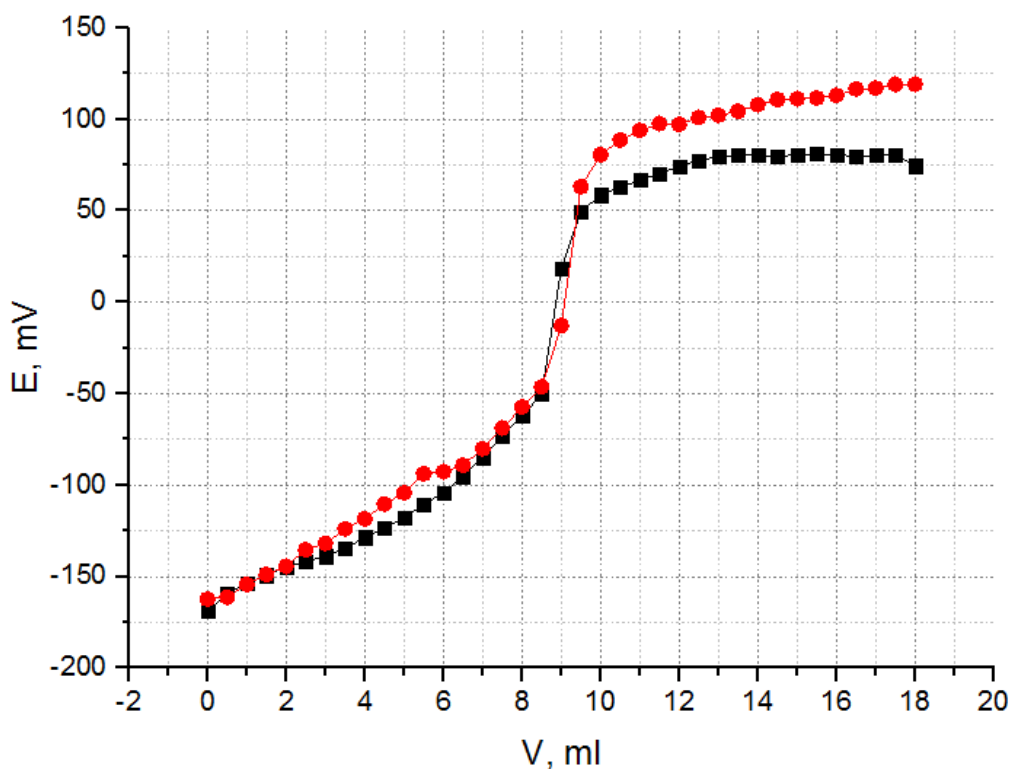


Рис. 3.5 - Потенціометричні криві титрування 0,1 М розчину SDS у PBS 0,02М розчином бензетонію хлориду

3.5 Дослідження залежності ємності електрохімічної комірки від концентрації ПАР у електроліті

Нанесена на поверхню кремнію іонселективна плівка має іонну провідність. Між плівкою та безпосередньо напівпровідником також міститься тонкий шар оксиду кремнію. Відповідно при нанесенні розчину на поверхню плівки у системі будуть присутні наступні границі фаз (інтерфейси): рідина/селективна плівка, селективна плівка/оксид кремнію та оксид кремнію/кремній. Для компенсації надлишкових зарядів на кожному з цих інтерфейсів можуть утворюватися подвійні електричні шари, що виступають своєрідними конденсаторами.

Було досліджено зміну залежності ємності електрохімічної комірки від прикладеного потенціалу змінного струму для різних концентрацій ПАР у розчині всередині комірки. Такий метод дослідження використовується для вивчення рівноваг електрод/розчин при розробці електродів для хімічних джерел струму, властивостей напівпровідникових матеріалів та є одним із підходів у рамках спектроскопії електрохімічного імпедансу. У нашому випадку таке дослідження дозволило оцінити можливість формування подвійних електричних шарів на поверхні та в товщі плівки, формування та передачу пов'язаного зі зміною концентрації заряду у приповерхневу область напівпровідника, підібрати спосіб та обрати параметри нанесення плівки на поверхню кремнію. Цей підхід застосували, оскільки такі вимірювання на цьому етапі роботи виявилось простіше реалізувати, у порівнянні з дослідженням фотоелектричних властивостей.

Обрана рецептура виготовлення селективної плівки в якості пластифікатора містила 0,28 г дибутилфталату. На пластинки кремнію з підготовленою поверхнею наносились рівномірні шари селективної плівки за трьома різними способами.

На зразок №1 розчин плівки наносили дозатором по краплям, намагаючись отримати максимально рівномірне покриття пластини кремнію розчином. Після нанесення залишили на 24 години до повного випаровування ТГФ.

Зразок №2 вкривали плівкою з застосуванням процедури спін-коатингу. Наносився надлишок розчину, швидкість обертання 3000 об/хв, час обертання 5 хв. Процедуру проводили на спін коатері Laurell WS400 BX, Laurell Technologies

Corporation, США. Після процедури зразок залишили на 24 години до повного випаровування ТГФ.

Зразок №3 вкривали плівкою, імітуючи процедуру діп-коатингу. Зразок закріплювали у спеціальному тримачі на нитці, опускали у розчин полімеру та вилучали з малою швидкістю, намотуючи нитку на вал вручну. Після нанесення плівок зразки залишили на 24 години до повного випаровування ТГФ.

Зовнішній вигляд отриманих зразків наведено на рис.3.6.

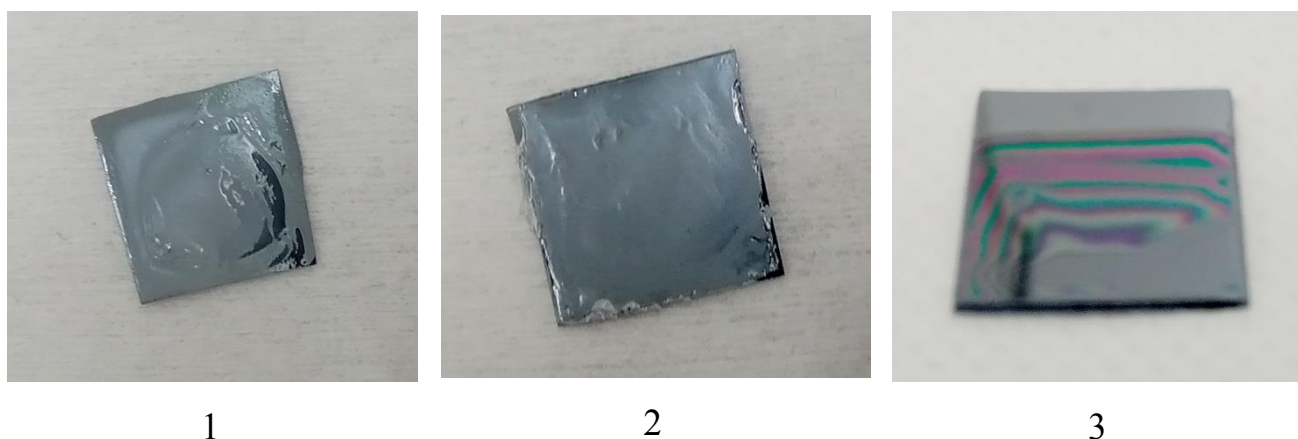


Рис.3.6 - Фото пластин кремнію з різними варіантами нанесення плівки

У процесі вимірювання робочим електродом виступала пластина кремнію покрита селективною плівкою. Перед нанесенням плівки тильну сторону пластин кремнію додатково легували бором, для чого на вихідну пластину кремнію методом спін-коатингу (3000 об/хв) було нанесено розчин легуючої добавки. Процедуру проводили на спін-коатері Laurell WS400 BX, Laurell Technologies Corporation, США. Після нанесення пластину висушено на плитці при температурі 105°C для випаровування розчинника. Пластину кремнію з нанесеною на поверхню легуючою добавкою відпалювали у індукційній печі за температури поверхні 300°C. Після нанесення плівки на тильну, додатково леговану бором, сторону пластини кремнію для забезпечення контакту було нанесено срібну струмопровідну пасту XD-120 для забезпечення контакту з графітовим притискним стержнем.

Схема трьохелектродної комірки та фото експериментальної установки наведені на рис.3.7.

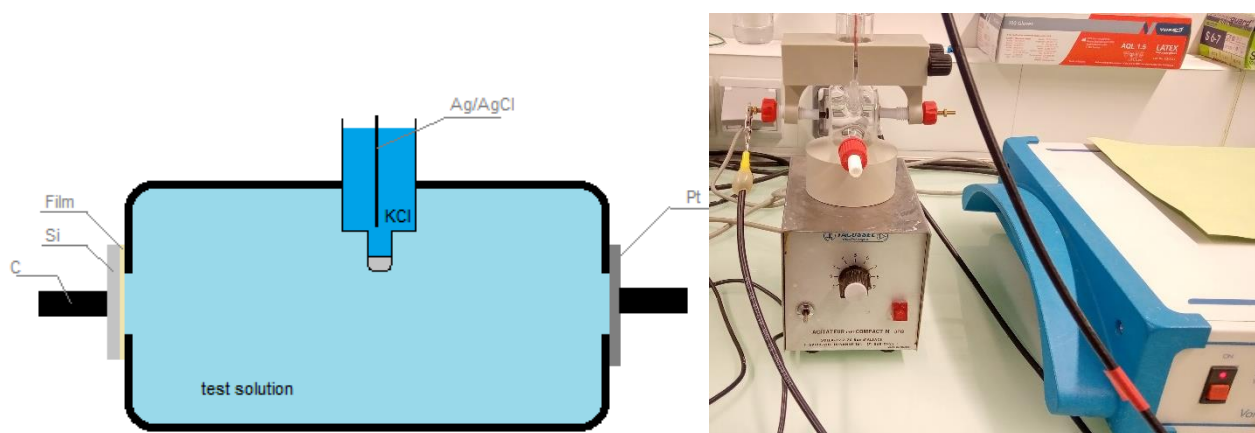


Рис. 3.7 - Схема трьохелектродної комірки та фото експериментальної установки для дослідження ємності

Протиелектродом виступала платинова пластинка. Як електрод порівняння було використано хлорсрібний двоключевий електрод з 3,5 М KCl. Через робочі електроди (платину та зразок) систему поляризували постійним струмом, і окремо накладали змінний струм визначеної частоти з малою амплітудою (± 10 мВ) та при різних частотах змінного струму отримували залежності ємності від потенціалу для кремнію та селективного композиту. Досліджували послідовно дистильовану воду, фосфатний буферний розчином та розчини додецилсульфату натрію у буферному розчині. Для проведення досліджень використовували потенціостат VoltaLab PGZ 402, виробництва Radiometer Analytical SAS, Франція.

Для всіх трьох типів покриттів було зареєстровано зміну ємності комірки у діапазоні потенціалів, при частотах 10 Гц, 100 Гц, 1000 Гц, 10000 Гц, 100000 Гц. Поведінка зразків з різними способами нанесення виявилась суттєво відмінною. Висловили припущення, що причина індивідуальної поведінки полягає у різній товщині та рівномірності нанесеного покриття. Важливо досягнути відтворюваності параметрів покриття в процесі виготовлення зразків. Така відтворюваність може бути досягнена шляхом автоматизації процесу діп-коатінгу.

Для зразків першого типу, покриття на яких нанесене дозатором по краплям вручну, стрибка ємності не спостерігалось на жодному зі зразків. Залежність

ємності від потенціалу за формою у всіх випадках була повністю однаковою, незалежно від наявності в розчині ПАР та інших компонентів. Припускаємо, що це пов'язано з великою товщиною та нерівномірністю покриття.

Покриття другого типу проявило селективність до аніонних ПАР, проте за рахунок товщини плівки характерна зміна ємності плавна та спостерігається при реєстрації ширшого діапазону потенціалів. Припускаємо, що при зміні реологічних властивостей розчину компонентів, методом спіно-коатінгу можливо нанести плівку, яка буде задовольняти вимоги.

Окрім цього виявились певні проблеми з висиханням розчинника. Тетрагідрофуран достатньо леткий та починає випаровуватись з розчину уже у процесі обертання. Це одна із причин чому на нашу думку ми отримали надто товсті та не рівномірні плівки.

Найкраще себе показали плівки, отримані методом дріп-коатінгу. Спостерігався різкий стрибок ємності в діапазоні прикладеного поляризаційного потенціалу $-0,4 \dots -0,2$ В. Умови реєстрації залежностей, були наступні: частота 1000 Гц, діапазон потенціалів $-0,85 \dots 0$ В, крок 10 мВ та відбір значень ємності протягом 10 с у кожній точці. Результат вимірювання розчинів з різною концентрацією ПАР для зразка вкритого за процедурою dip-coating наведено на рис. 3.8.

За високих від'ємних значень поляризаційного потенціалу зареєстрована зміна ємності електрохімічної комірки порівняно низька, в межах $0,5 \text{ мкФ/см}^2$. Починаючи з $-500 \dots -600$ мВ поляризуючого потенціалу спостерігається стрибок ємності, величина якого зростає із вмістом додецилсульфату натрію. Можливою причиною цього є адсорбція плівкою іонів додецилсульфату, рухливість яких під дією змінного електричного поля зумовлює зростання ємності.

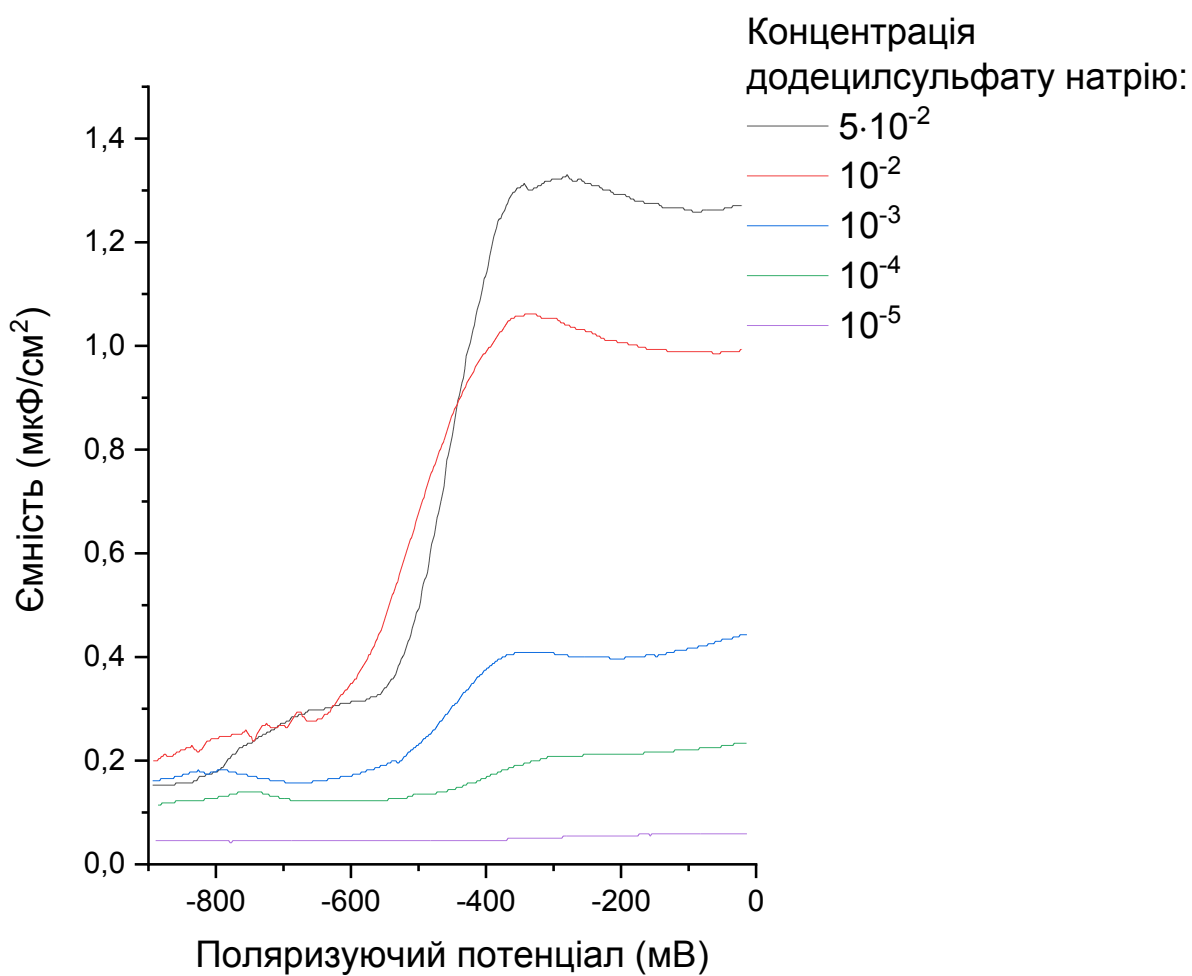


Рис.3.8 - Залежність ємності комірки від поляризуючого потенціалу для розчинів додецилсульфату натрію різної концентрації

Отже, дослідження пластин кремнію методом спектроскопії електрохімічного імпедансу дозволило встановити оптимальні умови нанесення іон-селективних плівок на поверхню кремнію (метод діп-коатингу), який, однак, потребував подальшої оптимізації. Наявність кореляції ємності комірки та концентрації додецилсульфату натрію у розчині свідчить про формування подвійного електричного шару у системі «кремній – плівка – розчин SDS». Наявність такого шару зумовлює можливість існування ємнісного механізму передачі зарядів, тому для проведення подальших експериментів з реєстрацією фотоелектричного відгуку було вирішено не використовувати додаткові проміжні шарів типу «ion to electron transducer».

3.6 Реєстрація та математична обробка фотоелектричного відгуку структур, чутливих до іонних ПАР

У випадку дослідження фотоелектричного відгуку за умови глибокого р-п переходу, нанесення на поверхню пластин кремнію селективного полімерного бар'єру проводилось методом діп-коатінгу. Попередньо підготовлені та окиснені, пластинки кремнію занурювались у розчин компонентів іон-селективної плівки (ПВХ, пластифікатор та іонообмінник) у тетрагідрофурані. Рівномірність покриття пластини забезпечувалась за рахунок контрольованої швидкості вилучення пластини з розчину.

Для отримання можливості варіювати різні значення швидкості переміщення зразка, в лабораторії було виготовлено спеціальний пристрій (рис. 3.9), основою якого став кроковий двигун, котрий через гвинтову передачу переміщав тримач із зразком по вертикальній осі дуже малими кроками. Управління двигуном здійснювалось за рахунок мікроконтролера Arduino Nano на базі мікросхеми Atmega 168 з використанням драйвера крокового двигуна DRV8825 Pololu. Програмне забезпечення для функціонування цієї установки було самостійно написано у середовищі програмування Arduino IDE. Корпус пристрою було надруковано на 3D-принтері Ender 3 Pro з полілактату. Швидкість переміщення зразка контролювалась за рахунок регулювання частоти кроків та разової зміни кута обертання осі ротора крокового двигуна.

Маючи можливість контролювати швидкість переміщення тримача зі зразком, було проведено дослідження впливу швидкості вилучення пластинки кремнію з розчину компонентів селективної плівки на рівномірність та товщину рівномірного покриття. Шляхом експериментів було встановлено, що в заданих умовах оптимальна швидкість вилучення зразка бл. 0,125 мм/с. Така швидкість дозволяла отримати плівки товщиною не більше ніж 2 мкм та достатню рівномірність для покриття зразка без видимих дефектів. За більшої швидкості (0,5 мм/с) покриття надто тонке та розривається у процесі висушування, менша швидкість призводить до зростання товщини покриття, що як зазначено вище негативно впливає на відгук.

Практично єдиним суттєвим недоліком використання дїп-коатингу в рамках цієї роботи стало те, що плівка покриває пластину з обох боків, а отже ізолює тильну сторону сенсорного елементу і перед нанесенням контактів з тильного боку нанесену плівку стирали за допомогою нетканого матеріалу, зволоженого етиловим спиртом.

Після нанесення розчину, пластинки було залишено на повітрі до повного випаровування тетрагідрофурану і формування рівномірної плівки.

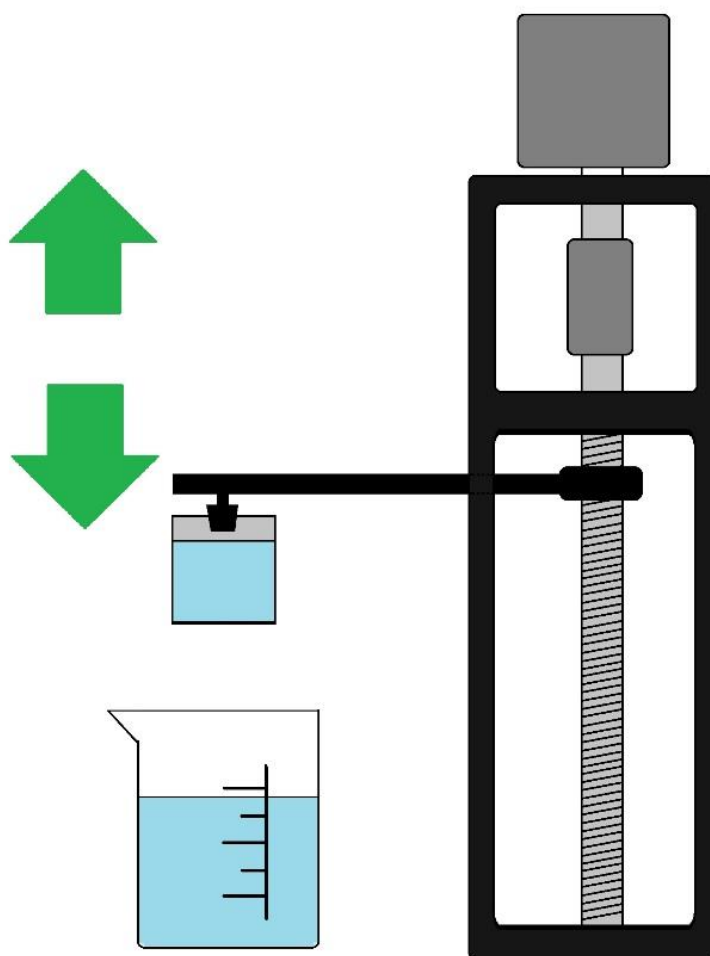


Рис. 3.9 – Схематичне зображення пристрою для проведення процедури dip-coating

На тильній стороні кремнієвої пластини за пропрієтарною технологією створювали р-n перехід, до р та n ділянок якого були приєднані металічні контакти для реєстрації аналітичного сигналу – фотогенерованого струму.

Таблиця 3.2. Склад розчинів для калібрування

№	pH	C _{SDS} , моль/л
0	≈7.4	0
1		10 ⁻⁵
2		10 ⁻⁴
3		10 ⁻³
4		10 ⁻²
5		5·10 ⁻²

Імпровізовану комірку (рис. 3.10) було реалізовано шляхом розміщення на поверхні плівки полімерного кільця та поміщення невеликої кількості розчину всередину нього. Розчини, використані для експерименту, були виготовлені на основі фосфатного буферного розчину (PBS, pH бл. 7,4, C(PO₄³⁻)=0.01M, C(KCl)=0.0027M, C(NaCl)=0.137M) з різною концентрацією додецилсульфату натрію. Для спрощення процедури відмивання комірки між вимірюваннями, розчини вимірювались в порядку зростання концентрації аналіту.

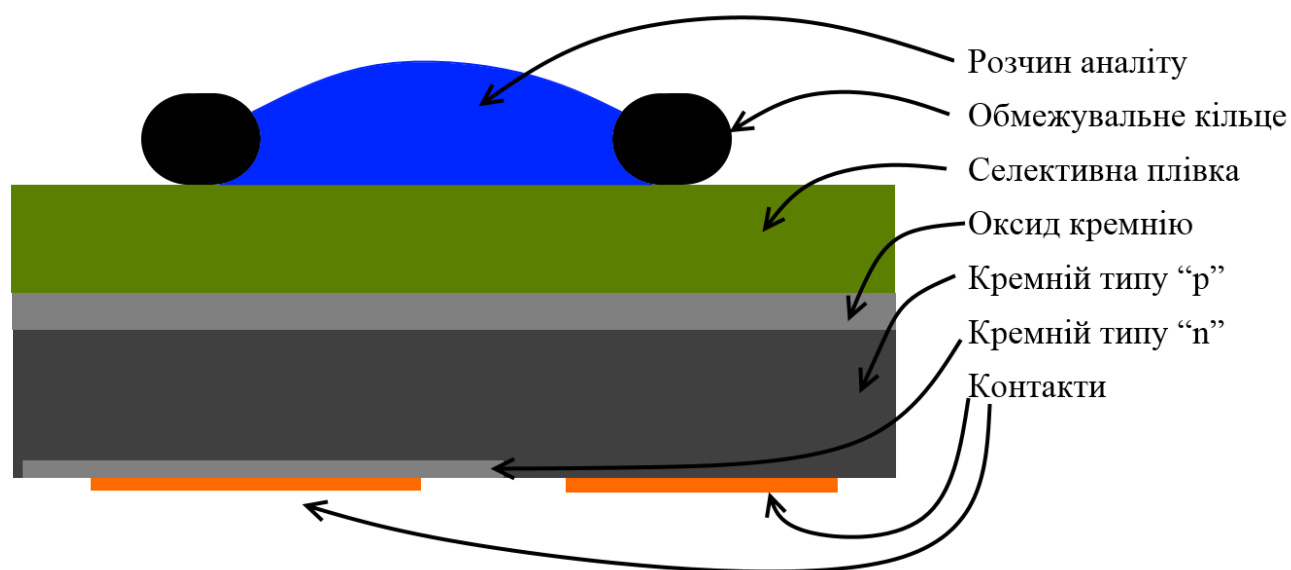


Рис. 3.10 - Схема комірки для отримання фотоелектричного відгуку

Процес дослідження (рис. 3.11) полягав у поточковому опромінюванні ділянки плівки лазером та реєстрації сигналу на нижніх контактах пластини. Всього з однієї пластини отримувалась матриця значень 512×512 , тобто 262144 точки. Зареєстрована сила струму з кожної точки реєструвалась у файлі в відносних одиницях від 0 до 1, де 1 – максимальна сила фотоструму, що може бути зареєстрована приладом за наявних умов. Для візуалізації матриця відображалась у вигляді зображення у варіанті «відтінків сірого» (grey-scale), де значення 0 відповідає чорному кольору, значення 1 білому, а проміжні – ряду відтінків сірого. Серія візуалізованих результатів сканування наведена на рис. 3.12.

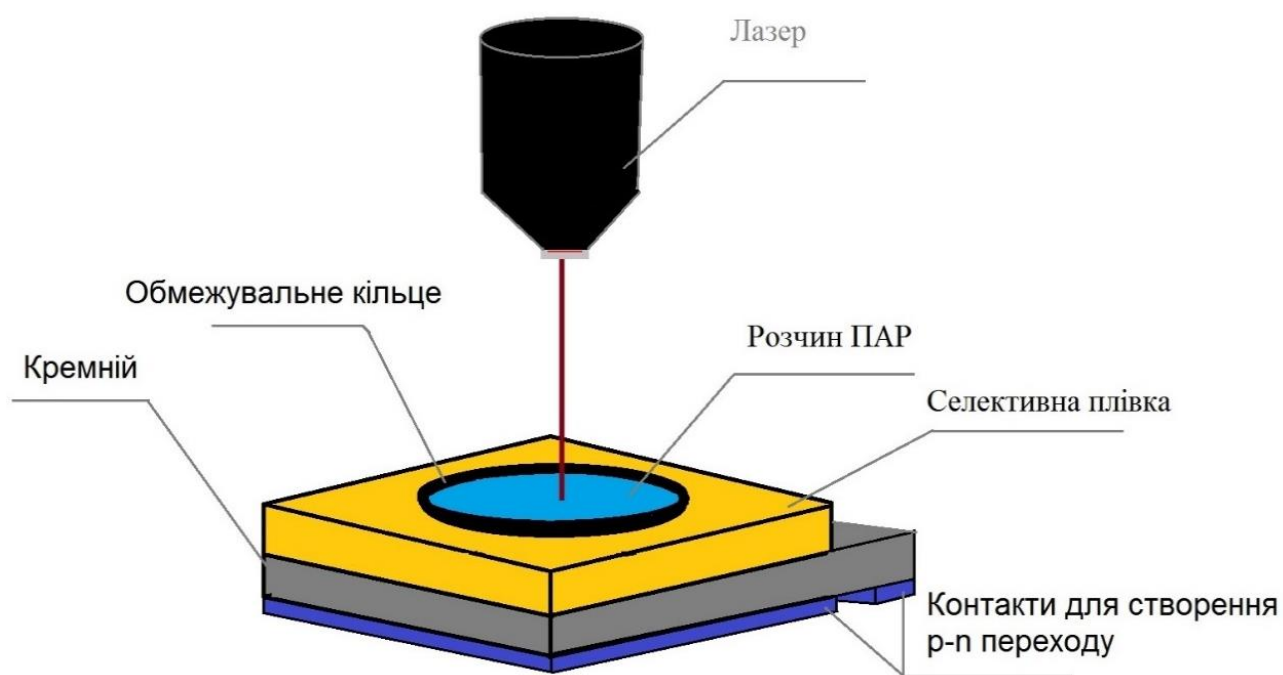


Рис. 3.11 - Схема установки для отримання фотоелектричного відгуку

Оцінка отриманих зображень дозволяє стверджувати, що інтенсивність відгуку корелює з концентрацією додецилсульфату у розчині, нанесеному на поверхню, проте для коректного висновку потрібно прибрати оптичну складову зображення та отримати лише цифровий відбиток. Як можемо побачити на всіх

зображеннях, включно з зображенням, отриманим для холостої проби, явно видно смуги, які нагадують інтерференцію. Припускається, що так себе проявляють нерівномірності покриття, пов'язані з особливостями методу нанесення. Таким чином більш коректно було б оцінювати сигнал, не враховуючи тієї складової сигналу, що базується на оптичних явищах, які будуть однакові для кожного з отриманих індивідуальних результатів.

Окремо слід зауважити, що імпровізована комірка, яку використали, не зовсім підходить для роботи з ПАР, адже розчин розтікається по поверхні за межами обмежувального кільця. Реєстрували та обробляли повне зображення досліджуваної поверхні, а не виключно внутрішню частину в рамках обмежувального кільця. Видима чорна область у формі кола – цифровий відбиток обмежувального кільця, біло-сіра пляма – площа, яку займає краплина аналіту, а чорна область навколо неї – незмочена частина поверхні чутливого елемента.

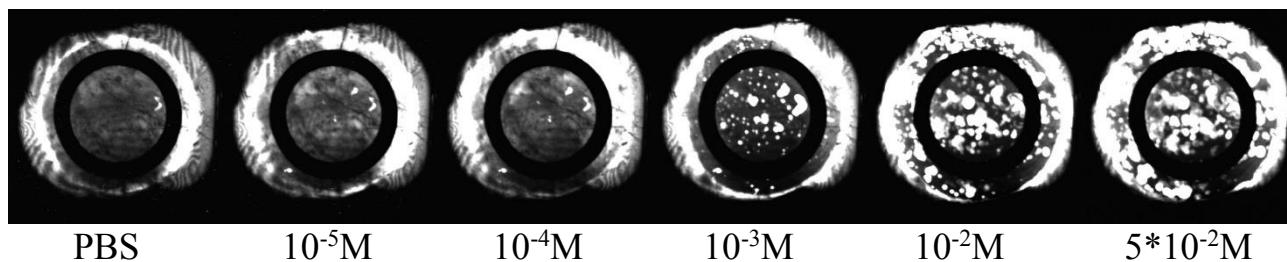


Рис. 3.12. Серія візуалізованих результатів сканування для фосфатного буферного розчину та різних концентрацій додецилсульфату натрію

Для того, щоб нівелювати вплив вказаних особливостей, отримані дані у вигляді цифрових матриць обробляли із застосуванням програмного забезпечення “Wolfram Mathematica 9”. Результат нормування всіх одержаних матриць на

матрицю «холостого» зразка (PBS) візуалізовано на рис. 3.13. Можна бачити, що така обробка практично повністю дозволяє позбутися оптичних артефактів зображення, пов'язаних найімовірніше із інтерференцією у тонкій плівці.

Мінімізація внеску оптичної складової дозволяє бачити значне зростання інтенсивності фотоелектричного сигналу при збільшенні концентрації аналіту. При цьому, однак, розподіл відгуку по площі чутливої зони сенсорного елементу нерівномірний і на багатьох ділянках навіть при низьких концентраціях аналіту досить високий. Така картина могла б свідчити про нерівномірний розподіл іонів по поверхні, проте об'єктивних причин для такого розподілу іонів немає. Таким чином причини явища, що спостерігається найімовірніше лежать у технічній недосконалості виготовленого прототипу.

Першим припущенням, яке могло б пояснити таку нерівномірність, була наявність на поверхні плівки механічних дефектів, ділянок з меншою товщиною, тощо, однак після детального огляду зразка за допомогою оптичного мікроскопу це припущення не підтвердилось. Тому, найімовірніше нерівномірність відгуку за площею пов'язана із нерівномірним розподілом іонообмінника у матеріалі мембрани. Подібна нерівномірність не впливає на потенціометричний відгук у випадку прямої потенціометрії, проте проявляється за умов візуалізації фотоструму.

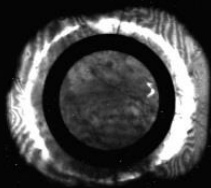
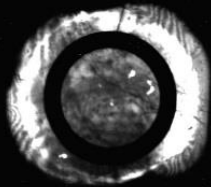
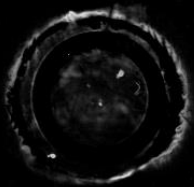
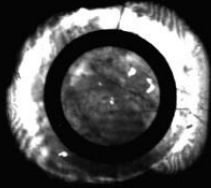
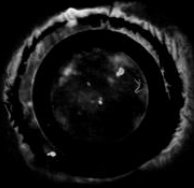
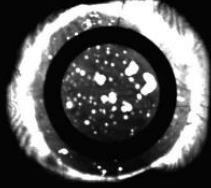
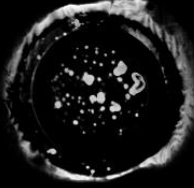
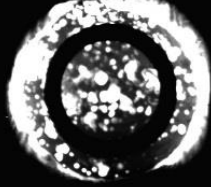
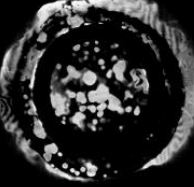
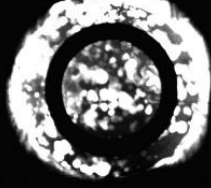
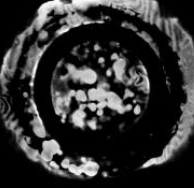
Вихідні	Нормовані	C(SDS), М
		0
		10^{-5}
		10^{-4}
		10^{-3}
		10^{-2}
		$5 \cdot 10^{-2}$

Рис. 3.13. Порівняння візуалізації вихідних зображень та зображень, що візуалізують оброблені матриці

Для встановлення лінійності залежності відгуку від концентрації ПАР було отримано числові значення, які відповідають середній інтенсивності відгуку по кожному із зображень. Усереднене значення, яке використовувалось для даної

оцінки, не включало в себе елементи матриці, які перекриті кільцем, або не змочені розчином взагалі.

На рис. 3.14 показано відбудовану залежність середньої інтенсивності сигналу сенсорного елемента від від'ємного значення логарифму концентрації додецилсульфату натрію у розчині. Можна побачити, що у ділянці від $5 \cdot 10^{-2}$ М до $1 \cdot 10^{-4}$ М ця залежність є лінійною, із достатньо високим коефіцієнтом кореляції Пірсона (-0,98). Отриманий діапазон лінійності близький до такого для іон-селективного електроду, отриманого на основі ідентичної плівки (рис. 3.3).

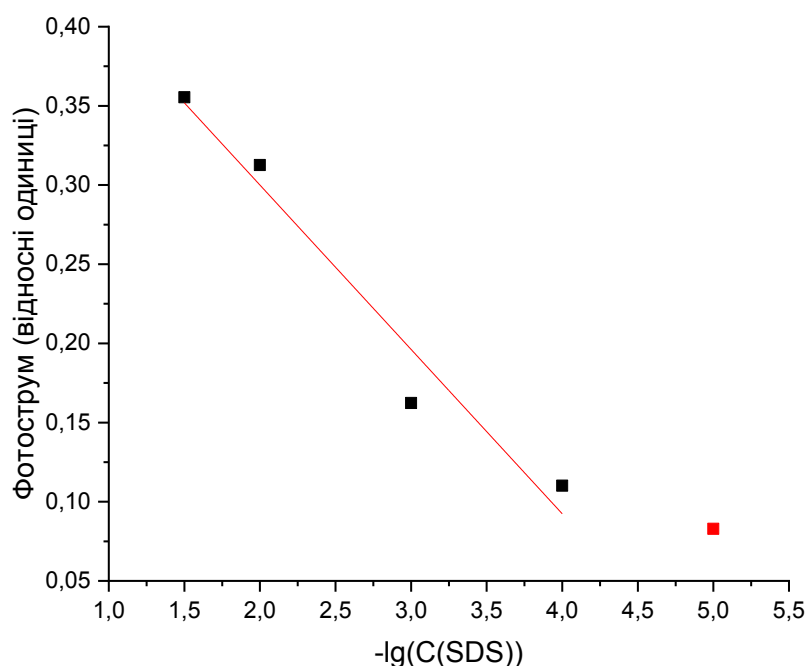


Рис. 3.14 – Залежність усередненого значення нормалізованого фотоелектричного відгуку від від'ємного логарифма концентрації додецилсульфату натрію,

$$y = -0,10 \cdot x + 0,51, \quad r = -0,98$$

Кутовий коефіцієнт показаної залежності дорівнює -0,10. Враховуючи граничні значення розподілу сигналу за відносними одиницями від 0 до 1 зміна сигналу при зміні концентрації на 1 порядок складає 10% від загального зареєстрованого діапазону сигналів.

Загалом зростання концентрації цільових аніонів у розчині призводить до накопичення додаткового від'ємного заряду на поверхні напівпровідника. У свою

чергу це призводить до зниження швидкості рекомбінації та збільшення сили фотоструму. Таке спостереження повністю відповідає даним, отриманим в процесі дослідження впливу рН на генерований фотострум.

3.7 Висновки з Розділу 3

Результати, отримані в рамках дослідження властивостей сенсорних структур, чутливих до іонних ПАР дозволили зробити наступні висновки:

У випадку нанесення на чутливу поверхню сенсорної структури селективної до іонів плівки сила фотоструму зростає відповідно до зростання концентрації цільового іону у розчині. У цьому випадку таке зростання продемонстровано на прикладі органічного додецилсульфат аніону. Зареєстровані мапи розподілу інтенсивності сигналу по площі чутливого елемента, за рахунок поточкового опромінювання досліджуваної ділянки плівки лазером та реєстрації фотоструму генерованого у кожній з точок, показали принципову можливість реалізувати такий принцип картографування поверхні. Проте у дослідженому випадку розподіл сигналу виявився нерівномірним. На нашу думку це пов'язано з нерівномірним розподілом іонообмінника у мембрані і для практичного застосування такого підходу цю проблему потрібно усунути.

У свою чергу нерівномірний розподіл сигналу ускладнив математичну обробку отриманих даних. Додатково така обробка була ускладнена оптичними ефектами, які найкраще видно на зображенні, що відповідає холостій пробі як зону високого сигналу (білого кольору) за межами обмежуваного кільця. Після математичної обробки матриць та усереднення сигналу вдалось отримати лінійну залежність фотоструму від логарифма концентрації додецилсульфату натрію у діапазоні концентрацій $5 \cdot 10^{-2}$ М до $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Отримана залежність підтверджує можливість застосувати підхід з нанесенням селективної плівки на чутливу поверхню для створення сенсорів, чутливих до іонів у вимірювальному діапазоні, еквівалентному методам потенціометрії. Потенційна сфера застосування запропонованого принципу – альтернатива потенціометрії та класичним чи планарним іон-селективним електродам з можливістю картографування розподілу іонів по поверхні чутливого елемента.

РОЗДІЛ 4 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ГЛИБОКИМ p-n ПЕРЕХОДОМ, ЧУТЛИВІ ДО НІТРАТ-ІОНУ

4.1 Виготовлення та дослідження властивостей селективної до нітрат-іонів полімерної плівки

Селективні до ПАР сенсорні структури виявились гарним та відносно простим у виготовленні модельним об'єктом для перевірки принципу реєстрації відгуку. Наступним кроком було прийнято рішення спробувати реалізувати сенсорну структуру для неорганічного іона, який не змінює поверхневий натяг та має більший концентраційний діапазон істинних розчинів, через відсутність міцелоутворення. Таким іоном було обрано нітрат.

Для виготовлення сенсорних структур, чутливих до нітрату, застосовували комерційно доступний іонообмінник тридодецилметиламонію нітрат, ТМ Selectophore (рис. 4.1), 1,5 г якого розчиняли у 100 мл ТГФ.

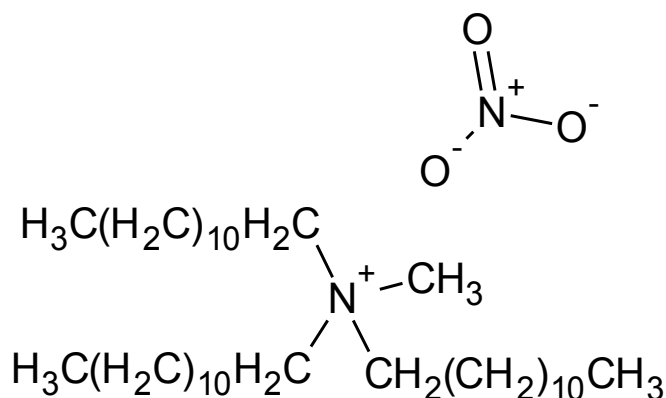


Рис. 4.1 - Структурна формула тридодецилметиламоній нітрату

Для виготовлення розчинів іонселективних композицій, наважки 250 мг полівінілхлориду (ПВХ), 700 мг тритолілфосфату (ТТФ) розчиняли у 4 мл розчину іонообмінника в ТГФ. Отриману суміш перемішували протягом 30 хв у герметично закритій посудині до повного розчинення компонентів. Готовий розчин заливали у обмежувальне кільце діаметром 32 мм, розмішене на скляній поверхні. Після випаровування ТГФ (24 год) отримували плівку товщиною бл. 1 мм (рис. 4.2). Для

перевірки властивостей мембрани з отриманої плівки виготовили іон-селективний електрод (рис. 4.2).

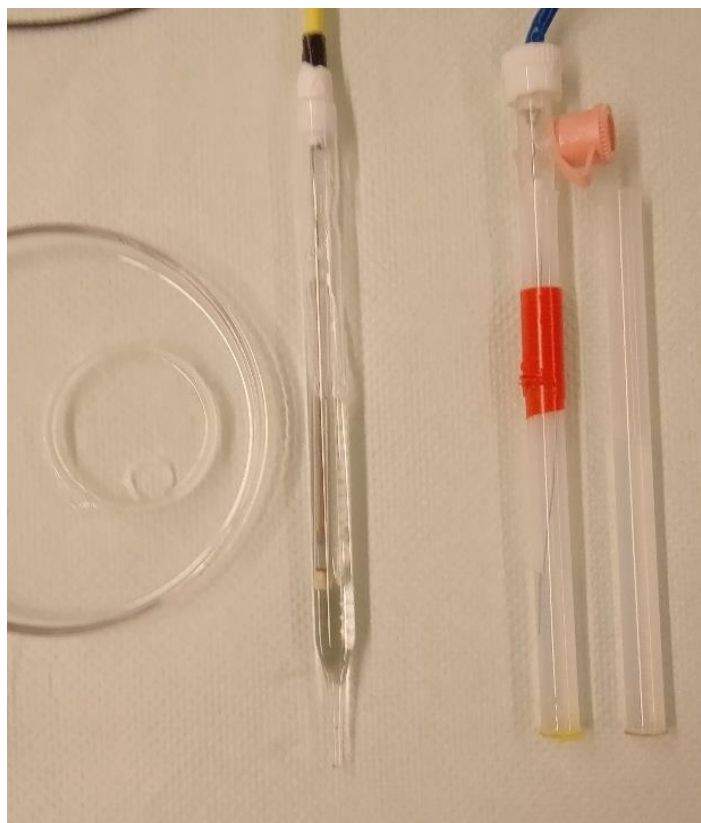


Рис. 4.2 – Фото виготовлених селективної мембрани та електродів: іон-селективний (зліва) та двоключовий електрод порівняння (справа)

Всі потенціометричні вимірювання проводили за допомогою рН-метру Mettler Toledo F20/Five Easy у режимі вимірювання потенціалу (режим «mV»). Як електрод порівняння використовували: двоключовий Ag/AgCl електрод виробництва Metrohm (Швейцарія) типу 6.0726.100 з внутрішнім резервуаром, заповненим 3М хлоридом калію та зовнішнім електролітичним ключем, заповненим 1М ацетатом літію та одноключовий електрод порівняння з полімерним електролітичним ключем Leakless Miniature Ag/AgCl Reference Electrode (Model ET072). Частину вимірювань виконували із застосуванням двоключового міні-електрода порівняння, виготовленого в лабораторії з застосуванням агар-агарового електролітичного ключа (рис.4.2). Параметри електрода відповідали комерційним аналогам.

Згідно до рекомендацій ЕРА [91], всі потенціометричні вимірювання проводили при перемішуванні розчинів магнітною мішалкою з тефлоновою оболонкою, у більшості випадків стає значення потенціалу встановлювалось за час до 1 хв.

Для отриманого нітрат-селективного електрода встановлювали діапазон лінійності та коефіцієнти селективності до типових заважаючих іонів: Cl^- , HCO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} та SO_4^{2-} . Для встановлення діапазону лінійності вимірювали значення потенціалу у розчинах, що містили KNO_3 у діапазоні концентрацій від $10^{-6}M$ до $1M$. Коефіцієнти селективності визначали за методом змішаних розчинів зі сталою концентрацією $0,01 M$ заважаючого іона [113].

Значення іонної сили вихідного розчину має суттєвий вплив на величину вимірюваного потенціалу іон-селективного електрода та визначається вмістом всіх розчинених у воді компонентів. Для усунення цього ефекту було застосовано додавання так званого буферу іонної сили (БІС) – розчин алюмокалієвого галуноу. Введення високої концентрації багатозарядних іонів, до яких електрод є індиферентним, нівелює вплив фонових компонентів розчину та фіксує загальне значення іонної сили. Для цього до 92 мл аналізованого розчину додавали 8 мл $0,23 M$ алюмокалієвого галуноу. Розчини стандартної добавки, які використовувались для аналізу таких зразків, розбавляли БІС у аналогічному співвідношенні. Це дозволяє спростити процедуру обрахунку результатів (див. нижче).

Селективність виготовленої нами мембрани до нітрат-аніонів зумовлена наявністю в ній сполуки, здатної обмінювати іони - тридодецилметиламоній нітрату (рис. 4.1). Гідрофобний катіон четвертинної амонійної солі зумовлює її міцне утримання у мембрані та, як наслідок, стабільність роботи електрода. Тому дана сполука активно використовується для виготовлення нітрат-чутливих сенсорів [114, 115]; та забезпечує цілком достатню селективність визначення концентрації нітрату у низькомінералізованих зразках. Згідно до літературних даних [116], робочий діапазон рН нітрат-селективних електродів на основі

тридодецилметиламоній нітрату досить широкий ($pH = 3,5 - 10$), що дозволяє використовувати їх для аналізу питної та природної води без коригування pH .

На рис. 4.3 наведено отриману залежність потенціалу електрода від концентрації нітрат-іонів у розчині. Лінійний діапазон електродної функції становить $10^{-5} - 10^{-1}M$, що не поступається типовим значенням для нітрат-селективних електродів промислового виробництва, а кутовий коефіцієнт (КК) цієї залежності (56.25 ± 0.50 мВ) близький до теоретичного значення з рівняння Нернста при температурі вимірювання ($\sim 20^\circ C$). Виготовлені електроди за умови низької мінералізації води придатні для визначення нітратів на рівні 1 мг/мл, що значно нижче за ГДК нітрату у питній воді (50 мг/л)

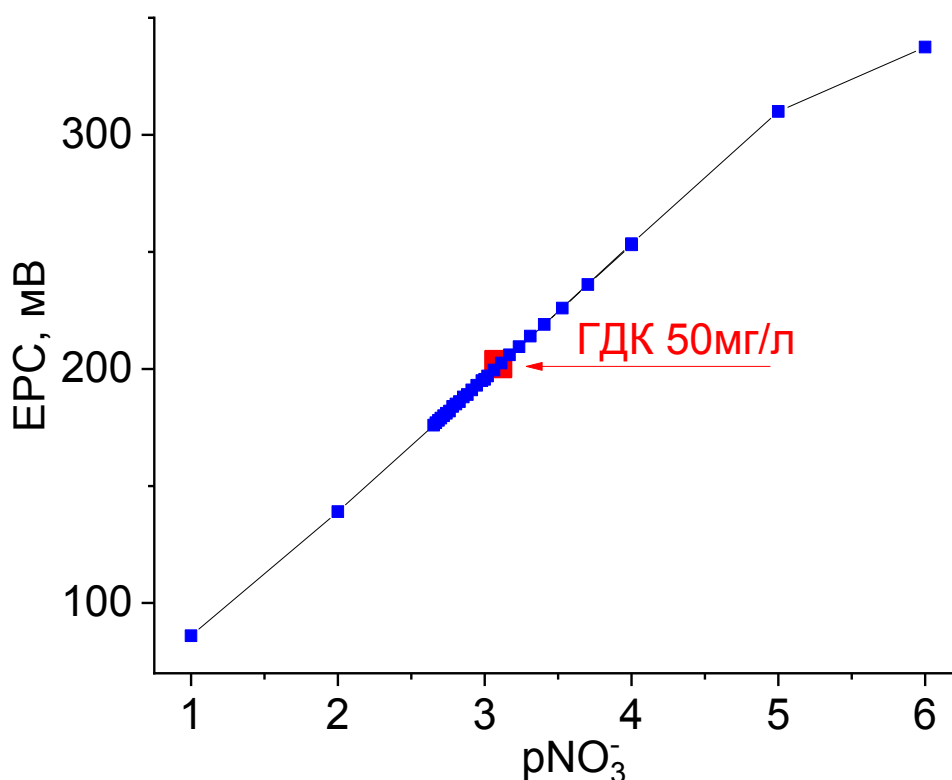


Рис. 4.3 - Залежність EPC від pNO_3^- для розчинів KNO_3 у деіонізованій воді.

Логарифми коефіцієнтів селективності для отриманих електродів (табл. 4.1), були обраховані за методом змішаних розчинів у присутності $10^{-2} M$ заважаючого іону (рис. 4.4). Як видно з таблиці 4.1, коефіцієнти селективності виготовленого

електроду близькі до відповідних коефіцієнтів для плівок на основі тридодecilметиламоній нітрату, що наведені у літературних джерелах [117,118].

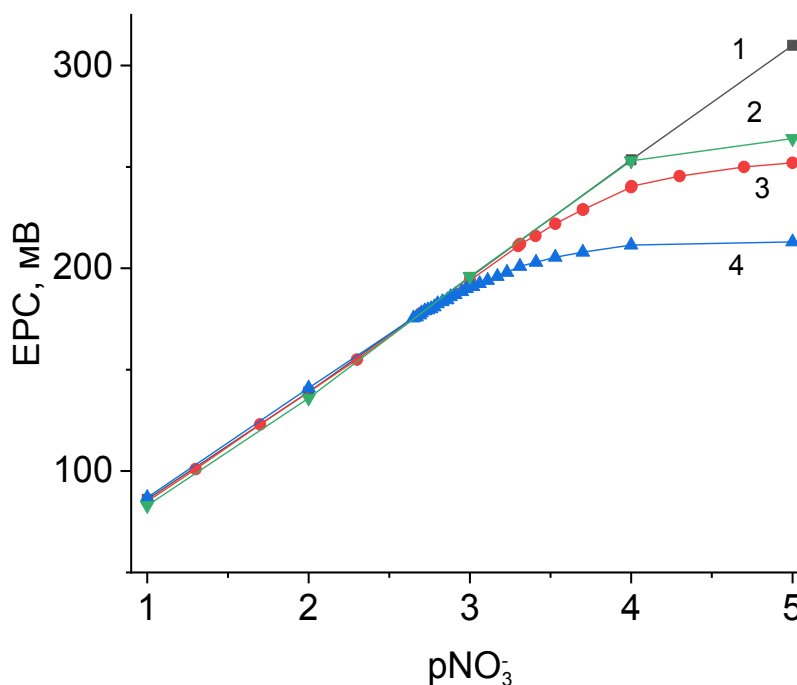


Рис. 4.4 - Залежність EPC від pNO_3^- для розчинів KNO_3 у: 1. Деіонізованій воді; 2. 0,01M $NaHCO_3$; 3. 0,01M KCl ; 4. у 0,01M $NaNO_2$

Таблиця 4.1 - Логарифми коефіцієнтів селективності для отриманих електродів

Заважаючий аніон	$\log K_{NO_3^-,A}^{Pot}$	
	Експериментальні значення	Літературні значення
Cl^-	-1.3	-2.1
NO_2^-	-0.7	-
HCO_3^-	-3.0	-3.1
HPO_4^{2-}	-2.7	-3.4
SO_4^{2-}	-3.0	-3.2

Отже, виготовлений електрод за характеристиками близький до комерційно-доступних нітрат-селективних електродів, та придатний для вимірювання

концентрації нітрату у прісних водах як методом прямої потенціометрії, так і методами, що передбачають внесення стандартної добавки, за умови, якщо концентрації типових заважаючих іонів дорівнюють або незначно перевищують встановлені для них значення ГДК.

Відмінність у значенні іонної сили розчинів може зумовити значну похибку при визначенні нітрату методом прямої потенціометрії. До того ж, незважаючи на високу розчинність нітратів переважної більшості металів, нітрат у твердих зразках (харчові продукти, ґрунт) може знаходитися у іонно-зв'язаній формі. Тому, з метою стабілізації значення іонної сили та руйнування іонних комплексів, у переважній більшості методик визначення нітрату у досліджувані проби додають значний надлишок сульфату. На пострадянському просторі для цього прийнято використовувати алюмокалієві галуни у вигляді 1 % (ГОСТ13496.19-93, ГОСТ 26951-86, ГОСТ 34570-2019 та МВ 5048-89) та навіть 10 % розчину (ГОСТ 23268.9-78) у перерахунку на кристалогідрат. Відповідно до рекомендацій Mettler Toledo та методу 9210a United States Environmental Protection Agency [91] сульфат додають у вигляді 1 мл 2 М розчину сульфату амонію на 50 мл зразку.

Обрана концентрація алюмокалієвого галуни (8 мл 0,23 М розчину на 100 мл проби) відповідає його загальній концентрації $1.84 \cdot 10^{-2}$ М або 0.87 %мас. у перерахунку на кристалогідрат, що ідентично до робочої концентрації галуни за ГОСТ13496.19-93.

Залежність ЕРС комірки від pNO_3^- для серії розчинів із сталою іонною силою представлено на рис. 4.5. Аналогічно до представлених на рис. 4.4, ця крива складається із двох ділянок: для концентрацій нітрату більших за 10 мг/л - це Нернстівська лінійна залежність з КК 56.5 мВ/ pNO_3 ; а для менших концентрацій спостерігається значне відхилення від лінійності, зумовлене заважаючим впливом сульфат-аніону. Отже, за умови такої концентрації фоновому електроліту, вимірювання коректно проводити для розчинів, що містять 10 мг/л нітрату або більше, що відповідає 1/5 його ГДК для питної води.

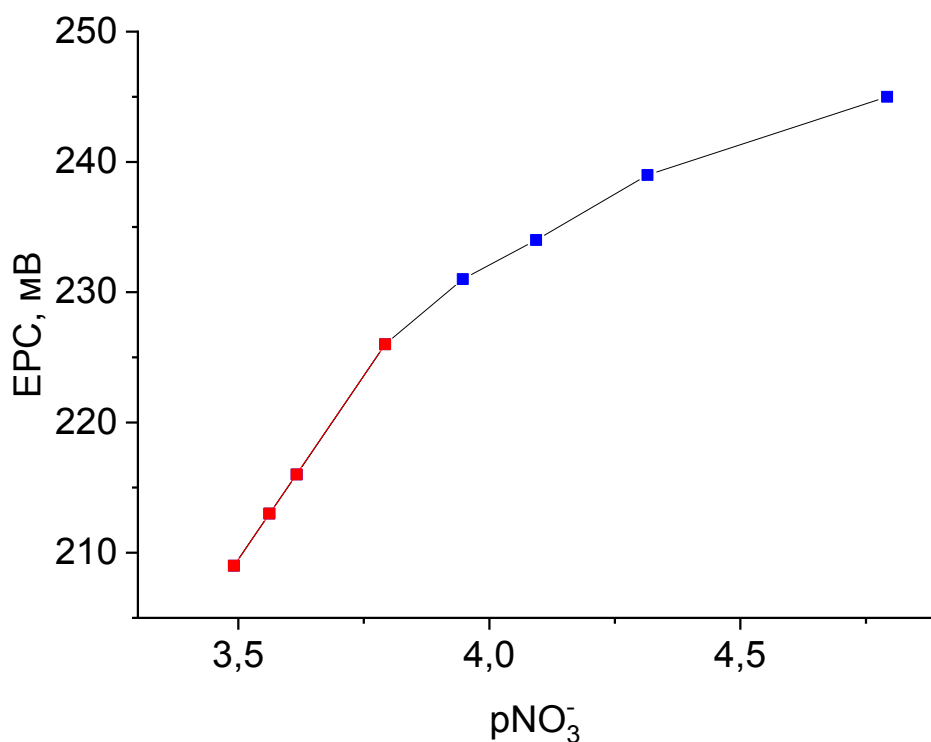


Рис. 4.5 - Залежність EPC від pNO_3^- для розчинів KNO_3 у присутності алюмокалієвого галууну.

4.2 Вимірювання вмісту нітрат-іону у модельних розчинах за методом багатократної стандартної добавки методом прямої потенціометрії.

Повна автоматизація хімічних, а особливо потенціометричних сенсорів зазвичай ускладнена багатьма факторами, серед яких одним із ключових є калібрування. Сенсор, що вимагає частого калібрування, постійно потребує уваги кваліфікованого персоналу, що частково нівелює його позитивні якості. Тому на етапі експериментів з новою плівкою та виготовленими на її основі електродами ми спробували знайти підхід до математичної обробки даних, який в майбутньому може дозволити обійти процедуру калібрування пристрою на основі запропонованої сенсорної структури. Оскільки ми проводимо паралелі з потенціометрією, такий спосіб шукали та перевіряли з її застосування.

Можливість використання методу прямої потенціометрії для кількісного аналізу пов'язана із Нернстівською поведінкою електрохімічної комірки, що складається із індикаторного електроду та електроду порівняння. Потенціал іон-селективного електроду в такій комірці описується рівнянням (4.1):

$$E_s = E_0 + S \cdot \log \alpha + S \cdot \log C_x \quad (4.1)$$

де E_s – вимірюваний потенціал електрода, E_0 – стандартний електродний потенціал, S – КК, α - коефіцієнт активності іону, C_x – концентрація визначуваного іону у зразку. У загальному випадку значення E_0 , S та α можуть залежати як від загального складу аналізованого розчину, так і від властивостей та передісторії електрода. Підходи, що базуються на використанні методу внутрішнього стандарту, дозволяють створити умови, за яких значення E_0 , S та α є незмінними в ході вимірювань. Отже, результати таких вимірювань є набагато точнішими у порівнянні із підходами, що базуються на калібруванні електрода за зовнішнім стандартом. Єдиною суттєвою причиною похибок у вимірюваннях за методом внутрішнього стандарту є невизначеність величини S .

Математичний алгоритм модифікованого методу Грана дозволяє розрахувати концентрацію визначуваного іону з даних прямої потенціометрії, отриманих методом багатократної стандартної добавки, описано у роботі Хенга Лі [106].

Згідно рівняння (4.2) для розчину аліквоти визначуваної речовини об'ємом V_0 , до якого додано розчин добавки об'ємом V_n та концентрацією C_s , потенціал E_n становитиме:

$$E_n = E_0 + S \cdot \log \alpha + S \cdot \log \frac{C_x V_0 + C_s V_n}{V_0 + V_n} \quad (4.2)$$

Віднімаючи рівняння (4.1) від рівняння (4.2), можна отримати рівняння (4.3), що не містить значень параметрів E_0 та α :

$$E_n - E_s = \Delta E = S \cdot (\log \frac{C_x V_0 + C_s V_n}{V_0 + V_n} - \log C_x) \quad (4.3)$$

Потенціювання рівняння (4.3) та введення заміन $H = \Delta E (V_0 + V_n) 10^{\frac{\Delta E}{S_e}}$ та $L = \frac{S_e S}{S_e - S}$ дозволяє отримати рівняння (4.4):

$$\frac{C_s V_n}{H} = \frac{\ln 10 \cdot C_x}{L} + C_x \frac{(V_0 + V_n) 10^{\frac{\Delta E}{S_e}} - V_0}{H} \quad (4.4)$$

Вводячи у рівняння (4.4) заміни $Y = \frac{CsV_n}{H}$ та $X = \frac{(V_0+V_n)10^{\frac{\Delta E}{5e}} - V_0}{H}$ отримуємо рівняння прямої (4.5), у якому C_x є кутовим коефіцієнтом.

$$Y = \frac{\ln 10 \cdot C_x}{L} + C_x X \quad (4.5)$$

Важливою особливістю цього рівняння є можливість обрахунку X та Y безпосередньо з експериментальних даних (експериментальні значення E_n , E_s , C_s , V_n та V_0). Одержавши залежність $Y = f(X)$ для серії добавок різного об'єму, її лінеаризують за методом найменших квадратів та розраховують шукану величину концентрації C_x .

Типовий графік $Y = f(X)$, одержаний для модельного розчину (20 мг/л нітрату у присутності БІС), представлено на рис. 4.6. Кутовий коефіцієнт прямої, одержаної шляхом лінеаризації залежності на рис. 4.6 за методом найменших квадратів, складає $3.23 \cdot 10^{-4}$, що відповідає 20.0 мг/л ($3.23 \cdot 10^{-4}$ моль/л) нітрат-іону і з високою точністю збігається з реальним значенням концентрації.

Слід звернути увагу, що послідовність експериментальних точок на рис. 4.6 відповідає напрямку стрілки на графіку. Із зростанням об'єму доданого стандартного розчину відстань між точками на графіку суттєво зменшується через зменшення зміни потенціалів $E_n - E_{n-1}$ для кожної наступної добавки. Відхилення від лінії тренду також зазвичай зменшується з кожною наступною добавкою. Тому важливим є встановлення їх точного положення, що вимагає як точного вимірювання об'ємів добавок стандарту, так і високої точності вимірювання потенціалу.

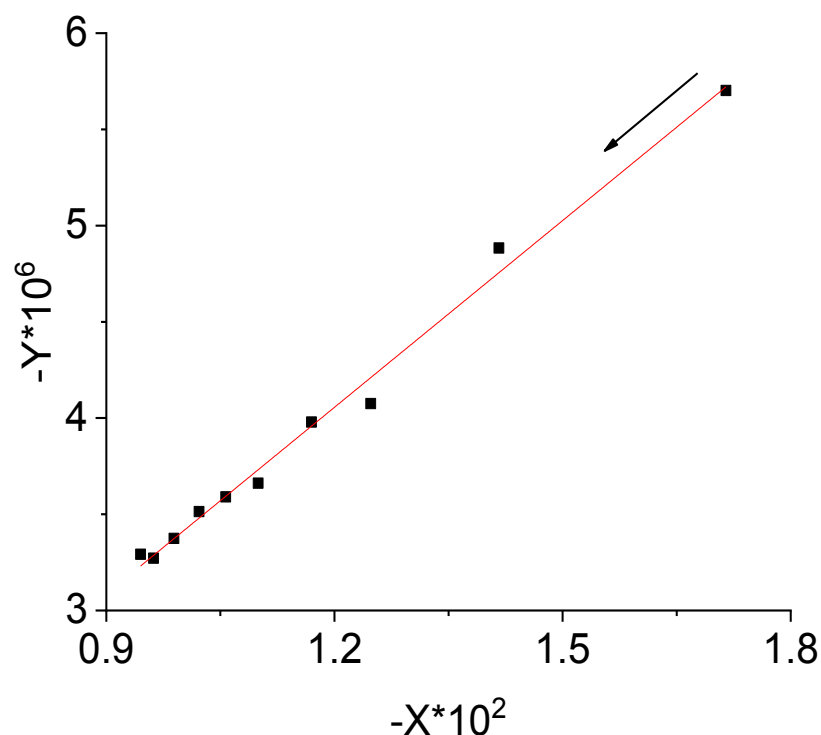


Рис. 4.6 -. Залежність $Y = f(X)$ для модельного розчину 20 мг/л KNO_3 ($V_0 = 25$ мл), до якого послідовно додавали 10-ть добавок ($V_n = 0.05$ мл) стандартного розчину KNO_3 ($C_s = 1$ М), розрахункове значення S складає 58,35 мВ/ pNO_3^-

Додатковим контрольним параметром, що дозволяє оцінити, чи знаходяться виміряні потенціали і відповідні концентрації нітрату у лінійному діапазоні електродної функції, є оцінка розрахункового нахилу електродної функції. Теоретичний кутовий коефіцієнт електродної функції можна розрахувати з рівняння (4.5). Оскільки $\frac{\ln 10 \cdot C_x}{L}$ буде дорівнювати нульовому коефіцієнту зсуву екстрапольованої прямої $Y = f(X)$ можемо розрахувати значення L , яке в свою чергу і містить кутовий коефіцієнт електродної функції який можна розрахувати за рівнянням (4.6).

$$S = \frac{L \cdot Se}{L + Se} \quad (4.6)$$

Наприклад для модельного розчину 20 мг/л KNO_3 для якого на рис. 4.6 наведена залежність $Y = f(X)$ теоретичний кутовий коефіцієнт складає 58,35 мВ/ pNO_3^- .

Підхід, проілюстрований вище, застосовували для вимірювання та розрахунку вмісту нітрат-іону у модельних розчинах. Оскільки математичний

алгоритм обрахунку результату аналізу можна теоретично застосовувати при будь якій кількості добавок більше 2 (в межах лінійної, Нернстівської, залежності потенціал – $\log C_x$), одним із основних завдань було встановити оптимальну кількість та об'єм добавок, а також концентрацію розчину стандарту.

Випробувавши кілька концентрацій стандарту, було встановлено, що використання стандарту з малою концентрацією нітрату ($C_s = 0,1 \text{ M}$) не дозволяє проводити вимірювання, ймовірно через вплив фактору розведення вимірювального розчину і порівняно малу зміну потенціалу електрода. При лінійній екстраполяції $Y=f(X)$ результат вимірювання нітрату був незадовільним, а коефіцієнт кореляції Пірсона низьким. Натомість при використанні стандартного розчину високої концентрації ($C_s = 1 \text{ M}$) нітрат-іону були отримані придатні для обрахунку залежності $Y = f(X)$. Тому для подальших вимірювань використовували такий стандартний розчин.

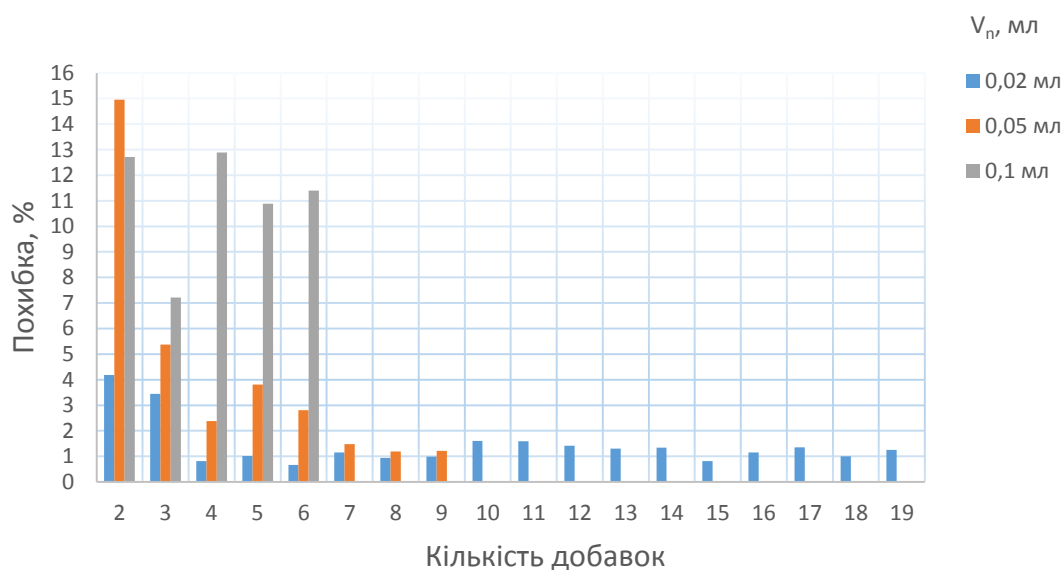


Рис. 4.7 - Діаграма залежності середньої відносної похибки від об'єму та кількості разових добавок.

Були випробувані три різні об'єми добавок стандартного розчину: 0,1 мл, 0,05 мл та 0,02 мл. В усіх випадках загальний доданий об'єм розчину стандарту був близький (0,6 - 0,5 мл). На рис. 4.7 наведено діаграму залежності відносної похибки разового вимірювання від кількості добавок для трьох різних об'ємів добавки.

Можна побачити, що для об'єму добавки 0,1 мл похибка стабільно велика, а для об'ємів 0,05 мл та 0,02 мл похибка суттєво зменшується за зростанням кількості добавок.

Причинами цього є відмінні похибки разового вимірювання об'єму добавки та відмінна накопичувальна похибка загального доданого об'єму добавки для кожного з апробованих випадків.

Тому подальші вимірювання вмісту нітрату у модельних розчинах проводились з об'ємом разової добавки 0,05 мл та загальним об'ємом добавок 0,5 мл, що відповідає 10-ти добавкам. У таблиці 4.2 наведено деякі результати вимірювань модельних розчинів та їх статистичні характеристики, де $C(\text{NO}_3)$ - очікувана концентрація нітрату у мг/л, $\bar{X}$, - середнє значення для серії з п'яти паралельних вимірювань аліквот відповідного розчину, S – середньоквадратичне відхилення, V – коефіцієнт варіації, S_x – середньоквадратичне відхилення середнього арифметичного, μ - довірчий інтервал, $D_{\text{відносна}}$ – відносна похибка проведеного вимірювання.

Таблиця 4.2. Результати вимірювань та деякі статистичні параметри для модельних розчинів нітрат-іону відомої концентрації, $n = 5$, $p = 0.95$.

$C(\text{NO}_3)$, мг/л	$\bar{X}$, мг/л	S , мг/л	V , %	S_x , мг/л	μ , мг/л	$3 \cdot S$, мг/л	$D_{\text{відносна}}$, %
0	8,0	0,21	2,6	0,093	0,34	0,63	-
1	8,1	0,24	2,9	0,11	0,38	0,71	-
3	8,3	0,18	2,1	0,080	0,29	0,54	-
5	8,4	0,17	2,0	0,075	0,27	0,50	-
7	8,1	0,11	1,4	0,051	0,18	0,34	-
10	9,8	0,17	1,8	0,077	0,27	0,51	2,1
15	15,2	0,16	1,1	0,074	0,26	0,49	1,2
17	16,6	0,46	2,8	0,21	0,74	1,4	2,1
20	20,3	0,18	0,90	0,082	0,29	0,55	1,4
50	51,0	0,74	1,5	0,33	1,2	2,2	2,0
100	102	1,2	1,2	0,53	1,9	3,5	2,1

За низьких концентрацій нітрату можемо бачити значне завищення фінального результату розрахунків. В цьому випадку значення E_s визначається впливом сульфату, присутнього у розчині БІС. За концентрації нітрату близько 10 мг/л вплив нітрату на значення E_s переважає вплив сульфату і стає можливим проведення вимірювання. Така поведінка повністю відповідає встановленому коефіцієнту селективності та експериментальним даним наведеним на рис. 4.5.

Для оцінки нижньої межі вимірювань результати вимірювання розчинів з вмістом нітрату 1-7 мг/л було прийнято за значення рівня фоновому сигналу, та застосувавши відомий підхід $3 \cdot \sigma$, припустити, що межа кількісного визначення лежить в межах 9-10 мг/л нітрат іону.

Таким чином можна стверджувати про те, що проілюстрований підхід можна застосовувати для встановлення концентрацій нітрат-іону більше 10 мг/л, а також успішно встановлювати вміст нітрату на рівні ГДК та 2·ГДК.

В цілому розроблена процедура за технікою виконання подібна до класичного потенціометричного титрування: стандартний розчин KNO_3 додають маленькими порціями і реєструють значення доданого об'єму стандартного розчину та ЕРС після встановлення рівноваги. Проте, якщо для кривої титрування будь яка математична обробка має на меті встановлення точки еквівалентності, то в підході, що демонструється, розрахунок концентрації аналіту проводиться за коефіцієнтом нахилу прямої, одержаної в ході математичної обробки первинних даних (концентрації стандартного розчину, об'єму аліквоти, об'ємів добавок та зміни ЕРС комірки).

Додатково підвищити точність визначення C_x можливо, використовуючи наступні підходи:

- Додаткова оптимізація параметрів аналізу (C_s , V_n , кількість точок);
- Проведення статистичної оцінки координат кожної розрахованої точки та відкидання грубих похибок, що доцільно робити у разі достатньої кількості (> 5) експериментальних значень;
- Збільшення кількості паралельних вимірювань.

Придатність запропонованого підходу для застосування у реальних умовах було перевірено шляхом аналізу вмісту нітрату у двох зразках річкової води. Зразки річкової води були відібрані з річок Рона та Сона (м. Ліон, Франція). Проби відбирались у одноразові поліпропіленові контейнери об'ємом 1 л без консервації, аналіз здійснювався у день відбору проб.

Зразки річкової води у 100 мл мірних колбах змішували з БІС. З отриманого розчину відбирали аліквоту об'ємом 25 мл (V_0). Аналогічно до модельних розчинів вимірювали потенціал для вихідного розчину (E_s) та розчину після додавання кожної стандартної добавки (E_n). Концентрація розчину добавки (C_s) складала 1 М, а об'єм разової добавки (V_n) 50 мкл, всього в кожен аліквоту додавали по 10 стандартних добавок.

Аналіз проводили для свіжовідібраних проб без додаткової пробопідготовки, для кожної проби проводили по п'ять паралельних вимірювань (рис. 4.8). Одержані результати концентрації нітрат іонів порівняно з відповідними даними за спектрофотометричною методикою (табл. 4.3).

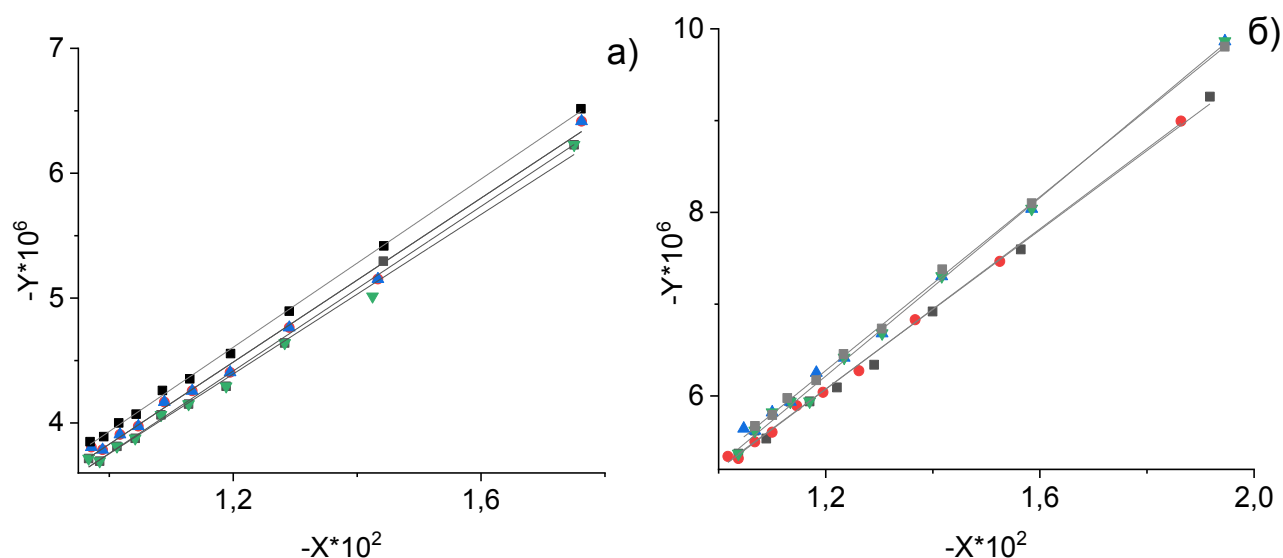


Рис. 4.8 - Залежності $Y = f(X)$ для зразків природної річкової води ($V_0 = 25$ мл), до яких послідовно додавали по 10 добавок ($V_n = 0.05$ мл) стандартного розчину KNO_3 ($C_s = 1$ М). Зразки відібрано з річки Сона (а) та Рона (б).

Розраховані концентрації нітрат-іону порівнювали із значеннями, отриманими референтним спектрофотометричним методом з сульфаніламідом у

діапазоні 520-560 нм [119]. Аналіз проводився за допомогою автоматичного аналізатора (SEAL AutoAnalyzer AA100, SEAL Analytical, Inc., США) в режимі аналізу неперервного потоку (FIA). Розчин органічного реагенту для аналізу готували шляхом розчинення в мірній колбі (500 мл) 5 г сульфаніламиду, 0.5 г N-(1-нафтил)етилендіамін гідрохлориду та 50 мл ортофосфорної кислоти. Концентрацію нітрату визначали за різницею сумарної концентрації нітрату та нітриту ($C_{NO_3^- + NO_2^-}$) та концентрації нітриту ($C_{NO_2^-}$).

Для встановлення концентрації нітриту як носій використовували деіонізовану воду. В потік носія (2 мл/хв) вносили аліквоту зразка (100 мкл) та змішували з потоком розчину органічного реагенту (0,6 мл/хв).

Для встановлення сумарної концентрації нітрату та нітриту аліквоту зразка (10 мкл) вносили у потік носія (0,8 мл/хв), який містив буферну суміш (0,25 моль/л імідазолу, 2,5 мг/л мідного купоросу) та додатково розводили потоком носія (2,0 мл/хв). Для відновлення нітратів до нітритів одержану суміш пропускали через кадмієвий редуктор (заповнений гранулятом). Подальше визначення проводили аналогічно до визначення нітриту.

Для отримання можливості порівняти результати варіювання методом багатократної добавки з методом прямої потенціометрії проводили вимірювання вмісту нітрат-іону у модельних розчинах та зразках річкової води. Модельні розчини використовувались аналогічні попереднім з вмістом нітрату 1-20 мг/л (моделювання типових зразків природних вод), а розчини з 50 та 100 мг/л нітрату відповідали концентрації на рівні ГДК та 2·ГДК. Аналіз зразків річкової води здійснювався у день відбору проб без консервації.

Для кожного модельного розчину та зразка річкової води вимірювали потенціал у аналогічних умовах до вимірювання за методом багатократної добавки та з використанням того ж самого устаткування. До кожного досліджуваного розчину додавали аналогічні кількості розчину БІС. Для кожного вимірюваного розчину проводили не менше 5 паралельних вимірювань.

Градувальний графік будували з даних, отриманих з вимірювання серії розчинів з різними концентраціями нітрату приготованих послідовним

розведенням з вихідного розчину нітрату приготованого за наважкою попередньо висушеного нітрату калію. В усіх розчинах виміряних для побудови градууювального графіка був доданий розчин БІС в аналогічному до зразків співвідношенні. Градууювальний графік було лінеаризовано за методом найменших квадратів, отримано рівняння прямої, яке і використовувалось для обрахунку результатів аналізу. Для розрахунку результатів прямої потенціометрії у модельних зразках та зразках річкової води використовувався аналогічний градууювальний графік.

Таблиця 4.3 - Концентрації нітрат-іонів у річковій воді визначені методом багатократної стандартної добавки, референтною методикою відповідно до EN ISO 13395 та методом прямої потенціометрії.

Зразок	C(NO ₃ ⁻), мг/л		
	Метод багатократної добавки n=5, p=0,95	Референтний метод n=5, p=0,95	Пряма потенціометрія n=6, p=0,95
р. Рона, Франція	21±1	21,2±0,1	20,5±0,5
р. Сона, Франція	29±2	30,4±0,1	28,1±0,6

Встановлений вміст нітриту у зразках річкової води виявився нижчим за межу кількісного визначення використаного спектрофотометричного методу (<0,01 мг/л). Враховуючи коефіцієнт селективності (Табл. 4.1), такий вміст нітритів не заважатиме визначенню нітратів потенціометричним методом.

Можна бачити, що для обох зразків значення концентрацій нітрату, визначені потенціометричним методом, з застосуванням вищеописаного підходу, у межах довірчого інтервалу збігаються із значеннями, отриманими референтним методом.

Розкид значень, отриманих для зразку з р. Рона, пов'язаний виключно з точністю вимірювання потенціалу та об'ємів в ході експерименту. Для зразку з р. Сона розкид дещо більший, що може бути викликано більшою концентрацією заважаючих домішок у зразку. Так, при додаванні до цього розчину галуну спостерігалось помітне помутніння, яке могло бути пов'язано з коагуляцією органічних домішок, осадженням CaSO_4 або іншими причинами. Тим не менше, точність визначення концентрації нітрату у зразку з р. Сона є цілком достатньою для практичного застосування даного методу.

Порівнюючи наведені у Таблиці 4.3 результати, отримані різними методами, видно, що запропонований підхід не поступається прямій потенціометрії та може застосовуватись для вимірювання вмісту нітратів у зразках природної води. При цьому разове вимірювання з використанням описаного підходу швидше та простіше, а також може бути реалізоване у автоматичному режимі та не вимагає щоденного калібрування.

Для оцінки коректності отриманих даних додатково було розраховано теоретичний нахил електродної функції з урахуванням отриманих потенціалів та вимірної концентрації нітрату. Для зразків річкової води середнє значення теоретично розрахованого коефіцієнту нахилу електродної функції становили $57,0 \text{ мВ}/p\text{NO}_3^-$ для зразка з р. Сона та $56,8 \text{ мВ}/p\text{NO}_3^-$ для зразка з р. Рона, що корелює з кутовим коефіцієнтом градуовального графіка виготовленого електрода $56,5 \text{ мВ}/p\text{NO}_3^-$ у присутності БІС.

Підсумовуючи цю частину роботи можна стверджувати, що нами було виготовлено іон-селективну плівку на основі пластифікованого тритолілфосфатом ПВХ з тридодецилметиламоній нітратом та відповідний електрод. Діапазон лінійності та коефіцієнти селективності до типових заважаючих іонів є співставними з комерційними аналогами та достатніми для прямого потенціометричного визначення нітрат-іону у питних та прісних природних водах. Застосування модифікованого методу Грана для обробки даних прямої потенціометрії, отриманих методом багатократної стандартної добавки, дозволяє спростити та пришвидшити аналіз за рахунок зменшення кількості необхідних

маніпуляцій, зберігаючи при цьому високу точність аналізу. Була показана можливість проведення кількісних визначень нітрату у природних водах низької мінералізації на рівні 1/5 ГДК. Дослідження, що наведені у цьому розділі опубліковано у роботі [120].

4.3 Реєстрація та математична обробка змін фотоструму нітрат-селективних сенсорних структур

Поверхню пластин кремнію було окиснено за методикою, використаною для підготовки попередніх зразків (пункт 2.1) та вкрито нітрат-селективною плівкою за аналогічним до наведеного вище алгоритмом (пункт 3.6). Склад іонселективної плівки наведено у пункті 4.2. Тильна сторона кремнію очищалась від шару селективного покриття, після чого за пропрієтарною технологією створювали р-п перехід, до р та n ділянок якого були приєднані металічні контакти для реєстрації аналітичного сигналу – фотогенерованого струму.

Розчини, використані для експерименту, були виготовлені з NaNO_3 у діапазоні концентрацій $10^{-1} - 10^{-6}$ моль/л. Розчини досліджувались послідовно в порядку зростання концентрації аналіту. Додатково для перевірки зміни індукованого фотоструму від концентрації заважаючих іонів досліджено серію розчинів Na_2SO_4 у діапазоні концентрацій $10^{-2} - 10^{-5}$ моль/л.

Досліджувані розчини наносили на поверхню плівки у вигляді краплі. Фотострум реєструвався двома способами: аналогічним до наведеного у пункті 2.3, з застосуванням додаткової підсвітки та аналогічним до пункту 3.6 за якого вся поверхня зразка послідовно по точкам опромінювалась лазерним променем і відповідно у кожній з цих точок реєстрували окреме значення індукованого фотоструму.

Таким чином, було отримано два набори даних: розподіл фотоструму за площею досліджуваної сенсорної структури (мапи поверхні) та криві залежності фотоструму від часу.

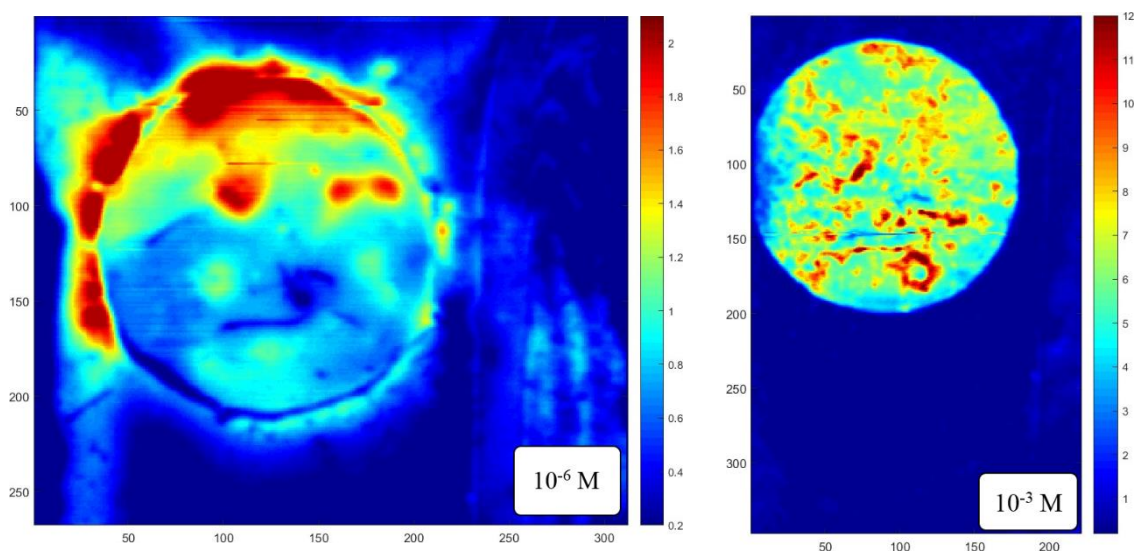


Рис. 4.9 - Фотоелектричні відбитки, отримані для розчину нітрату натрію з концентрацією 10^{-6} та 10^{-3} моль/л

Для відображення та подальшої обробки отриманих мап поверхні, зібрані значення фотоструму було об'єднано у матриці 512×512 . На основі цих матриць будували зображення, де кожен піксель відповідав інтенсивності індукованого фотоструму при освітленні цієї точки на зразку. Проте у випадку нітратів для кращого сприйняття різниці між зображеннями їх було відбудовано у RGB форматі з індивідуальною шкалою інтенсивностей для кожного зображення. На рис. 4.9 наведено приклади фотоелектричних відбитків, отримані для розчинів нітрату натрію з концентраціями 10^{-6} та 10^{-3} моль/л.

Спостерігається нерівномірний розподіл інтенсивностей фотоструму по площі зони вимірювання. Причиною цього міг бути нерівномірний розподіл іонообмінника у плівці. Порівнюючи отримані зображення з наведеними у п. 3.6 (рис. 3.12), помітно значну відмінність у положеннях зон з високими значеннями фотоструму для різних розчинів. Проаналізувавши процес вимірювання та дані,

отримані в його процесі, детально дослідивши отримані зображення та співставивши характерні форми зон інтенсивного фотоструму встановили, що зміна положення цих зон пов'язана зі зміщенням крапель по поверхні вимірювального елемента.

Цей прикрий факт, не зважаючи на те, що загальний фотострум має тенденцію до зростання з ростом концентрації, не дозволив провести коректну математичну обробку даних і відбудувати залежність усередненої сили фотоструму від концентрації, як це було зроблено у випадку експерименту з ПАР (п. 3.6, рис. 3.14).

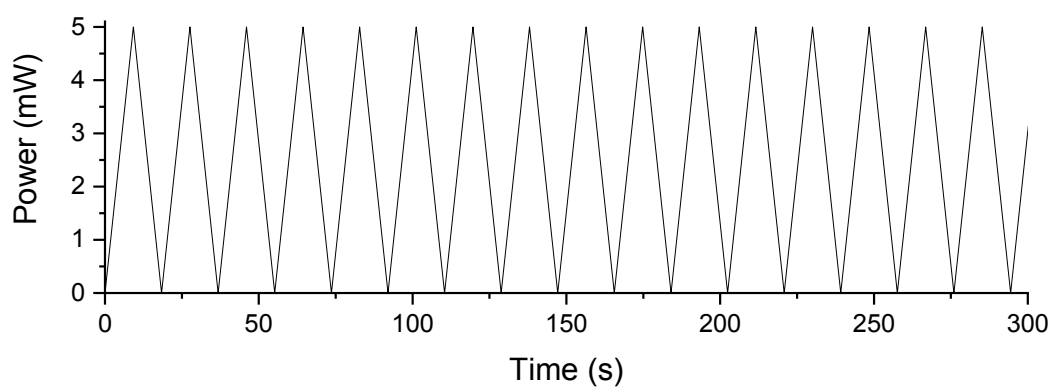


Рис. 4.10 – Графік зміни інтенсивності додаткової лазерної підсвітки

Тому далі розглядаємо дані, отримані з окремих точок, за умов додаткової лазерної підсвітки, інтенсивність якої змінюється з часом за заданим лінійним алгоритмом (рис. 4.10).

Приклади отриманих та необроблених залежностей фотоструму від часу наведено на рис. 4.11. Продемонстровані графіки свідчать про те, що на генерований фотострум впливають як інтенсивність підсвітки, так і зміна концентрації нітрату у розчині, нанесеному на чутливу поверхню.

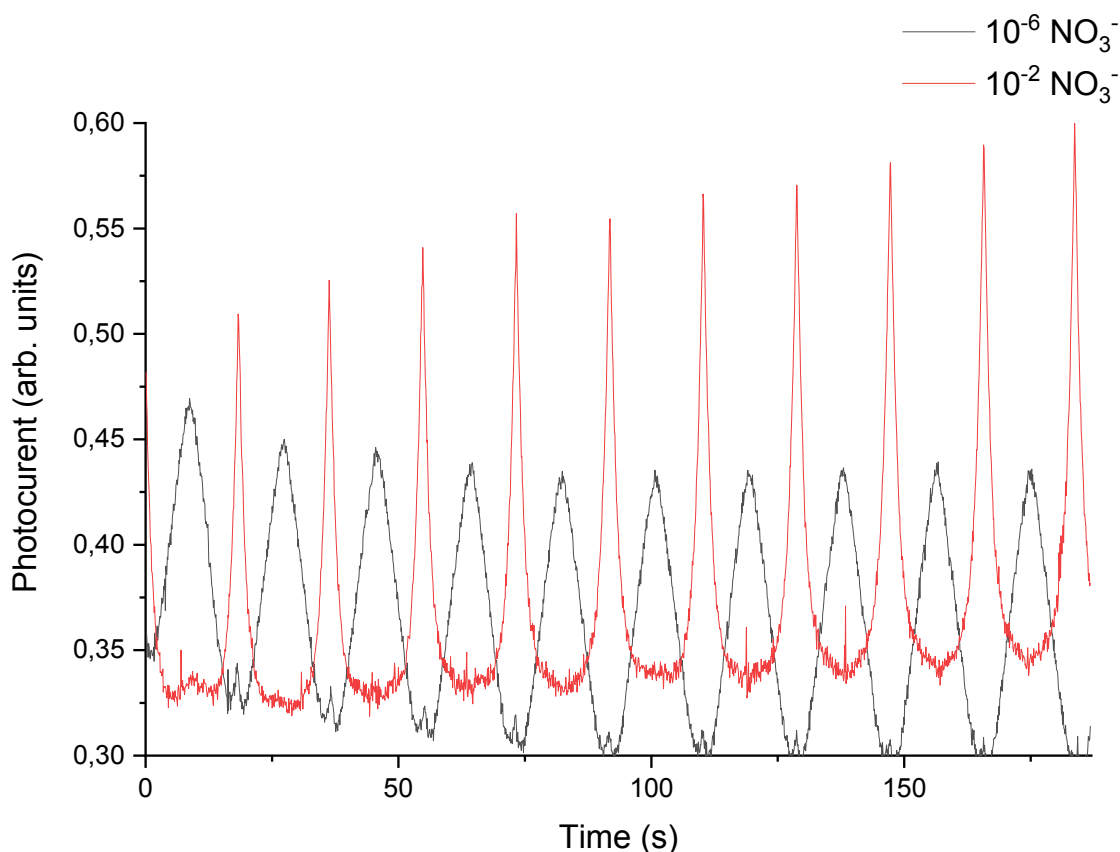


Рис. 4.11 – Зареєстровані залежності фотоструму від часу для розчинів нітрату з концентраціями 10^{-6} M та 10^{-2} M

Для розчинів з високою концентрацією нітрату у процесі вимірювання з кожним циклом зміни підсвітки зростає величина зареєстрованого фотоструму в точці мінімуму інтенсивності підсвітки. Для прикладу на рис. 4.12 наведено криву, зареєстровану для розчину нітрат іону з концентрацією 10^{-2} M . При продовженні реєстрації фотоструму зростання припиняється і значення фотоструму стає однаковим. Таке спостереження відображає час, необхідний для досягнення рівноваги, що типово для гетерогенних систем.

При зростанні концентрації нітрату у розчині реєстрована сила фотоструму при високих значеннях потужності додаткового лазера змінюється нелінійно. В той же час фотострум при мінімальній та відсутній додатковій підсвітці рівномірно зростає з ростом концентрації нітрату. Відповідне графічне зображення наведено на рис. 4.12. Для порівняння обрано ділянку графіків на якій висота піку генерованого фотоструму, що розглядається для всіх розчинів стабілізувались та

не змінюються з часом. Також для коректного порівняння всі зареєстровані залежності нормовані відносно базової лінії (мінімум фотоструму, зареєстрований у відображеному циклі підсвітки).

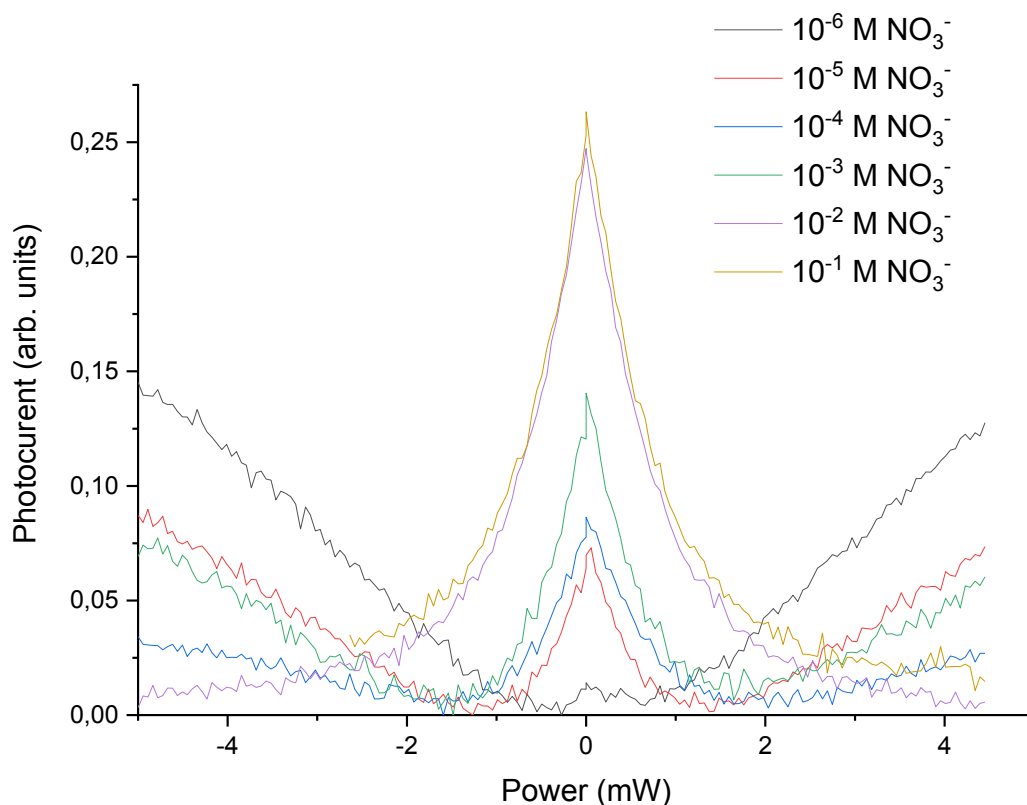


Рис. 4.12 - Ділянка нормованих залежностей фотоструму від потужності додаткового лазера для розчинів нітрату з концентраціями 10^{-6} - 10^{-1} М.

На основі максимумів значень фотоструму в ділянці, наведеній на рис. 4.12, можна сформулювати графік залежності значення генерованого фотоструму від від'ємного логарифма концентрації іонів нітрату у розчинах, нанесених на чутливу поверхню сенсорної структури, який наведено на рис. 4.14. Після лінеаризації за методом найменших квадратів встановлено кутовий коефіцієнт показаної залежності, який дорівнює -0,05.

Слід зазначити, що значення по осі ОУ на графіках для іонних ПАР та нітрату суттєво відрізняються. У випадку ПАР використовувати відносні одиниці від 0 до 1. У випадку ж нітратів на осі відображено в умовних одиницях силу фотоструму генерованого при відсутності підсвітки. Таким чином порівнювати кутові

коефіцієнти залежностей, як прийнято для потенціометричних методів тут некоректно.

Коефіцієнт кореляції Пірсона для продемонстрованої залежності складає - 0,97, що свідчить про високу негативну кореляцію значення зареєстрованого фотоструму та від'ємного значення логарифму концентрації нітрату.

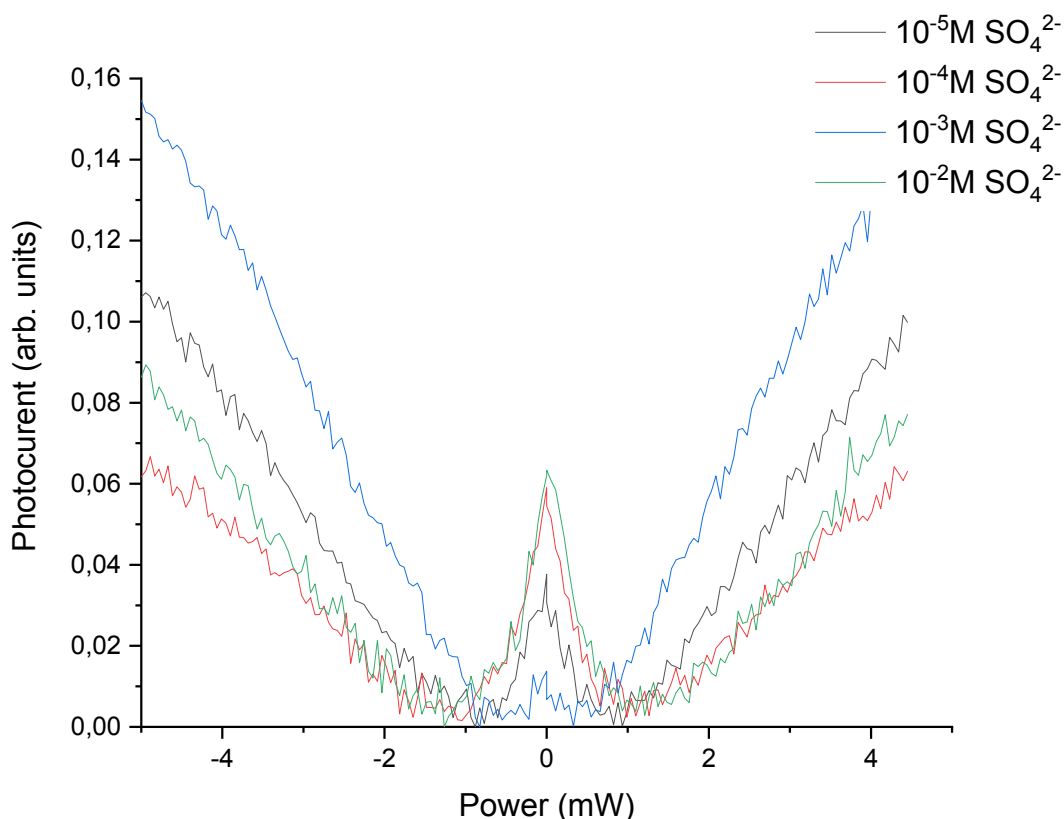


Рис. 4.13 - Ділянка нормованих залежностей фотоструму від потужності додаткового лазера для розчинів сульфату натрію з концентраціями 10^{-5} - 10^{-2} М.

За аналогією до проведеної обробки даних обробили аналогічні зареєстровані криві залежності фотоструму від часу для різних концентрацій розчину сульфату натрію (рис. 4.13).

Відразу помітно значно нижчу силу зареєстрованого фотоструму за відсутності підсвітки. Також важливо зауважити, що його зміна не корелює з зміною концентрації іонів. Для коректного порівняння наводимо залежність значення генерованого фотоструму від від'ємного логарифма концентрації іонів

сульфату у розчинах, нанесених на чутливу поверхню сенсорної структури на рис. 4.14.

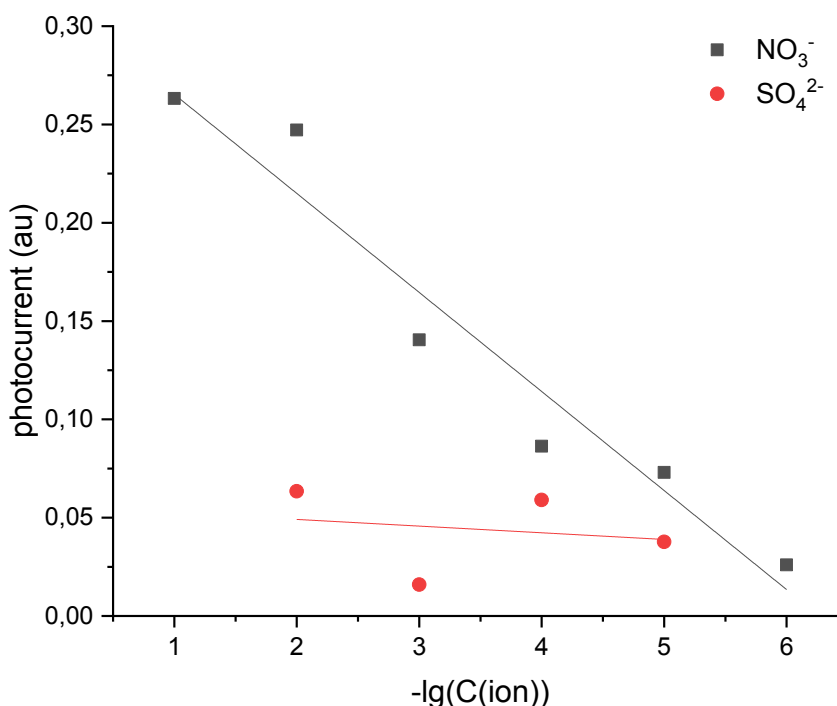


Рис. 4.14 – Залежності генерованого фотоструму від від’ємного логарифма концентрації нітрат та сульфат-іону без додаткової підсвітки.

$$\text{для } NO_3^- \quad y = -0,05 \cdot x + 0,32, \quad r = -0,97$$

$$\text{для } SO_4^{2-} \quad y = -0,003 \cdot x + 0,056, \quad r = -0,2$$

Коефіцієнт кореляції Пірсона для сульфат-іонів складає -0,2, що свідчить про відсутність кореляції значення зареєстрованого фотоструму та від’ємного значення логарифму концентрації сульфату.

4.4 Висновки з Розділу 4

Проведені дослідження змін фотоструму, що генерується іонселективними сенсорними структурами, чутливими до нітрату, демонструють чітку кореляцію - сила фотоструму зростає з ростом концентрації нітрату. Така кореляція спостерігається для ділянок зареєстрованої залежності, що відповідають відсутності додаткової підсвітки.

За умов підсвітки додатковим лазером кореляції між силою індукованого фотоструму та концентрацією нітрат-іонів у розчині не спостерігається. Сила фотоструму змінюється відносно змін інтенсивності підсвітки. Можна припустити, що основний вклад у зміни генерованого фотоструму на цих відрізках вносить відмінний від поверхневого заряду фактор. Присутність цих ділянок дозволяє встановити положення базової лінії та нівелювати її дрейф.

Описане поступове зростання фотоструму від часу для розчинів нітрату високої концентрації пов'язане з певним часом, необхідним для стабілізації потенціалів системи та досягнення нею рівноваги. З часом (від 30 до 150 с для дослідженої сенсорної структури) зростання фотоструму припиняється, що ймовірно пов'язано з встановленням рівноваги у гетерогенній системі. При проведенні дослідження таких систем та у процесі майбутніх вимірювань необхідно враховувати цей фактор та спробувати його усунути.

Встановлена залежність сили індукованого фотоструму від концентрації нітрату на фоні відсутності такої залежності від концентрації сульфату свідчить про можливість розглядати генерований фотострум, як потенційний аналітичний сигнал сенсорної структури. З отриманих даних можливо оцінити коефіцієнт селективності для нітрат-іону у присутності сульфату. За основу взято метод окремих розчинів для випадку однакового потенціалу, що використовується для потенціометричних електродів [113]. Для оцінки використали концентрації іонів, що відповідають обраному значенню генерованого фотоструму та формулу 4.7. Отримане значення $-lgK_{NO_3^-,SO_4^{2-}}=3,5$ близьке до встановленого для виготовленого на основі аналогічної плівки електрода та літературних даних коефіцієнтів селективності, наведених для тридодецилметиламонію нітрату, що представлені в таблиці 4.1.

$$-lgK_{NO_3^-,SO_4^{2-}}^{pot} = \frac{\alpha_{NO_3^-}}{(\alpha_{SO_4^{2-}})^{\frac{z_{NO_3^-}}{z_{SO_4^{2-}}}}} \quad (4.7)$$

Таким чином, фотострум, що генерується сенсорними структурами з глибоким р-n переходом при нанесенні на їх чутливу поверхню селективної до нітрату плівки, може бути використаний в якості аналітичного відгуку для визначення цього іону. Метрологічні характеристики сенсора на основі запропонованого підходу очікуються на рівні відповідних параметрів для іонселективних електродів.

РОЗДІЛ 5 СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ З НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНИМ ВІДГУКОМ

5.1 Виготовлення сенсорних структур для отримання нелінійно-оптичного відгуку

5.1.1 Одержання вільних шарів поруватого кремнію

Нелінійно-оптичні ефекти виникають при взаємодії речовини з інтенсивним лазерним випромінюванням. Зокрема, виникає генерація хвилі нелінійної поляризації на частоті середовища. Поруватий кремній - вдалий об'єкт для фотоніки, адже містить рівномірно розташовані пори однакового розміру. Окрім цього поруватий кремній - гарна основа для нанокompatитів, що можуть мати унікальні властивості, відмінні від властивостей чистої матриці.

З точки зору оптики поруватий кремній можна розглядати як оптично однорідне середовище, оскільки розміри пор та нанокристалітів кремнію між ними суттєво менші за довжину оптичної хвилі; оптичні властивості такого середовища описуються через середні значення ефективного показника заломлення та ефективного коефіцієнту поглинання.

Серед нелінійно-оптичних процесів виділяють когерентні (генерація вищих гармонік) та некогерентні процеси (самофокусування та двофотонне поглинання). Крім них у вільних шарах поруватого кремнію спостерігається явище штучної оптичної анізотропії, спричиненої розташуванням пор (так зване подвійне променезаломлення), яке додатково впливає на когерентні процеси. Явище оптичної анізотропії, характерне для мезопористого кремнію, спричинене просторовою орієнтацією пор. Мезопористий кремній (100) має властивості позитивного кристала з оптичною віссю, що лежить уздовж кристалографічного напрямку (100), тоді як для мезопористого кремнію, утвореного на підкладці (110), має властивості негативного кристала з оптичною віссю, що лежить уздовж (001). У публікаціях стверджується, що збільшення пористості мезопористого кремнію, утвореного травленням $p^{++}\text{-Si}$, супроводжується зменшенням ефективних показників заломлення та подвійного променезаломлення. Зокрема, подвійне

променезаломлення в мезопористому кремнії настільки сильне, що воно зберігається після його термічного окиснення, хоча і на порядок зменшується. Окиснений мезопористий кремній за показником подвійного променезаломлення вдвічі перевищує анізотропію кристалічного кварцу. Зміна показника заломлення окисненого кремнію пояснюється передусім впливом станів на поверхні напівпровідника, дефектів, зарядів та ін. З цього випливає, що нелінійно-оптичні властивості будуть залежати і від хімічного складу середовища, яке може змінювати поверхневі стани, наприклад за рахунок сорбції, дисоціації чи хімічних реакцій поверхневих груп та ін.

Для поруватого кремнію також характерна генерація третьої оптичної гармоніки, значний вклад в яку здійснює саме анізотропія [86,87]. Ефекти підвищення ефективності генерації третьої гармоніки пов'язані насамперед зі збільшенням локальних полів у поруватому кремнії.

Також дослідниками спостерігались ефекти самофокусування та самодефокусування лазерного променя, знак та ступінь фотоіндукованої зміни показника заломлення залежить як від різних електронних станів на поверхні, так і до локальних полів у нанокompозиті [88,89]. Фотоіндуковані зміни коефіцієнта оптичного поглинання та показника заломлення, характеризуються ефективними значеннями коефіцієнтів двофотонної адсорбції та нелінійної рефракції. Зокрема у [90] експериментально досліджували самовплив лазерних імпульсів в оптично анізотропному мезопоруватому кремнії.

У роботі для нелінійно-оптичних досліджень використовували так звані «вільні шари» - тонкі плівки поруватого кремнію, відділені від підкладки. Для цього пластини монокристалічного кремнію анодували за особливою технологією, що передбачала додатковий режим електрополірування, призначений для відділення виготовленого шару поруватого кремнію від підкладки.

Такі «вільні шари» є частково оптично прозорими, їх можна досліджувати у режимі пропускання при цьому зберігається розвинута площа поверхні та можливість контролювати склад хімічних поверхневих груп.

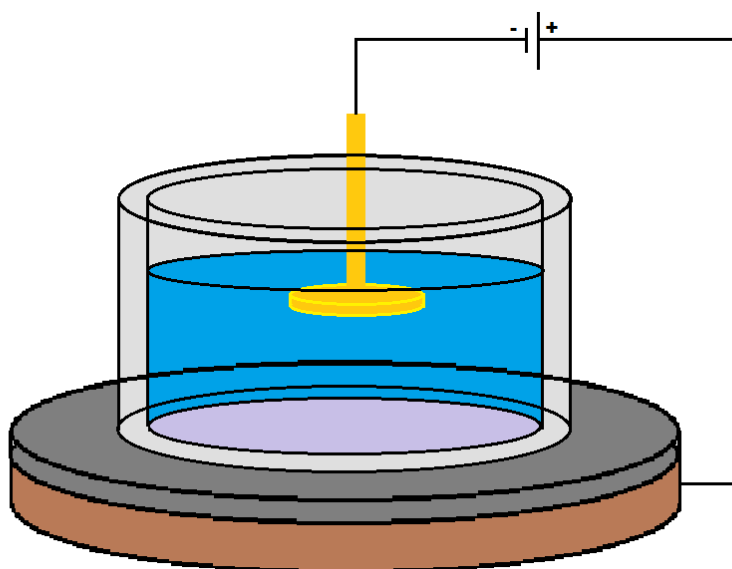
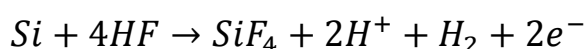


Рис. 5.1 - Схематичне зображення електрохімічної комірки для одержання поруватого кремнію.

Для одержання зразків поруватого кремнію використовували поліровані з обох сторін, (100)-орієнтовані пластини кремнію, легованого бором, з високим ступенем легування (p^{++} , $\Omega = 0,001 - 0,003 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Омічний контакт кремнієвої пластини з анодом забезпечували шляхом щільного та рівномірного притискання пластини до полірованого мідного аноду. Як електроліт використовували суміш концентрованої (48 %) водної плавикової кислоти та етанолу в об'ємному співвідношенні 1:1. Процес анодування проходив у фторопластовій комірці з золотим катодом (рис. 5.1), рівняння реакції, що відбувалась у процесі анодування:



В процесі анодування густина струму складала 150 мА/см^2 . Час травлення складав 10 хв. Для видалення бульбашок водню, що утворилися під час процесу анодування, використовували постійне перемішування розчину всередині комірки. Анодування проводили з паузами через двосекундні інтервали травлення/пауза (2 с травлення + 2 с пауза). Такий підхід застосовано, щоб спростити дифузію електроліту у глибині утворених пор і, таким чином, уникнути градієнта пористості вздовж товщини шару [93].

Для отримання зразків у формі «вільних шарів» після завершення основного процесу анодування різко підвищували струм для переходу у режим «електрополірування» (імпульс струму щільністю $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ протягом 5 с). Вільні шари поруватого кремнію мали вигляд тонких дисків діаметром близько 10 см. Після закінчення електролізу зразки поруватого кремнію промивали безводним етанолом, висушували у струмені азоту та зберігали на повітрі без доступу світла. Значення товщини та пористості (встановленої гравіметричним методом) для всіх шарів поруватого кремнію, використаних у цій роботі, становили $37 \pm 1 \text{ мкм}$ та $64 \pm 2\%$ відповідно.

5.1.2 Хімічне модифікування поверхні вільних шарів поруватого кремнію

5.1.2.1 Відновлення поверхні поруватого кремнію

Поверхня поруватого кремнію після зберігання на атмосферному повітрі завжди зазнає часткового окислення, забруднюється пилом та адсорбованими речовинами. Для приведення поверхні поруватого кремнію у однорідний стан та ліквідації силанольних та силоксанових груп, що утворюються впродовж зберігання з рахунок реакцій $\equiv\text{Si-H}$ груп з киснем повітря та водяною парою, зразки поруватого кремнію безпосередньо перед подальшим синтезом чи дослідженням занурювали у суміш етилового спирту (95%) та плавикової кислоти (48%) (9:1 за об'ємом) на 5 хв. Після вилучення з розчину зразки промивали великою кількістю абсолютизованого етанолу та висушували у струмені азоту. Отриманий поруватий кремній позбавлений оксиду («відновлений кремній», PS-ref) використовувався для вимірювань або подальших хімічних модифікацій відразу після його приготування.

5.1.2.2 Модифікування поверхні поруватого кремнію алкільними групами

Хімічне модифікування поверхні свіжовідновлених вільних шарів поруватого кремнію (PS-ref), з поверхнею переважно вкритою групами SiH_x ($x = 1 - 3$), проводили за реакцією термічного гідросилілювання.

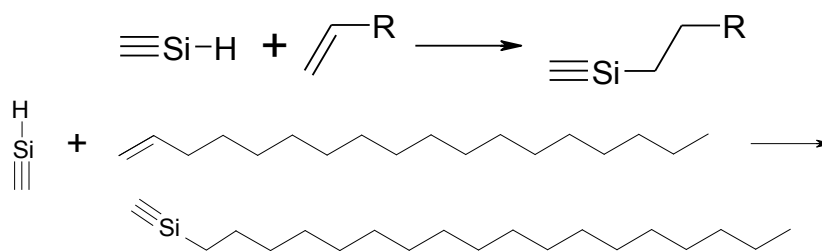


Схема 5.1 - Реакція алкілювання поверхневих груп вільних шарів поруватого кремнію

За цією схемою були іммобілізовані такі сполуки, як октадецен-1 та децен-1. Реакцію проводили при нагріванні (120 °C), протягом 12 годин в атмосфері інертного газу, щоб отримати зразки PS-C10 і PS-C18, модифіковані деценом та октадеценом відповідно. Після закінчення реакцій зразки промивали гексаном і сушили в потоці інертного газу.

5.1.2.3 Окиснення поруватого кремнію

Відновлені вільні шари поруватого кремнію окиснювали сумішшю перекису водню (41,5 %) та концентрованої сульфатної кислоти в об'ємному співвідношенні 3:7. Після приготування вказаної вище суміші спостерігалась її активація, яка супроводжувалась виділенням бульбашок кисню. У стакан з сумішшю занурювали зразки вільних шарів поруватого кремнію, витримували їх протягом 15 хв, після чого промивали водою та етанолом і сушили на повітрі. За необхідності проводили додаткове висушування за температури 105 °C.

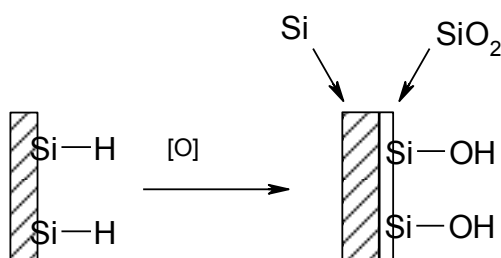


Схема 5.2 - Реакція окислення поверхні вільних шарів поруватого кремнію

5.2 Інструментальне оформлення дослідження оптичних та нелінійно-оптичних характеристик

Оптичні параметри

Спектри пропускання зразків поруватого кремнію, наведені на рис. 5.2, реєстрували в трьох діапазонах довжин хвиль: (а) $400 - 7000 \text{ см}^{-1}$ - спектрометр Nicolet Nexus 470; (b) $8000 - 12000 \text{ см}^{-1}$ - монохроматор MDR 6 LOMO; (c) $11\,000 - 20\,000 \text{ см}^{-1}$ - спектрометр Evolution 600 Thermo Scientific. Усі спектри реєстрували при кімнатній температурі в умовах навколишнього середовища. Для порівняння інтенсивності спектральних піків, площа відкритого простору, що використовувалась для реєстрації фонових сигналів, завжди залишалася такою ж, як і площа зразків поруватого кремнію, що досліджувались. Інтерпретацію спектральних даних та розрахунок об'ємних часток поверхневих груп, SiO_2 або води в порах проводили згідно з [93].

Нелінійно-оптичні параметри

Індикатриси оптичного розсіювання в передній і задній півкулях зразків поруватого кремнію вимірювали під опроміненням лазером CW DPSS при довжині хвилі 1064 нм. Розсіяне світло реєструвалося ПЗЗ-камерою (ATiK 16 IC-HS з розміром пікселя $7,4 \times 7,4 \text{ мкм}^2$ і роздільною здатністю зображення 640×480 , ПЗЗ – пристрій з зарядовим зв'язком) на відстані 39,2 см. За отриманими результатами було оцінено втрати на розсіювання в передню та задню півкулі в рамках підходу, описаного в [121].

Нелінійно-оптичний відгук, зумовлений власною дією лазерних імпульсів пікосекундного діапазону на 1064 нм (42 пс FWHM, частота 50 Гц) у зразках, досліджували в рамках аналізу просторового профілю лазерного променя в дальньому полі [122]. Запропонований метод був успішно застосований для дослідження реакції нелінійно-оптичного відгуку поруватого кремнію [90]. У цьому документі отримані загальні та осьові залежності пропускання представлені як згладжені криві, створені локальними B-сплайнами вимірних даних. Кожна крива відповідає ~5000 зареєстрованих лазерних пострілів. Детальні моделі для розрахунку кубічної сприйнятливості NLO ($\chi^{(3)}$) за експериментальними даними

наведені в [122]. Реальна частина характеризує фотоіндуковані варіації показника заломлення $\Delta n \sim \text{Re}(\chi^{(3)})I$ в межах пікової інтенсивності лазера I . Слід зазначити, що всі оптичні та нелінійно-оптичні експерименти проводились через фіксовану діафрагму на зразках, щоб аналізувати сигнали з тієї ж області.

5.3 Результати дослідження кремнієвих сенсорних структур з нелінійно-оптичним відгуком

5.3.1 Дослідження оптичних характеристик та деякі аспекти процесу модифікації поверхні

На рис. 5.2 (a) наведено типові спектри пропускання, отриманих зразків вільних шарів поруватого кремнію, зареєстровані методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є. На спектрах спостерігаються синусоїдальні смуги, пов'язані з інтерференцією.

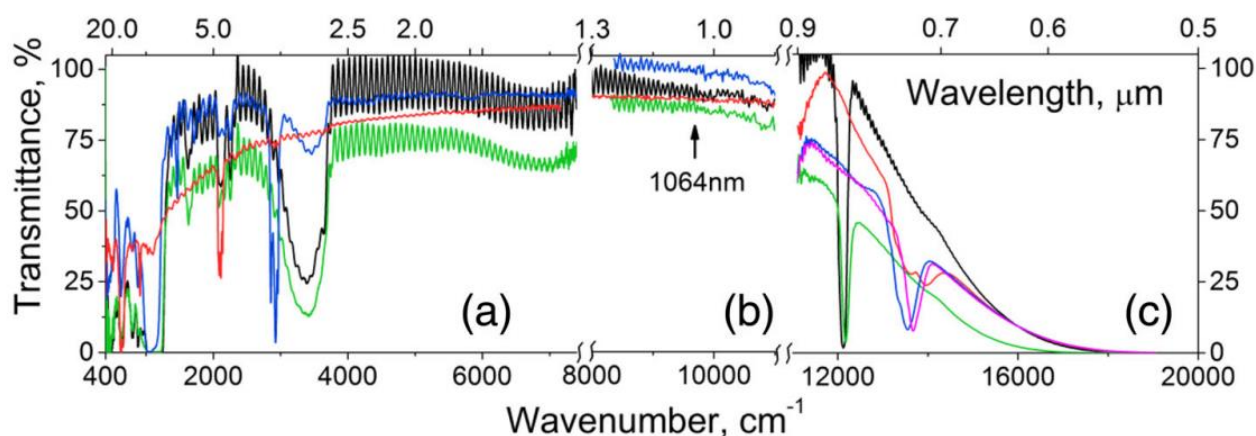


Рис. 5.2 – Спектри пропускання зареєстровані для досліджуваних зразків вільних шарів поруватого кремнію. Оpubліковано в [123].

(a) – FTIR, (b) – NIR, (c) – UV-vis.

Чорний – PS, червоний – PS-ref, зелений – PS-ox,
синій – PS-C10, рожевий – PS-C18

Розраховані за смугами в діапазоні 4000 – 6000 cm^{-1} (діапазон (a), на рис. 5.2) значення показника заломлення поруватого кремнію, використані для розрахунку пористості та об'ємної частки поверхневих груп, за методикою, описаною в [Помилка! Закладку не визначено.]. Отримані дані наведені в таблиці 5.1.

Результати збігаються з величинами, розрахованими за тим самим підходом із спектрального діапазону (b), представленого на рис. 5.2.

Таблиця 5.1 – Хімія поверхні та характеристики досліджуваних зразків

№	Обробка	Маркування	Хімічні групи на поверхні	f_{Si} , %	f_R , %	f_{por} , %
1	-	PS	SiH_x , O_3SiH , $SiOH$	31,5		68,5
2	Відновлення	PS-ref	SiH_x	22,6		77,4
3	Алкілювання	PS-C10	$-(CH_2)_9CH_3$	22,2	9,7	68,1
4		PS-C18	$-(CH_2)_{17}CH_3$	22,6	18,4	59,0
5	Окиснення	PS-ox	SiO_2 ($SiOH$)	28,8	6,1	65,1
6		PS-ox- H_2O	SiO_2 ($SiOH$)	28,8	6,1	65,1**

* Значення f_{Si} , %, f_R , %, f_{por} , % це об'ємний вміст фракцій кремнію, функціональних груп та пор відповідно

** Вміст пор включає в себе 48,2 % води та 16,9 % порожнин

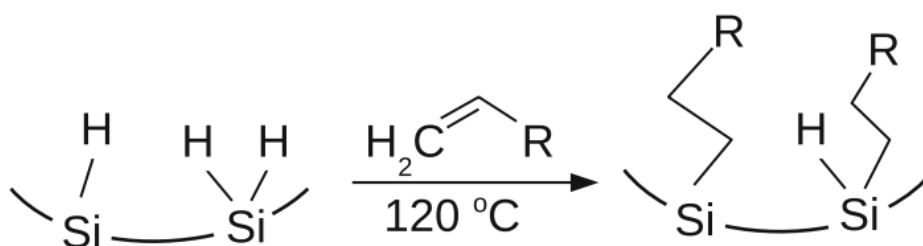


Рис. 5.3 – Схема реакції модифікації поверхні відновленого кремнію алкенами

Як видно зі смуг поглинання вихідного зразка поруватого кремнію (PS), його зберігання в умовах навколишнього середовища протягом тривалого часу (кілька місяців) призвело до значного окиснення поверхні. Окрім силанових груп ($Si_{4-x}SiH_x$, де $x = 1 - 3$; $\nu(SiH_3)$ при 2137 cm^{-1} , $\nu(SiH_2)$ при 2114 cm^{-1} , $\nu(SiH)$ при 2088 cm^{-1} , $\delta(SiH_2)$ при 906 cm^{-1} , $\omega(SiH_2)$ при 660 cm^{-1} та $\omega(SiH)$ при 625 cm^{-1} згідно [124,125]), присутні зв'язки $Si-O$ ($\nu(Si-O)$ при $1200-1000\text{ cm}^{-1}$), фрагменти O_3SiH ($\nu(SiH)$ при 2264 cm^{-1} та $\omega(SiH)$ при 875 cm^{-1}) та силанольні групи, які фізично адсорбують молекули води (широкі $\nu(O-H)$ при 3400 cm^{-1}).

Це пояснює невідповідності між значеннями пористості зразка поруватого кремнію (PS), отриманими з застосуванням гравіметричного підходу (63 %) та методом рефрактометрії за допомогою аналізу інтерферометричних картин (68,5 %). Останній підхід враховує тільки двокомпонентне середовище — кремній і порожнини. Окиснення поруватого кремнію призвело до загального зниження показника заломлення та збільшення «рефрактометричної» величини пористості. Більш точний і надійний багатокомпонентний аналіз функціоналізації поруватого кремнію [126] включає дисперсію поляризованості прищепленого шару.

Обробка плавиковою кислотою призвела до майже повного видалення окислених поверхневих груп (рис. 5.4). У ІЧ спектрі відповідного зразка (PS-ref) можна було побачити лише смуги Si-H груп. Спектральна базова лінія відновленого поруватого кремнію (PS-ref) падає зі зменшенням хвильового числа порівняно зі спектрами інших зразків. Ймовірно, це відбувається через вивільнення носіїв заряду (дірок), захоплених на поверхневих дефектах у вихідних і функціоналізованих зразках поруватого кремнію. Значне збільшення пористості після обробки фтороводною кислотою свідчить про те, що процедура «відновлення» призвела не лише до видалення оксиду, але й до розчинення кремнію, ймовірно, його збагачених дефектами приповерхневих шарів. Явище видалення поверхневих дефектів при обробці зразків кремнію HF, було описано у роботі [127], де воно зумовило значне зростання інтенсивності фотолюмінісценції наночастинок кремнію.

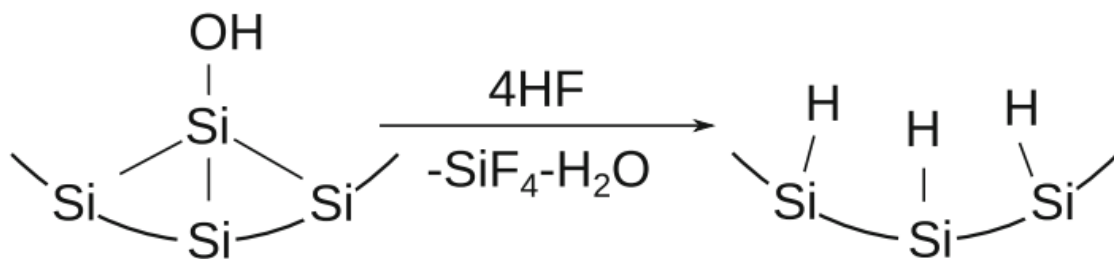


Рис. 5.4 - Схема реакції відновлення поверхні кремнію слабким розчином плавикової кислоти, з урахуванням часткового розчинення приповерхневого шару.

Ковалентне приєднання алкільних груп у зразках PS-C10 та PS-C18 за допомогою реакції гідросилілювання (рис. 5.3) підтверджується наявністю характеристичних смуг: $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ при 2962 см^{-1} , $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ при 2925 см^{-1} , $\nu_s(\text{CH}_2)$ при 2853 см^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ при 1467 см^{-1} і $\rho(\text{CH}_2)$ при 720 см^{-1} . Відсутність вузької смуги $\nu(\text{C}=\text{C})$ при 1645 см^{-1} у спектрах усіх досліджуваних зразків свідчить про відсутність адсорбованих алкенів, тобто всі органічні групи прищені ковалентно за схемою на рис. 5.3.

Значне зменшення інтенсивності смуг SiH_x у спектрах зразків поруватого кремнію з прищепленими органічними групами, порівняно зі спектром відновленого поруватого кремнію, свідчить про те, що частина силанових груп прореагувала, проте частина залишилась у вихідному стані. Об'ємна частка прищеплених алкільних груп (табл. 5.1) відповідає їх концентрації в діапазоні $0,7 - 0,8\text{ ммоль/см}^3$, що добре корелює зі значеннями, наведеними в роботі [93]. Незважаючи на те, що гідросилілювання проводилось в атмосфері інертного газу, воно супроводжувалося частковим окисненням поверхні. В спектрах усіх гідросилілюваних зразків присутні смуги зв'язків кремнію з киснем. Окиснення може бути викликане наявністю в реакційній суміші слідів O_2 і H_2O . Також воно може бути пов'язано з подальшим окисненням залишкових SiH_x киснем повітря при зберіганні. В будь якому випадку окиснення призводить до відновлення поверхневих дефектів, що слід враховувати при розгляді нелінійно-оптичних властивостей отриманих зразків поруватого кремнію.

Хімічне окиснення зразків за допомогою суміші пероксиду водню та сульфатної кислоти призвело до майже повного окиснення груп $\text{Si}_{4-x}\text{SiH}_x$ та O_3SiH та утворення гідроксильованого поверхневого шару SiO_2 з відповідним проявом смуг (силанольні групи: $\nu(\text{O}-\text{H})$, виділені при 3745 см^{-1} ; SiO_4 : $\nu(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ при $1200 - 900\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ при 810 см^{-1} та $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ при 470 см^{-1}), що сильно адсорбують водяну пару (широка смуга $\nu(\text{O}-\text{H})$ при 3400 см^{-1} і $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ при 1640 см^{-1}).

Перебування окиснених зразків поруватого кремнію у насичених водяних парах призводить до адсорбції води у порах та заповнення нею пор завдяки капілярній конденсації. Однак виявлено збіг показників заломлення окиснених

зразків поруватого кремнію, один з яких перебував в умовах навколишнього середовища, і зразка, висушеного при 130 °C в потоці Ar. Ймовірно при малому парціальному тиску вода в основному утворює адсорбційні комплекси на групах Si–OH, тоді як конденсація рідини в порах починається при більш високому парціальному тиску.

В UV-vis діапазоні (рис. 5.2 (с)) спектри досліджуваних зразків мають вигляд постійно спадаючих зі зменшенням довжини хвилі кривих, характерних для тонких шарів кремнію. Оптична ширина забороненої зони E_g , оцінена шляхом лінійної апроксимації залежності $(\alpha(h\nu)h\nu)^{1/2}$ від квантів енергії $h\nu$ в діапазоні 1,45 – 2 еВ, де α – коефіцієнт оптичного поглинання, відповідає $1,19 \pm 0,02$ еВ. Впливу на E_g , пов'язаного з хімічною функціоналізацією поверхні не виявлено. Для досліджуваних зразків із середніми розмірами нанокристалів кремнію та пор $\sim 10/20$ нм відповідно отримане E_g перевищує ширину забороненої зони для об'ємного кремнію ($E_g = 1,12$ еВ). Припускаємо, що це пов'язано з яскраво вираженим проявом прямих переходів при зростанні пористості і ефектом квантового обмеження в нанокристалітах кремнію з розмірами менше 10 нм, які формують структуру поруватого кремнію. Отримана оптична заборонена зона перекривається із заповненою електронною пасткою позицією $1,2 \pm 0,09$ еВ на межі SiO₂-Si [128]. Така заборонена зона може відігравати важливу роль завдяки розвиненій поверхні досліджуваних зразків вільних шарів поруватого кремнію.

Вузька смуга поглинання у всіх спектрах в діапазоні 700 – 900 нм має суто оптичне походження. Вона виникає внаслідок інтерференції світла в субмікронній високопористій плівці, що утворюється на зовнішній поверхні вільного шару поруватого кремнію на етапі його відриву імпульсом сильного струму. Оскільки спектральне положення цієї інтерференційної смуги значно перевищує довжину хвилі лазера (1064 нм), що використовується для дослідження нелінійно-оптичних властивостей, наведений вище вплив для нелінійно-оптичних досліджень не враховується.

5.3.2 Аналіз пружного оптичного розсіювання

Індикатриси пружного розсіювання при 1064 нм були виміряні для того, щоб оцінити вплив проведеної функціоналізації поверхні поруватого кремнію на оптичну якість і дисперсійність зразків. Полярні графіки перерізів індикатрис представлени на рис. 5.5. Показано, що алкілювання поверхні поруватого кремнію не погіршує дисперсність зразків в діапазоні кутів розсіювання $|\theta| \leq 30^\circ$ і навіть пригнічує її для більших кутів приблизно в 1,5 – 2 рази і більше ніж на порядок величини у віддаленій півкулі ($|\theta| > 90^\circ$).

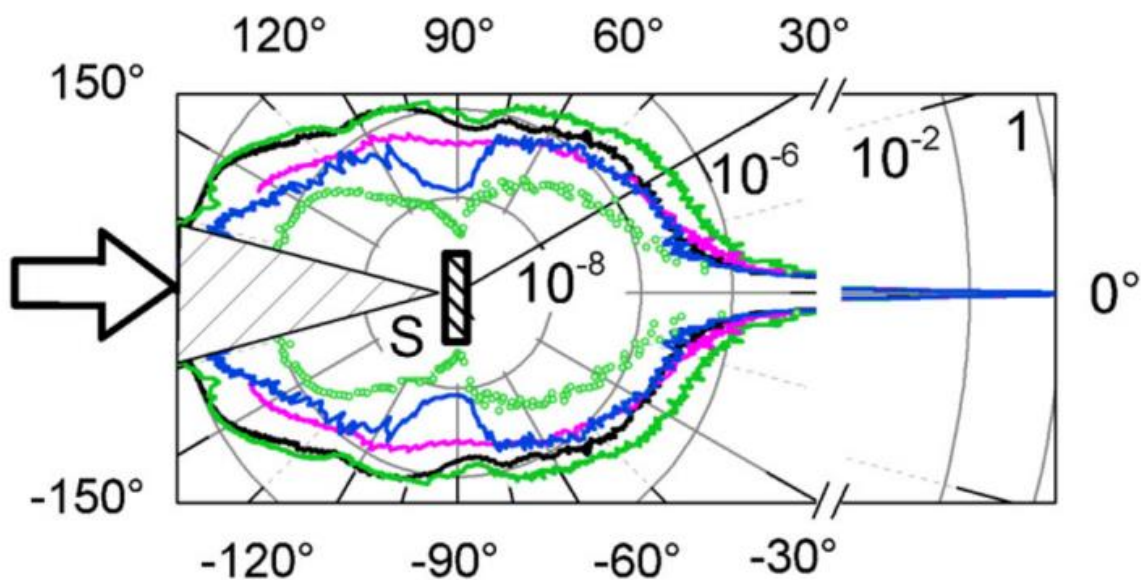


Рис. 5.5 – Індикатриси пружного світлорозсіювання при 1064 нм, зареєстровані для досліджуваних зразків вільних шарів поруватого кремнію. PS – чорна, PS-C10 – рожева, PS-C18 – синя, PS-ox – зелена. Зеленими точками позначено дані для зразка PS-ox у парах води. Опубліковано в [123].

Зразок PS-C18 з довшим алкільним ланцюгом (синя крива) має знижену дисперсність і більш виражену інтерференційну картину при великих $|\theta|$ у порівнянні з PS-C10 (рожева), де виявлений рівень сигналу менше шести порядків величини вхідного променя. Для малих кутів $|\theta| \leq 3^\circ$ індикатриса розсіювання PS-ox (зелена) подібна до індикатриси зразка PS, тоді як її дисперсійність зростає приблизно в 2,5 рази для передньої півкулі. У зворотній півкулі кутові залежності

розсіяного сигналу подібні для PS і PS-ox, за винятком вузьких спадів для сигналу PS-ox при $|\theta| \sim 160^\circ$. Індикатриса PS-ref близька до PS-ox і не представлена на рис. 5.5. Вдалось оцінити втрати на розсіювання в передню та задню півкулі. Результати представлені в таблиці 5.2. Можна побачити, що втрати на розсіювання PS, PS-10 і PS-C18 у передній півкулі майже однакові в межах похибки експерименту ($\pm 0,05\%$) і приблизно на 75 % вищі ніж для PS-ox.

Таблиця 5.2 - Дійсна частина кубічної сприйнятливості $NLO\ Re(\chi^{(3)})$, максимальна величина інтенсивності лазера першого екстремуму I_{ex} і втрати на розсіювання в передню (FH) і задню (BH) півкулі при 1064 нм для зразків функціоналізованого пористого кремнію

№	Зразок	$I_{ex}, MW/cm^2$	$Im(\chi_{eff}^{(3)}), \times 10^{-8} esu$ 25-50 MW/cm ²	$Re(\chi_{eff}^{(3)}), \times 10^{-8} esu$ 25-50 MW/cm ²	190 - 240 MW/cm ²	Втрати розсіювання	
						FH	BH
1	PS	82,6	-1,7	-1,0	-0,5	0,4	0,5
1'	PS-ref	50,7	1,1	2,0	-0,2	0,6	0,4
2	PS-C10	42,3	-0,2	0,2	-0,1	0,4	0,2
3	PS-C18	115,1	5,3	1,9	-0,2	0,4	0,1
4	PS-ox	167,2	-1,2	0,6	-0,2	0,7	0,6

Отримані оцінки демонструють, що відмінності індикатрис розсіювання в діапазоні великих кутів розсіювання не впливають на майбутні вимірювання через різку різницю в рівні сигналу (більш ніж на шість порядків менше) у порівнянні з впливом малокутового розсіювання для низькодисперсних зразків. У зворотній півкулі алкілування призводить до зменшення втрат на розсіювання до 2,5 разів для PS-C10 і до 5 разів для PS-C18.

Окремо досліджувався вплив адсорбції води на поверхні окисленого поруватого кремнію на пружне розсіювання світла. Відповідна індикатриса розсіювання для зразка PS-ox у насиченій парі H₂O представлена на рис. 5.5 зеленою пунктирною лінією. Показано, що заповнення пор водою призводить до значного зменшення розсіювання світла як у передній, так і в задній півкулях. Втрати на розсіювання в 3,5 рази менше в передній і в 6 разів менше в задній півкулі порівняно з PS-ox. Отримані результати вказують на те, що аналіз пружного

розсіювання в ближньому ІЧ-діапазоні може бути застосований як чутливий індикатор змін поверхні поруватого кремнію та впливу на неї адсорбції води завдяки високій чутливості в діапазоні сигналів більш ніж семи порядків величини.

5.3.3 Нелінійно-оптичний відгук

Фотоіндуковані варіації нормованого повного та приосевого коефіцієнтів пропускання для досліджуваних зразків представлені на рис. 5.6. Відносна похибка кривих становить $\pm 0,2\%$ для повного пропускання та $\pm 1\%$ для приосевого. Показано, що зразок PS демонструє фотоіндукований ефект відбілювання, який насичується приблизно при 175 МВт/см^2 . Зміна хімічного складу поверхневих груп призводить до зміни знака відповіді для зразків PS-ref (крива 1') або PS-C18 (крива 3).

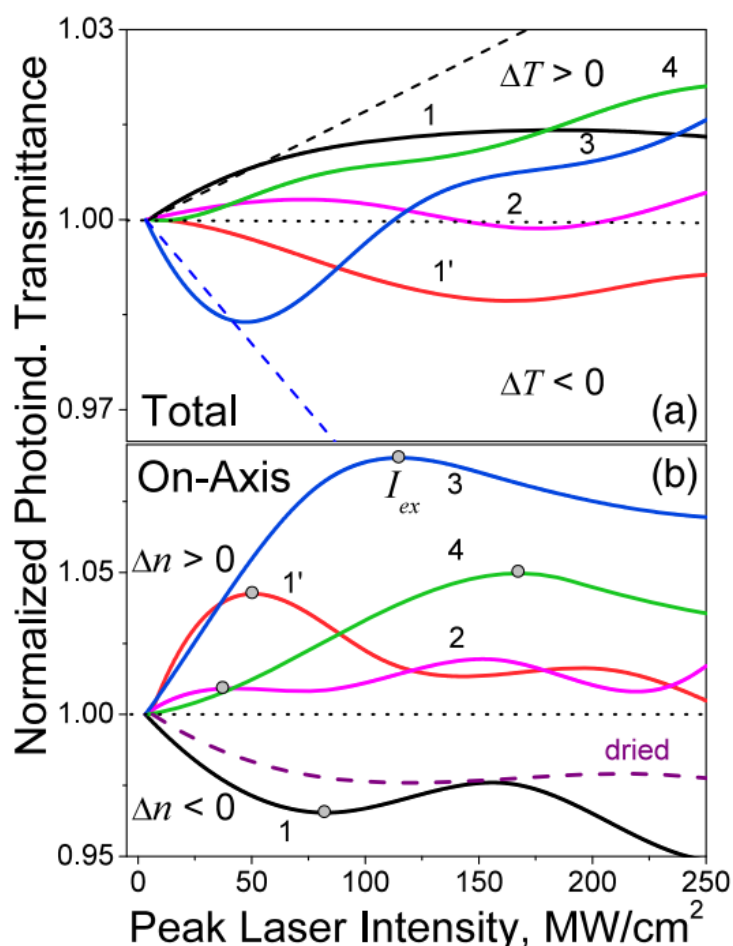


Рис. 5.6 – Фотоіндуковані зміни нормалізованого загального (a) та приосевого (b) пропускань від пікової інтенсивності лазера на зразках 1 – Вихідний кремній, 1' – Відновлений кремній, 2 – PS-C10, 3 – PS-C18, 4 – PS-ох. Опубліковано в [123].

Майже повна компенсація нелінійно-оптичного відгуку спостерігалася для зразка PS-C10 (крива 2). Окислений зразок PS-ox демонструє монотонний ефект фотовідбілювання. Розраховані ефективні величини $Im(\chi^{(3)}_{eff})$ завдяки підходу, описаному в [79], представлені в таблиці 5.2.

Залежності пропускання зразків не є монотонними (див. рис. 5.6) і можуть бути охарактеризовані максимальною величиною інтенсивності локальних екстремумів I_{ex} . I_{ex} першого екстремуму представлено в таблиці 5.2. Показано, що зразок вихідного поруватого кремнію (PS, крива 1) демонструє ефект самодефокусування в діапазоні пікової лазерної інтенсивності $I < I_{ex}$, що відповідає негативним фотоіндукованим варіаціям коефіцієнту заломлення $n < 0$. При вищих пікових інтенсивностях лазера ефект насичується і переходить у самофокусування. Функціоналізація поверхні (відновлення/алкілювання) призводить до зміни знака відповіді рефракції на протилежний: до ефекту самофокусування в діапазоні $I < I_{ex}$ і до самодефокусування для діапазону $I > I_{ex}$.

З отриманих залежностей розраховано дійсну частину кубічної сприйнятливості для двох пікових діапазонів інтенсивності лазера: (I) 25 – 50 МВт/см² та (II) 190 – 240 МВт/см². Результати представлені в таблиці 5.2. Можна побачити, що в першому діапазоні зразок PS демонструє від'ємне $Re(\chi^{(3)}) \sim -1,0 \cdot 10^{-8}$ порівняно з функціоналізованими зразками з $Re(\chi^{(3)}) > 0$. Відновлення поверхні (зразок PS-ref) призводить до підвищення ефективності рефракційної реакції до двох разів $|Re(\chi^{(3)}) PS-ref| \sim 2|Re(\chi^{(3)})PS|$, тоді як окиснення – знижує на 40% $|Re(\chi^{(3)})PS-ox| \sim 0,6|Re(\chi^{(3)})PS|$. Прищеплення алкільного ланцюга на поверхні поруватого кремнію призводить до майже повної компенсації його рефракційної відповіді для меншої довжини ланцюга (PS-C10). Для зразка з довшим алкільним ланцюгом (PS-C18) спостерігалось підвищення ефективності реакції NLO, подібне до PS-ref. Для всіх зразків рефракційний відгук більший за поглинальний $|Re(\chi^{(3)})/Im(\chi^{(3)})| \sim 103 - 104$, що є перспективним для фотоніки.

Досліджено вплив яскраво виражених фотоіндукованих коливань показника заломлення на загальний коефіцієнт пропускання зразків. У цьому випадку зразок

розглядається як нелінійний інтерферометр Фабрі-Перо [129]. Фотоіндуковані варіації повного пропускання інтерферометра можна представити як розкладання на $\phi(I)$:

$$T(I) = K_0^T + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(I) K_1^T + \frac{1}{2} \phi^2(I) K_2^T + \dots \quad (5.1)$$

де $\phi(I)$ – фотоіндукований фазовий зсув після зразка, K_m^T – коефіцієнти, які визначаються параметрами інтерферометра (товщина, показник заломлення, відбиття) [130]:

$$K_0^T = \frac{T_{lin}}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos(\varphi)},$$

$$K_1^T = \frac{2(K_0^T)^2 \rho \sin(\varphi)}{T_{lin}},$$

$$K_2^T = \frac{(K_0^T)^2}{3T_{lin}} \cdot \left[(1 + \rho^2 - 2\rho \cos(\varphi)) - \frac{K_0^T (1 + 2\rho^2 (\cos\{2\varphi\} - 6) + 4\rho(1 + \rho^2) \cos(\varphi))}{T_{lin}} \right] \quad (5.2)$$

де $\rho = \sqrt{R_{12}R_{23}}$, $\varphi = kn_0L$, R_{12} і R_{23} – коефіцієнти відбиття вхідного та вихідного дзеркал інтерферометра, T_{lin} – коефіцієнт пропускання без впливу інтерференції, k – хвильове число, n_0 – показник заломлення, L – товщина інтерферометра.

Результати теоретичного моделювання для зразків PS та PS-C10 за формулою (5.1) представлені на рис. 5.6 (а) штриховими лініями. Можна побачити, що для початкового пікового діапазону інтенсивності лазера < 50 МВт/см² виміряні фотоіндуковані повні коефіцієнти пропускання збігаються з змодельованими для нелінійного інтерферометра Фабрі-Перо з відповідним фотоіндукованим фазовим зсувом. Подібні розрахунки для інших зразків також підтвердили, що фотоіндуковані варіації повного пропускання в досліджуваному функціоналізованому поруватому кремнії здебільшого визначаються фотоіндукованими варіаціями показника заломлення.

Для дослідження впливу адсорбованої води на нелінійно-оптичні властивості вільних шарів поруватого кремнію експеримент проводили у двох варіантах. Для досліджень у сухій атмосфері зразок PS-ох закріплювали у тримачі та поміщали

всередину герметично закритої скляної кювети ($L = 5$ мм) над шаром безводного хлориду кальцію, який відігравав роль осушуючого агента. Для вимірювання в середовищі парів тримач поміщали у аналогічну кювету над шаром води.

Спочатку вимірювання нелінійно-оптичної відповіді проводили для зразка, поміщеного в порожню кювету при атмосферній вологості (0 год). Після вимірювання в кювету вносили CaCl_2 і герметично закривали. Наступні вимірювання проводили через 1, 2, 3 і 120 годин перебування зразка у кюветі. Відповідні залежності фотоіндукованого осьового пропускання наведено на рис. 5.6 (а). Спостерігається яскраво виражений ефект самофокусування за початкових умов (вологість повітря $\sim 75\%$) для пікового діапазону інтенсивності $I < I_{\text{ex}}$, що переходить у самодефокусування після висихання. Ефективність процесу та I_{ex} залежать від експозиції зразка у кюветі в процесі сушки. Відповідні величини $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та I_{ex} наведено в табл. 5.3. Показано, що десорбція води з поверхні PS-ох протягом 2 год викликає $|\text{Re}(\chi^{(3)})|$ зростання при зниженні I_{ex} . Через 3 години $|\text{Re}(\chi^{(3)})|$ зменшується з відповідним зростанням I_{ex} . Для висушеного зразка встановлено $\text{Re}(\chi^{(3)}) \approx -4,7 \times 10^{-9}$ esu та $I_{\text{ex}} = 119,1$ МВт/см².

Для діапазону $I > I_{\text{ex}}$ аналогічна тенденція для $|\text{Re}(\chi^{(3)})|$ спостерігався з насиченням ефектів для висушеного PS-ох. Щоб вивчити вплив адсорбції води на рефракційну відповідь NLO PS-ох, герметична кювета була розпакована, а порошок хлориду кальцію видалений. Нижню частину кювети заповнили водою (вона не контактувала безпосередньо зі зразком) і знову запечатали кювету. Вимірювання проводили через 20 хв, 1 год і 24 год перебування зразка в насиченій водяній парі при кімнатній температурі (21°C). Адсорбція води на поверхні PS-ох призводила до зміни знака приосьового пропускання від самодефокусування, що спостерігається для сухого зразка, до самофокусування. Після 24 годин спостерігалось посилення рефракційної відповіді приблизно у 8 разів ($\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 49,7 \times 10^{-9}$ esu). Виявлено зниження I_{ex} при адсорбції води на поверхні PS-ох. Отримані результати свідчать про високу чутливість фотоіндукованих змін показника заломлення до адсорбції/десорбції води на поверхні вільних шарів поруватого кремнію.

Функціонізація поверхні вільних шарів поруватого кремнію шляхом відновлення, алкілування, окислення та адсорбції/десорбції води впливає на трансформацію рефракційного нелінійно-оптичного відгуку порівняно зі вихідним зразком. Загалом згадана функціоналізація забезпечує перехід від самодефокусування ($n < 0$) до самофокусування ($n > 0$) пропущеного через пористий шар лазерного променя. Протилежний поворот від $n > 0$ до від'ємного спостерігався лише для окисленого поруватого кремнію під час десорбції води. Змочування висушеної поверхні поруватого кремнію парами води відновлює ефект самофокусування з 8-кратним підвищенням ефективності заломлення.

Пропонується наступне пояснення специфічної трансформації відгуку за рахунок перерозподілу впливу делокалізованих і локалізованих носіїв в рамках моделі оптичного відгуку Друде, яка широко використовується для характеристики функціональних матеріалів [131,132]:

$$\Delta n = n_2 I + \frac{2\pi e^2}{n_0} \left[\frac{f_{vb} n_{vb}}{m_h^* \omega^2} - \frac{f_{cb} n_{cb}}{m_e^* \omega^2} + \frac{f_{tr} n_{tr}}{m(\omega_{tr}^2 - \omega^2)} \right] \quad (5.3)$$

Перший член $n_2 I$, де n_2 є нелінійним показником заломлення, пов'язаний з миттєвим ефектом Керра, який спостерігається у всіх матеріалах через вплив віртуальних переходів із низьким виходом ефективності. Другий і третій члени відповідають самодефокусуючому відгуку типу Друде делокалізованих носіїв — дірок і електронів — з відповідними ефективними масами m_h^* і m_e^* ; f_{vb}/f_{cb} — сила осцилятора, n_{vb}/n_{cb} — густини, а n_0 — лінійний показник заломлення матеріалу.

Останній член відповідає нелінійно-оптичному відгуку локалізованих носіїв на пастках, f_{tr} є силою осцилятора переходу між основним і першим збудженим/делокалізованим станом з відповідною різницею енергій $\hbar\omega_{tr}$. Для глибоких пасток відгук є позитивним при $\omega < \omega_{tr}$ [131].

Для вихідного поруватого кремнію у досліджуваному діапазоні збудження фотоіндуковану зміну показника заломлення можна пояснити відповіддю, характерною для Друде носіїв (як дірок, так і електронів) у об'ємі кремнію, сильно легованого бором p^{++} . Поверхня природного оксиду кремнію близька до стехіометричного SiO_2 [133] з низькою концентрацією глибоких пасток і низькою

поверхневою щільністю силанольних груп. Їх ефективну реакцію можна спостерігати при нижчих пікових інтенсивностях лазера ($<3\text{MW}/\text{cm}^2$), що виходить за рамки цього дослідження [90, 134].

Відновлення зразка призводить до майже повного видалення оксиду з поверхні поруватого кремнію та взаємодії поверхні кремнію з фторид-іонами, що стимулює іонні процеси та призводить до появи позитивно заряджених дефектів, які розташовані поблизу межі Si–SiO₂ [108]. Наявність цих дефектів призводить до локалізації електронів і, отже, до зменшення n_{cb} зі зростанням n_{tr} . Це призвело до ефективного прояву ефекту самофокусування для PS-ref завдяки значно вищій поляризованості локалізованих носіїв.

Подальше прищеплення алкільних ланцюгів C10 і C18 на відновлену поверхню призвело до зниження ефекту самофокусування порівняно з PS-ref для $I < 40\text{MW}/\text{cm}^2$, що також залежить від довжини алкільного ланцюга. Для довших прищеплених ланцюгів у зразку PS-C18 ефективність відповіді знижується приблизно на 5%, що можна порівняти з експериментальним діапазоном похибок, у порівнянні зі зниженням на порядок величини для PS-C10. Це відображає різний рівень заміщення високополяризованих силанових фрагментів менш ефективними алкільними групами: більш ефективне приєднання коротших алкільних ланцюгів на поверхні поруватого кремнію [128].

Для вищого рівня збудження $I > I_{\text{ex}}$ (PS-ref) $\sim 50\text{MW}/\text{cm}^2$ спостерігали насичення ефекту самофокусування в PS-ref порівняно з крутим зростанням коефіцієнта пропускання для PS-C18. Останній стає подібним до відповідної реакції хімічно окисленого поруватого кремнію (PS-ox), ймовірно, через підвищення поляризованості захоплених носіїв.

Ми можемо зробити висновок, що реакція PS-ref з децемом запобігає як окисленню поверхні поруватого кремнію, так і пригніченню фотоіндукованого поглинання $\Delta\alpha$ та варіацій показника заломлення Δn (див. табл. 5.2). Це дуже важливо для застосування функціоналізованого поруватого кремнію у сфері сенсорів та фотоніки, з точки зору забезпечення режиму лінійного оптичного відгуку в широкому діапазоні лазерного збудження.

Нелінійно-оптичний відгук зразка PS-ox можна пояснити збудженням глибоких пасток в ультратонкому нестехіометричному хімічно індукваному шарі оксиду. Показана можливість вивільнення електронів на термічно окисненій межі Si-SiO₂ світлом від пасток з рівнями енергії на 1,2 і 1,9 eV нижче зони провідності Si [128]. Ми спостерігали зміну нелінійно-оптичної відповіді для зразка PS-ox залежно від стану взаємодії захоплених електронів із фізично сорбованою з навколишнього середовища парою води через послідовний цикл висушування/зволоження зразка PS-ox при кімнатній температурі.

Домінуючий внесок відгуку захоплених електронів можна пояснити в межах порівняння перерізу поглинання електронів $\sigma \leq 10^{-16} \text{ см}^2$ у пористому кремнії [135] та нанокристалах кремнію [136] в межах $\sigma_{tr} \sim 10 - 11 \text{ см}^2$ для захоплених електронів [Помилка! Закладку не визначено.]. Відгук захоплених електронів був резонансно посилений завдяки близькості енергії квантів лазера $\hbar\omega = 1,17 \text{ eV}$ до глибини захоплення $\hbar\omega_{tr} = 1,20 \text{ eV}$ [108Помилка! Закладку не визначено.]. Ефективна нелінійно-оптична відповідь захоплених електронів для анізотропних шарів мезопористого Si спостерігався в [90].

Вплив адсорбції/десорбції води на нелінійно-оптичний відгук можна пояснити в рамках доноракцепторного механізму адсорбції [108]. Це свідчить про те, що адсорбція відбувається на дефектних поверхневих ділянках недокоординованих атомів (найпоширенішими є вакансії кисню). Їх ефективний заряд q відрізняється від такого ж у атомів усередині структури. Адсорбція донорної молекули створює поверхневий комплекс $D^{+\delta}M^{q-\delta}$, де δ – надлишковий заряд. Захоплення неподіленої електронної пари молекули води електроноакцепторним центром утворює комплекс $\equiv Si:OH_2$, який діє як діркова пастка. Захоплена дірка посилює захоплення неподіленої електронної пари, що призводить до підвищення протонодонорної здатності молекули з ефективним зростанням δ за рахунок оптичного збудження міжзонних та резонансних дефектних станів [108].

Адсорбція води індукує протонну провідність на наступних стадіях:

(I) деформовані координаційно зв'язані молекули води на поверхні SiO_2 стають джерелами протонів;

(II) із зростанням заповнення відбувається утворення кластера молекул H_2O навколо міцно зв'язаної молекули в рамках протонного обміну в кластері;

(III) при злитті кластерів виникають канали протонної провідності. Канали провідності можуть виникати до утворення багатошарової плівки води ($\theta < 1$).

Збільшення θ адсорбованих шарів збільшує рухливість протонів на шість порядків відповідно до механізму естафетного переносу протонів, який обмежений скручуванням молекули води [137]. Крім того, адсорбовані молекули води можуть дифундувати через нестехіометричний оксидний шар і консолідуватися на поверхні оксиду кремнію [108]. Таким чином, фотоіндукована адсорбція та протонізація адсорбованої молекули забезпечують істотну зміну комплексної поверхневої провідності. Це відповідає експериментальним даним, що адсорбція води на гідрофільній окисненій поверхні поруватого кремнію індукує додаткові смуги, що вигинаються на поверхні, як результат, у перезарядці поверхневих станів [138, 139].

За умов навколишнього середовища з вологістю $\sim 75\%$ поглинена вода на межі розділу поверхні оксиду, який вкриває поруватий кремній, може контролювати зміну положення глибини пастки в проміжку від $h\omega$ [138, 139]. Завдяки високій поляризованості води її поверхневий шар створює ефективний диполь на поверхні PS-ох і зменшує ефективне розстроювання, що протилежно ефекту діелектричного утримання [140].

Висушування зразка PS-ох при кімнатній температурі видаляє фізично сорбовану воду, яка зменшує рухливість протонів на межі розділу та вивільняє фракцію дірок, захоплених у донорно-акцепторних центрах. Це також забезпечує зміну положення глибокої пастки та енергії лазерних квантів за рахунок зменшення внеску поляризації за рахунок шару води. Зменшення ефектів механізму самофокусування в межах посилення внеску самодефокусування делокалізованих дірок призводить до зміни знака рефракційного нелінійно-оптичного відгуку — прояву ефекту самодефокусування (див. рис. 5.7). Наведене пояснення було

підтверджено близькістю рефракційного нелінійно-оптичного відгуку висушеного протягом 120-годин PS-ох (штрихова крива на рис. 5.7) до кривої вихідного PS (крива 1 на рис. 5.6).

Поетапна адсорбція води на поверхні PS-ох перетворює явище самодефокусування ($\Delta n < 0$) у самофокусування ($\Delta n > 0$) (див. рис. 5.7). Було показано збільшення ефективності зміни рефракційного нелінійно-оптичного відгуку у вісім разів порівняно з PS-ох в атмосфері насиченої водяної пари. З нашої точки зору, різке збільшення рухливості протонів у високополяризаційному шарі адсорбованої води сприяє підвищенню ефективності заломлення в межах зменшення концентрації делокалізованих дірок через захоплення в донорно-акцепторних центрах.

Ми спостерігали непряме підтвердження сигнатури полімолекулярної адсорбції в порах, яка може перетворюватися в капілярну конденсацію [141], як значне зниження ефективності пружного розсіювання світла (див. табл. 5.3) за рахунок зменшення контрасту оптичної густини при створеній границі фаз оксиду та води.

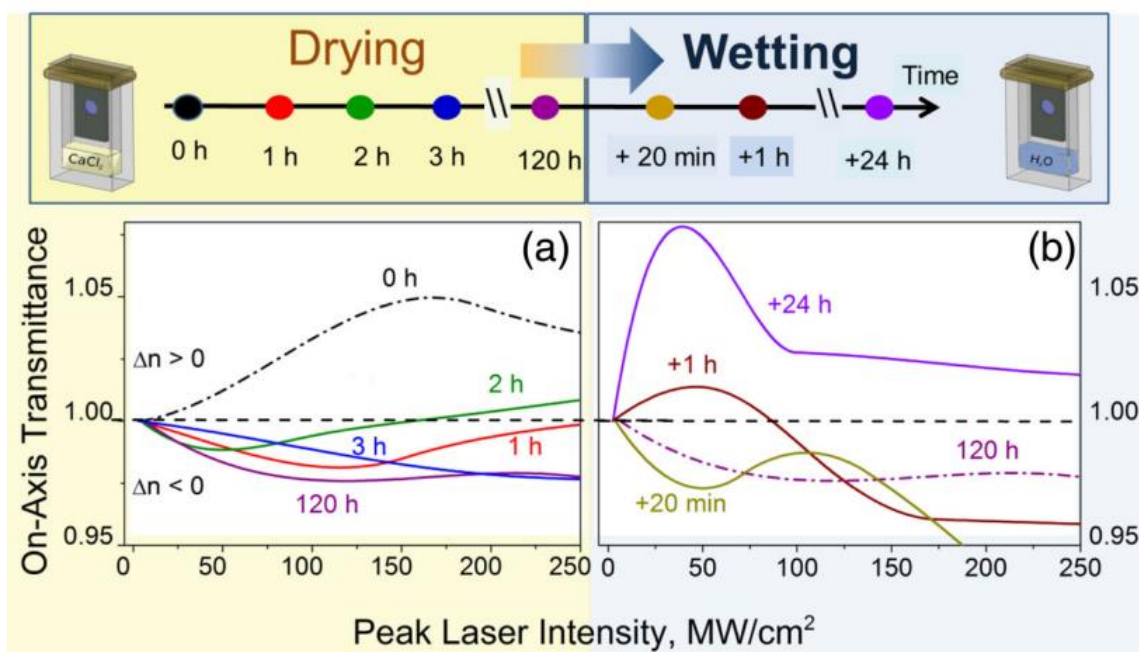


Рис. 5.7 – Фотоіндуковані зміни приосьового пропускання від пікової інтенсивності лазера з довжиною хвилі 1064 нм, зареєстровані для зразків

окисненого кремнію PS-ох у кюветі з **(а)** – хлоридом кальцію та **(б)** – парах води.
Опубліковано в [123].

Отримані результати адсорбції/десорбції води на поверхні зразка PS-ох добре узгоджуються з попередніми даними [138, 139] і вказують на те, що можна запропонувати перетворювач/сенсор нового типу, принцип дії якого базуватиметься на реєстрації змін ефективності рефракційного нелінійно-оптичного відгуку в межах пікосекундних лазерних імпульсів з довжиною хвилі 1064 нм.

Таблиця 5.3 - Дійсна частина кубічної сприйнятливості NLO $Re(\chi^{(3)})$, пікова величина інтенсивності лазера першого екстремуму I_{ex} і втрати на розсіювання для зразків функціоналізованого пористого кремнію в середовищі з різним вмістом парів води.

Вміст кювети	Час, год	$I_{ex}, MW/cm^2$	$Re(\chi_{eff}^{(3)}), \times 10^{-9} esu$		Втрати розсіювання, %	
			25-50 MW/cm ²	190-240 MW/cm ²	ФН	ВН
-	0	167,2	6,1	-2,0	0,7	0,6
CaCl ₂	1	115,9	-3,6	1,0		
	2	50,1	-4,1	1,1		
	3	263,0	-1,8	-0,2		
	120	119,1	-4,7	<0,1		
Пари води	1/3	50,4	-6,3	-7,3		
	1	45,2	6,1	-0,4		
	24	39,7	49,7	-0,9	0,2	0,1

5.4 Висновки з Розділу 5

Досліджено нелінійно-оптичний відгук, зумовлений власною дією імпульсного лазерного випромінювання пікосекундного діапазону на довжині хвилі 1064 нм у функціоналізованому пористому кремнії. Було показано, що функціоналізація поверхні поруватого кремнію — відповідне відновлення, окислення або алкілування — проявляється в ефекті самофокусування лазерного променя ($\Delta n > 0$) порівняно з ефектом самодефокусування ($\Delta n < 0$), який спостерігається для вихідних зразків немодифікованого поруватого кремнію.

Величина нелінійно-оптичного відгуку була чутливою до довжини алкільного ланцюга.

Ми спостерігали домінуючий внесок рефракційного відгуку над поглинальним $|\text{Re}(\chi^{(3)})/\text{Im}(\chi^{(3)})| \sim 10^3 - 10^4$, що є перспективним ефектом для застосування таких структур у галузі фотоніки. Ми спостерігали прояв нелінійного ефекту інтерферометра Фабрі-Перо в фотоіндукованих залежностях повного пропускання в початковому діапазоні лазерного збудження за рахунок ефективної зміни показника заломлення.

Було показано, що модифікація PS-ref алкільними ланцюгами C10 запобігає як окисленню поверхні поруватого кремнію, так і пригніченню фотоіндукованого поглинання $\Delta\alpha$ та варіацій показника заломлення Δn . Останнє дуже важливо для застосувань поруватого кремнію у фотоніці та сенсоріці, адже забезпечує лінійний режим відгуку в широкому діапазоні лазерного збудження.

Досліджено вплив адсорбції води на нелінійно-оптичні властивості хімічно окисленого поруватого кремнію. Показано, що за початкових умов (вологість повітря $\sim 75\%$) зразок демонструє ефект самофокусування з $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 4,1 \times 10^{-9}$ esu. Десорбція води з поверхні зразка призводить до того, що рефракційний знак змінюється на самодефокусування. Для висушеного зразка величина $\text{Re}(\chi^{(3)})$ становила близько $-4,7 \times 10^{-9}$ esu. Послідовна експозиція висушеного зразка в насичених водяних парах при кімнатній температурі індукує зміну знака на самофокусування та приблизно у 8 разів збільшує ефективність рефракційного відгуку $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 5 \times 10^{-8}$ esu. Отримані результати були пояснені з точки зору резонансного збудження глибоких дефектів лазерними імпульсами в ультратонкому високонестехіометричному хімічно індукованому оксидному шарі на розвиненій поверхні поруватого кремнію.

На підставі отриманих результатів ми пропонуємо використовувати моніторинг ефектів імпульсного лазерного випромінювання пікосекундного діапазону при довжині хвилі 1064 нм для діагностики та зондування поверхні поруватого кремнію та зміни властивостей поверхні, пов'язаних з впливом адсорбованих аналітів.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що сила фотоструму, який генерується при освітленні модульованим лазерним випроміненням пластини кремнію р-типу з р-n переходом та контактами на тильній стороні, залежить від природи речовини, нанесеної на освітлювану ділянку пластини. Отже, така структура може виступати основою фотоелектрохімічного сенсорного елемента з індивідуальним відгуком від різних точок чутливої поверхні.

2. Встановлено, що для сенсорної структури з шаром SiO_2 на чутливій поверхні величина фотоелектричного відгуку лінійно зростає при збільшенні рН у діапазоні $\text{pH} = 5 - 9$. Цей ефект зумовлено зменшенням ймовірності рекомбінації фотогенерованої електрон-діркової пари завдяки спрямленню енергетичних зон напівпровідника, що відбувається внаслідок зростання негативного заряду на поверхні SiO_2 при збільшенні рН. Додаткова підсвітка немодульованим лазерним випроміненням дозволяє змінювати чутливість досліджуваної сенсорної структури, а знайдений зв'язок її відгуку із поверхневим зарядом може мати застосування при створенні сенсорів різних типів, зокрема, біосенсорів. Слід відмітити, що згідно проведеної інтерпретації впливу поверхневого заряду на фотоелектричний відгук, отримання сенсорних структур, чутливих до змін позитивного поверхневого заряду (вимірювання $\text{pH} < 3$ або зміни концентрації катіонів) потребуватиме використання кремнію n-типу.

3. Розроблено методику виготовлення електродів, іон-селективних до нітратів та аніонних ПАР, із селективними плівками на основі пластифікованого ПВХ з розчиненими іонообмінниками (додецилсульфат бензетонію та нітрат тридодецилметиламонію відповідно). Діапазони лінійності та селективність вказаних електродів співставні з літературними даними. Кремнієві сенсорні структури із нанесеними на чутливу поверхню селективними плівками мають діапазони лінійності залежностей фотоструму від $-\log C$ ($C = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-4}$ М для додецилсульфату та $10^{-1} - 10^{-6}$ М для нітрату), близькі до таких для відповідних електродів. У випадку нітрат-селективної сенсорної структури використання додаткової підсвітки дозволило нівелювати вплив дрейфу базової лінії на величину

відгуку. Оцінка її селективності по відношенню до сульфат-аніону ($-\log K_{NO_3^-, SO_4^{2-}}=3,5$) близька до селективності відповідного ІСЕ, однак встановлення впливу інших домішок та заважаючих факторів потребує додаткових систематичних досліджень.

4. На прикладі виготовленого нітрат-селективного ІСЕ показано успішність застосування алгоритму математичної обробки, який дозволяє визначати концентрацію аналізованого розчину методом багатократної стандартної добавки без побудови калібрувального графіку. Запропонований підхід придатний для кількісного визначення нітрату на рівні 1/5 ГДК у природних водах низької мінералізації; він дозволяє спростити та пришвидшити аналіз за рахунок зменшення кількості необхідних маніпуляцій, зберігаючи при цьому високу точність. Цей же підхід може бути застосовано і при проведенні за допомогою запропонованих сенсорних структур з фотоелектричним відгуком.

5. Встановлено, що нелінійно-оптичний відгук, зумовлений власною дією імпульсного лазерного випромінювання пікосекундного діапазону на довжині хвилі 1064 нм, значною мірою залежить як від природи поверхневих груп поруватого кремнію, так і від адсорбції молекул води на його поверхню. Зокрема, десорбція води з поверхні зразка призводить самодефокусування лазерного променя, а наступна експозиція висушеного зразка в насичених водяних парах при кімнатній температурі призводить до його самофокусування та приблизно у 8 разів збільшує ефективність рефракційного нелінійно-оптичного відгуку. Можливою причиною цього ефекту є резонансне збудження лазерними імпульсами глибоких дефектів у нестехіометричному оксидному шарі на розвиненій поверхні поруватого кремнію, а його можливе використання – детектування молекул, що адсорбуються на поверхні поруватого кремнію з газової фази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

-
- [1] Valcárcel, M. Sensors in Analytical Chemistry. in Flow-Through (Bio)chemical Sensors. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, **1994**, 16(1), pp 13-47.
- [2] Altawell, N. Background, Materials, and Process in Introduction to Machine Olfaction Devices. *Academic Press*, **2022**, pp 1-26.
- [3] Guilbault, G. G.; Hjelm, M. Nomenclature for Automated and Mechanized Analysis (Recommendations 1989). *Pure and Applied Chemistry*, **1989**, 61(9), pp 1657-1664.
- [4] Singh, Y.; Kaur, L. Obstacle detection techniques in outdoor environment: process, study and analysis. *I.J. Image, Graphics and Signal Processing*, **2017**, 9(5), pp 35-53.
- [5] White, R. M. A Sensor Classification Scheme. *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Control*, **1987**, 34(2), pp 124-126.
- [6] Narayanaswamy, R. Tutorial Review—Optical Chemical Sensors: Transduction and Signal Processing. *Analyst*, **1993**, 118(4), pp 317-322.
- [7] Ball, D. W. Field Guide to Spectroscopy. *SPIE Press*, Bellingham, WA, **2006**.
- [8] Simon, W. Ion-Selective Sensors. *Angew. Chem.*, **1970**, 9(6), pp 445-455.
- [9] Budnikov, G.K.; Majstrenko, V. N.; Vjaselev, M. R. Osnovy sovremennogo jelektrohimicheskogo analiza. M.: Mir; *Binom LZ*, **2003**, pp 592-600.
- [10] Bakker, E. Hydrophobic Membranes as Liquid Junction-Free Reference Electrodes. *Electroanalysis*, **1999**, 11(10/11), pp 788–920.
- [11] Anastasova-Ivanova, S.; Mattinen, U.; Radu, A.; Bobacka, J.; Lewenstam, A.; Migdalski, J. Development of Miniature All-Solid-State Potentiometric Sensing System. *Sens. Actuators B*, **2010**, 146(1), pp 199–205.
- [12] Mousav, Z.; Granholm, K.; Sokalski, T.; Lewenstam, A. An analytical quality solid-state composite reference electrode. *Analyst*. **2013**, 138(18), pp 5216–5220.

-
- [13] Lingenfelter, P.; Bartoszewicz, B.; Migdalski, J.; Sokalski, T.; Bućko, M. M.; Filipek, R.; Lewenstam, A. Reference Electrodes with Polymer-Based Membranes—Comprehensive Performance Characteristics. *Membranes*, **2019**, 9, p 161.
- [14] Bieg, C.; Fuchsberger, K.; Stelzle, M. Introduction to polymer-based solid-contact ion-selective electrodes—basic concepts, practical considerations, and current research topics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2017**, 409, pp 45-61.
- [15] Sophocleous, M.; Atkinson, J. K. A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, **2017**, 267, pp 106-120.
- [16] Gründler, P. Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers. *Springer Science & Business Media*, **2007**.
- [17] Bardeen, J.; Brattain, W.H. The Transistor, A Semi-Conductor Triode, *Phys. Rev.* **1948**, 74, 230.
- [18] Garrett, C.G.B.; Brattain, W.H. Self-Powered Semiconductor Amplifier. *Phys. Rev.* **1954**, 95(4), pp 1091–1092.
- [19] Wise, K.D.; Angell, J.B.; Starr, A. An Integrated-Circuit Approach to Extracellular Microelectrodes. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **1970**, BME-17(3), 238–247.
- [20] Hurd, R.M.; Hackerman, N. Passivity phenomena at the silicon/electrolyte interface. *Electrochimica Acta*, **1964**, 9(12), pp 1633–1643.
- [21] Bergveld, P. The impact of MOSFET-based sensors. *Sensors and Actuators*, **1985**, 8(2), 109–127.
- [22] Bergveld, P. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements, *IEEE Trans. Bio-Med. Eng.*, **1970**, 17, 70.
- [23] Chaniotakis, N.; Sofikiti, N. Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 615(1), pp 1-9.

-
- [24] Ozpineci, B.; Tolbert, L.M. Comparison of Wide-Bandgap Semiconductors for Power Electronics Applications. *Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM*, **2003**, p 257.
- [25] Grant, J.; Cunningham, W.; Blue, A.; O'Shea, V.; Vaitkus, J.; Gaubas, E.; Rahman, M. Wide bandgap semiconductor detectors for harsh radiation environments. *Nucl. Instrum. Meth. A*, **2005**, 546, 213
- [26] Luther, B. P.; Wolter, S. D.; Mohny, S. E. High temperature Pt Schottky diode gas sensors on n-type GaN. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1999**, 56(1-2), pp 164-168.
- [27] Lu, H.; Schaff, W.J.; Eastman, L.F. Surface chemical modification of InN for sensor applications. *Journal of applied physics*. **2004**, 96(6) pp 3577-3579.
- [28] Rahman, M.; Zhang, L.; Rimai, L.; Baird, R.; Naik, R.; Ng, K.; Newaz, G. Effects of Substrate Materials on the Electrical Behavior of Pd/AlN/Semiconductor Based Hydrogen Sensors. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, **2005**, 872(18), p 12.
- [29] McCullen, E.F.; Prakasam, H.E.; Mo, W.; Naik, R.; Ng, K.Y.S.; Rimai, L.; Auner, G.W. Electrical characterization of metal/AlN/Si thin film hydrogen sensors with Pd and Al gates. *Journal of Applied Physics*, **2003**, 93(9), pp 5757-5762.
- [30] Kandasamy, S.; Trinchì, A.; Wlodarski, W.; Comini, E.; Sberveglieri, G. Hydrogen and hydrocarbon gas sensing performance of Pt/WO₃/SiC MROSiC devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2005**, 111, pp 111-116.
- [31] Kokawa, T.; Sato, T.; Hasegawa, H.; Hashizume, T. Liquid-phase sensors using open-gate AlGaIn/GaN high electron mobility transistor structure. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **2006** 24(4) pp 1972-1976.
- [32] Lu, Y.-S.; Huang, C.-C.; Yeh, J. A.; Chen, C.-F.; Gwo, S. InN-based anion selective sensors in aqueous solutions. *Applied Physics Letters*, **2007**, 91(20), pp 207-214.
- [33] Sakai, T.; Song, K. S.; Kanazawa, H.; Nakamura, Y.; Umezawa, H.; Tachiki, M.; & Kawarada, H. Ozone-treated channel diamond field-effect transistors. *Diamond and related materials*, **2003**, 12(10-11), pp 1971-1975.

-
- [34] Witek, M. A.; Swain, G. M. Aliphatic polyamine oxidation response variability and stability at boron-doped diamond thin-film electrodes as studied by flow-injection analysis. *Analytica chimica acta*, **2001**, 440(2), pp 119-129.
- [35] Haymond, S.; Babcock, G. T.; Swain, G. M. Direct electrochemistry of cytochrome c at nanocrystalline boron-doped diamond. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124(36), pp 10634-10635.
- [36] Dousmanis, G. C. Semiconductor surface potential and surface states from field-induced changes in surface recombination. *Physical Review*, **1958**, 112(2), p 369.
- [37] Gurlo, A.; Sahm, M.; Oprea, A.; Barsan, N.; Weimar, U. A p-to n-transition on α -Fe₂O₃-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2004**, 102(2), pp 291-298.
- [38] Lin, Y.; Wang, D.; Zhao, Q.; Li, Z.; Ma, Y.; Yang, M. Influence of adsorbed oxygen on the surface photovoltage and photoluminescence of ZnO nanorods. *Nanotechnology*, **2006**, 17(9), pp 2110-2115.
- [39] Gundlach, L.; Ernstorfer, R.; Willig, F. Ultrafast interfacial electron transfer from the excited state of anchored molecules into a semiconductor. *Progress in Surface Science*, **2007**, 82(4-6), pp 355-377.
- [40] Ganesan, N.; Sivaramakrishnan, V. The influence of gas adsorption and temperature on the electrical resistivity of SnSe thin films. *Semiconductor science and technology*, **1987**, 2(8), p 519.
- [41] Miremedi, B. K.; Colbow, K.; Harima, Y. A CdS photoconductivity gas sensor as an analytical tool for detection and analysis of hazardous gases in the environment. *Review of scientific instruments*, **1997**, 68(10), pp 3898-3903.
- [42] Nesheva, D.; Aneva, Z.; Reynolds, S.; Main, C.; Fitzgerald, A. Preparation of micro- and nanocrystalline CdSe and CdS thin films suitable for sensor applications. *J Optoelectron Adv Mater*, **2006**, 8(6), pp 2120-2125.

-
- [43] Thomas, J. E.; Rediker, R. H. Effect of electric field on surface recombination velocity in germanium. *Physical Review*, **1956**, 101(3), p 984.
- [44] Blackburn, G. F. Chemically sensitive field effect transistors. *Biosensors: Fundamentals and Applications*, **1987**, 481–530.
- [45] Jimenez-Jorquera, C.; Orozco, J.; Baldi, A. ISFET based microsensors for environmental monitoring. *Sensors*, **2009**, 10(1), pp 61-83.
- [46] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, **1981**.
- [47] Poghosian, A.; Schöning, M. J. Silicon-based chemical and biological field effect sensors. In *Encyclopedia of Sensors*. Ed. by C. A. Grimes, E. C. Dickey, and M. V. Pishko. *Vol. X. Santa Clarita, California, USA: American Scientific Publishers*, **2006**, pp. 1–71.
- [48] Yates, D. E.; Levine, S.; Healy, T. W. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1974**, 70, pp 1807–1818.
- [49] Grattarola, M.; Massobrio, G.; Martinoia, S. Modeling H⁺/sup⁺-sensitive FETs with SPICE. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1992**, 39(4), pp 813–819.
- [50] Niu, M.-N.; Ding, X.-F.; Tong, Q.-Y. Effect of two types of surface sites on the characteristics of Si₃N₄-gate pH-ISFETs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1996**, 37(1-2), pp 13–17.
- [51] Hafeman, D. G.; Parce, J. W.; McConnell, H. M. Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems. *Science*, **1988**, 240, pp 1182–1185.
- [52] Owicki, J. C.; Bousse, L. J.; Hafeman, D. G.; Kirk, G. L.; Olson, J. D.; Wada, H. G.; Parce, J. W. The light-addressable potentiometric sensor: principles and biological applications. *Annual review of biophysics and biomolecular structure*, **1994**, 23(1), pp 87–113.

-
- [53] Wagner, T.; Schöning, M. J. Light-addressable potentiometric sensors (LAPS): recent trends and applications. *In: Electrochemical Sensor Analysis*. Ed. by S. Alegret and A. Merkoci. Vol. 49. Amsterdam: Elsevier, **2007**, pp. 87–128.
- [54] Yoshinobu, T.; Harada, T.; Iwasaki, H. Application of the pH-imaging sensor to determining the diffusion coefficients of ions in electrolytic solutions. *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, 39(4A), pp. 318–320. doi: 10.1143/JJAP.39.L318.
- [55] Miyamoto, K.; Ichimura, H.; Wagner, T.; Schöning, M. J.; Yoshinobu, T. Chemical imaging of the concentration profile of ion diffusion in a microfluidic channel. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 189, pp. 240–245.
- [56] Yoshinobu, T.; Harada, T.; Iwasaki, H. Application of the pH-Imaging Sensor to Determining the Diffusion Coefficients of Ions in Electrolytic Solutions. *Japanese Journal of Applied Physics*, **2000**, 39 (4A), pp 318–320.
- [57] Nakao, M.; Inoue, S.; Oishi, R.; Yoshinobu, T.; Iwasaki, H. Observation of microorganism colonies using a scanning-laser-beam pH-sensing microscope. *Journal of fermentation and bioengineering*, **1995**, 79(2), pp 163–166.
- [58] Yoshinobu, T.; Ecken, H.; Ismail, A. B. M.; Iwasaki, H.; Lüth, H.; Schöning, M. J. Chemical imaging sensor and its application to biological systems. *Electrochimica acta*, **2001**, 47(1-2), pp 259–263.
- [59] Stein, B.; George, M.; Gaub, H. E.; Behrends, J. C.; Parak, W. J. Spatially resolved monitoring of cellular metabolic activity with a semiconductor-based biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, 18(1), pp 31–41.
- [60] Wagner, T.; Molina, R.; Yoshinobu, T.; Klock, J. P.; Biselli, M.; Canzoneri, M.; Schnitzler, T.; Schöning, M. J. Handheld multi-channel LAPS device as a transducer platform for possible biological and chemical multi-sensor applications, *Electrochimica Acta*, **2007**, 53(2), pp. 305–311.
- [61] Siqueira, J. R.; Maki, R. M.; Paulovich, F. V.; Werner, C. F.; Poghosian, A.; de Oliveira, M. C. F.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Schöning, M. J. Use of information

visualization methods eliminating cross talk in multiple sensing units investigated for a light-addressable potentiometric sensor. *Anal. Chem.* **2010**, 82, pp 61–65.

[62] Wagner, T.; Vornholt, W.; Werner, C. F.; Yoshinobu, T.; Miyamoto, K.; Keusgen, M.; Schöning, M. J. Light-addressable potentiometric sensor (LAPS) combined with magnetic beads for pharmaceutical screening, *Physics in Medicine*, 2016, 1, pp 2-7, ISSN 2352-4510, <https://doi.org/10.1016/j.phmed.2016.03.001>.

[63] Engstrom, O.; Carlsson, A. Scanned light pulse technique for the investigation of insulator–semiconductor interfaces. *J. Appl. Phys.* **1983**, 54, pp 5245–5251.

[64] Krause, S.; Talabani, H.; Xu, M.; Moritz, W.; Griffiths, J. Scanning photoinduced impedance microscopy—an impedance-based imaging technique. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, pp 2143–2148.

[65] Борисов, О.В.; Якименко, Ю.І. Твердотільна електроніка. Київ.: *HTVУ «Київський політехнічний інститут»*, **2015**.

[66] Sze, S.M. Semiconductor Sensors, *Wiley*, **1996**.

[67] Ristic, L. Sensor Technology and Devices, *Artech House*, **1994**.

[68] Litovchenko, V.G.; Gorbanyuk, T.I.; Solntsev, V.S.; Evtukh. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon–silicon structures. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 234, 262f.

[69] Litovchenko, V.G.; Gorbanyuk, T.I.; Efremov, A.A.; Evtukh, A.A.; Schipanski. Investigation of MIS gas sensitive structures with Pd and Pd/Cu metal layers. *Sensors and Actuators A*, **1999**, 74, 233. DOI: 10.1016/S0924-4247(98)00314-8.

[70] Shu, J.; Tang, D. Recent Advances in Photoelectrochemical Sensing: From Engineered Photoactive Materials to Sensing Devices and Detection Modes. *Anal. Chem.* **2020**, 92 (1), pp 363–377, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b04199

[71] Li, Q.; Kim, J.; Cui, T. A Highly Sensitive Photoelectrochemical Sensor with Polarity-Switchable Photocurrent for Detection of Trace Hexavalent Chromium. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, 317, 128181. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128181.

-
- [72] Lü, Y.; Zhang, B.; Tian, Y.; Guo, Q.; Yang, X.; Nie, G. An Enhanced Photoelectrochemical Sensor for Aflatoxin B1 Detection Based on Organic-Inorganic Heterojunction Nanomaterial: Poly(5-Formylindole)/NiO. *Mikrochimica Acta*, **2020**, 187 (8). <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04439-9>.
- [73] Litvinenko, S.V.; Kozinetz, A.V.; Skryshevsky. Concept of photovoltaic transducer on a base of modified p–n junction solar cell. *Sensor and Actuators A*, **2015**, 224, p 30. DOI: 10.1016/j.sna.2015.01.014
- [74] Kozynets, O.V.; Litvinenko S.V. Physical properties of sensor structures on the basis of silicon p–n junction with interdigitated back contacts. *Ukr. J. Phys.* **2012**, 57, 1234
- [75] Kozinetz, A.V.; Litvinenko, S.V.; Skryshevsky V.A. Physical Properties of Silicon Sensor Structures with Photoelectric Transformation on the Basis of “Deep” p–n Junction, *Ukrainian journal of physics*, **2017**, 62(4), pp 318-325
- [76] Faist, J. Silicon shines on. *Nature*, **2005**, 433(7027), pp 691-692.
- [77] Leuthold, J.; Koos, C.; Freude, W. Nonlinear silicon photonics. *Nature photonics*, **2010**, 4(8), pp 535-544.
- [78] Sipe, J. E.; Boyd, R. W. Nanocomposite Materials for Nonlinear Optics Based on Local Field Effects in *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, edited by V. M. Shalaev, *Topics Appl. Phys.*, Springer, Berlin – Heidelberg, **2002**, vol. 82, pp. 1–19 .
- [79] Golovan, L.A.; Timoshenko, V.Yu. Nonlinear-Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures. *Journal Nanoelectronics Optoelectronics*, **2013**, 8, pp 223–239.
- [80] Born, M.; Wolf, E. Principles of Optics, *Pergamon Press*, Oxford, **1959**.
- [81] Theiß, W. Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports*, **1997**, 29(3-4), pp 91-192.
- [82] Strashnikova, M. I. On measurements of the refractive index dispersion in porous silicon. *Optics and Spectroscopy*, **2002**, 93, pp 132-135.
- [83] Kovalev, D.; Heckler, H.; Polisski, G.; Koch, F. Optical properties of Si nanocrystals. *Physica status solidi (b)*, **1999**, 215(2), pp 871-932.

-
- [84] Piskunov, N.A.; Zaboltnov, S.V.; Mamichev, D.A. Modification of birefringence properties of nanostructured silicon with a change in the level of substrate doping with boron. *Crystallogr. Rep.* **2007**, *52*, pp 686–690.
- [85] Golovan, L. A.; Melnikov, V. A.; Konorov, S. O.; Fedotov, A. B.; Timoshenko, V. Y.; Zheltikov, A. M.; Yakovlev, V. V. Linear and nonlinear optical anisotropy of amorphous oxidized silicon films induced by a network of pores. *Physical Review B*, **2006**, *73*(11), 115337.
- [86] Golovan, L. A.; Kuznetsova, L. P.; Fedotov, A. B.; Konorov, S. O.; Sidorov-Biryukov, D. A.; Timoshenko, V. Y.; Kashkarov, P. K. Nanocrystal-size-sensitive third-harmonic generation in nanostructured silicon. *Applied Physics B*, **2003**, *76*(4), pp 429-433.
- [87] Zaboltnov, S. V.; Konorov, S. O.; Golovan, L. A.; Fedotov, A. B.; Timoshenko, V. Y.; Zheltikov, A. M.; Kashkarov, P. K. Modification of cubic susceptibility tensor in birefringent porous silicon. *physica status solidi (a)*, **2005**, *202*(8), pp 1673-1677.
- [88] Gayvoronsky, V.; Galas, A.; Shepelyavy, E.; Dittrich, T.; Timoshenko, V. Y.; Nepijko, S. A.; Koch, F. Giant nonlinear optical response of nanoporous anatase layers. *Applied Physics B*, **2005**, *80*, pp 97-100.
- [89] Gayvoronsky, V.; Yakunin, S.; Enikeeva, V.; Ozheredov, I.; Shkurinov, A. Selfaction effects of femtosecond laser pulses in dye-doped 5CB liquid crystal. *Laser Physics Letters*, **2006**, *3*(7), p 357.
- [90] Gayvoronsky, V.Ya.; Golovan, L.A.; Kopylovsky, M.A.; Gromov, Y.V.; Zaboltnov, S.V.; Piskunov, N.A.; Kashkarov, P.K.; Timoshenko, V.U. Two-photon absorption and nonlinear refraction of birefringent mesoporous silicon films. *Quantum Electron*, **2011**, *41*(3), pp 257–261
- [91] Method 9210A. Potentiometric determination of nitrate in aqueous samples with ion-selective electrode, *United States Environmental Protection Agency* **2007**.
- [92] Gallardo, J.; Alegret, S.; Manel del Valle. A Flow-Injection Electronic Tongue Based on Potentiometric Sensors for the Determination of Nitrate in the Presence of

Chloride. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2004**, *101* (1-2), 72–80.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.027>.

[93] Alekseev, S.A.; Lysenko, V.; Zaitsev, V.N.; Barbier, D. Application of Infra-Red Interferometry for Quantitative Analysis of Chemical Groups Grafted onto Internal Surface of Porous Silicon Nanostructures. *J Phys Chem* **2007**, *111*, p 15217

[94] Fontas, C.; Tayeb, R.; Tingry, S.; Hidalgo, M.; Seta, P. Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). *Journal of Membrane Science*, **2005**, *263*(1-2), pp 96–102.

[95] Kozłowski, C. A.; Walkowiak, W. Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine. *Separation Science and Technology*, **2004**, *39*(13), pp 3127–3141.

[96] Lyu, Y.; Gan, S.; Bao, Y.; Zhong, L.; Xu, J.; Wang, W.; Liu, Z.; Ma, Y.; Yang, G.; Niu, L. Solid-Contact Ion-Selective Electrodes: Response Mechanisms, Transducer Materials and Wearable Sensors. *Membranes* **2020**, *10*, 128.
<https://doi.org/10.3390/membranes10060128>

[97] Cullum; D. C. ed.; *Introduction to Surfactant Analysis*; Springer Dordrecht; 31 December **1994**

[98] Biswas, M.; Su, P.C. Chemical Solution Deposition Technique of Thin-Film Ceramic Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. In *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings*, InTech, **2017**.

[99] Rio, E.; Boulogne, F. Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated? *Advances in Colloid and Interface Science*, **2017**. *247*, pp 100–114.

[100] Thompson M.; Ellison S. A review of interference effects and their correction in chemical analysis with special reference to uncertainty. *Accredit. Qual. Assur.* **2005**, *10* (3), 82–97. <https://doi.org/10.1007/s00769-004-0871-5>

[101] Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, **1952**, *77*, 661–671. <https://doi.org/10.1039/AN9527700661>

-
- [102] Vesely J. Analysis with ion-selective electrodes, *Halsted Press*, New York. **1978**.
- [103] Gran G.; Johansson A. Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. Part VII. *Analyst*, **1981**, 106(231), pp 1109-1118. <https://doi.org/10.1039/AN9810601109>
- [104] Bader M. A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis. *Journal of Chemical Education*, **1980**, 57(10), pp 703-713. <https://doi.org/10.1021/ed057p703>
- [105] Ilcheva L.; Polianova M.; Dalukov J. Ion-Selective determination of total metal ion concentration in an excess of complexing ligand using the standard additions method. *Analyst*, 1985, 110(4), pp 359–363. <https://doi.org/10.1039/AN9851000359>
- [106] Li H. Improvement of Gran's plot method in standard addition and subtraction methods by a new plot method. *Anal. Lett.* **1991**, 24(3), pp 473–483. <https://doi.org/10.1080/00032719108052919>
- [107] Michałowski T.; Pilarski B.; Ponikvar-Svet M. New methods applicable for calibration of indicator electrodes. *Talanta*, **2011**, 83(5), pp 1530–1537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.067>
- [108] Kiselev, V.F.; Krylov, O.V. Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis on Semiconductors and Dielectrics, *Springer Series in Surface Sciences Vol. 7*, Springer Berlin, Heidelberg, **1987**
- [109] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, Химия, Москва, **1971**. с. 455.
- [110] T. Y. Yee; M. Omar Fatehah. Characterization and Transformation of Silicon Dioxide Nanoparticles in Aqueous Suspensions: Influence of pH. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 8, 4, **2017**, pp 262-268. doi: 10.5829/ijee.2017.08.04.03
- [111] Cullum; D. C. ed.; *Introduction to Surfactant Analysis*; Springer Dordrecht; 31 December **1994**

-
- [112] Craggs A.; Moody G.J.; Thomas J. D. PVC matrix membrane ion-selective electrodes: construction and laboratory experiments. *J. ChemEduc*, **1974**, 51 (8), pp 541–544. <https://doi.org/10.1021/ed051p541>
- [113] Umwzawa Y. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **2000**, 72(10), pp 1851–2082. <https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
- [114] Miller A.J.; Zhen R. G. Measurement of intracellular nitrate concentrations in Chara using nitrate-selective microelectrodes. *Planta*, **1991**, 184(1), pp 47–52. <https://doi.org/10.1007/BF00208235>
- [115] Zhen R.; Koyro H.; Leigh R. A. Compartmental nitrate concentrations in barley root cells measured with nitrate-selective microelectrodes and by single-cell sap sampling. *J. Exp. Bot* **1991**, pp 356–361. <https://doi.org/10.1007/BF00201056>
- [116] Zhen, R.G.; Smith, S.J.; Miller, A.J. A Comparison of Nitrate-Selective Microelectrodes Made with Different Nitrate Sensors and the Measurement of Intracellular Nitrate Activities in Cells of Excised Barley Roots. *J. Exp. Bot.* **1992**, 43(2), pp 131–138. <https://doi.org/10.1093/jxb/43.2.131>.
- [117] Wegmann, D.; Weiss, H.; Ammann, D.; Morf, W.E. Anion-selective liquid membrane electrodes based on lipophilic quaternary ammonium compounds. *Microchim. Acta* **1984**, III, 1-16. <https://doi.org/10.1007/BF01204153>
- [118] Wakida S. Durable poly(vinyl chloride) matrix ion-selective field effect transistors for nitrate ions. *Bunseki Kagaku* **1989**, 38, pp 510-514. https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.38.10_510
- [119] ISO 13395:1996 Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection, <https://www.iso.org/standard/21870.html>

-
- [120] Doroshchuk, V.; Oliinyk, B.; Alekseev, S. Modified Gran's Plot Method for Calibrationless Potentiometric Nitrate Determination, *Methods Objects Chem. Anal.*, **2022**, 17(2), pp 70-80.
- [121] Gayvoronsky, V.Y.; Popov, A.S.; Brodyn, M.S.; Uklein, A.V.; Multian, V.V.; Shul'zhenko, O.O. The effect of sintering temperature on linear and nonlinear optical properties of YAG nanoceramics. In: *Fesenko O, Yatsenko L (eds). Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*. Springer International Publishing, Switzerland. **2015**, pp 147–164
- [122] Uklein, A.V.; Popov, A.S.; Multian, V.V.; Brodyn, M.S.; Kononets, V.V.; Sidletskiy, O.T.; Gayvoronsky, V.Ya. Photoinduced refractive index variation within picosecond laser pulses excitation as the indicator of oxyorthosilicates single crystals composition modification. *NanoScale Res Lett.* **2015**, 102(7), p10
- [123] Uklein, A.; Multian, V.; Oliinyk, B.; Doroshchuk, V.; Alekseev, S.; Brodyn, M.; Lysenko, V.; Gayvoronsky, V. Impact of Water Adsorption on Nonlinear Optical Properties of Functionalized Porous Silicon. *Nanoscale Res Lett.* **2017**, 12, 69. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1805-y>
- [124] Burrows, V.A.; Chabal, Y.J.; Higashi, G.S.; Raghavachari, K.; Christman, S.B. Infrared spectroscopy of Si(111) surface after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53(11), pp 998–1000
- [125] Tsuboi, T.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Chemical etching of porous silicon in diluted hydrofluoric acid. *Solid State Communications*, **1999**, 109, pp 195–199.
- [126] Strashnikova, M.I.; Voznyy, V.L.; Reznichenko, V.Y.; Gayvoronsky, V.Y. Optical Properties of Porous Silicon. *JETP*, **2001**, 93(2), pp 363–371.
- [127] Oliinyk, B.V.; Lysenko, V.V.; Alekseev, S.A. Determining the impact of hydrofluoric acid on surface states of as-prepared and chemically modified Si nanocrystals. *RSC Adv*, **2016**, 6, pp 3723–3728.
- [128] Reimann, K.; Onnasch, D. Optoelectrical investigations on MOS-sandwiches at low temperatures. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **1976**, 23, pp 239-244.

-
- [129] Gibbs, H.M. Optical bistability: controlling light with light. *Academic Press*, INC, Orlando, **1985**
- [130] Gayvoronsky, V.Ya.; Shepelyavyi, E.; Yakunin, S.; Brodyn, M.; Grinko, D.; Kachkovsky, O.; Kudinova, M.; Tolmachev, A. Nonlinear Optical Properties of Substituted Pyridostyryl Dye Base Films. *Proceedings SPIE*. **2002**, 5257
- [131] Martin, P.; Guizard, S.; Daguzan, Ph.; Petite, G.; D'Oliveira, P.; Meynadier, P.; Perdrix, M. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals. *Phys Rev B*, **1997**, 55, pp 5799–5810
- [132] Duchateau, G.; Geoffroy, G.; Dyan, A.; Piombini, H.; Guizard, S. *Physical Review B*, **2011**, 83, 075114
- [133] Canhan, L. Handbook of Porous Silicon. *Springer International Publishing* Switzerland, **2014**
- [134] Gayvoronsky, V.Ya.; Kopylovsky, M.A.; Gromov, Yu.V.; Zaboltnov, S.V.; Piskunov, N.A.; Golovan, L.A.; Timoshenko, V.Yu.; Kashkarov, P.K.; Fang, G.Y.; Li, C.F. Enhancement of two-photon absorption in anisotropic mesoporous silicon. *Laser Phys Lett*, **2008**, 5, pp 894–897.
- [135] Kovalev, D.; Diener, J.; Heckler, H.; Polisski, G.; Kunzner, N.; Koch, F. Optical absorption cross sections of Si nanocrystals. *PRB* 2000, 61, pp 4485–4487.
- [136] Pavesi, L.; Dal Negro, L.; Mazzoleni, C.; Franzo, G.; Priolo, F. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, **2000**, 408, pp 440–444.
- [137] Moraria, W.V.; Mills, R. Self-diffusion of water adsorbed on silica. *Z Phys Chem (BRD)*, **1972**, 79, pp 1–9.
- [138] Litvinenko, S.V.; Bielobrov, D.; Lysenko, V.; Nychyporuk, T.; Skryshevsky, V.A. Might Silicon Surface Be Used for Electronic Tongue Application? *ACS Appl Mater Interfaces*, **2014**, 6, pp 18440–18444.
- [139] Klyui, N.; Ivanov, I.; Kyslovetsm O.; Avksentyeva, L.; Skryshevsky, V. Features of the use of optical reflection from thin porous silicon for detection of organic liquids. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2006**. doi:10.1016/j.snb.2016.09.124

-
- [140] Konstantinova, E.A.; Timoshenko, V.Yu.; Kashkarov, P.K.; Kytin, V.G.; Gayvoronsky, V.Ya.; Porteanu, H.; Dittrich, T.H.; Koch, F. Microwave Photoconductivity in Nanocrystalline Porous Titanium Oxide Subjected to Pulsed Laser Excitation. *Semiconductors*, **2002**, 36(3), pp 319–324.
- [141] Gregg, S.; Sing, K. Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press Inc.*, London, **1982**