

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS07.07.Df, 87.19.lt, 73.40.-c, 02.30.Ik

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.4.315567>

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ ІЗ МЕМРИСТИВНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ (ОГЛЯД)

О. М. Костюкевич¹, В. А. Скришевський²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем, просп. Академіка Глушкова, 4г, м. Київ, Україна, mirror@ukr.net;

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Навчально-науковий інститут високих технологій, просп. Академіка Глушкова, 4г, м. Київ, Україна.

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ ІЗ МЕМРИСТИВНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ (ОГЛЯД)

О. М. Костюкевич, В. А. Скришевський

Анотація. У статті наведено стислий огляд літературних даних, що стосуються принципів функціонування і параметрів наразі створених напівпровідникових гетероструктур із мемристивними властивостями, у яких перемикання електричного опору здійснюється за рахунок різних фізико-хімічних принципів. Розглянуті гетероструктури є перспективними з точки зору їхнього застосування у ролі як дискретних газочутливих та біосенсорних комірок із покращеними експлуатаційними характеристиками, так і елементів багатосенсорних нейроморфних матриць систем типу “електронний ніс”.

Ключові слова: газовий сенсор, біосенсор, гетероструктура, наноматеріали, мемристор, газистор, гістерезис

CHEMICAL SENSORS WITH MEMRISTIVE PROPERTIES: REVIEW

О. М. Kostiukevych, V. A. Skryshevsky

Abstract. The article provides a brief review of literature data related to the principles of operation and parameters of currently created semiconductor heterostructures with memristive properties, in which the electrical resistance switching is caused by different physicochemical principles. The considered structures are promising from the point of view of their application in the role of discrete gas-sensitive and biosensor cells with improved operational characteristics, as well as elements of multisensory neuromorphic arrays of the «electronic nose»-like systems.

Keywords: gas sensor, biosensor, heterostructure, nanomaterials, memristor, gasistor, hysteresis

ВСТУП

Оцінка сучасного стану ринку напівпровідникових хімічних сенсорів показує, що основними галузями, де такі пристрої найбільш затребувані, є: промисловість (крім нафтохімічної) (20%), нафтопереробка (17%), автотransпорт (14%), побут, системи «розумний будинок» (14%), екологічний моніторинг (13%), медицина (11%), сільське господарство (5%) та інше (6%) [1]. Серед них медицина, зокрема, заслуговує на особливу увагу, оскільки є усі підстави вважати, що потреба у біосенсорному та газоаналітичному обладнанні у цій галузі дедалі зростатиме у зв'язку із необхідністю створення новітніх медичних приладів для неінвазивного скринінгу деяких захворювань не лише за присутністю тих або інших антигенів у рідинних пробах, а і за наявністю ендогенних біомаркерів у продуктах видиху пацієнта.

У повітрі, яке видихає людина, станом на сьогодні ідентифіковано більше 3000 найрізноманітніших летких органічних та неорганічних речовин [2], таких, як монооксид вуглецю (CO), оксиди азоту (NO_x), ацетон (CH₃COCH₃), аміак (NH₃), оцтовий альдегід (CH₃CHO), пропіоновий альдегід (CH₃CH₂CHO), гептиловий альдегід (CH₃(CH₂)₅CHO), капріловий альдегід (CH₃(CH₂)₆CHO), 2-бутанон (C₂H₅COCH₃), метанол (CH₃OH), ізопрен (CH₂=CHC(CH₃)=CH₂), пропанол (CH₃CH₂CH₂OH). Поява, збільшення або зменшення концентрації деяких з них може бути зумовлена, наприклад, порушеннями процесів метаболізму, вираженими у зміні газообміну між організмом та оточуючим середовищем або присутністю продуктів життєдіяльності хвороботворних бактерій в тому чи іншому органі.

У більшості випадків, як виявилось, для здійснення медичного скринінгу зовсім не обов'язково проводити складну процедуру диференціації газового середовища на складові з наступною ідентифікацією хімічних сполук та кількісною оцінкою їхнього співвідношення за допомогою дорогих, складних та громіздких газових хроматографів та мас-спектрометрів, достатньо зосередитись на інтегральному аналізі особливостей запахів (*нюхових образів*) ви-

диху, що супроводжують перебіг тієї чи іншої хвороби.

Із задачею аналізу нюхових образів наразі непогано справляються багатовисновкові прилади типу «електронний ніс», доповнені різноманітними системами математичної обробки вихідного сигналу із використанням алгоритмів штучного інтелекту. Вони вже з успіхом застосовуються у медицині для безболісного експрес-діагностування та контролю протікання таких захворювань, як цукровий діабет, рак легенів [3] або гостра респіраторна вірусна хвороба COVID-19 із точністю на рівні 95–96%, що не гірше, ніж у випадку використання інвазивних, дорогих тестів на основі полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР), які вважаються золотим стандартом у діагностиці COVID-19 [4]. Проте, суттєвим недоліком цих систем все ще лишається їхня порівняно висока вартість, великі габарити та суттєвий вплив таких зовнішніх факторів, як температура і відносна вологість оточуючого повітря на результати аналізу тощо, через що «електронні носи» підлягають обов'язковим багатоетапним процедурам калібрування та попередньої підготовки [5].

Оскільки такі штучні газоаналітичні системи початково задумувалися як імітація органів нюху ссавців, то, очевидно, найбільш перспективним шляхом до удосконалення їхніх експлуатаційних параметрів є максимальне наближення принципів функціонування сенсорних комірок, на основі яких вони побудовані, до принципів дії системи нюху живих істот. Ряд проблем, які щоразу виникають при намаганнях створити системи штучного нюху, а також суттєво спростити їхню конструкцію, можуть бути вирішені при використанні нейроморфних масивів сенсорних комірок із мемристивною поведінкою, що поєднують у собі властивості як рецепторів нюхових нейронів, так і нервових синапсів.

Однак, спектр проблем сучасних технологій газодетектування, для вирішення яких можуть знадобитись газочутливі гетероструктури із мемристивними властивостями не обмежується лише питаннями підвищення селективності та інтегрованості комплексних газоаналітичних систем. Мемристори можуть

також стати корисними при реалізації інших науково-технологічних прагнень у даній галузі, що наразі розвивається швидкими темпами. Одним із таких прагнень є підвищення точності визначення концентрації того чи іншого аналіту за рахунок нівелювання варіацій експлуатаційних параметрів однотипних сенсорних комірок через особливості технологічного процесу виготовлення та ефекти старіння, а також за рахунок покращення відтворюваності адсорбційних відгуків на одну і ту саму концентрацію хімічної сполуки. Це ж стосується і зниження рівнів енергоспоживання, забезпечення стійкості характеристик сенсорів до паразитних впливів коливань температури та відносної вологості оточуючого газового середовища тощо. Огляду деяких із цих аспектів і присвячена дана робота.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ МЕМРИСТОРНОГО ЕФЕКТУ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ

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

Окремим випадком прояву ефектів, пов'язаних із електростимульованою іонною міграцією у матеріалах із напівпровідниковими властивостями, є так званий *мемристорний ефект*, на якому базується функціонування двополюсних нелінійних елементів особливого роду – *мемристорів*, існування яких було теоретично передбачене у 1971 році американським дослідником, професором Каліфорнійського університету Л. О. Чуа [6].

Бурхливий розвиток нанотехнологічних процесів, задіяних у виготовленні інтегральних мікросхем зробив можливим реалізацію ідеї

Л. О. Чуа на практиці. Перші мемристори були випадково створені лише у 2008 році колективом вчених дослідницької лабораторії фірми Hewlett-Packard на чолі з Р. В. Вільямсом [7] у результаті багаторазових експериментів із новими типами модулів енергонезалежної пам'яті на основі матриць взаємоперпендикулярних платинових контактів із тонкою плівкою оксиду платини. У місцях перетину контактів розміщувалися нанорозмірні сендвічеві структури із шаром титану та моношаром різних речовин, які, за початковим задумом дослідників, мали б сприяти перемикаючому цих структур між провідним та непровідним станами.

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

Виявилося, що в такій структурі при прикладанні позитивного потенціалу до контакту, який межує із збідненим на кисень шаром, відбувається міграція позитивно заряджених кисневих вакансій у бік стехіометричного шару, через що зростає товщина збідненого на кисень шару, і загальний опір мемристора знижується, а при прикладанні негативного потенціалу до контакту, який межує із збідненим на кисень шаром, відбувається процес міграції у протилежному напрямку: товщина збідненого шару зменшується, а стехіометричного – зростає, внаслідок чого загальний електричний опір мемристора збільшується.

Таким чином, електрична провідність подібної наноструктури напряму залежить від того, якої величини та у якому напрямку заряд пройшов крізь неї. Важливо також зауважити, що стан мемристора зберігається навіть після вимикання напруги на його контактах, тобто він, на відміну від звичайних нелінійних резисторів (варисторів), ще й до того ж володіє властивістю запам'ятовувати свій попередній опір [8].

Математично мемристори, керовані струмом, можуть бути описані у диференціальній формі як [9]:

$$U = R(w)I,$$

$$\frac{dw}{dt} = I,$$

де U – зовнішня прикладена напруга, I – електричний струм, R – узагальнений опір, який залежить від змінної стану приладу (w).

Для випадку омичної електронної провідності та лінійного іонного дрейфу у однорідному електричному полі [9]:

$$U(t) = (R_{on} \frac{w(t)}{D} + R_{off}(1 - \frac{w(t)}{D}))I(t), \quad (1)$$

де D – загальна товщина оксиду, R_{on} та R_{off} – значення узагальненого опору структури при $\frac{w(t)}{D} = 1$ та $\frac{w(t)}{D} = 0$ відповідно.

Згідно із теорією дифузії, швидкість дифузії кисневих вакансій у збідненому шарі може бути представлена як [9]:

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_V \frac{R_{on}}{D} I(t), \quad (2)$$

де μ_V – середня рухливість іонів. Вираз для $w(t)$ може бути отриманий з рівняння (2), яке описує нелінійну модель дифузії носіїв заряду [9]:

$$w(t) = \mu_V \frac{R_{on}}{D} q(t), \quad (3)$$

де $q(t)$ – заряд, що пройшов крізь оксидну плівку. Отже, з (1) та (3) шляхом підстановки можна отримати формулу для мемристансу, найбільш важливого параметра мемристорних систем. Для випадку, коли $R_{on} \ll R_{off}$ вона може бути спрощена і записана як [9]:

$$M(q) = R_{off}(1 - \frac{\mu_V R_{on}}{D^2} q(t)).$$

З числового розв'язку рівнянь (1), (2) отримуються теоретичні вольт-амперні характеристики у формі стиснутої петлі гістерезису.

Л. О. Чуа запропонував три критерії, згідно з якими той чи інший напівпровідниковий прилад можна вважати мемристором [10]:

- 1) Обов'язковою є наявність гістерезису вольт-амперних характеристик у вигляді стиснених петель при прикладанні до структури періодичної біполярної напруги зміщення, в незалежності від початкових умов;
- 2) При збільшенні частоти прикладеної напруги площа кожної гістерезисної петлі має зменшуватись;
- 3) При прямуванні частоти прикладеної змінної напруги до нескінченності, гістерезисні петлі на ВАХ структури мають вироджуватись у пряму лінію, яка проходить крізь початок координат, і нахил якої залежить від амплітуди та форми зовнішнього сигналу.

Але пізніше поняття «мемристор» було дещо розширене ним самим з метою охоплення більш широкого класу елементів із властивостями енергонезалежної пам'яті [11].

На практиці, у елементів із неоднозначною поведінкою вольт-амперної характеристики можуть спостерігатись гістерезисні петлі двох типів (рис. 1), які відрізняються між собою характером проходження ВАХ через точку початку координат при прямому та зворотному вимірюванні.

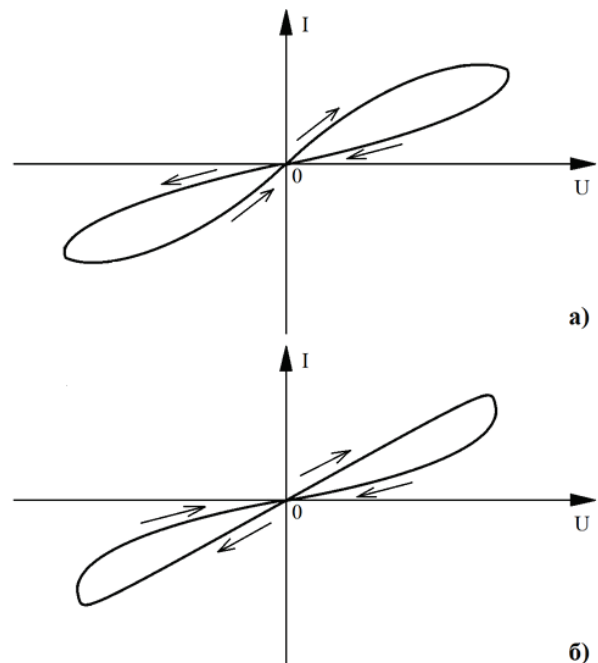


Рис. 1. Петлі гістерезису типу I (а) та типу II (б) на вольт-амперних характеристиках напівпровідникових структур.

Як видно з цього рисунку, петлі типу I самоперетинаються в області нульової напруги та струму, в той час, як для петель типу II типовим є дотичність у цій області. На думку деяких авторів [12], лише ті елементи, які демонструють вольт-амперні характеристики типу I, можуть сміливо вважатись справді мемристивними. Проте, таке твердження є дещо суперечливим, оскільки навіть гетероструктури із ВАХ типу II часто повністю відповідають усім трьом вище наведеним критеріям мемристивності Л. О. Чуа. Схоже, що, питання про те, чи можна відносити елементи із ВАХ другого типу до мемристорів, чи ні є суто термінологічним.

ПРАКТИЧНІ РЕАЛІЗАЦІЇ МЕМРИСТИВНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

З моменту створення першого мемристора проводиться інтенсивний пошук нових напівпровідникових матеріалів та фізичних принципів, які можна було б застосувати для виготовлення або удосконалення подібних систем з унікальними властивостями.

Врешті, виявилось, що не лише явища, пов'язані із рухом іонів та дефектів кристалічної ґратки, здатні зумовлювати вище описані властивості. За фізичним принципом перемикавання опору сучасні мемристивні пристрої можна розділити на такі групи та підгрупи [13]:

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

Оскільки вище описані ефекти перемикавання електричної провідності у TiO_2 , за своєю

суттю, є наслідком локальних стехіометричних змін, спричинених міграцією кисневих вакансій, то увесь процес перемикавання може бути описаний у термінах локальної зміни валентності в шарах оксиду титану, тому класичні мемристорні комірки, створені Р. В. Вільямсом, відносяться до групи *наноіонних приладів, що працюють на ефекті зміни валентності*, аналогічні явища спостерігаються у оксиді вольфраму (WO_3), оксиді цинку (ZnO) тощо.

До категорії *наноіонних мемристорів, що працюють на ефекті електрохімічної металізації*, відносяться такі прилади, у яких визначну роль у перемиканні відіграють процеси перерозподілу катіонів (іонів металу) під впливом електричного поля. Як приклад можна навести структури, що містять сульфід срібла (Ag_2S) [14] або переходи срібло-аморфний кремній [15]. В таких системах перемикавання опору здійснюється за рахунок електрохімічного формування металічного «містка» між контактами двополюсника та переходу між тунельним та контактним режимами протікання струму. У CBRAM-ОЗП на основі тонких шарів оксиду кремнію (SiO_2) мемристивність забезпечується міграцією та розчиненням матеріалу контактів (Cu) у плівці SiO_2 [16]. Схожі властивості також притаманні структурам, що містять оксид гафнію (HfO_2) [17] та оксид танталу (Ta_2O_5) [18].

У мемристорах на основі фазових змін перехід між провідним та непровідним станами забезпечується пропусканням крізь структуру електричного струму, достатньо великого, щоб джоулеве тепло, яке при цьому виділяється, спричиняло у активному шарі локальні фазові переходи між двома стабільними станами: аморфним із високим опором та кристалічним із малим значенням опору. Одним із найкращих кандидатів на роль активного шару у таких структурах виявився телурид германію-стибію, GST ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$) [19].

На особливу увагу заслуговують *електронні мемристори на основі ефектів перезаряджання пасткових рівнів* через те, що, завдяки конструкції, параметри їхніх характеристик часто є досить чутливими до хімічного складу оточення, що дозволяє використовувати їх у ролі хімічних сенсорів. Такі мемристори,

як правило, побудовані на різного роду напівпровідникових переходах. Як приклад, можна навести інтерфейсні структури, що містять матеріали із кристалічною будовою типу перовскіту, такі, як титанати барію та стронцію [20]. В цих структурах особливо яскраво виражені процеси захоплення та вивільнення носіїв заряду на пасткових рівнях у межах інтерфейсу, зміна зарядового стану цих рівнів спричиняє модуляцію висоти бар'єра Шотткі, яка, в свою чергу впливає на загальну електричну провідність комірки. Вважається, що роль пасткових рівнів у титанатах барію та стронцію виконують кисневі вакансії, які утворилися під час осадження відповідних шарів [21].

Результати досліджень вольт-амперних, вольт-фарадних характеристик та фотовідгуку гетероструктур метал-діелектрик-напівпровідник на основі титанату стронцію (SrTiO_3), легованого ніобієм, за різних температур підтвердили визначальну роль процесів перезарядження пасткових рівнів у зміні механізмів транспорту носіїв струму в таких структурах при варіюванні прикладеної напруги. Ці процеси здатні змінювати профіль бар'єра Шотткі, тим самим впливаючи на перерозподіл внеску надбар'єрної та тунельної компонент у загальний струм крізь комірку [22].

Нітрид цирконію (ZrN) є ще одним досить цікавим матеріалом для створення модулів флеш-пам'яті, що працюють на ефектах перезарядження пасток (CTF). Гетероструктури складу $\text{Me}/\text{мемристивний шар}/\text{нітрид/оксид}/\text{Si}$ із ZrN у ролі мемристивного шару продемонстрували досить непогані характеристики [23].

Ведеться розробка нових типів електронних мемристивних на основі ефектів перезарядження пасткових рівнів також і з використанням органічних хімічних сполук [24].

Слід зауважити, що стан мемристивних комірок може змінюватись не лише шляхом прикладання напруги або пропусканням електричного струму, а й дією випромінювання оптичного та ультрафіолетового діапазонів. Вже запропоновані прототипи оптичних мемристивних перемикачів, які працюють на фазових переходах, ефектах зміни валентності та електрохімічної металізації. Основою даних

фотокерованих перемикачів із пам'яттю є такі перспективні напівпровідникові матеріали, як оксид індію-олова (ITO), оксид ванадію (VO_2) та оксид цинку (ZnO) [25].

Інші фізичні принципи перемикування або ще недостатньо вивчені, або їхній детальний опис виходить за рамки цієї статті.

БІОСЕНСОРИ, ГАЗОВІ СЕНСОРИ ТА СИСТЕМИ “ЕЛЕКТРОННИЙ НІС” НА ОСНОВІ МЕМРИСТОРІВ

Унікальність властивостей мемристивних спонукає науковців у всьому світі знаходити для них все нові і нові області застосування у цифровій та аналоговій електроніці, такі, як енергонезалежні модулі комп'ютерної пам'яті, генерування та підсилення ВЧ-сигналів, системи із прихованими атракторами [26], штучні аналоги синапсів головного мозку, нейроморфні обчислювальні системи та нейронні мережі, динамічні структури із самоорганізацією, хаотичні системи із граничними умовами, елементи арифметичних та логічних операцій, автоколивальні системи, клітинні автомати тощо [27]. Не лишається у стороні і галузь сенсорної електроніки, оскільки виявилось, що навіть класичні мемристори, побудовані за принципом Р. В. Вільямса та не оптимізовані для потреб цієї галузі часто демонструють чутливість до хімічної взаємодії [28].

Один із найперших мемристивних біосенсорів [29, 30], побудований за принципом польових транзисторів із газочутливим каналом, роль якого виконує кремнієвий нанодріт, виготовлений із використанням нанолітографічних технологій і функціоналізований поліклональними антитілами кролика, показав чутливість на рівні 37 ± 1 мВ/фмоль і межу детектування $3,4 \pm 1,8$ фмоль по відношенню до антигену (антикроличих антитіл).

Цей біосенсор є яскравим прикладом напівпровідникової структури, у якій мемристивний ефект безпосередньо використовується для кількісної оцінки концентрації цільового аналіту: мірою цієї концентрації є різниця між мінімумами струму при вимірюванні залежності струму виток-стік від напруги виток-стік за пря-

мого та зворотного напрямків розгортки (рис. 2). Взаємодія молекул антигену із функціоналізованою поверхнею кремнієвого нанодрота веде до того, що мінімуми струму на гістерезисній характеристиці сенсора починають віддалятися один від одного, причому відстань між ними, виражена у одиницях напруги, залежить від концентрації антигену. Таким чином, концентрація аналіту може бути визначена з виразу [29]:

$$S = \frac{D_{IC2} - D_{IC1}}{C_2 - C_1},$$

де D_{IC1} та D_{IC2} – параметри детектування, визначені за концентрацій, відповідно, C_1 та C_2 . А межа детектування [29]:

$$LOD = \frac{k\Delta D}{S},$$

де ΔD – відстань між струмовими мінімумами на вольт-амперній характеристиці, а k – статистична значущість.

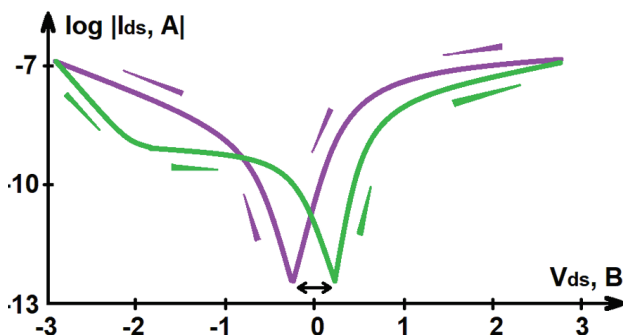


Рис. 2. Схематичне зображення гістерезисної ВАХ мемристивних біосенсорів, побудованих за принципом польового транзистора із газочутливим каналом.

Таким же чином здійснюється детектування і у біосенсорах, головною складовою яких є кремнієві нанодроти, сформовані на “підпорках” з силіциду нікелю (NiSi) та функціоналізовані шляхом нанесення на їхню поверхню молекул моноклональних антитіл фактору росту ендотелію судин (anti-VEGF) [31].

На думку авторів [31], гістерезисний характер ВАХ створених ними біосенсорів обу-

мовлений процесами захоплення носіїв заряду на інтерфейсах NiSi/Si та Si/NiSi, тобто є типовим проявом мемристивності електронного типу із залученням пасткових рівнів.

В роботі також детально досліджується вплив адсорбції молекул H_2O на величину різниці мінімумів струму при прямій та зворотній розгортці: цей вплив значно сильніший у випадку функціоналізованих нанодротів, аніж нефункціоналізованих, що пояснюється вищими рівнями енергії зв’язку продуктів дисоціації води із групами $-S$, $-N$, які належать білку, у порівнянні із енергією зв’язку гідроксильних груп із атомами кремнію. Проте, проблема суттєвої залежності величини відгуку від відносної вологості повітря вирішується відповідними процедурами попереднього калібрування.

Сам механізм чутливості біосенсорів [29, 31] пов’язується із двома ефектами: адсорбційно-стимульованим зниженням висоти бар’єрів Шотткі на переходах кремній-силіцид та здатністю адсорбованих молекул впливати своїм електричним полем на провідність нанодрота, виконуючи роль своєрідного концентраційно-керованого затвору.

Ідея газисторів, газочутливих напівпровідникових структур Pt/TiO₂/Pt із мемристивними властивостями [32] полягає у використанні особливостей їхньої гістерезисної вольт-амперної характеристики, що складається із двох ділянок: ділянки стану високого опору та ділянки стану низького опору. Перемикання структури зі стану високого опору у стан низького опору відбувається при прикладанні напруги, що перевищує певне значення (*напругу встановлення*), а перемикання зі стану низького опору у стан високого опору – при прикладанні зворотної напруги, що є вищою за *напругу скидання*. При цьому опір такого сенсора змінюється більше ніж на три порядки величини.

Адсорбція молекул окислюючого або відновлюючого агента веде до зміщення усієї гістерезисної вольт-амперної характеристики зразка, а разом із вольт-амперною характеристикою зміщуються і значення напруги встановлення та скидання. Причому величина цього зміщення

залежить від концентрації адсорбату на поверхні сенсорної структури.

Таким чином, якщо, наприклад, заживити такий газистор за відсутності дії аналіту джерелом постійного струму і виставити його робочу точку трохи нижче за напругу встановлення, а потім здійснити напуск газу-аналіту, що викликає поступове зменшення провідності усієї сенсорної структури, то адсорбційно-стимульована варіація гістерезисної ВАХ призведе до того, що, за даного постійного значення струму, напруга на зразку досягне нового значення напруги встановлення і гетероструктура стрибкоподібно перемкнеться зі стану високого опору у стан низького опору і залишатиметься у цьому стані навіть після видалення аналіту та провітрювання зразка (рис. 3). Тобто, подібна сенсорна комірка здатна не лише реагувати на зміни концентрації цільового аналіту, а й “запам’ятовувати” сам факт цих змін, якщо їхня величина перевищує порогове значення.

Що ж стосується принципу перемикачності опору в [32], то він, як вважають автори, обумовлений локальною перебудовою кисневих вакансій у сильному електричному полі між контактними ділянками: при перемикачності у режим низького опору між електродами утворюється тонка нитка нестехіометричного TiO_{2-x} із високою електричною провідністю діаметром приблизно 10 нм (рис. 4а), що характеризується концентрацією кисневих вакансій на рівні не менше 10^{21} см^{-3} , а при перемикачності у режим високого опору ця нитка руйнується (рис. 4б). Отже, у стані низького опору провідність структури головним чином обумовлена провідністю нитки нестехіометричного TiO_{2-x} , утвореної внаслідок мікропробою, і майже не залежить від концентрації аналіту, а у стані високого опору провідність структури визначається провідністю газочутливого шару TiO_2 і є значно більш чутливою до адсорбції з газового середовища.

Такий концентраційно-керований тиристорний принцип дозволяє використовувати запропоновані газистори конденсаторного типу у ролі перемикачів у системах сигналізації витoku газів, або як основу газових сенсорів із пам’яттю, що можуть бути корисні, наприклад,

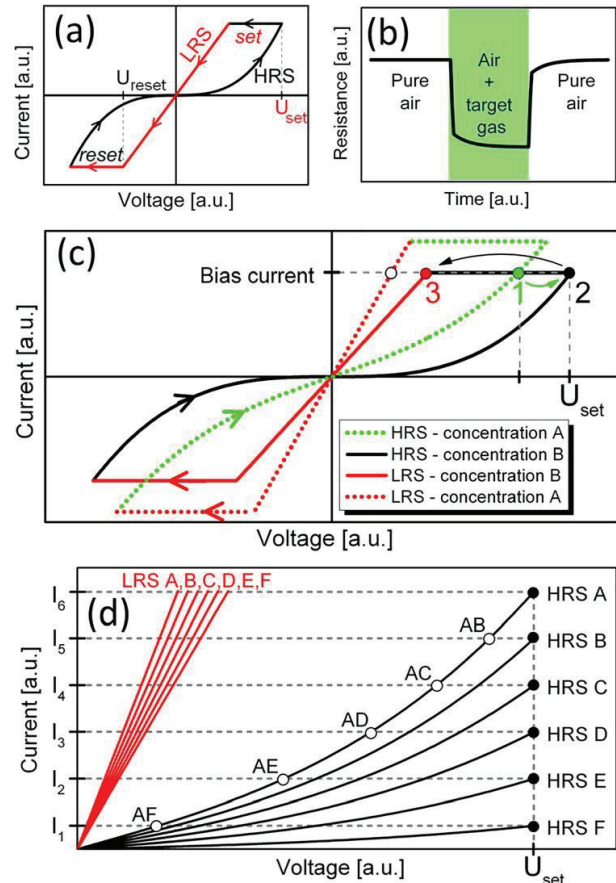


Рис. 3. (а) Типова ВАХ комірки із біполярним перемиканням опору в режимі зміщення струмом, із позитивною напругою встановлення.

(б) Типовий відгук газистора на зміну концентрації детектованого газу. (с) Схематичне зображення ВАХ за різних концентрацій детектованого газу, що ілюструють принцип дії запропонованого газистора. (д) Схематичне зображення першого квадранту ВАХ у режимі зміщення струмом для шести різних величин концентрації детектованого газу. Відтворено з М. Vidiš, T. Plecenik, M. Moško, S. Tomašec, T. Roch, L. Satrapinsky, B. Grančič, A. Plecenik. Gasistor: A memristor based gas-triggered switch and gas sensor with memory // Appl. Phys. Lett. 115. 093504 (2019). DOI: 10.1063/1.5099685 з дозволу видавництва AIP Publishing.

для довготривалого моніторингу змін складу навколишнього газового середовища.

У сенсорно-мемристивних структурах складу $\text{Pt/SnO}_2/\text{Ti}$, $\text{Pt/Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, $\text{Pt/HfO}_2/\text{Ti}$ на кремнієвій основі [33] автори спостерігали подібний фізичний механізм перемикачності зі стану високої електричної провідності у стан низької провідності та навпаки: формування та руйну-

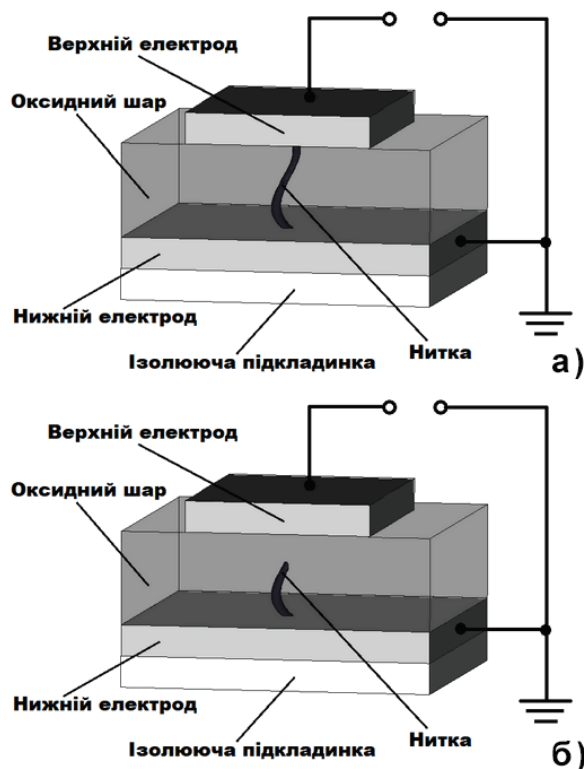


Рис. 4. Спрощене схематичне зображення будови газистора у станах високої (а) та низької (б) електричної провідності. Масштаби не дотримано.

вання нанорозмірних утворень із вишикуваних у тонкі нитки кисневих вакансій, що мають опір, значно нижчий, ніж решта оточуючого оксидного матеріалу. Було досліджено умови реорганізації структури чутливих шарів таких зразків під впливом адсорбції кисню (O_2), етану (C_2H_6) та монооксиду азоту (NO) і виявлено, що різні аналіти не лише зумовлюють різну кінетику змін величини адсорбційного відгуку і характеризуються різною величиною цього відгуку при однакових концентраціях газів, але і по-різному взаємодіють із високопровідними нитками у газочутливому шарі: так, наприклад, фізико-хімічний механізм газової чутливості при взаємодії молекул NO із оксидом танталу (V) у структурі Pt/Ta₂O₅/Ti зумовлений головним чином зміною висоти бар'єра Шоттки у даних зразках і практично не супроводжується руйнуванням високопровідних ниток нестехіометричного Ta₂O_{5-x}, в той час, як у структурі Pt/SnO₂/Ti до виникнення адсорбційного відгуку на NO призводять обидва ефекти: і зміна висоти

бар'єра Шоттки, і руйнування високопровідних ниток у SnO₂. Таку різницю у особливостях впливу одного і того самого аналіту на структуру із різним хімічним складом чутливого шару автори роботи пояснюють тим, що енергія активації кисневих вакансій у Ta₂O₅ є вищою за енергію активації у SnO₂.

Досліджені сенсорно-мемристивні комірки, продемонстрували непогану чутливість до монооксиду азоту і малі часи відгуку (< 1 с) й відновлення (< 90 нс) навіть за кімнатної температури. Як сподіваються автори, поєднання значної кількості таких комірок усіх трьох типів у масив із перехресними контактами дозволило б отримати високоселективний сенсор NO, здатний виявляти присутність цього реагенту навіть у багатокомпонентних газових середовищах.

Заміна верхнього титанового контакту у гафній-оксидних сенсорах NO на поруватий шар вуглецевих нанотрубок дає змогу підвищити їхню чутливість до 50 ppm монооксиду азоту приблизно у 5 разів, а додаткове оздоблення цього шару молекулами N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]етилендіаміном (C₈H₂₂N₂O₃Si, en-ATPAS), що має досить добру спорідненість до NO, підвищує чутливість ще удвічі (рис. 5) [34].

Аналогічний принцип детектування розглядається і у [35], де наведено результати дослідження напівпровідникових структур Pt/IGZO/Ti, основу газочутливого шару яких складає оксид індію-галію-цинку (IGZO), в якому також можливий процес формування високопровідних ниток із кисневих вакансій, вишикуваних між верхнім та нижнім контактами під дією прикладеного електричного поля, а також руйнування цих ниток внаслідок впливу джоулевого тепла або аналіту (рис. 6). Такі зразки продемонстрували високу чутливість до слідових концентрацій молекулярного кисню у різних газових сумішах при концентрації O₂ на рівні 500 ppb і межу виявлення 150 ppb за кімнатних температур, що є вкрай важливим у деяких технологічних процесах.

В [36] повідомляється про створення діючого макета системи детектування пари ізопропілового спирту у повітрі, що здатна у реальному часі із певним часовим кроком

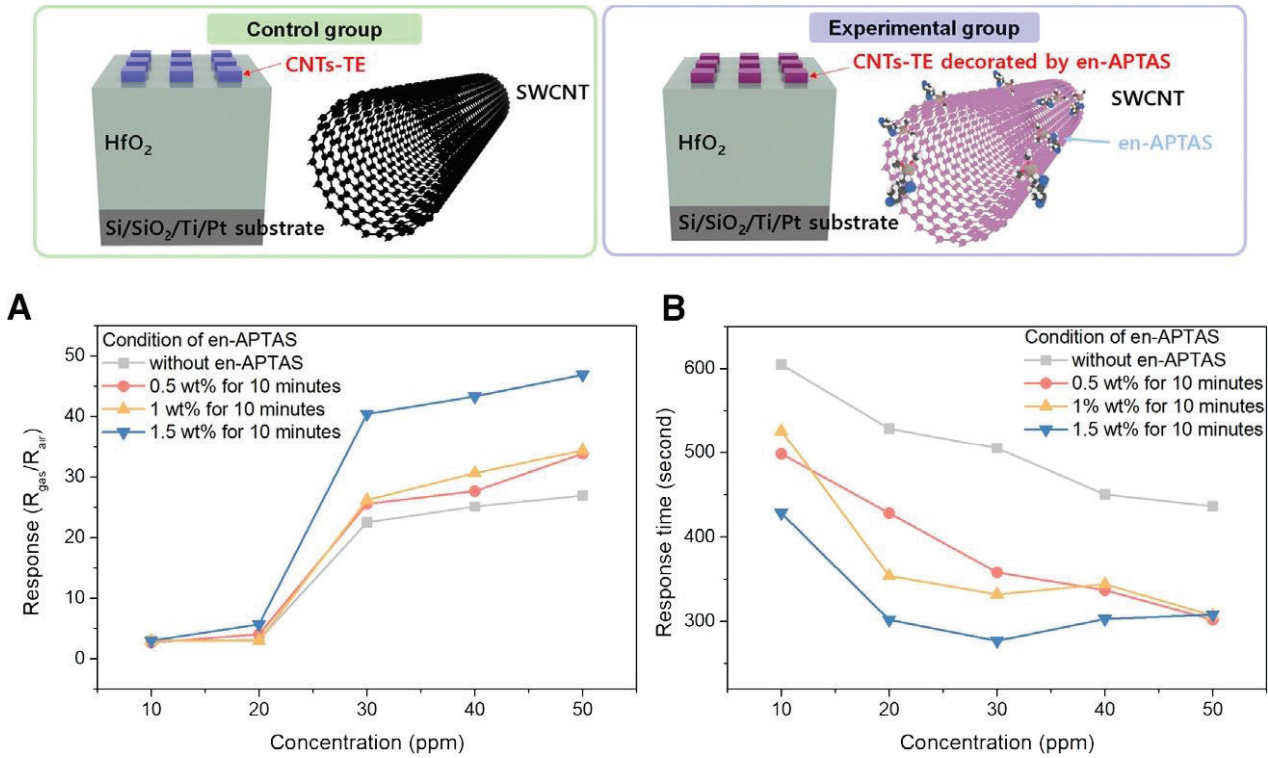


Рис. 5. Будова гафній-оксидного сенсора NO газисторного типу із верхнім контактом, виготовленим із поруватого шару вуглецевих нанотрубок, функціоналізованого молекулами ен-АПТАС, а також залежності величини (А) та часу (В) їхнього адсорбційного відгуку від вагової концентрації ен-АПТАС. Відтворено з M. Chae, D. Lee, J. Jung, H.-D. Kim. Enhanced memristor-based gas sensor for fast detection using a porous carbon nanotube top electrode with membrane // Cell Rep. Phys. Sci. 4. 101659 (2023) з дозволу видавництва Elsevier.

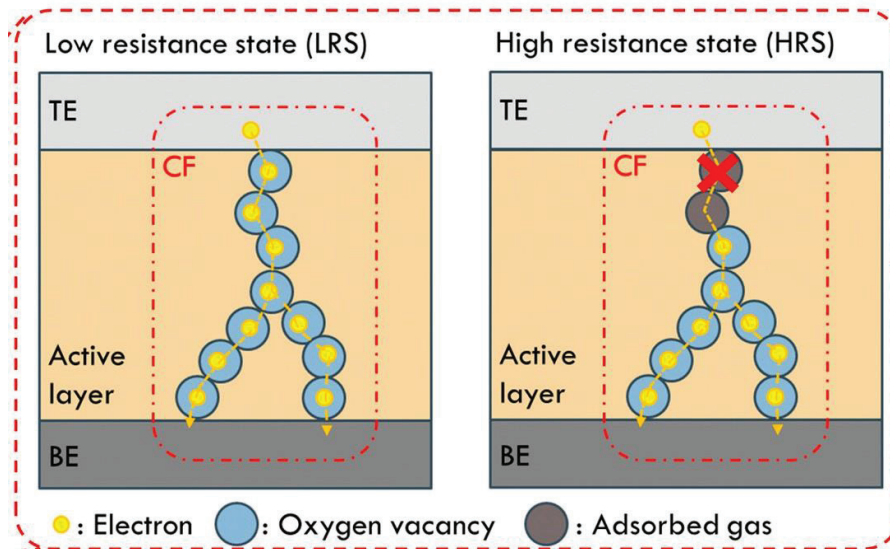


Рис. 6. Механізм перемикання електричного опору сенсорів газисторного типу на основі IGZO. Відтворено з M. Chae, D. Lee, H.-D. Kim. Low-power consumption IGZO memristor-based gas sensor embedded in an Internet of Things monitoring system for isopropanol alcohol gas // Micromachines. 15(1). pp. 77–88 (2024). DOI: 10.3390/mi15010077 з дозволу видавництва MDPI.

реєструвати та передавати за допомогою модуля бездротового зв'язку фактичні значення концентрації $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ на мобільний пристрій (телефон, планшет тощо) користувача, де він має змогу моніторити відповідні зміни за допомогою спеціального додатку. Для цього у ролі датчика якраз і використовується гетероструктура із шаром IGZO, що працює за кімнатної температури. Типова крива кінетики струмового відгуку такого газистора на адсорбцію молекул ізопропанолу та залежність величини його відгуку від концентрації ізопропанолу показані на рис. 7.

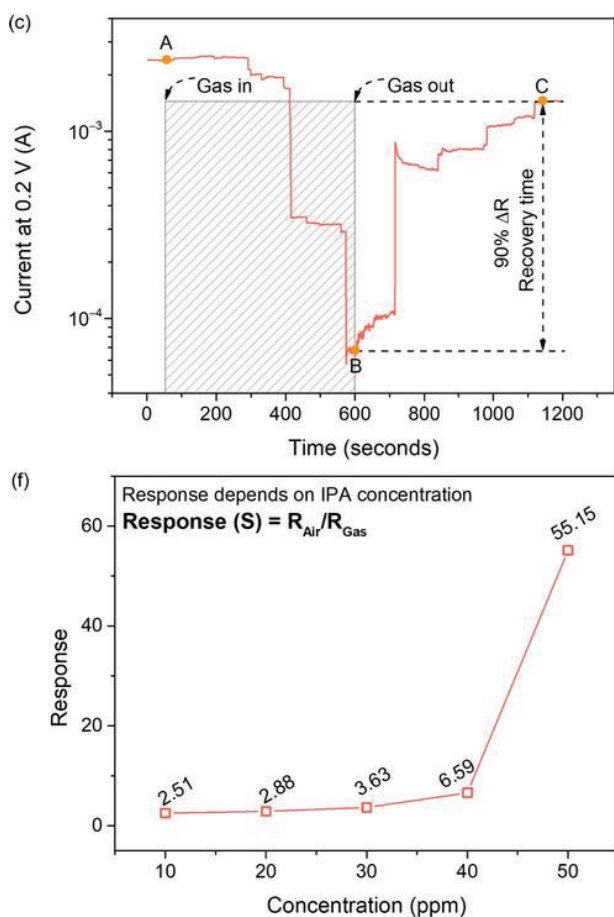


Рис. 7. (с) Типова крива кінетики струмового відгуку газистора на основі шару IGZO на адсорбцію молекул ізопропанолу. (f) Залежність величини адсорбційного відгуку газистора від концентрації ізопропанолу. Відтворено з M. Chae, D. Lee, H.-D. Kim. Low-power consumption IGZO memristor-based gas sensor embedded in an Internet of Things monitoring system for isopropanol alcohol gas // *Micromachines*. 15(1). pp. 77–88 (2024). DOI: 10.3390/mi15010077 з дозволу видавництва MDPI.

Завдяки мемристивним властивостям IGZO, потужність, яка споживається даною системою, не перевищує 0,34 мВт, що значно менше, ніж у більшості звичайних газових датчиків, і це робить її досить перспективною з точки зору інтеграції у портативні пристрої із акумуляторним живленням. Іншою перевагою є те, що сам процес створення газочутливого шару IGZO є значно простішим і дешевшим у порівнянні із формуванням наноструктурних утворень високочутливих метал-оксидних сенсорів. При цьому величина відгуку сягає 55,15, а час відгуку – 105 с за концентрації пари спирту 50 ppm.

Але унікальним є те, що процес відновлення подібних датчиків після дії аналіту може бути миттєвим і здійснюватись навіть у присутності аналіту! Це пояснюється тим, що саме поняття відновлення у випадку таких мемристивних сенсорів, по-суті, означає не поступове повернення до початкового вигляду ВАХ, як у традиційних гетероструктурах, а миттєве стрибкоподібне перемикавання приладу у початковий стан низької або високої електричної провідності. Для цього у [36] застосовується прикладання до зразка імпульсу напруги відповідної полярності тривалістю 50 мкс і амплітудою 1 В, що перевищує напругу зчитування. Таким чином, розробникам вдалося скоротити час відновлення їхнього сенсора до блискавичних 50 мкс.

Подальша оптимізація IGZO-сенсорів можлива шляхом заміни матеріалу для їхнього нижнього контакту на ІТО, що дає змогу керувати шорсткістю поверхні цього контакту під час виготовлення структури з метою створення більш сприятливих умов для формування високопровідних ниток у об'ємі оксиду індію-галію-цинку. Нанорозмірні вістря на поверхні нижнього контакту сприяють такому розподілу електричного поля усередині гетероструктури, за якого полегшується процес утворення високопровідних ниток із кисневих вакансій, а самі ці нитки виявляються значно міцнішими та стійкішими у порівнянні із нитками у структурах із гладкою поверхнею нижніх платинових контактів [37]. Як результат, вдається додатково покращити відтворюваність, витривалість та

стабільність IGZO-сенсорів, зокрема зменшити флуктуації напруги їхнього вмикання/вимикання, збільшити величину співвідношення перемикавання до приблизно 125. До того ж, такі гетероструктури є прозорими для видимого світла.

Сенсори D-глюкози ($C_6H_{12}O_6$) [38, 39, 40], створені із залученням фізичного осадження з парової фази (PVD) та золь-гель методу, є прототипами рідинних датчиків (основами для систем “електронний язик”). Чутливим елементом тут є структурований шар TiO_2 , осаджений на плівку ІТО, нанесену на скляну основу. Взаємодія молекул D-глюкози, що знаходяться у водному розчині, із оксидом титану (IV) спричиняє зміну площі і положення гістерезисних петель на вольт-амперних характеристиках. Як міра концентрації D-глюкози використовується відношення значень електричного опору стану низької провідності (R_{off}) до опору стану високої провідності (R_{on}) за однієї і тієї ж самої напруги зчитування:

$$S = \frac{R_{off}}{R_{on}}.$$

Причому, в структурах із шаром TiO_2 , сформованим за допомогою PVD-методу, залежність S від концентрації $C_6H_{12}O_6$ виявилася лінійною, в той час, як у структурах із шаром TiO_2 , для створення якого застосували золь-гель осадження, ця залежність є експоненціальною [39].

В цілому, використання зміни відношення опорів станів низької та високої провідності при фіксованому значенні прикладеної напруги для оцінки величини відгуку сенсора на зміну концентрації аналіту має перевагу перед традиційною реєстрацією зміни струму при постійній прикладеній напрузі у звичайних сенсорах за рахунок кращої точності та відтворюваності результатів вимірювання. Тут, якраз, і стають у пригоді подібні газочутливі комірки із мемристивними властивостями.

У сенсорах водню [41], в яких застосовуються мемристори $Pt/TiO_2/Pt$ на підкладинці з оксиду алюмінію (Al_2O_3), виготовлені методами магнетронного розпилення платини з металічної мішені та реактивного магнетронного

розпилення титану в аргонно-кисневій суміші та відпалені за різних температур, у процес детектування малих концентрацій H_2 залучені не самі ефекти перемикавання електричної провідності під дією електричного поля, а явища всередині оксидного шару, які передують цим перемиканням.

На думку авторів [41], відгук таких структур на адсорбцію водню обумовлений відразу трьома електрофізичними механізмами: 1) варіаціями міжзеренного поверхневого потенціалу у об'ємі TiO_2 ; 2) зміною висоти бар'єра Шотткі, передусім на інтерфейсі TiO_2 /верхній платиновий контакт; 3) утворенням та зростанням області нестехіометричного TiO_{2-x} , збагаченого на кисневі вакансії із подальшим його розвитком у бік нижнього платинового контакту, де вже існує аналогічний шар TiO_{2-x} , який виник за рахунок дифузійних процесів при магнетронному напыленні та відпалі гетероструктури. Усі три механізми відіграють певну роль у керуванні струмом крізь зразок у залежності від концентрації аналіту, а також від величини та полярності прикладеної напруги.

Цікавим є те, що одночасна залученість трьох вище згаданих фізичних факторів у зразках $Pt/TiO_2/Pt$ із мемристивними властивостями дозволила отримати несподівані результати, особливо у порівнянні із звичайними метал-оксидними сенсорами: по-перше, зразки продемонстрували досить високу чутливість на рівні 5×10^{-4} по відношенню до H_2 , при його концентрації 10000 ppb та малі часи реакції (35 с) і відгуку (180 с) навіть за кімнатної температури. По-друге, виявилось, що присутність водяної пари (дослідження проводилися у сухому повітрі та за відносної вологості 50%) не пригнічує адсорбційну чутливість, а, навпаки, підсилює її до 6×10^{-5} , а часи реакції та відновлення скорочує, відповідно, до 5 та 11 секунд. По-третє, зразки показали досить високу селективність щодо водню: відгуки на близькі концентрації монооксиду вуглецю та діоксиду азоту виявилися більше ніж у десять разів слабшими. По-четверте, ще однією позитивною і корисною якістю стала незалежність величини їхнього відгуку від температури оточуючого середовища, у межах від кімнатної до 100 °С.

Не дивлячись на складний характер фізико-хімічних та електрофізичних процесів, якими супроводжується адсорбція, дисоціація та подальша дифузія водню у чутливий оксидний шар структур Pt/TiO₂/Pt, автори виділяють взаємодію водню із діоксидом титану, формування області, збагаченої на кисневі вакансії та електростимульований рух іонів кисню в напрямку до позитивного електрода, як основні передумови виникнення і приєднання іонної компоненти до електронного струму крізь сенсор, а сам комплекс цих явищ, як головний принцип, закладений у процесі керування електричною провідністю.

Іншим способом підвищення селективності сенсорних систем із залученням напівпровідникових структур із мемристивним характером вольт-амперної характеристики може бути метод вилучення інформаційно важливих параметрів з кінетики адсорбційного відгуку за допомогою гармонічного аналізу сорбційно-стимульованих змін форми струму крізь сенсор при прикладанні до нього синусоїдальної напруги постійної амплітуди [42].

В [43] було показано, що гармонічний аналіз струму крізь газочутливу гетероструктуру ІТО/наноструктурований TiO₂ на скляному субстраті в присутності насиченої пари етанолу, ізопропанолу, води, а також у атмосфері аміаку шляхом застосування швидкого перетворення Фур'є дає змогу отримати характерні для кожної з цих сполук спектри гармонік (рис. 8), за якими можна розрізнити ці сполуки, якщо використати нормовані амплітуди декількох молодших гармонік як вхідні дані для методу головних компонент (МГК).

Гістерезисний характер ВАХ гетероструктури ІТО/наноструктурований TiO₂, як вважають автори, зумовлений ефектами перезаряджання пасткових рівнів інтерфейсу ІТО/ TiO₂ та/або самого оксиду титану (IV), які відіграють важливу роль при формуванні не лише струмового, а й ємнісного відгуку на адсорбцію у подібних структурах [44].

Дана методика продемонструвала добре розділення етанолу, ізопропанолу, води та аміаку при послідовному введенні аналітів і задовільне розділення аналітів, що належать до

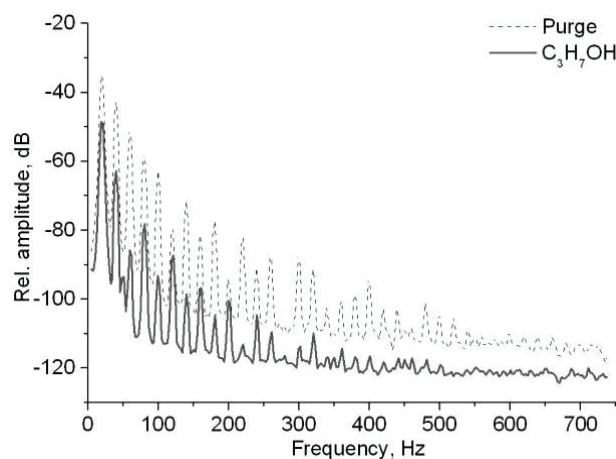


Рис. 8. Гармонічні спектри струму крізь гетероструктуру ІТО/наноструктурований TiO₂ у присутності пари ізопропілового спирту та у лабораторній атмосфері [43].

однієї групи хімічних сполук – групи одноатомних спиртів: метанолу, етанолу, ізопропанолу навіть при їх чергуванні у довільному порядку. Найкращі результати по селективності вдалося отримати за частоти прикладеної напруги 2 Гц і при використанні нормованих амплітуд 6–12 гармонік (рис. 9) [43].

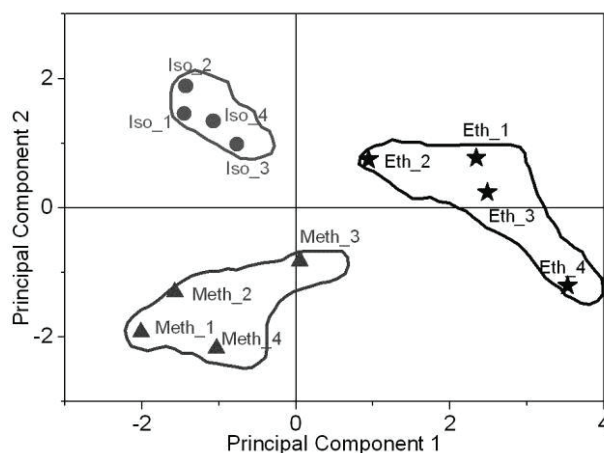


Рис. 9. Графіки рахунків, побудовані за значеннями нормованих амплітуд гармонік (з 6-ї по 12-у включно) спектра струму крізь гетероструктуру ІТО/наноструктурований TiO₂ для насиченої пари метанолу (Meth), етанолу (Eth) та ізопропанолу (Iso) при довільному чергуванні аналітів та частоті зондового сигналу 2 Гц [43].

Гармонічний аналіз у поєднанні із методом головних компонент, по-суті, є однією

з можливих практичних реалізацій способу дослідження ангармонізму вольт-амперних характеристик гетероструктур та впливу на цей ангармонізм адсорбції молекул аналітів з газового середовища, тому коло сенсорних структур, до яких ця методика може бути застосована, не обмежується лише зразками із чітко вираженим мемристорним ефектом.

НОВІТНІ ПІДХОДИ ДО УДОСКОНАЛЕННЯ АРХІТЕКТУРИ СЕНСОРНИХ МАСИВІВ

Початково запропонована архітектура перших модулів енергонезалежної пам'яті із матрицею перехресних контактів та мемристивних структур між ними є дуже зручною з точки зору її застосування для створення багатосенсорних пристроїв типу «електронний ніс». Так, у роботі [45] було проаналізовано надійність, точність та селективність сенсорів із саме такою схемою з'єднання за допомогою комп'ютерного моделювання.

Однією із найважливіших проблем, які виникають при створенні подібних напівпровідникових приладів є так звана проблема *прихованого струмового шляху*, суть якої полягає у тому, що при здійсненні доступу до певної окремої комірки сенсорної матриці для зчитування значення її опору решта комірок неодмінно впливатимуть на результати цих вимірів, а отже і на величину сенсорного відгуку цільової комірки. Авторами [45] розглянуто три різні типи сенсорних масивів:

1) Матрицю з $m \times n$ сенсорних елементів, в якій проблема прихованого струмового шляху вирішується тим, що адсорбційний відгук формується не за значенням опору окремих елементів матриці, а за значенням опору усієї матриці, як єдиного цілого. При цьому автоматично здійснюється усереднення відгуку за рахунок великої кількості комірок із певним розкидом електрофізичних характеристик.

2) Матрицю типу $m(1 \times n)$, що складається із m рядків сенсорних елементів, чутливих до m різних газів, в якій зчитування значення опору здійснюється не по елементах, а по рядках,

і, відповідно, значення адсорбційного відгуку усереднюється за кількістю елементів у окремому рядку, за рахунок чого також можна було б подолати проблему прихованого струмового шляху і реалізувати певну селективність по відношенню до сорту газу.

3) Матрицю типу 1T1M («один транзистор-один мемристор»), в якій у кожному перехресті контактів знаходиться комбінація із мемристора та польового транзистора, за допомогою якого можливий доступ до будь-якого окремого елемента масиву і зчитування значення його електричного опору без впливу решти елементів.

Результати моделювання за допомогою Verilog-A продемонстрували, що матриці $m \times n$ характеризуються високою надійністю, найнижчим розкидом опору при формуванні відгуку, а отже і високою точністю, але і неможливістю застосування для детектування багатьох різних газів. Матриці типу $m(1 \times n)$ виявилися придатними для детектування досить широкого спектра аналітів із середніми значеннями надійності та точності, а структури «один транзистор-один мемристор» хоча теж продемонстрували свою гнучкість стосовно сорту газу, проте їхня надійність виявилася найнижчою, а розкид значень опору – найвищим.

Показано, що в усіх трьох запропонованих варіантах архітектури проблему прихованого струмового шляху можна успішно вирішити.

У реалізованій на практиці багатосенсорній системі розпізнавання чотирьох хімічних сполук: етанолу, метану, етилену, монооксиду вуглецю [46] роль газочутливих елементів виконують стандартні комерційні метал-оксидні сенсори типів TGS2602, TGS2610, TGS2611 та TGS2612, однак, структури із мемристивними властивостями застосовуються у цій системі для формування остаточного відгуку, на основі якого і здійснюється ідентифікація аналіту.

Така система складається із чотирьох вище згаданих дискретних сенсорів, виходи яких під'єднано до входів *системи резервуарного обчислення (CPO)*, головними елементами якої є мемристори із короткою пам'яттю на основі напівпровідникових структур $W/WO_3/PEDOT:PSS/Pt$, що дає змогу як суттєво спростити кон-

струкцію СРО і підвищити її надійність, так і зменшити рівні її енергоспоживання. Основним призначенням системи резервуарного обчислення є виділення з кривої адсорбційного відгуку кожного із сенсорів певних особливостей, насамперед пов'язаних із кінетикою встановлення та величиною відгуку, зменшення розмірності первинного набору даних про ці особливості, їх кодування у послідовності імпульсів напруги та встановлення певних значень електричної провідності вихідних мемристорів, що відображають набір характерних особливостей для того чи іншого аналіту. Виходи СРО під'єднано до *класифікатора*, роль якого виконує штучна тришарова нейронна мережа, яка складається із штучних нейронів та штучних синапсів на основі мемристивних комірок енергонезалежної пам'яті складу: $\text{Pd}/\text{W}/\text{WO}_3/\text{Pd}$. Сигнал на виході класифікатора і є “вердиктом” стосовно складу аналізованого середовища.

Прототип дозволяє ідентифікувати вище перелічені гази у реальному часі із точністю на рівні 95%, а застосування різних підходів до спрощення процедури виділення адсорбційних особливостей, зокрема, часової, просторової та часово-просторової стратегій, дає можливість також додатково спростити конструкцію системи резервуарного обчислення та класифікатора і, як наслідок, підвищити швидкодію та зменшити рівні енергоспоживання без помітного зниження точності детектування різних компонентів газового середовища.

Крім того, автори роботи [46] запевняють, що запропонована ними концепція газоаналізу дозволяє також знівелювати негативний вплив таких шкідливих явищ, як довгострокова варіація та часовий дрейф параметрів сенсорів на селективність системи у цілому.

Підвищити точність визначення концентрації цільового аналіту за допомогою масивів мемристивних сенсорів, а також зменшити вплив опору з'єднувальних провідників можна, зокрема, шляхом підбору оптимальної кількості сенсорних комірок у матриці [47]. З цієї ж метою, як альтернативу матрицям із перехресними контактами, що вже стали традиційними у різного роду “електронних носач”, у [48] запропоновано три нові архітектури сенсорних масивів, що мають ряд серйозних переваг: *рекурсивну, паралельну та гібридну*. В кожній з цих архітектур елементарною коміркою масиву є чотири класичні мемристори на основі газочутливих шарів TiO_2 , з'єднані у мостову схему. Рекурсивна архітектура передбачає фрактальне відтворення структури елементарної комірки на більш високих рівнях масиву: як мемристори з'єднані у мостову схему всередині окремої елементарної комірки, так само і самі комірки з'єднані у мостові розгалуження і так далі (рис. 10а). У паралельній архітектурі елементарні комірки, відповідно, з'єднані паралельно (рис. 10б), а у гібридній – паралельно з'єднаними є фрагменти схеми із рекурсивним сполученням елементарних комірок.

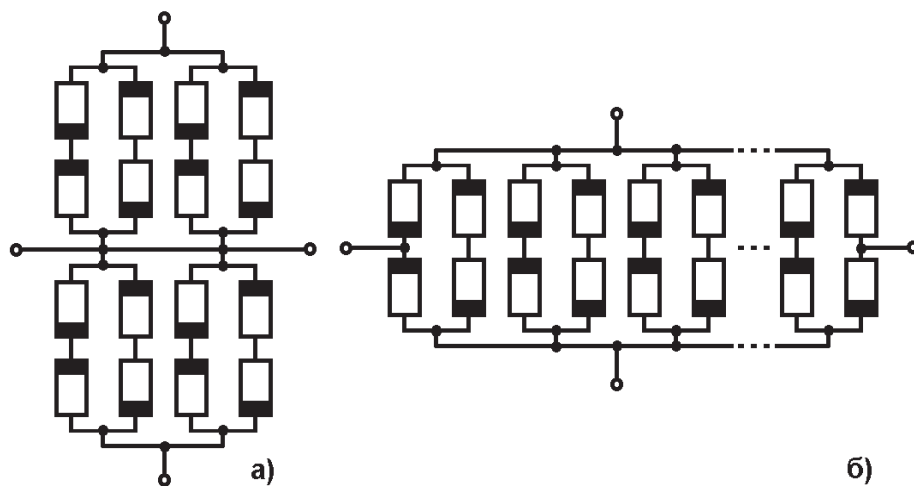


Рис. 10. Рекурсивна (а) та паралельна (б) архітектури масивів мемристивних сенсорів.

Фізична суть одного з удосконалень сформульована авторами у формі запропонованої ними концепції *мемристивного збільшення*, відповідно до якої, застосування мемристорів у ролі газочутливих елементів сенсорної матриці дозволяє збільшити невеликий «вхідний» опір сенсора з метою зниження рівня енергоспоживання при зчитуванні величини його адсорбційного відгуку.

Аналіз результатів комп'ютерного моделювання даних електричних кіл показав, що усі три вище згадані архітектури відрізняються підвищеною стійкістю до варіацій технологічних параметрів окремих мемристорів та їхнього старіння, зниженими рівнями енергоспоживання (як мінімум у чотири рази у порівнянні із матрицями із перехресними контактами) і зменшеною чутливістю до впливу опору з'єднувальних провідників на величину адсорбційного відгуку сенсора. Проте, найкращі параметри продемонструвала саме схема із рекурсивним сполученням елементарних комірок.

ВИСНОВКИ

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

Разом, з цим, перехідні процеси у напівпровідникових структурах, зокрема ті, що зумовлюють мемристивні властивості останніх, традиційно довгий час розглядалися як першопричина шкідливих, паразитних явищ у сенсорних комітках, таких, наприклад, як виникнення гістерезису. Проте, результати досліджень останніх 10–12 років доводять перспективність застосування цих перехідних процесів для вирішення певних специфічних задач газоаналізу, а також придатність газочутливих мемристорів

(газисторів) для застосування у ролі елементів складних нейроморфних систем розпізнавання запахів.

Упровадження мемристивних технологій у галузь аналітичного приладобудування здатне вирішити і ряд проблем, пов'язаних, наприклад, із недостатньою чутливістю біосенсорів, деградацією адсорбційної чутливості газових сенсорів із часом, а також варіаціями їхніх параметрів у процесі виготовлення, що дозволить суттєво підвищити відтворюваність характеристик та точність вимірювання концентрації цільового аналіту у майбутньому. Це можливо завдяки самому принципу формування відгуку у комітках із енергонезалежною пам'яттю, що автоматично нівелює вплив вище згаданих факторів. Крім того, перспективним також є поєднання великої кількості мемристорів у інтегровані схеми різної архітектури з цією ж метою.

Заслугує на увагу також суттєвий прогрес у зниженні рівнів енергоспоживання чутливих комірок, здатних працювати за кімнатних температур, досягнутий завдяки використанню мемристорів, а також можливість скорочення часу їхнього відновлення після впливу аналіту до десятків наносекунд шляхом прикладання імпульсу перемикаючої напруги. Все це робить такі структури значно більш сумісними із мобільними пристроями із акумуляторним живленням у порівнянні із звичайними металоксидними сенсорами із високою споживаною потужністю.

У деяких випадках, навіть, вдається помітно зменшити температурну залежність величини відгуку чутливих структур у досить широких межах, однак паразитні впливи варіацій температури та відносної вологості оточуючого середовища на функціонування таких сенсорів, нажаль, все ще лишаються неподоланою проблемою сучасної сенсорної електроніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Gas sensor market size, share & trends analysis report by product (oxygen/lambda sensors, carbon dioxide sensors), by type (wired, wireless), by technology, by end-use, by region, and segment

forecasts, 2023–2030. Grand View Research: website. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market> (accessed on 19.09.2023).

- [2]. M. Phillips, J. Herrera, S. Krishnan, M. Zain, J. Greenberg, R.N. Cataneo. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans // *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 729(1–2). pp. 75–88 (1999). DOI: 10.1016/S0378-4347(99)00127-9.
- [3]. B. Behera, R. Joshi, G.K.A. Vishnu, S. Bhalariao, H.J. Pandya. Electronic nose: a non-invasive technology for breath analysis of diabetes and lung cancer patients // *J. Breath. Res.* 13(2). p. 024001 (2019). DOI: 10.1088/1752-7163/aafc77.
- [4]. D. K. Nurputra, A. Kusumaatmaja, M.S. Hakim, S.N. Hidayat, T. Julian, B. Sumanto, Y. Mahendradhata, A. M. I. Saktiawati, H.S. Wasisto, K. Triyana. Fast and noninvasive electronic nose for sniffing out COVID-19 based on exhaled breath-print recognition // *NPJ Digit. Med.* 5(1). p. 115 (2022). DOI: 10.1038/s41746-022-00661-2.
- [5]. J. Guillot. E-noses: actual limitations and perspectives for environmental odour analysis. *Chem. Eng. Trans.* 54. p. 223–228 (2016). DOI: 10.3303/CET1654038.
- [6]. L. O. Chua. Memristor – the missing circuit element // *IEEE Trans. Circuit Theory.* 18(5). pp. 507–519 (1971). DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [7]. R. S. Williams. How we found the missing memristor // *IEEE Spectr.* 45(12). pp. 28–35 (2008). DOI: 10.1109/MSPEC.2008.4687366.
- [8]. F. Argall. Switching phenomena in titanium oxide thin films // *Solid-State Electron.* 11(5). pp. 535–54 (1968). DOI: 10.1016/0038-1101(68)90092-0.
- [9]. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams. The missing memristor found // *Nature.* 453(7191). pp. 80–83 (2008). DOI:10.1038/nature06932.
- [10]. L. O. Chua, S.M. Kang. Memristive devices and systems // *Proc. IEEE.* 64(2). pp. 209–223 (1976). DOI: 10.1109/PROC.1976.10092.
- [11]. S. P. Adhikari, M. P. Sah, H. Kim, L. O. Chua. Three fingerprints of memristor // *IEEE Trans. Circuits Syst. I, Reg. Papers.* 60(11). pp. 3008–3021 (2013). DOI: 10.1109/TCSI.2013.2256171.
- [12]. D. Biolek, Z. Biolek, V. Biolkova. Pinched hysteretic loops of ideal memristors, memcapacitors and meminductors must be ‘self-crossing’ // *Electron. Lett.* 47(25). pp. 1385–1387 (2011). DOI:10.1049/el.2011.2913.
- [13]. Memristors and memristive systems. Edited by R. Tetzlaff. New York, USA: Springer, 2014. 422 p.
- [14]. K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. Quantized conductance atomic switch // *Nature.* 433(7021). pp. 47–50 (2005). DOI:10.1038/nature03190.
- [15]. S.H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B.B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // *Nano Lett.* 10(4). pp. 1297–1301 (2010). DOI: 10.1021/nl904092h.
- [16]. W. Chen, S. Tappertzhofen, H.J. Barnaby, M.N. Kozicki. SiO₂ based conductive bridging random access memory // *J. Electroceram.* 39(1–4). pp. 109–131 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0070-5.
- [17]. M. Thammasack, G. De Micheli, P.-E. Gaillardon. Effect of O²⁻ migration in Pt/HfO₂/Ti/Pt structure // *J. Electroceram.* 39(1–4). pp. 137–142 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0077-y.
- [18]. T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, M. Aono. Operating mechanism and resistive switching characteristics of two- and three-terminal atomic switches using a thin metal oxide layer // *J. Electroceram.* 39(1–4). pp. 143–156 (2017). DOI: 10.1007/s10832-016-0063-9.
- [19]. D. Kuzum, R.G.D. Jeyasingh, B. Lee, H.-S.P. Wong. Nanoelectronic programmable synapses based on phase change materials for brain-inspired computing // *Nano Lett.* 12(5). pp. 2179–2186 (2012). DOI: 10.1021/nl201040y.
- [20]. S. Bagdzevicius, K. Maas, M. Boudard, M. Burriel. Interface-type resistive switching in perovskite materials // *J. Electroceram.* 39(1–4). pp. 157–184 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0087-9.
- [21]. X. Zou, H.G. Ong, L. You, W. Chen, H. Ding, H. Funakubo, L. Chen, J. Wang. Charge trapping-detrapping induced resistive switching

in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ // AIP Adv. 2. p. 032166 (2012). DOI: 10.1063/1.4754150.

[22]. Z. Fan, H. Fan, L. Yang, P. Li, Z. Lu, G. Tian, Z. Huang, Z. Li, J. Yao, Q. Luo, C. Chen, D. Chen, Z. Yan, M. Zeng, X. Lu, X. Gao, J.-M. Liu. Resistive switching induced by charge trapping/detrapping: a unified mechanism for colossal electroresistance in certain Nb: SrTiO_3 -based heterojunctions // J. Mater. Chem. C. 5. pp. 7317–7327 (2017). DOI: 10.1039/C7TC02197F.

[23]. H.-D. Kim, K. H. Kim, H.-M. An, T. G. Kim. Charge-trap flash memory using zirconium-nitride-based memristor switches // J. Phys. D Appl. Phys. 48. p. 445102 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/48/44/445102.

[24]. V. Nguyen, P. Lee. Coexistence of write once read many memory and memristor in blend of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate and polyvinyl alcohol // Sci. Rep. 6. p. 38816 (2016). DOI: 10.1038/srep38816.

[25]. U. Koch, C. Hoessbacher, A. Emboras, J. Leuthold. Optical memristive switches // J. Electroceram. 39(1–4). 2017. Vol. 39 (1–4). pp. 239–250 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0072-3.

[26]. Advances in memristors, memristive devices and systems. Edited by S. Vaidyanathan and C. Volos. New York, USA: Springer, 2017. 524 p.

[27]. Memristor networks. Edited by A. Adamatzky and L. Chua, New York, USA: Springer, 2014. 737 p.

[28]. A. Adeyemo, A. Jabir, J. Mathew, E. Martinelli, C. Di Natale, M. Ottavi. Reliable gas sensing with memristive array // Proc. 2017 IEEE23rd International Symposium on On-Line Testing and Robust System Design (IOLTS) (July 3–5, Thessaloniki, Greece). pp. 244–246 (2017). DOI: 10.1109/IOLTS.2017.8046228.

[29]. S. Carrara, D. Sacchetto, M.-A. Doucey, C. Baj-Rossi, G. De Micheli, Y. Leblebici. Memristive-biosensors: A new detection method by using nanofabricated memristors // Sens. Actuators B Chem. 171–172. pp. 449–457 (2012). DOI: 10.1016/j.snb.2012.04.089.

[30]. S. Carrara. The birth of a new field: memristive sensors. A review // IEEE Sensors J. 21(11). pp. 12370–12378 (2021). DOI: 10.1109/JSEN.2020.3043305.

[31]. F. Puppo, A. Dave, M.-A. Doucey, D. Sacchetto, C. Baj-Rossi, Y. Leblebici, G. De Micheli, S. Carrara. Memristive Biosensors Under Varying Humidity Conditions // IEEE Trans. Nanobiosci. 13(1). pp. 19–30 (2014). DOI: 10.1109/TNB.2013.2295517.

[32]. M. Vidiš, T. Plecenik, M. Moško, S. Tomašec, T. Roch, L. Satrapinsky, B. Grančič, A. Plecenik. Gasistor: A memristor based gas-triggered switch and gas sensor with memory // Appl. Phys. Lett. 115. 093504 (2019). DOI: 10.1063/1.5099685.

[33]. D. Lee, M. J. Yun, K. H. Kim, S. Kim, H.-D. Kim. Advanced recovery and high-sensitive properties of memristor-based gas sensor devices operated at room temperature // ACS Sens. 6(11). pp. 4217–4224 (2021). DOI: 10.1021/acssensors.1c01840.

[34]. M. Chae, D. Lee, J. Jung, H.-D. Kim. Enhanced memristor-based gas sensor for fast detection using a porous carbon nanotube top electrode with membrane // Cell Rep. Phys. Sci. 4. 101659 (2023). DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101659.

[35]. D. Lee, J. Jung, K. H. Kim, D. Bae, M. Chae, S. Kim, H.-D. Kim. Highly sensitive oxygen sensing characteristics observed in IGZO based gasistor in a mixed gas ambient at room temperature // ACS Sens. 7(9). pp. 2567–2576 (2022). DOI: 10.1021/acssensors.2c00484.

[36]. M. Chae, D. Lee, H.-D. Kim. Low-power consumption IGZO memristor-based gas sensor embedded in an Internet of Things monitoring system for isopropanol alcohol gas // Micromachines. 15(1). pp. 77–88 (2024). DOI: 10.3390/mi15010077.

[37]. T. Kim, D. Lee, M. Chae, K.-H. Kim, H.-D. Kim. Enhancing the resistive switching properties of transparent HfO_2 -based memristor devices for reliable gasistor applications // Sensors. 24. pp. 6382–6393 (2024). DOI: 10.3390/s24196382.

[38]. N. S. M. Hadis, A. A. Manaf, S. H. Herman, S. H. Ngalim. High $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ ratio liquid based memristor sensor using sol gel spin coating technique // Proc. 2015 IEEE SENSORS (November 1–4, 2015, Busan, Korea). pp. 1–4 (2015). DOI: 10.1109/ICSENS.2015.7370379.

- [39]. N. S. M. Hadis, A. A. Manaf, S. H. Herman. Comparison on TiO_2 thin film deposition method for fluidic based glucose memristor sensor // Proc. 2015 IEEE International Circuits and Systems Symposium (ICSyS) (September 2–4, 2015, Langkawi, Malaysia). pp. 36–39 (2015). DOI: 10.1109/CircuitsAndSystems.2015.7394060.
- [40]. N. S. M. Hadis, A. A. Manaf, S. H. Ngali, S. H. Herman. Fabrication and characterisation of fluidic based memristor sensor for liquid with hydroxyl group // Sens. Bio-Sens. Res. 14, pp. 21–29 (2017). DOI: 10.1016/j.sbsr.2017.04.002.
- [41]. A. A. Haidry, A. Ebach-Stahl, B. Saruhan. Effect of Pt/TiO_2 interface on room temperature hydrogen sensing performance of Memristor type $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ structure // Sens. Actuators B Chem. 253. pp. 1043–1054 (2017). DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.159.
- [42]. Kostiukevych O. M. Vplyv perekhidnykh protsesiv na formuvannia adsorbtsiinoho vidhuku sensorykh struktur na osnovi nanomaterialiv: avtoref. ... dys. kand. fiz.-mat. nauk: 11.06.24. Kyiv, 2024. 20 s. (In Ukrainian).
- [43]. V. A. Skryshevsky, O. M. Kostiukevych, I. I. Ivanov. Application of harmonic analysis and principal component analysis for discrimination of adsorbates in gas-sensitive ITO/nanostructured TiO_2 heterojunction // J. Nano- Electron. Phys. 14(1). 01005–1–01005–5 (2022). DOI: 10.21272/jnep.14(1).01005.
- [44]. V. Skryshevsky, O. Kostiukevych, I. Ivanov. ITO-nano-titania gas sensors at adsorption of ethanol, acetone and water molecules // Proc. 2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2018) (April, 24–26, 2018, Kyiv, Ukraine). P. 41–45 (2018).
- [45]. A. Adeyemo, J. Mathew, A. Jabir, C. Di Natale, E. Martinelli, M. Ottavi. Efficient sensing approaches for high-density memristor sensor array // J. Comput. Electron. 17. pp. 1285–1296 (2018). DOI: 10.1007/s10825-018-1176-y.
- [46]. T. Wang, H.-M. Huang, X.-X. Wang, X. Guo. An artificial olfactory inference system based on memristive devices // InfoMat. 3. pp. 804–813 (2021). DOI: 10.1002/inf2.1219610.1002/inf2.12196.
- [47]. M. Ottavi, V. Gupta, S. Khandelwal, S. Kvatinisky, J. Mathew, E. Martinelli, A. Jabir. The missing applications found: Robust design techniques and novel uses of memristors // Proc. 25th International Symposium on On-Line Testing and Robust System Design (IOLTS2019) (July 1–3, 2019, Rhodes, Greece). pp. 159–164 (2019). DOI: 10.1109/IOLTS46816.2019.
- [48]. S. Khandelwal, M. Ottavi, E. Martinelli, A. Jabir. Low power memristive gas sensor architectures with improved sensing accuracy // J. Comput. Electron. 21. pp. 1005–1016 (2022). DOI: 10.1007/s10825-022-01890-0.

Стаття надійшла до редакції 19.11.2024 р.

PACS 07.07.Df, 87.19.lt, 73.40.-c, 02.30.Ik

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.4.315567>

CHEMICAL SENSORS WITH MEMRISTIVE PROPERTIES: REVIEW

O. M. Kostiukevych¹, V. A. Skryshevsky²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, 4g Akademika Hlushkova Av, Kyiv, Ukraine, mirror@ukr.net;

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, Educational Scientific Institute of High Technologies, 4g Akademika Hlushkova Av, Kyiv, Ukraine.

Summary

Since 53 years after the first theoretical description of the memristor phenomenon and 16 years after the creation of the first memristor prototype, at least about a dozen different physical mechanisms for electrical resistance switching in semiconductor structures created using a wide variety of chemical compounds and nano-objects were proposed and implemented in practice: from simple double-layer oxide films to complex nanomechanical systems. However, the idea of using structures with non-volatile memory to detect and identify the antibodies or components of the gaseous environment began to arouse interest among scientists only in the last 10–12 years.

The occurrence of this new physical and technological direction, associated with the introduction of non-volatile memory technologies into the field of analytical instrumentation, is certainly caused by the modern surge of interest in the possibility of applying the principles of artificial intelligence and machine learning for the implementation of electronic devices that would be able to simulate the functioning not only the sense organs of living beings, but also those areas of their brains that are directly responsible for processing information received from sensitive receptors and forming analytical images of the environment with which these beings come into contact based on it.

This article provides a brief overview of the results of not numerous yet, but interesting studies, the goal of which is the combination of two key properties of the semiconductor structures considered by the authors: 1) sensitivity to the biomolecules or to the adsorption of molecules from the gaseous medium, which makes them similar to the receptors of olfactory neurons; 2) the ability to «remember» their previous electrophysical state after exposure to the analyte, which makes them similar to the synapses of the nervous system.

The analysis of literature data shows that the most suitable and promising types of memristors that could be used to solve the problem of creating neuromorphic chemo-sensitive systems, in particular, are nanoionic memristors based on the effects of valence changes and electronic memristors based on the effects of charge trapping/detrapping.

The use of memristive properties in gas sensors can also solve a number of other less complex problems that are not directly related to the creation of multisensory analogs of the olfactory organs of mammals, namely: to reduce the levels of degradation of the adsorption sensitivity of gas sensors over time by leveling the influence of the variation of their parameters due to aging, to increase the accuracy of concentration measurements and performance as well as to reduce energy consumption levels in devices that perform certain detection and signaling functions. All these topics are also discussed in the article.

Keywords: gas sensor, biosensor, heterostructure, nanomaterials, memristor, gasistor, hysteresis

PACS 07.07.Df, 87.19.lt, 73.40.-c, 02.30.Ik

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.4.315567>

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ ІЗ МЕМРИСТИВНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ (ОГЛЯД)

О. М. Костюкевич¹, В. А. Скришевський²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем, просп. Академіка Глушкова 4г, м. Київ, Україна, mirror@ukr.net;

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Навчально-науковий інститут високих технологій, просп. Академіка Глушкова 4г, м. Київ, Україна.

Реферат

Через 53 роки після першого теоретичного опису мемристорного ефекту та через 16 років після створення першого прототипу мемристора було запропоновано і реалізовано на практиці щонайменше десятки різних фізичних механізмів перемикання електричного опору у напівпровідникових структурах, створених із використанням найрізноманітніших хімічних сполук та наноб'єктів: від простих двошарових оксидних плівок до складних наномеханічних систем, однак ідея застосування структур із енергонезалежною пам'яттю для детектування та ідентифікації антигенів або компонентів газового середовища почала викликати інтерес у науковців лише в останні 10–12 років.

Виникнення цього нового фізико-технологічного напрямку, пов'язаного із упровадженням технологій енергонезалежної пам'яті у сферу аналітичного приладобудування, безумовно, є спричиненим сучасним сплеском інтересу до можливості застосування принципів штучного інтелекту та машинного навчання для реалізації електронних приладів, які були б здатні імітувати функціонування не лише органів чуття живих істот, а і тих ділянок їхнього мозку, які безпосередньо відповідальні за обробку отриманої від чутливих рецепторів інформації та формування на її основі аналітичних образів середовища, з яким ці істоти контактують.

В даній статті наводиться стислий огляд результатів тих, поки що не чисельних, але цікавих досліджень, за мету яких автори поставили поєднання двох ключових властивостей розглянутих ними напівпровідникових структур: 1) чутливості до біомолекул або до адсорбції з газового середовища, що споріднює їх із рецепторами нюхових нейронів; 2) здатності “запам'ятовувати” свій попередній електрофізичний стан після впливу аналіту, що робить їх подібними до синапсів нервової системи.

Аналіз літературних даних показує, що найбільш придатними і перспективними типами мемристорів, які можна було б використати для вирішення задачі створення нейроморфних хемосенсорних систем, зокрема, є нааноіонні мемристори на ефекті зміни валентності та електронні мемристори на основі ефектів перезаряджання пасткових рівнів.

Використання мемристорного ефекту у сенсорній електроніці здатне вирішити і ряд інших не таких комплексних проблем, що безпосередньо не пов'язані із створенням багатосенсорних аналогів нюхових органів ссавців, а саме: знизити рівні деградації адсорбційної чутливості газових сенсорів з часом шляхом нівелювання впливу варіації їхніх параметрів за рахунок старіння, підвищити точність вимірів концентрації і швидкодію, знизити рівні енергоспоживання у приладах, які виконують певні детектуючо-сигналізуючі функції. Про все це також йдеться у даній статті.

Ключові слова: газовий сенсор, біосенсор, гетероструктура, наноматеріали, мемристор, газистор, гістерезис