

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

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

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2025 – Т. 22, № 2

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського фізичного
товариства і Академії наук вищої школи
України

Ідентифікатор медіа: R30-03678
(zareestrovano Natsionalnoyu Radoyu
Ukrayini z pytany tel'ebachennya
i radiomovlennya vid 28.03.2024 za № 1050)

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

Журнал реферується українським рефера-
тивним журналом «Джерело» та індексується
у міжнародних базах Index Copernicus Inter-
national Journals Master List, Directory of Re-
search Journal Indexing, General Impact Factor,
Crossref і EBSCO

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 12 від 20.06.2025 р.

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

SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2025 – VOL. 22, No. 2

Scientific and Technical Journal

Established on 13.11.2003
Published 4 times a year

UDC 681.586

Founded by Odesa I. I. Mechnikov
National University

With the support of the Ukrainian Physical
Society and Higher School Academy of Sciences
of Ukraine

The Media Identifier: R30-03678
(registered by the National Council on
Television and Radio Broadcasting of Ukraine
as of 28.03.2024, No.1050)

The journal is included in the Category B
of the List of Specialist Scientific Publications
of Ukraine in physical and mathematical,
engineering and biological sciences

The journal is abstracted in the Ukrainian
journal of abstracts “Dzherelo” and indexed
in international databases Index Copernicus
International Journals Master List, Directory of
Research Journal Indexing, General Impact
Factor, Crossref and EBSCO

Published as per the resolution of the Academic
Council of Odesa I. I. Mechnikov National
University
Minutes No. 12 dated 20.06.2025

Editorial Board address:
2 Zmiiienka Vsevoloda St, ISEPTC (RL-3),
Odesa I. I. Mechnikov National University,
Odesa, 65082, Ukraine
Tel/Fax: +38(048)723-34-61

Редакційна колегія

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

О. Є. Беляєв (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Жаффрезік-Рено (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
О. В. Коваленко (Дніпро, Україна)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
С. В. Ленков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
А. Медвідь (Ріга, Латвія)
К. М. Музика (Харків, Україна)
А. С. Опанасюк (Суми, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
Ю. О. Сеті (Львів, Україна)
В. А. Скришевський (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)
Є. М. Шерегій (Жешув, Польща)

Editorial Board

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

A. E. Belyaev (Kyiv, Ukraine)
V. G. Verbitsky (Kyiv, Ukraine)
B. M. Galkin (Odesa, Ukraine)
Yu. O. Gunchenko (Odesa, Ukraine)
A. D'Amiko (Rome, Italy)
N. Jaffrezik-Renault (Lyon, France)
S. V. Dzyadevych (Kyiv, Ukraine)
G. V. Elskaya (Kyiv, Ukraine)
V. O. Ivanytsia (Odesa, Ukraine)
O. M. Kalashnikov (Nottingham, United Kingdom)
O. V. Kovalenko (Dnipro, Ukraine)
I. A. Kravchenko (Odesa, Ukraine)
S. V. Lenkov (Kyiv, Ukraine)
E. V. Malakhov (Odesa, Ukraine)
Arturs Medvids (Riga, Latvia)
K. M. Muzyka (Kharkiv, Ukraine)
A. S. Opanasyuk (Sumy, Ukraine)
S. M. Ryabchenko (Kyiv, Ukraine)
Yu. O. Seti (Lviv, Ukraine)
V. A. Skryshevsky (Kyiv, Ukraine)
N. F. Starodub (Kyiv, Ukraine)
M. V. Strikha (Kyiv, Ukraine)
A. Chaundhri (Chandigarh, India)
E. M. Sheregii (Rzeszow, Poland)

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

ЗМІСТ CONTENTS

Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors

M. V. Strikha, D. V. Antoniuk
WORK FUNCTION OF METALLIC NANOPARTICLE AS A FUNCTION OF ITS RADIUS AND CHARGE..... 4

M. B. Стріха, Д. В. Антонюк
РОБОТА ВИХОДУ МЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ ЯК ФУНКЦІЯ ЇЇ РОЗМІРУ ТА ЗАРЯДУ

V. B. Holskyi, R. Ya. Leshko, V. R. Karpiy, K. V. Holskyi
RESEARCH ON THE INFLUENCE OF THE GEOMETRY OF A QUANTUM MOLECULE ON ELECTRONIC STATIONARY STATES..... 9

В. Б. Гольський, Р. Я. Лешко, В. Р. Карпій, К. В. Гольський
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГЕОМЕТРІЇ КВАНТОВОЇ МОЛЕКУЛИ НА ЕЛЕКТРОННІ СТАЦІОНАРНІ СТАНИ

Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори Optical and optoelectronic and radiation sensors

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, B. S. Sokolovskii, B. I. Turko, O. S. Dzendzelyuk
FIELD-EFFECT TRANSISTORS BASED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE FILM FOR PHOTO AND RADIATION DETECTORS 19

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, Б. С. Соколовський, Б. І. Турко, О. С. Дзендзелюк
ПОЛЬОВІ ТРАНЗИСТОРИ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ ДЛЯ ФОТО- ТА РАДІАЦІЙНИХ ДЕТЕКТОРІВ

Хімічні сенсори Chemical sensors

D. Yu. Martynov, E. V. Shlein, D. V. Snizhko, Ia. M. Gnilitzkyi, I. I. Bespalova, M. I. Slipchenko, Yu. T. Zholudov
ELECTROCHEMILUMINESCENT SENSORS: MANUFACTURING TECHNOLOGIES AND ANALYTICAL CAPABILITIES. REVIEW 27

Д. Ю. Мартинов, Є. В. Шлейн, Д. В. Сніжко, Я. М. Гніліцький, І. І. Беспалова, М. І. Сліпченко, Ю. Т. Жолудов
ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ: ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ МОЖЛИВОСТІ. ОГЛЯД

N. V. Maslieieva, O. V. Bohdan, S. A. Stukalov, I. V. Zaginaylo
APPLICATION OF $p-n$ JUNCTIONS BASED ON GALLIUM ARSENIDE WITH SULFIDE-MODIFIED SURFACE AS AMMONIA SENSORS 48

Н. В. Маслєєва, О. В. Богдан, С. А. Стукалов, І. В. Загинайло
ВИКОРИСТАННЯ $p-n$ ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ З СУЛЬФІДНОМОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ В ЯКОСТІ СЕНСОРІВ АМІАКУ

Біосенсори Biosensors

Yu. Karpenko, V. Arkhypova, O. Kukla, S. Dzyadevych
MODELING THE RESPONSE OF AN ENZYME POTENTIOMETRIC BIOSENSOR BASED ON PH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR CREATININE DETERMINATION 54

Ю. Карпенко, В. Архипова, О. Кукла, С. Дзядевич
МОДЕЛЮВАННЯ ВІДГУКУ ФЕРМЕНТНОГО ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ PH-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КРЕАТИНІНУ

Інформація для авторів. Вимоги до оформлення статей у журнал..... 71
Information for authors.
Paper preparation requirements 74

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

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

PACS 85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333192>

РОБОТА ВИХОДУ МЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ ЯК ФУНКЦІЯ ЇЇ РОЗМІРУ ТА ЗАРЯДУ

М. В. Стріха^{1, 2}, <https://orcid.org/0000-0002-2380-0305>

*Д. В. Антонюк*¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
просп. Глушкова, 4г, Київ, 03022, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна.
e-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Анотація Одержано аналітичний вираз для опису зміни роботи виходу металевої наночастинки порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного зразка відповідного металу як функцію радіуса наночастинки та її зарядового стану. Показано, що для електронейтральних наночастинок робота виходу починає суттєво зменшуватися тільки для дуже малих радіусів порядку 2 нм і менше. Однак наявність на наночастинці вже одного елементарного заряду робить зміни роботи виходу помітними для радіусу порядку 10 нм, і цей ефект посилюється зі збільшенням заряду. При цьому наявність на наночастинці негативного заряду призводить до зменшення роботи виходу, а позитивного – до збільшення. Розглянуто перспективи використання зазначеного ефекту в хімічній та біологічній сенсорикі.

Ключові слова: металева наночастинка, робота виходу, радіус, заряд

Способи керування роботою вихода електрона посідають важливе місце в сучасних технологіях дизайну матеріалів (див. [1] і посилання там). Зниження роботи виходу є важливим, зокрема, з погляду одержання низьких полів вмикання і високих струмів для польової емісії, високих струмів для термоелектронної емісії тощо (див. [2 – 4]).

Це зниження роботи виходу може бути наслідком наноструктурованості поверхні,

виникнення на ній різноманітних нанопротрузій тощо. Просту напівфеноменологічну модель для опису такого явища в застосунку до «наноолівців» оксиду вольфраму побудовано нещодавно в [5], де показано: зменшення густини поверхневого електронного газу поблизу нановістря призводить до зменшення «об'ємного» значення роботи виходу (~4,55 еВ) приблизно на 10%. У [6] з використанням теорії функціоналу гус-

тини показано, що значна нерівність поверхні золота може знизити роботу виходу від початкового значення 5,18 еВ до величин, менших від 4 еВ.

Перспективним з погляду зниження роботи виходу може бути перехід від об'ємного матеріалу до ансамблю наночастинок. У роботі [7] методом Кельвінового зонду вивчалася залежність роботи виходу наночастинок золота на підкладинці провідного кремнію від їх розміру, причому шар ланцюжків органічних молекул утворював тонкий тунельний бар'єр між наночастинками і кремнієм. Показано, що в діапазоні радіусів наночастинок від 2 нм до 10 нм робота виходу лежала в діапазоні від 3,4 до 3,9 еВ. Таке суттєве зменшення порівняно з об'ємним значенням у понад 5,1 еВ автори пояснили сукупністю геометричних факторів та наявністю в наночастинок у досліджуваній гетеросистемі негативного заряду.

У цій роботі ми одержимо загальний вираз для опису зміни роботи виходу порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного зразка залежно від радіуса наночастинок та її зарядового стану, обчислимо цю функцію в реалістичному діапазоні значень радіусів та зарядів і порівняємо результати з наявними експериментальними даними для наночастинок золота і срібла.

Можна розділити зміну роботи виходу $\Delta\Phi(R, N)$ порівняно з її значенням у масивному зразку Φ_0 на два доданки [7], перший з яких $\Phi_{im}(R)$ описує зміну сил зображення при переході від плоскої поверхні об'ємного зразка до наночастинок з радіусом R , а другий $\Phi_c(R, N)$ – електростатичний потенціал наночастинок з зарядом eN :

$$\Phi(R, N) - \Phi_0 \equiv \Delta\Phi(R, N) = \Phi_{im}(R) + \Phi_c(R, N). \quad (1)$$

Надалі ми нехтуємо залежністю роботи виходу від вибору конкретної кристалічної поверхні, вважаючи її неістотною порівняно зі змінами, які ми вивчаємо. У рамках феноменологічного підходу сил зображення, розвинутого в [8], з виразу (10) роботи [5] у наближенні $4R\sqrt{2\pi n} \gg 1$ (n – концентрація 2D електронно-

го газу на поверхні наночастинок), легко отримати вираз

$$\Phi_{im}(R) = -\left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{4R}. \quad (2)$$

Другий доданок легко записати через електростатичний потенціал на поверхні кулі з зарядом eN і радіусом R :

$$\Phi_c(R, N) = N\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{R}. \quad (3)$$

Звернемо увагу, що потенціал (3) має знак «мінус», коли на наночастинок розміщено негативний заряд (робота виходу знижується порівняно з Φ_0) і «плюс», якщо на наночастинок розміщено позитивний заряд (робота виходу підвищується). Підставляючи (2), (3) до (1), одержуємо:

$$\Delta\Phi(R, N) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right)\left(N - \frac{1}{8}\right). \quad (4)$$

Важливо, що вираз (4) описує зміну роботи виходу в залежності від радіуса і заряду для всіх металічних наночастинок, незалежно від їх хімічної природи (що є наслідком використання вище наближень). Підставивши до (4) значення відповідних величин, ще раз перепишемо цей вираз як:

$$\Delta\Phi(R, N)(eV) = \left(\frac{1.14}{R(nm)}\right)\left(N - \frac{1}{8}\right). \quad (5)$$

З (5) видно, що зв'язування на наночастинок навіть одного позитивного чи негативного електронного заряду змінює роботу виходу значно суттєвіше, ніж для випадку електронейтральної наночастинок того ж розміру. Наприклад, робота виходу наночастинок золота 3,6 еВ діаметром 10 нм у роботі [7] була пояснена наявністю на кожній з них заряду 5 електронів. Водночас у [9] спостерігалася збільшення роботи виходу наночастинок срібла з 5,29 еВ до 5,53 еВ зі зменшенням їх розміру від 35 нм до 4 нм. Вираз (5) дозволяє пояснити цей ефект наявністю на наночастинках срібла позитивного заряду.

На рис.1 зображено функцію $\Delta\Phi(R, N)$, обчислену за (5) для значень R у діапазоні 1 – 30 нм і N у діапазоні від +10 до –10.

З рис.1 видно: для електронейтральних наночастинок робота виходу починає суттєво зменшуватися тільки для дуже малих радіусів порядку 2 нм і менше. Однак наявність вже одного елементарного заряду робить зміни роботи виходу помітними для радіусу порядку 10 нм, і ефект посилюється зі збільшенням заряду.

З погляду розрахункових кривих на рис.1 експериментальні дані [7, 9] легко пояснити тим, що заряд наночастинки зменшується зі зменшенням її радіусу: щоб потенціал поверхонь ансамблів наночастинок різного радіусу, що перебувають у контакті, залишався сталим, має виконуватися лінійна залежність $N(R) \sim R$.

Слід відзначити: в роботах [7, 9] робота виходу визначалася методом Кельвінового зонду для кожної окремої наночастинки. Од-

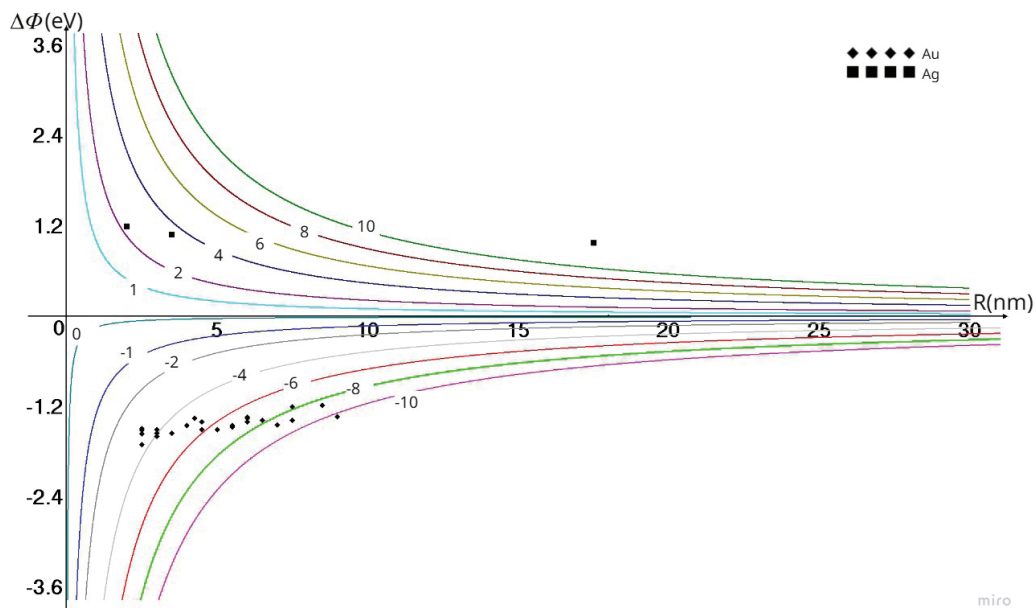


Рис. 1. Зміна роботи виходу $\Delta\Phi(R, N)$, розрахована за (5) як функція радіусу наночастинки R та кількості N зв'язаних на ній елементарних зарядів (у діапазоні від +10 до –10). Тут такі наведено експериментальні величини для наночастинок золота [7] і срібла [9].

нак у випадку напр. використання ансамблю наночастинок як катода для холодної емісії, що описується формулою Фаулера-Нордгейма, актуальною є задача про визначення середнього значення роботи виходу за ансамблем наночастинок.

Як показують, напр., дані [7, 10], розподіл металевих наночастинок за розмірами для багатьох задач може бути апроксимовано розподілом Релея [11]. Функція розподілу ймовірностей при цьому записується як:

$$f(R, \sigma) = \frac{R}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right); \quad R \geq 0, \sigma > 0, \quad (6)$$

а математичне очікування (для нас – середнє значення радіусу R_o) пов'язане з параметром σ співвідношенням:

$$R_o = \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}. \quad (7)$$

Обчислення інтегралу для середнього значення зміни роботи виходу з урахуванням (7) дає:

$$\langle \Delta\Phi(R, N) \rangle = \int_0^\infty \Delta\Phi(R, N) f(R, \sigma) dR = \Delta\Phi(R_o, N). \quad (8)$$

Таким чином, середнє значення зміни роботи виходу для ансамблю наночастинок, роз-

поділених за Релеєм, дорівнює зміні роботи виходу (4) для середнього значення розміру наночастинки R_o .

Проведені нами розрахунки за одержаною формулою (5) показують: зміни роботи виходу порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного зразка є функцією радіуса наночастинки та її зарядового стану. Для електронейтральних наночастинок робота виходу починає суттєво зменшуватися тільки для дуже малих радіусів порядку 2 нм і менше. Однак наявність вже одного елементарного заряду робить зміни роботи виходу помітними для радіусу порядку 10 нм, і ефект посилюється зі збільшенням заряду. При цьому наявність на наночастинці негативного заряду призводить до зменшення роботи виходу, а позитивного – до збільшення; обидва ці ефекти спостерігалися експериментально [7, 9].

Якщо ми розглядаємо ансамбль наночастинок, між якими існує електричний контакт, то заряд окремої наночастинки зменшується зі зменшенням її радіусу: щоб потенціал поверхонь ансамблю наночастинок різного радіусу залишався сталим, має виконуватися лінійна залежність $N(R) \sim R$. Також показано, що середнє значення зміни роботи виходу для ансамблю наночастинок, розподілених за Релеєм, дорівнює зміні роботі виходу (4) для середнього значення розміру наночастинки R_o .

Проведений розгляд підтверджує висновок [7]: на основі вимірювання заряду наночастинки за зміною її роботи виходу, визначеною методом Кельвінового зонду, можна створити чутливий пристрій для зарядової сенсорики лише з двома терміналами, одним з яких є провідна підкладка, відокремлена від наночастинки тунельним бар'єром, а другим – зонд на відстані кількох нанометрів від наночастинки. Такий пристрій матиме конструктивні переваги перед традиційним транзистором на одному електроні, який потребує мінімум трьох терміналів. До того ж, він не матиме властивих для такого транзистора обмежень на роботу при кімнатній температурі й може бути використаний як хімічний чи біологічний сенсор.

Список використаної літератури

- [1]. Yuzhuo Luo, YunqingTang, Tsai-Fu Chung, Cheng-LingTai, Chih-Yuan Chen, Jer-RenYang & D.Y. Li. Electron work function: an indicative parameter towards a novel material design methodology. *Scientific Reports* **11**: 11565 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90715-4>
- [2]. M. V. Strikha, A. M. Goriachko. A theoretical model for description of work function lowering for semiconductor / insulator under the influence of the charged bilayer in the surface region. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **19**, No. 3: 23-29 (2022). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265293>
- [3]. M. V. Strikha, D. V. Antoniuk. The impact of adsorbed monolayers with an arbitrary concentration ratio of opposite charges on the electron affinity of a semiconductor. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **20**, No. 1: 4 – 10 (2023). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.1.275941>
- [4]. M. V. Strikha, A. M. Goriachko. Surfaces with Lowered Electron Work Function: Problems of Their Creation and Theoretical Description. A Review. *Ukrainian Journal of Physics* **68**, No. 8: 551-576 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.8.549>
- [5]. M. V. Strikha, I. Ye. Oliynyk. Reduction of Work Function in Nanostructured Modern Cathodes for the Field Emission (Based on the Example of Tungsten Oxide W18O49 “Nanopencils”). *Physics and Chemistry of Solid State* **26**, No. 1: 190-195 (2025). <https://doi.org/10.15330/pcss.26.1.190-195>
- [6]. B. Aghili, S. Rahbarpour, M. Berahman, A. Horri. Influence of Surface Roughness on the Work Function of Gold: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **128**, 19: 8077–8084 (2024). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01068>
- [7]. Yingjie Zhang, Olivier Pluchery, Louis Caillard, Anne-Felicie Lamic-Humblot, Sandra Casale, Yves J. Chabal, and Miquel Salmeron. Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements.

Nano Lett. **15**: 51–55 (2015). <https://dx.doi.org/10.1021/nl503782s>

[8]. I. Brodie, S.H. Chou, H. Yuan. A general phenomenological model for work function. *Surface Science*, **625**, 112–118 (2014). 10.1016/j.susc.2014.03.002

[9]. Mathias Schnipper et al. Electronic Properties of Ag Nanoparticle Arrays. A Kelvin Probe and High Resolution XPS Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 725–730 (2007). DOI: 10.1039/b611496b

[10]. R. Esparza, G. Rosas, E. Valenzuela, S.A. Gamboa, U. Pal, R. Pérez. Structural analysis and shape-dependent catalytic activity of Au, Pt and Au/Pt nanoparticles. *Revista Matéria*, **13**, 579 – 586 (2008). <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11002>

[11]. B. V. Hniedenko. Kurs teorii ymovirnostei. Kyiv: VPTs Kyivskiy universytet (2010) (*In Ukrainian*).

Стаття надійшла до редакції 17.04.2025 р.

PACS 85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333192>

WORK FUNCTION OF METALLIC NANOPARTICLE AS A FUNCTION OF ITS RADIUS AND CHARGE

M. V. Strikha^{1, 2}, D. V. Antoniuk¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, 4g Akademika Hlushkova Ave, Kyiv, 03022, Ukraine

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauky Ave, Kyiv, 03028, Ukraine
e-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Abstract. An analytical expression was obtained for the variation of the work function of a metallic nanoparticle in comparison with its value for the flat surface of the bulk corresponding metal as a function of the nanoparticle radius and its charge. It was demonstrated, that the work function for electroneutral nanoparticles starts to diminish essentially for the small radii of 2 nm and less. However, even a single elementary charge, placed on nanoparticle, makes the variation of the work function essential for its radius of 10 nm order, and this effect increases with the increase of the charge. The negative charge placed on nanoparticle causes the decrease of its work function, and the positive one – its increase. The perspectives for the use of an effect under examination in chemical and biological sensing are discussed.

Keywords: metallic nanoparticle, work function, radius, charge

PACS: 79.60.Gv

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.330121>

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГЕОМЕТРІЇ КВАНТОВОЇ МОЛЕКУЛИ НА ЕЛЕКТРОННІ СТАЦІОНАРНІ СТАНИ

*В. Б. Гольський, <https://orcid.org/0009-0003-7282-8050>**Р. Я. Лешко, <https://orcid.org/0000-0002-9072-164X>**В. Р. Карпій,**К. В. Гольський*

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
кафедра фізики та інформаційних систем,
вул. Стрийська, 3, м. Дрогобич, Україна, e-mail: hol.wit@dspu.edu.ua

Анотація. Робота присвячена дослідженню квантової молекули, яка утворено з трьох сферичних квантових точок, які розміщені вздовж однієї прямої. Проаналізовано геометрію лінійної квантової молекули, яка утворена з трьох сферичних нанокристалів. Вибрано для дослідження чотири випадки розміщення. Отримано дисперсійне рівняння для дослідження енергетичного спектру електрона в лінійній квантовій молекулі з трьох сферичних квантових точок. Проаналізовано вплив відстані між квантовими точками та розмірів квантової точки на енергетичний спектр в симетричній КТ. Для порівняння було використано метод скінчених елементів, який підтвердив якісну картину результатів та дав можливість проаналізувати густину ймовірності та ймовірність перебування електрона в лінійній квантовій молекулі. Результати показують, що можна керувати місцем перебування електрона надавши йому певні значення енергії.

Ключові слова: квантова молекула, енергетичний спектр електрона, ймовірність перебування частинки

Вступ

Напівпровідникові квантові точки (КТ) є перспективною основою для опрацювання квантової інформації в пристроях на базі твердого тіла [1-2]. Конфігурація КТ вирізняється перевагами при реалізації квантових бітів (кубітів), зокрема завдяки відносно тривалому часу збереження когерентності спіну електрона, перспективам масштабування за рахунок усталених технологій виробництва та компактним фізичним розмірам на один кубіт. На сьогоднішній день КТ із заданими характеристиками були об'єднані у квантові молекули (КМ) різної складності: подвійні [3], утворені з трьох [2], чотирьох [4] та п'яти нанокристалів [5], з метою збільшення кількості кубітів. Багатоточкові структури також використовуються для дослідження електронної взаємодії, як-от

у квантових клітинних автоматах [2], моделі Фермі-Хаббарда [6] та у випадках негативного обмінного зв'язку [7].

Зростання кількості наночастинок у квантовій молекулі переводить таку наносистему у структуру надґратки на основі КТ. Такі конфігурації були проаналізовані в дослідженнях [8-9], де вивчались енергетичні рівні та оптичні характеристики. Зокрема проаналізовано випадки надґратки КТ з двома різними КТ у базисі надґратки. Автори розглянули спектр енергетичних рівнів електронів для $1s$ - та трьох $1p$ -підзон у залежності від розмірів квантових точок. Також було розраховано коефіцієнт міжзонного поглинання лінійно поляризованого світла в одновимірному масиві впорядкованих сферичних КТ.

Теоретичний аналіз КМ, складеної з двох КТ різної форми: циліндричної, кубічної та

сферичної було здійснено в роботах [10-12]. Для кожної геометрії було знайдено аналітичні розв'язки рівняння Шредінгера з урахуванням реального енергетичного бар'єру на межі матеріалів. Отримано енергетичні спектри електрона в залежності від розмірів та відстані між КТ, що пояснюється явищем тунелювання між точками.

У роботі [13] розглянуто вплив скінченного розриву зон між середовищами та просторових обмежень у КМ з трьох КТ, центри яких утворюють трикутник. Для опису електронного стану було використано метод лінійної комбінації квантових ямних орбіталей. Робота [14] присвячена впливу деформацій в аналогічній КМ. Недослідженими залишається енергетичні спектри електрона у КМ з трьох КТ, в якій нанокристали розміщені вздовж однієї прямої. Саме цьому питанню присвячена ця робота.

2. Аналіз геометрії лінійної молекули, що утворена з трьох КТ

Розглянемо геометрію квантової молекули із трьох сферичних нанокристалів, центри яких розміщені на одній прямій. В загальному випадку розміри КТ (R_1, R_2, R_3) та відстані (d_1, d_2) між межами їх поділу можуть бути різними. Проте найбільший інтерес викликають симетричні випадки, оскільки в них можуть проявлятися специфічні фізичні особливості.

Спочатку розглянемо випадок, коли розміри квантових точок ($R_1 = R_2 = R_3$) і відстані між їхніми поверхнями ($d_1 = d_2$) однакові (Рис. 1.а). За таких умов можливі дві ситуації: сталий розмір нанокристалів при одночасній зміні відстані між нанокристалами, або одночасна зміна величини нанокристала при сталій відстані між їхніми поверхнями. Якщо ж зафіксувати розміри усіх трьох КТ ($R_1 = R_2 = R_3$)

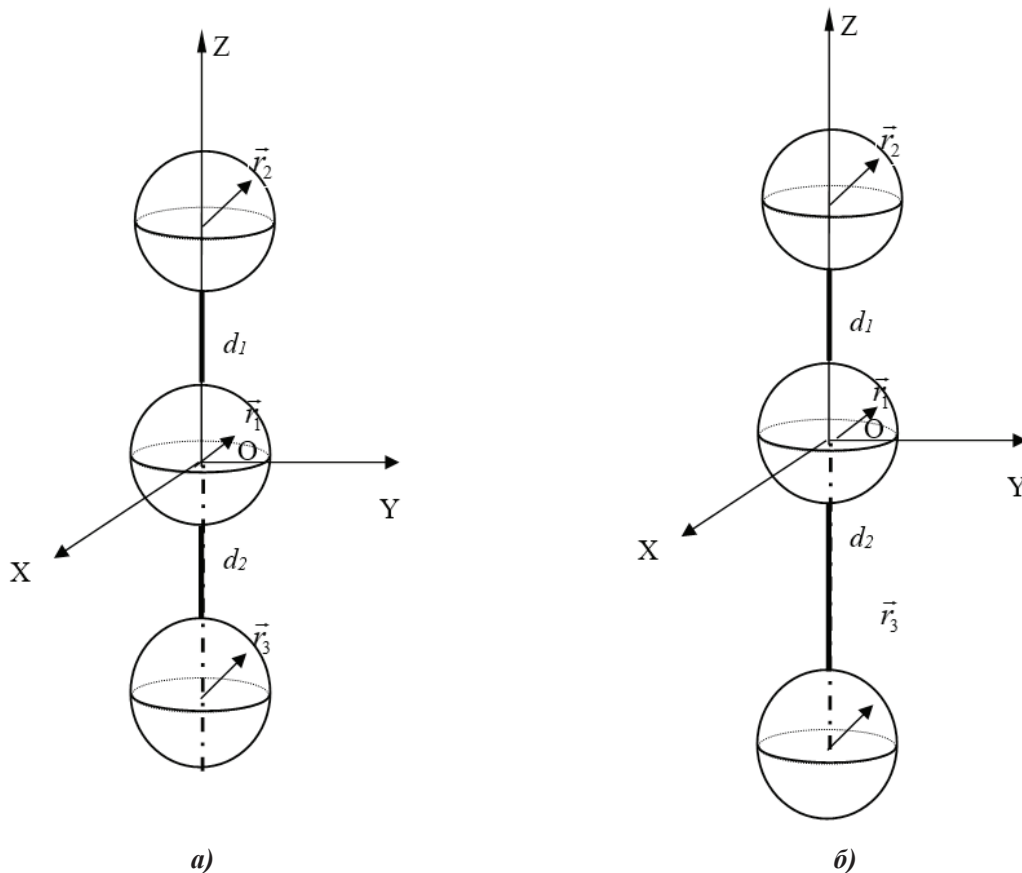


Рис. 1. Схема лінійної КМ: а) симетричне розміщення КТ; б) несиметричний випадок із «рухомою» однією з крайніх КТ.

та відстані ($d_l = \text{const}$) між середньою і однією із крайніх КТ (Рис 1.б), то отримаємо можливість змінювати відстань від іншої КТ до цієї пари.

Ще два варіанти частково симетричного розташування нанокристалів у квантовій матриці можна реалізувати шляхом зміни їх розмірів при незмінній відстані між ними

($d_l = d_2$). В одному випадку можна залишити фіксованими розміри двох крайніх КТ ($R_l = R_3 = \text{const}$) і змінювати величину центрального нанокристалу (R_2) (Рис. 2.а). Для іншого ж випадку, радіус центрального залишається без змін ($R_2 = \text{const}$), а змінюються розміри крайніх нанокристалів, при цьому вони мають однаковий розмір ($R_l = R_3$) (Рис.2.б).

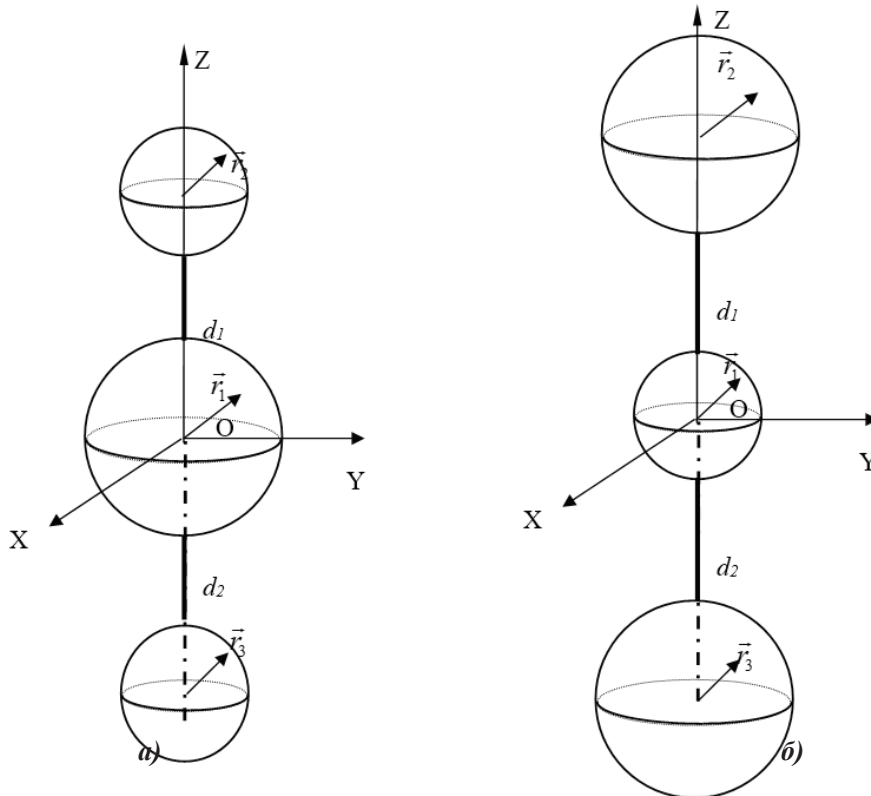


Рис. 2. Схема КМ із фіксованими відстанями між межами поділу КТ:
а) змінна величина середнього нанокристала, при сталих розмірах двох крайніх;
б) зміні величини крайніх нанокристалів, при сталих розмірах середнього.

3. Постановка та розв'язок задачі

Розглянемо лінійну квантову молекулу з трьох сферичних КТ, що розміщені вздовж прямої. Систему координат виберемо так, щоб центри КТ лежали на осі OZ , а точка O знаходилась в центрі середньої КТ (Рис. 1-2).

Гамільтоніан електрона в наближенні ефективної маси для даної гетеросистеми має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m} \nabla + U(r), \quad (1)$$

де

$$U(r) = \begin{cases} 0, & \text{якщо } r \text{ пробігає область матриці} \\ U_0, & \text{якщо } r \text{ знаходить в області КТ} \end{cases}, \quad (2)$$

m – ефективна маса електрона для відповідної області, $U_0 < 0$.

Розв'яжемо задачу в наближенні лінійної комбінації орбіталей квантових ям. Для цьо-

го хвильову функцію представлено як лінійну комбінацію хвильових функцій електрона окремих КТ:

$$\Psi(r) = C_1 \Psi_1(r) + C_2 \Psi_2(r) + C_3 \Psi_3(r), \quad (3)$$

де $\Psi_i(r)$ – хвильова функція основного стану i -ої КЯ ($i = 1, 2, 3$), які з переведенням в декартову систему координат мають вигляд:

$$\Psi_1(x, y, z) = \begin{cases} A_1 \frac{\sin k \sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_1)^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_1)^2}}, & \text{для } x^2 + y^2 + (z - a_1)^2 \leq R_1^2 \\ B_1 \frac{\exp(-\chi \sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_1)^2})}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_1)^2}}, & \text{для } x^2 + y^2 + (z - a_1)^2 > R_1^2 \end{cases},$$

$$\Psi_2(x, y, z) = \begin{cases} A_2 \frac{\sin k \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, & \text{для } x^2 + y^2 + z^2 \leq R_2^2 \\ B_2 \frac{\exp(-\chi \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, & \text{для } x^2 + y^2 + z^2 > R_2^2 \end{cases},$$

$$\Psi_3(x, y, z) = \begin{cases} A_3 \frac{\sin k \sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_2)^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_2)^2}}, & \text{для } x^2 + y^2 + (z - a_2)^2 \leq R_3^2 \\ B_3 \frac{\exp(-\chi \sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_2)^2})}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a_2)^2}}, & \text{для } x^2 + y^2 + (z - a_2)^2 > R_3^2 \end{cases}$$

$$a_1 = R_1 + R_2 + d_1, \quad a_2 = R_3 + R_2 + d_2,$$

$$k_i = \sqrt{\frac{2m_i}{\hbar^2} |U_0 - E_i^{one}|}, \quad \chi_i = \sqrt{\frac{2m_i}{\hbar^2} |E_i^{one}|},$$

$$A_i = \frac{1}{\sqrt{\frac{R_i}{2} - \frac{\sin(k_i R_i)}{4k_i} + \frac{\sin^2(k_i R_i)}{2\chi_i}}}, \quad B_i = \frac{\sin(k_i R_i)}{\exp(-\chi_i R_i)}.$$

R_i – радіус i -ої КТ, E_i^{one} – енергія електрона в i -й ізольованій КТ.

Якщо підставити (3) в стаціонарне рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1), отримаємо:

$$\hat{H}(C_1 \Psi_{1s}(r) + C_2 \Psi_{2s}(r) + C_3 \Psi_{3s}(r)) = E(C_1 \Psi_{1s}(r) + C_2 \Psi_{2s}(r) + C_3 \Psi_{3s}(r)). \quad (4)$$

Помножимо (4) зліва спочатку на $\Psi_1^*(x, y, z)$, потім $\Psi_2^*(x, y, z)$ і $\Psi_3^*(x, y, z)$ та про інтегруємо по всьому просторі:

$$\begin{cases} C_1 H_{11} + C_2 H_{12} + C_3 H_{13} = EC_1 S_{11} + EC_2 S_{12} + EC_3 S_{13}, \\ C_1 H_{21} + C_2 H_{22} + C_3 H_{23} = EC_1 S_{21} + EC_2 S_{22} + EC_3 S_{23}, \\ C_1 H_{31} + C_2 H_{32} + C_3 H_{33} = EC_1 S_{31} + EC_2 S_{32} + EC_3 S_{33}, \end{cases} \quad (5)$$

де $H_{ij} = \int \Psi_i^*(x, y, z) \hat{H} \Psi_j(x, y, z) dx dy dz$,
 $S_{ij} = \int \Psi_i(x, y, z) \Psi_j(x, y, z) dx dy dz$
 $i, j = 1, 2, 3$.

Перенесемо усе з правої частини рівнянь системи (5) в ліву та згрупуємо по коефіцієнтах C_i . Отримаємо систему рівнянь з невідомими коефіцієнтами хвильової функції (3):

$$\begin{cases} C_1 (H_{11} - ES_{11}) + C_2 (H_{12} - ES_{12}) + C_3 (H_{13} - ES_{13}) = 0, \\ C_1 (H_{21} - ES_{21}) + C_2 (H_{22} - ES_{22}) + C_3 (H_{23} - ES_{23}) = 0, \\ C_1 (H_{31} - ES_{31}) + C_2 (H_{32} - ES_{32}) + C_3 (H_{33} - ES_{33}) = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Оскільки $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$ згідно умови нормування хвильових функцій окремих КТ, система набере остаточного вигляду:

$$\begin{cases} C_1 (H_{11} - E) + C_2 (H_{12} - ES_{12}) + C_3 (H_{13} - ES_{13}) = 0, \\ C_1 (H_{21} - ES_{21}) + C_2 (H_{22} - E) + C_3 (H_{23} - ES_{23}) = 0, \\ C_1 (H_{31} - ES_{31}) + C_2 (H_{32} - ES_{32}) + C_3 (H_{33} - E) = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Як відомо з курсу лінійної алгебри, система однорідних рівнянь має розв'язок, відмінний від нульового, коли детермінант цієї системи дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & (H_{12} - ES_{12}) & (H_{13} - ES_{13}) \\ (H_{21} - ES_{21}) & (H_{22} - E) & (H_{23} - ES_{23}) \\ (H_{31} - ES_{31}) & (H_{32} - ES_{32}) & (H_{33} - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

Дисперсійним рівнянням для електрона в КМ, що утворена з трьох сферичних КТ буде рівняння (8), яке розв'язано чисельно.

4. Аналіз результатів

Дослідження зосереджене на вивченні стаціонарних станів електрона в молекулі, що утворена з КТ сферичної форми системи *GaAs*/*AlAs*. Ефективна маса електрона у цих матеріалах складає $m_{GaAs} = 0.063m_0$ та $m_{AlAs} = 0.15m_0$, де m_0 – маса вільного електрона. А розрив зон в даній гетеросистемі, що визначає глибину потенціальної ями, дорівнює 560 *meV*. Розглянемо КТ таких розмірів, щоби в них існував один зв'язаний електронний стан. Діапазон радіусів таких нанокристалів обраної системи повинен

змінюватись від 14.1 до 25.4 $\text{\AA}$ ⁰, що приблизно становить 2.5 – 4.5 сталих ґратки *GaAs* ($a_{GaAs}^0 = 5.65 \text{\AA}$).

Симетричні випадки розміщення нанокристалів в КМ продемонстровані рисунками 3 і 4. Енергію електрона як функцію відстані між поверхнями КТ наведено на Рис. 3. Розміри усіх нанокристалів складали 3,5 сталих ґратки *GaAs* ($R_1 = R_2 = R_3 = 19.8 \text{\AA}$), а відстань $d_1 = d_2 = n_a \cdot a_{AlAs}^0$ між межами поділу змінювалась

від 2 до 10 сталих ґратки $AlAs$ ($a_{AlAs} = 5.66 \text{ \AA}$). В цьому випадку КМ характеризується трьома рівнями, які із збільшенням відстані зливаються в один, що відповідає енергії електрона в ізольованій КТ. Величина розщеплення енергій основного і першого збудженого станів $\Delta E_{0,1} = 20.5 \text{ меВ}$ для $d_1 = d_2 = 2a_{AlAs}$ ($n_a = 2$), а між енергіями першим і другим збудженими станами – $\Delta E_{1,2} = 25.6 \text{ меВ}$. Якщо відстань становить $6a_{AlAs}$ то $\Delta E_{0,1} = 2.6 \text{ меВ}$, а $\Delta E_{1,2} = 2.7 \text{ меВ}$.

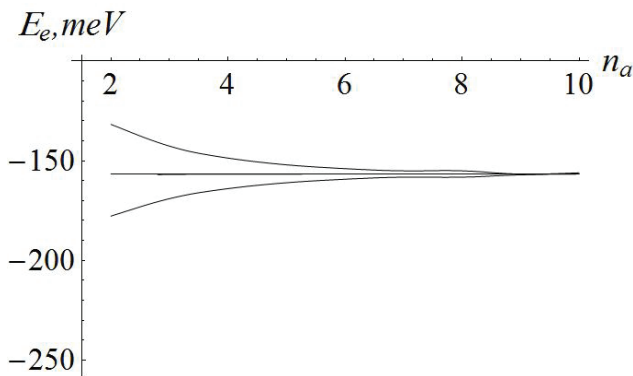


Рис. 3. Енергетичний спектр електрона в симетричній лінійній КМ в залежності від відстані між КТ (n_a – визначає відстань в сталих ґратках $AlAs$).

Другий симетричний випадок демонструє залежність енергії електрона в лінійній КМ в залежності від розмірів КТ при фіксованій відстані $d_1 = d_2 = 3a_{AlAs}$ (Рис. 4). Як видно із графіка, збільшення розмірів нанокристалів, що складають лінійну КМ призводить зменшення величини розщеплення, як між енергетичними рівнями основного і першого збуджених станів, так і між енергетичними рівнями збуджених станів. Коли радіус КТ дорівнює 2.5 сталих ($n_R = 2.5$) ґратки $GaAs$ ($R_1 = R_2 = R_3 = 14.1 \text{ \AA}$), то $\Delta E_{0,1} = 19.6 \text{ меВ}$ і $\Delta E_{1,2} = 33.1 \text{ меВ}$. При збільшенні радіуса до 4.5 сталих ґратки $GaAs$ ($R_1 = R_2 = R_3 = 25.4 \text{ \AA}$) – $\Delta E_{0,1} = 6.4 \text{ меВ}$, а $\Delta E_{1,2} = 7.1 \text{ меВ}$.

Перейдемо до несиметричних випадків. В першому (Рис. 5) розміри КТ були однакові і становили 3.5 сталих ґратки $GaAs$. Дві фіксовані КТ знаходились на відстані $d_1 = 3a_{AlAs}$.

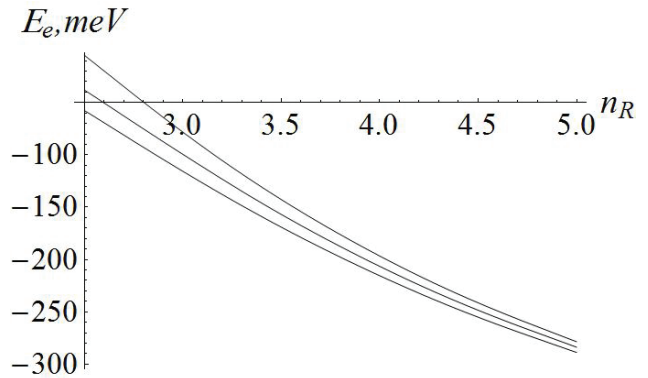


Рис. 4. Енергетичний спектр електрона в симетричній лінійній КМ в залежності від розмірів КТ (n_R – визначає радіус нанокристалу в сталих ґратки $GaAs$).

Відстань d_2 між середньою та іншою крайньою КТ змінювалась від $n_a = 2$ до $n_a = 10$. В цьому випадку система характеризується трьома станами енергій електрона для будь яких відстаней. Енергія першого збудженого стану практично не міняється. А енергія основного стану спочатку зростає і виходить на насичення при відстані $n_a = 5$. Протилежна ситуація із другим збудженим станом, який спадає і виходить на насичення при тій же відстані n_a . Різниці енергій між рівнями для $d_2 = 2a_{AlAs}$ становлять $\Delta E_{0,1} = 17 \text{ меВ}$ і $\Delta E_{1,2} = 20.4 \text{ меВ}$, а коли $d_2 = 5a_{AlAs}$ – $\Delta E_{0,1} = 9.4 \text{ меВ}$ і $\Delta E_{1,2} = 10.3 \text{ меВ}$.

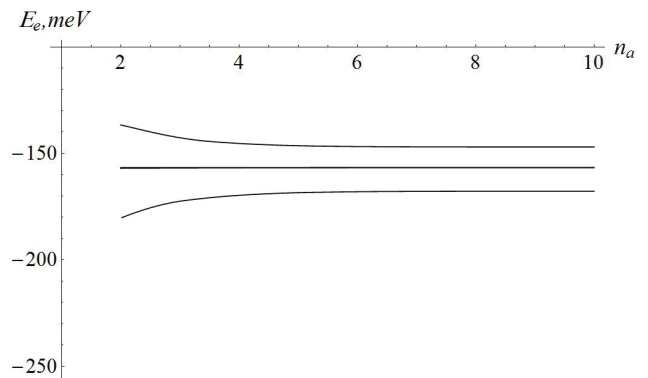


Рис. 5. Енергетичний спектр електрона в несиметричній лінійній КМ (дві КТ фіксовані) в залежності від відстані третьої КТ до двох інших.

В двох наступних випадках фіксованими були відстані між межами КТ, що утворюють молекулу, а їх розміри змінювались. На Рис. 6. радіус центрального нанокристала становив

$R_2 = 3.5a_{GaAs}$ змінювались розміри двох крайніх. Відстань між межами КТ становила $d_1 = d_2 = 3a_{AlAs}$. У випадку ($R_1 = R_3 = 2.5a_{GaAs} = 14.1 \text{ \AA}$) система характеризується трьома енергетичними рівнями: основним та двома збудженими. Найнижчий рівень виникає внаслідок середньої КТ, а два збуджені близькі до стаціонарного стану електрона в двох крайніх нанокристалах. Проте зміщенні: один понизився, а другий піднявся. Це можна пояснити розщепленням рівнів між двома квантовими ямами однакового розміру. Різниця енергій між енергетичними рівнями електрона становлять $\Delta E_{0,1} = 118.6 \text{ meV}$ і $\Delta E_{1,2} = 8 \text{ meV}$. При збільшенні крайніх нанокристалів спостерігається значна різницями між рівнями, коли система проходить симетричний випадок. Коли ж крайні КТ більші внутрішньої, наприклад $R_1 = R_3 = 4a_{GaAs}$, різниця енергій основного і першого збудженого станів стає невеликою – $\Delta E_{0,1} = 2 \text{ meV}$, на відміну від різниці енергій першого та другого збуджених станів $\Delta E_{1,2} = 52.6 \text{ meV}$. А при подальшому збільшенні розмірів $\Delta E_{0,1}$ стає меншим одного meV .

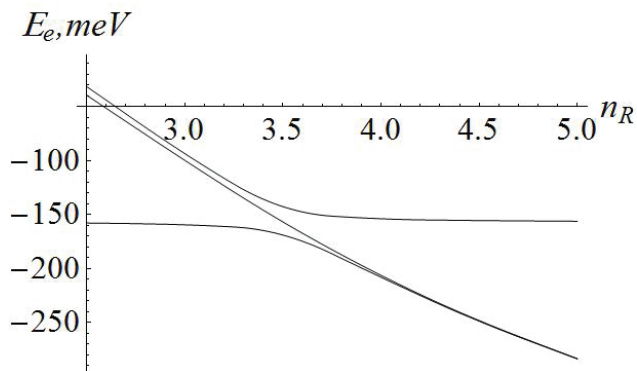


Рис. 6. Енергетичний спектр електрона в несиметричній лінійній КМ в залежності від розміру двох крайніх КТ.

Для енергетичного спектра електрона із Рис. 7. фіксованими були розміри крайніх КТ – $3.5a_{GaAs}$, а відстані між межами КТ була такою ж як і в попередньому випадку. У цій ситуації для розміру середньої КТ ($R_2 = 2.5a_{GaAs}$) в наносистемі буде існувати також три стаціонарні стани, проте основний та перший збуджений будуть близькі між собою – $\Delta E_{0,1} = 2.2 \text{ meV}$. А різниця $\Delta E_{1,2}$ становить 125.4 meV . Як і в по-

передньому випадку перебудова спектру відбувається після симетричного розміщення нанокристалів. Так уже коли $R_2 = 4a_{GaAs}$ основний стан знаходиться значно нижче, ніж два збудженні, а різниця рівнів приймає такі значення: $\Delta E_{0,1} = 2.2 \text{ meV}$, $\Delta E_{1,2} = 51.4 \text{ meV}$. На Рис. 6 та 7 спостерігається ефект, коли енергетичні рівні наближаються, але не перетинаються. Це явище відоме як антикросинг (anticrossing).

Крім методу лінійної комбінації орбіталей квантових як, в роботі було проведено розрахунки енергетичного спектра досліджуваної наносистеми методом скінчених елементів. Якісна картина наведених залежностей зберігається, проте кількісно рівні енергії відрізняються на 3 % для відстані дві сталі ґратки між межами нанокристалів, і зменшується до 0.7 %, коли відстань рівна 6 сталих ґратки.

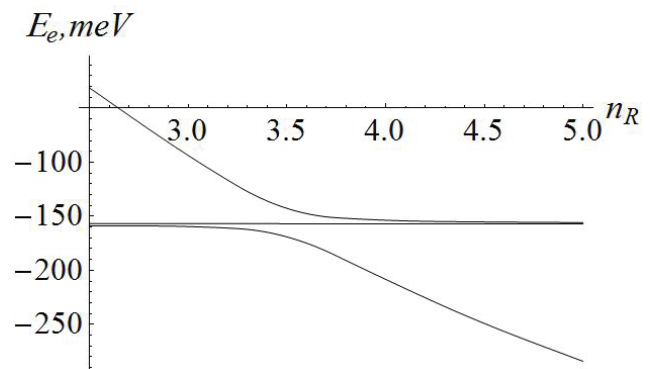


Рис. 7. Енергетичний спектр електрона в несиметричній лінійній КМ в залежності від розміру середньої КТ.

Цим методом було побудовано графіки ймовірності перебування електрона в досліджуваній КМ. При симетричному розміщенні нанокристалів в гетеросистемі (Рис. 8.) найбільша густина ймовірності перебування частинки в основному стані спостерігається в області середньої КТ (Рис. 8.а). Коли частинка перебуває в першому збудженому стані, графіки показують, що в області середньої КТ густина ймовірності близька до нуля, а максимальні значення будуть в двох крайніх (Рис. 8.б). Для другого збудженого стану (Рис. 8.в) знову максимум спостерігається в області середньої КТ, проте в цьому стані електрон має більшу густину ймовірності перебування в двох крайніх КТ, ніж в основному стані.

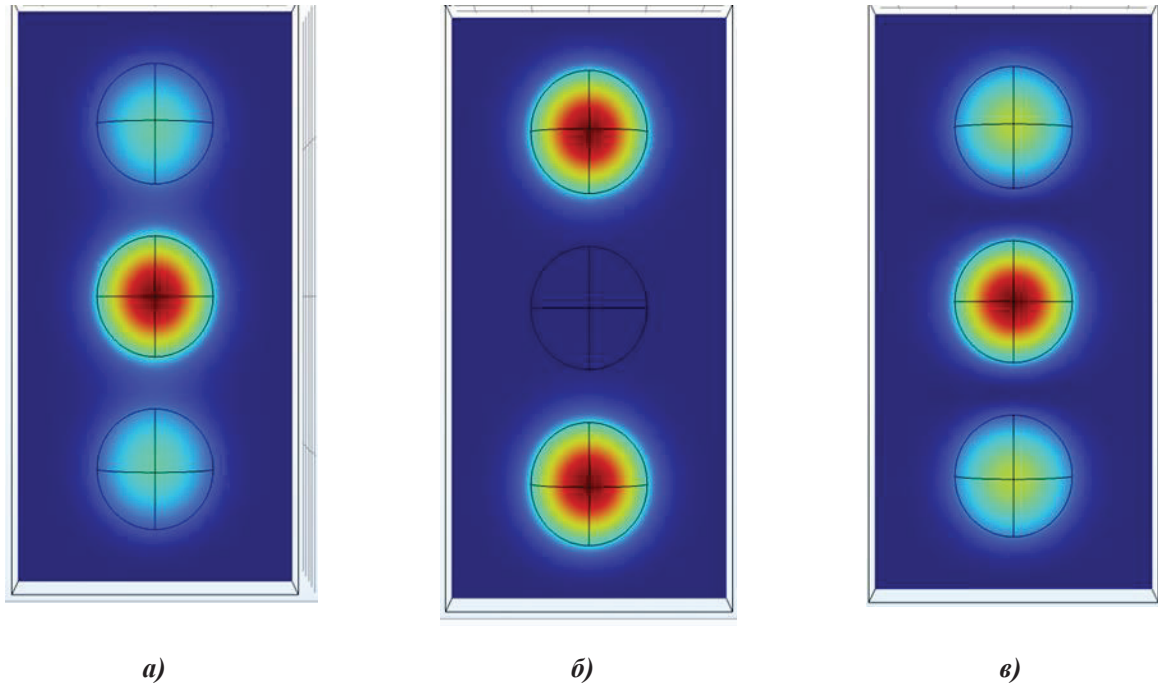


Рис. 8. Графік густини ймовірності перебування електрона на трьох найнижчих стаціонарних станах в лінійній квантовій молекулі, що утворена з нанокристалів сферичної форми (симетричний випадок). а) основний стан; б) перший збуджений стан; в) другий збуджений стан.

Якщо розглянути несиметричний випадок (Рис. 9.), коли крайня КТ віддаляється від двох інших, то в основному стані електрон найбільшу густину ймовірності має в середній

КТ, але в другій КТ, що близька до середньої, її значення близькі (Рис. 9.а). А в дальній КТ наближається до нуля. При переході електрона в перший збуджений стан (Рис. 9.б) відбувається

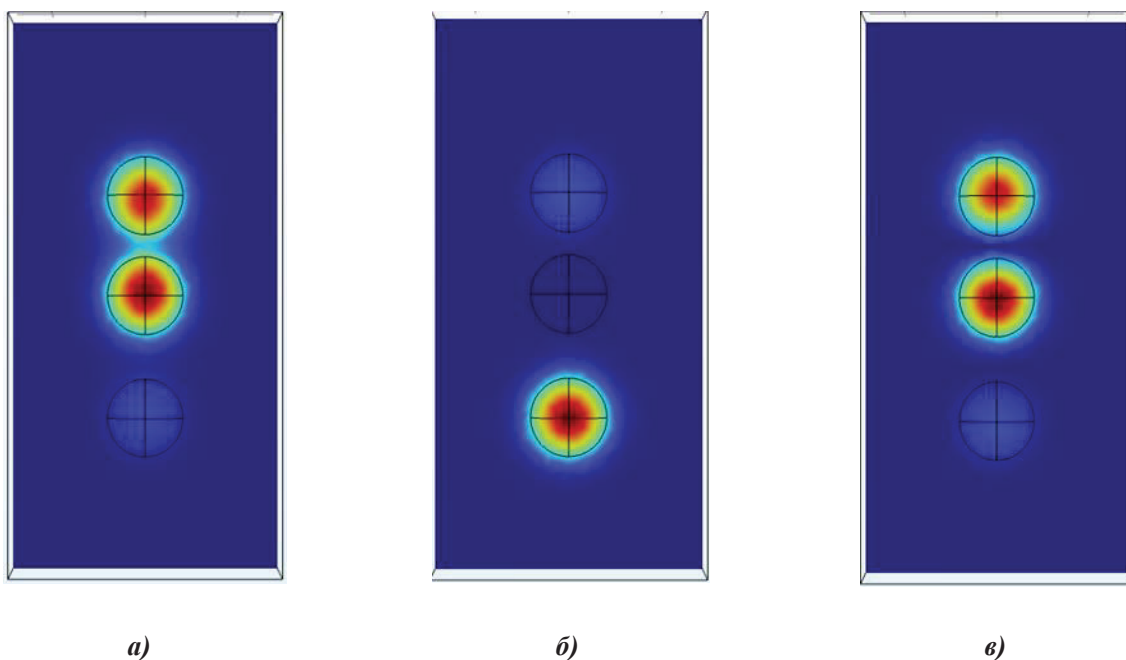


Рис. 9. Графік густини ймовірності перебування електрона на трьох найнижчих стаціонарних станах в лінійній квантовій молекулі, що утворена з нанокристалів сферичної форми (несиметричний випадок). а) основний стан; б) перший збуджений стан; в) другий збуджений стан.

різкий перерозподіл густини ймовірності, вона максимальні значенням набуває в дальній КТ, а двох близьких – мінімальні. Подібна ситуація спостерігається для двох найнижчих станів молекули BeH_2 : $1\sigma_g$ та $1\sigma_u$ [15]. У другому ж збудженому картина аналогічна до основного електронного стану, який теж має відповідність у молекулі $\text{BeH}_2 - 2\sigma_g$ (Рис. 9.в). Аналогічні результати дає обчислення ймовірності перебування електрона як для симетричного, так і несиметричного випадку. Цей ефект говорить про можливість керування електроном в досліджуваній наносистемі змінюючи енергію частинки.

Висновки

Отже, в роботі проаналізовано геометрію лінійної квантової молекули, яка утворена з трьох сферичних нанокристалів. Вибрано для дослідження чотири випадки розміщення. Отримано дисперсійне рівняння для дослідження енергетичного спектру електрона в лінійній КМ з трьох сферичних КТ. Проаналізовано вплив відстані між КТ та величини КТ на енергетичний спектр в симетричній КТ. В цьому випадку система характеризується трьома енергетичними рівнями, які із збільшення відстані зливаються в один. Також слід відмітити, що збільшення об'єму призводить до зменшення розщеплення енергетичних рівнів електрона. Цікава ситуація спостерігається в несиметричній лінійній КМ. При змінній відстані однієї КТ до двох інших гетеросистема характеризується трьома станами. А при зміні розмірів КТ наносистеми найбільш відчутна взаємодію спостерігається тоді, коли КТ мають близькі радіуси. Використання методу скінчених елементів підтвердило якісну картину результатів та дало можливість проаналізувати густину ймовірності та ймовірність перебування електрона в лінійній КМ. Результати показують, що можна керувати місцем перебування електрона, надавши йому певні значення енергії.

Список використаної літератури

- [1]. J.R. Petta, A.C. Johnson, J.M. Taylor, E.A. Laird, A. Yacoby, M.D. Lukin, C.M. Marcus, M.P. Hanson, and A.C. Gossard. Coherent Manipulation of Coupled Electron Spins in Semiconductor Quantum Dots // *Science* 309, 2180 (2005).
- [2]. L. Gaudreau, Granger G., Kam A., Aers G.C., Studenikin S.A., Zawadzki P., Pioro-Ladrière M., Wasilewski Z.R., Sachrajda A.S. Coherent control of three-spin states in a triple quantum dot // *Nature Physics* 8, 54–58 (2012)
- [3]. R.H. Blick, R.J. Haug, J. Weis, D. Pfannkuche, K.V. Klitzing, and K. Eberl. Single-Electron-Tunneling through a Double Quantum Dot // *Phys. Rev. B* 53, 7899 (1996).
- [4]. T. Takakura, Noiri A., Obata T., Otsuka T., Yoneda J., Yoshida K., and Tarucha S. Single to quadruple quantum dots with tunable tunnel couplings // *Appl. Phys. Lett.* 104, 113109 (2014)
- [5]. T. Ito, T. Otsuka, S. Amaha, M.R. Delbecq, T. Nakajima, J. Yoneda, K. Takeda, G. Allison, A. Noiri, K. Kawasaki, and S. Tarucha. Detection and control of charge states in a quintuple quantum dot // *Scientific Reports* 6, 39113 (2016).
- [6]. T. Hensgens, T. Fujita, L. Janssen, X. Li, C.J. Van Diepen, C. Reichl, W. Wegscheider, S. Das Sarma, and Vandersypen L.M.K. Quantum simulation of a Fermi-Hubbard model using a semiconductor quantum dot array // *Nature* 548, 70 (2017).
- [7]. F. Martins, F.K. Malinowski, P.D. Nissen, S. Fallahi, G.C. Gardner, M.J. Manfra, C.M. Marcus, and Kuemmeth F. Negative Spin Exchange in a Multielectron Quantum Dot // *Phys. Rev. Lett.* 119, 227701 (2017).
- [8]. Leshko R., Bandura H., Bilynskyi I., Slusarenko M. The band structure of a chain of periodically ordered different quantum dots // *Physica B: Condensed Matter*. 690, 416272 (2024).
- [9]. V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Paziuk. Koefitsiient pohlynannia svitla, shcho zumovlenyi mizhpidzonnyy perekhodamy elektroniv u

nadhratkakh sferychnykh kvantovykh tochok // Zhurnal fizychnykh doslidzhen 19, No. 1/2, 1601 (2015) (*in Ukrainian*).

[10]. V. I. Boichuk, V. B. Holskyi. Doslidzhennia vplyvu vzaiemodii dvokh sferychnykh nanokrystaliv systemy β -HgS / CdS na enerhetychnyi spektr elektronu // UFZh 46, No. 3, 342–345 (2001) (*in Ukrainian*).

[11]. V. I. Boichuk, I. V. Bilynskyi, V. B. Holskyi. Elektron u dvokh zviazanykh nanoheterokrystalakh kubichnoi formy // UFZh 48, No. 1, 56–60 (2003) (*in Ukrainian*).

[12]. V. I. Boichuk, V. B. Holskyi. Eksyton Vanie-Motta u dvokh tunelno-zviazanykh kvantovykh tochkakh tsylindrychnoi formy

// Naukovi zapysky NaUKMA 23, 50–53 (2004) (*in Ukrainian*).

[13]. I. V. Bilynskyi, V. B. Hols'kyi, R. Ya. Leshko. Optical properties and single-electron states of the nanosystem that contains three quantum dots // Condensed Matter Physics 23, No 1, 13401 (2020).

[14]. V. B. Hols'kyi, R. Y. Leshko. The influence of deformations on single electron states in a molecule formed from three quantum dots of the heterosystem InAs/GaAs// Physics and Chemistry of Solid State 23 (4), 686–692 (2022).

[15]. V. K. Yatsymyrskyi. Kvantova khimiia: pidruchnyk. – K.: Vydavnycho-polihrafichnyi tsentr «Kyivskyi universytet», 2009.– 479 p. (*in Ukrainian*).

Стаття надійшла до редакції 18.05.2025 р.

PACS: 79.60.Gv

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.330121>

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF THE GEOMETRY OF A QUANTUM MOLECULE ON ELECTRONIC STATIONARY STATES

V. B. Holskyi, R. Ya. Leshko, V. R. Karpiy, K. V. Holskyi

Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University,
Department of Physics and Information Systems,
3 Stryyska St, Drohobych, Ukraine, e-mail: hol.wit@dspu.edu.ua

Abstract. The work is devoted to the study of a quantum molecule formed from three spherical quantum dots placed along one straight line. The geometry of a linear quantum molecule formed from three spherical nanocrystals is analyzed. Four placement cases are selected for the study. A dispersion equation is obtained for the study of the energy spectrum of an electron in a linear QM from three spherical QDs. The influence of the distance between the QDs and the QD size on the energy spectrum in a symmetric QD was analyzed. The finite element method was used for comparison, which confirmed the qualitative picture of the results and made it possible to analyze the probability density and the probability of an electron being in a linear QD. The results show that it is possible to control the location of an electron by giving it certain energy values.

Keywords: quantum molecule, electron energy spectrum, particle probability

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

PACS 73.50.Pz, 73.63.-b

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333193>

ПОЛЬОВІ ТРАНЗИСТОРИ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ ДЛЯ ФОТО- ТА РАДІАЦІЙНИХ ДЕТЕКТОРІВ

І. Б. Оленич, <https://orcid.org/0000-0002-6642-0222>

Л. С. Монастирський, <https://orcid.org/0000-0003-4782-9978>

Б. С. Соколовський, <https://orcid.org/0000-0002-2561-3255>

Б. І. Турко, <https://orcid.org/0000-0001-9684-6630>

О. С. Дзендзелюк, <https://orcid.org/0000-0001-7356-9730>

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

Тел. (032)239-45-64, e-mail: igor.olenych@lnu.edu.ua

Анотація. Досліджено особливості використання діелектричних шарів SiO_2 , Al_2O_3 та HfO_2 у польових транзисторах на основі плівки відновленого оксиду графену (RGO) для реєстрації видимого та іонізуючого випромінювання. На основі аналізу залежності струму стоку та опору плівки RGO від напруги затвора досліджено вплив діелектричного шару на електричні характеристики створених польових транзисторів у режимах постійного та змінного струму. Виявлено збільшення струму стоку, зменшення опору плівки RGO та зміщення точки нейтральності заряду у бік від'ємної напруги затвора під впливом опромінення білим світлом. Встановлено, що опромінення β -частинками та γ -квантами від джерела ^{226}Ra зумовлює трансформацію вольт-фарадних характеристик отриманих польових транзисторів на основі плівки RGO внаслідок утворення електрично активних дефектів у діелектричному шарі. Обговорюється ефективність використання різних діелектричних шарів для створення фото- та радіаційних детекторів на основі графенових польових транзисторів.

Ключові слова: графеновий польовий транзистор, відновлений оксид графену, фоточутливість, детектор іонізуючого випромінювання

Вступ

Обладнання для виявлення, ідентифікації та вимірювання високоенергетичних частинок та електромагнітного випромінювання у широкому діапазоні спектру є ключовим ком-

понентом безпечного та відповідального розвитку ядерної науки, космічних досліджень, медицини тощо. Незважаючи на широке використання напівпровідникових фотоелектричних перетворювачів як фотодетекторів чи відновлювальних джерел електроенергії, біль-

шість сенсорів іонізуючого випромінювання характеризуються великим розміром і низькою сумісністю з традиційними мікроелектронними технологіями. Впровадження нових підходів дає змогу вдосконалювати відомі системи радіаційного моніторингу, робити їх більш компактними та дешевшими, зменшити споживану потужність, що відповідає сучасним парадигмам, як от Інтернет речей (IoT) [1, 2]. Зокрема, як портативні детектори іонізуючого випромінювання використовують р-і-n-діоди завдяки генерації носіїв заряду в області збіднення та МДН-транзистори з оптимізованою структурою, функціонування яких базується на деградації підзатворного діелектрика під впливом радіації.

Для створення нового типу сенсорів видимого та іонізуючого випромінювання також можна використати радіаційно-індуковану зміну електричних, механічних або люмінесцентних властивостей наноструктурованих матеріалів [3–5]. Проте, через малий об'єм наноматеріалів виникає необхідність реєстрації одиночних високоенергетичних частинок або квантів світла. Зважаючи на це, значний потенціал для застосування у фото- та радіаційних детекторах мають графенові польові транзистори завдяки високій чутливості біполярної провідності графену поблизу точки нейтральності заряду до зміни локального електричного поля [6, 7]. У цьому випадку кремнієва підкладка слугує одночасно затвором польового транзистора і поглиначем квантів світла та іонізуючого випромінювання.

Висока рухливість носіїв заряду та низький електричний шум моношару графену є вагомими перевагами для створення багатфункціональних сенсорів на основі графенових польових транзисторів [8, 9]. Однак, від якості підзатворного діелектрика суттєво залежить ефективність графенових польових транзисторів [10, 11]. Незважаючи на ідеальну гексагональну структуру вуглецевого 2D матеріалу, у нанесеному на підкладку SiO_2 моношарі графену виявлено неоднорідність густини носіїв заряду, пов'язану із зарядженими домішками у діелектрику [12]. Крім того,

взаємодія з підкладкою спричиняє зменшення рухливості носіїв заряду у графені, зумовлене їх розсіюванням на заряджених дефектах [13, 14], зменшити яке можна шляхом використання діелектриків з високою діелектричною проникністю [15, 16]. З іншого боку, утворення радіаційних дефектів у шарі діелектрика як центрів захоплення вільних носіїв заряду можна використати для підвищення відгуку графенових польових транзисторів на вплив іонізуючого випромінювання.

Високий потенціал для використання у польових транзисторах демонструють сендвіч-подібні структури, отримані осадженням наночастинок відновленого оксиду графену (RGO) на кремнієву підкладку з діелектричним шаром [17]. Використання плівки RGO як провідного каналу польового транзистора дає змогу спростити технологію фото- та радіаційних детекторів [18, 19]. Тому мета роботи полягала у вивченні особливостей використання різних типів діелектричних шарів у польових транзисторах на основі плівки RGO, чутливих до квантів світла та іонізуючого випромінювання.

Експеримент

Для створення графенового польового транзистора як підкладку використано слабологовані кремнієві пластини товщиною 400 мкм, на тильну поверхню яких було термічно осаджено і відпалено за температури 600°C упродовж 30 хв тонку плівку золота, що слугувала електричним контактом затвору. Щоб сформувати діелектричні шари SiO_2 , Al_2O_3 та HfO_2 на кремнієвій поверхні було використано метод ВЧ-магнетронного розпилення мішеней SiO_2 , Al_2O_3 та Hf з чистотою 99,99; 99,5 та 99,9 %, відповідно, в атмосфері аргону за тиску 0,1 Па без додаткового нагріву підкладок. Іншими важливими параметрами процесу осадження були такі: потужність височастотного генератора 100 Вт, індукція магнітного поля 0,1 Тл, відстань між мішенню і підкладкою 60 мм. Час розпилення становив 90 хв для всіх отриманих зразків. Щоб видалити будь-які забруднення з мішеней, їх попередньо розпилювали упродовж 10 хв. Осаджений шар

Hf був додатково окиснений на повітрі за температури 700°C упродовж 20 хв, щоб отримати діоксид гафнію [20]. Товщина діелектричних шарів SiO_2 , Al_2O_3 та HfO_2 , отриманих у зазначених умовах становила 170, 150 та 200 нм, відповідно.

Для формування провідного каналу графенових польових транзисторів використано водну суспензію оксиду графену (GO) виробництва Sigma-Aldrich (США) з концентрацією 2 мг/мл. Наночастинки GO відновлювали за допомогою моногідрату гідрозину під впливом ультразвукової обробки упродовж 20 хв, після чого у суспензію додавали 0,2 М розчин додецилбензолсульфонату натрію для запобігання агрегації отриманих наноаркушів RGO. Застосований метод забезпечує високий ступінь хімічного відновлення GO, про що свідчить порівняльний аналіз спектрів оптичного поглинання плівок GO та RGO [21] і високе значення співвідношення C/O [22, 23]. Плівкоутворювальну суспензію RGO наносили на поверхню діелектричних шарів і висушували на повітрі упродовж двох діб за кімнатної температури. У результаті було отримано плівку з декількох шарів наноаркушів RGO, яка слугувала провідним каналом польового транзистора. Як стік і витік було використано срібні контакти, термічно напilenі на поверхню плівки на відстані 1 мм один від одного, як це схематично зображено на рис. 1.

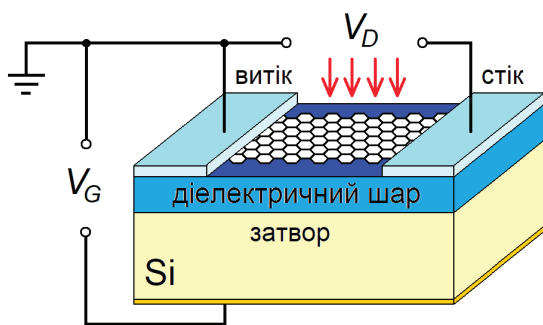


Рис. 1. Схематичне зображення польового транзистора на основі плівки RGO.

Дослідження впливу видимого та іонізуючого випромінювання на електричні характеристики польових транзисторів на основі

отриманих сандвіч-структур $\text{RGO-SiO}_2\text{-Si}$, $\text{RGO-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ та $\text{RGO-HfO}_2\text{-Si}$ здійснювалося в режимах постійного та змінного струмів. Зокрема, залежність струму стоку I_D від напруги на затворі V_G виміряно за допомогою мультиметра Siglent SDM 3055 при напругах зміщення $V_D = \pm 1,5$ В. Залежність опору плівки RGO від напруги затвора V_G була досліджена на частоті 1 кГц з використанням RLC-вимірювача. Для вивчення фотоелектричних явищ було використано світловипромінювальний діод білого світла FYLP-1W-UWB-A з потужністю 1 Вт і світловим потоком 76 люмен. Якість діелектричних шарів було досліджено шляхом вимірювання вольт-фарадних ($C-V_G$) характеристик у випадку, коли струм проходив через сандвіч-структури між електричними контактами витоку та затвора польових транзисторів на основі плівки RGO.

Вплив іонізуючого випромінювання на електричні характеристики отриманих сандвіч-структур було досліджено з використанням ізотопу радію ^{226}Ra , інтенсивність випромінювання якого становила 0,1 мКи. У результаті розпаду ^{226}Ra утворюються γ -кванти з енергією 0,19 МеВ, а також α - та β -частинки з середньою енергією близько 4,78 і 0,17 МеВ, відповідно. Враховуючи, що експериментальні зразки були розміщені на відстані близько 0,5 м від радіоактивного джерела, то впливом α -частинок можна знехтувати через їхню взаємодію із повітрям. Доза поглинутої β - та γ -радіації визначалася тривалістю опромінення, яка становила 24 год. Усі вимірювання проводились за кімнатної температури.

Результати та їх обговорення

Однією з основних характеристик польових транзисторів є залежність струму стоку I_D від напруги затвора V_G . На відміну від МДН-транзисторів, де характеристика перемикання відображає відношення струму стоку у ввімкненому стані до струму у вимкненому стані, залежність I_D-V_G графенових польових транзисторів має свої особливості, пов'язані з безщільною зонною структурою моношару графену у формі конусів Дірака. Як наслідок,

на залежності провідності графенового каналу польового транзистора від напруги затвора спостерігається мінімум провідності (максимум опору), який асоціюється з точкою нейтральності заряду.

Положення точки нейтральності заряду та форма діркової та електронної частин профілю провідності визначається як структурними характеристиками плівки графену та якістю діелектричного шару, так і впливом зовнішніх факторів, зокрема, локальним електричним полем адсорбованих молекул або фотогенерованих носіїв заряду тощо. Загалом характеристика перемикачності є слабкою стороною графенових польових транзисторів, однак, саме

область поблизу точки нейтральності заряду на біполярному профілі провідності графену є найбільш важливою для сенсорних застосувань [24]. Залежності струму стоку I_D від напруги затвора V_G польових транзисторів на основі плівки RGO з різними діелектричними шарами зображені на рис. 2.

Виміряні залежності I_D-V_G отриманих польових транзисторів на основі плівки RGO характеризуються лінійними ділянками, положення яких залежить від знаку напруги зміщення V_D . Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок, що найвища ефективність спостерігається для структур RGO– Al_2O_3 –Si, що може бути пов'язано з меншою

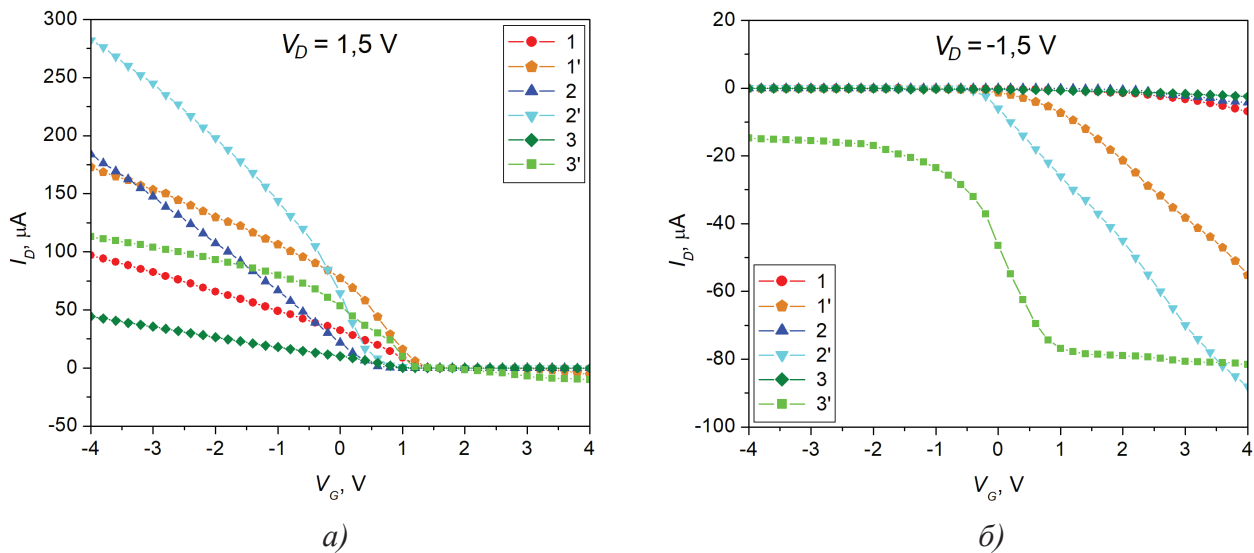


Рис. 2. Залежність струму стоку I_D від напруги затвора V_G польових транзисторів на основі структур RGO– SiO_2 –Si (1, 1'), RGO– Al_2O_3 –Si (2, 2') та RGO– HfO_2 –Si RGO (3, 3') при напрузі зміщення $V_D = 1,5$ V (а) та $V_D = -1,5$ V (б). Криві (1, 2, 3) виміряні у темноті, а (1', 2', 3') – за умови опромінення світлодіодом FYLP-1W-UWB-A.

товщиною діелектричного шару, кращого його якістю та більшим значенням діелектричної проникності Al_2O_3 , порівняно з SiO_2 . Незважаючи на високе значення діелектричної проникності, яким зазвичай характеризується діоксид гафнію, запропонований спосіб формування шару HfO_2 , ймовірно, не забезпечує його високу якість як діелектрика.

Під впливом опромінення білим світлом спостерігається збільшення струму стоку польових транзисторів на основі плівки RGO для

обох знаків напруги зміщення V_D . Структура RGO– Al_2O_3 –Si демонструє максимальну фотоіндуковану зміну струму I_D для $V_D = 1,5$ V. Дещо інший характер залежності I_D-V_G польового транзистора на основі структури RGO– HfO_2 –Si для $V_D = -1,5$ V під впливом освітлення також може бути пов'язаний з гіршою якістю шару HfO_2 .

Залежності опору плівки RGO від напруги затвора V_G досліджуваних польових транзисторів у режимі змінного струму на частоті 1 кГц

відповідають кривим I_D-V_G (рис. 3). Зі збільшенням напруги затвора спостерігається збільшення опору польових транзисторів на основі плівки RGO. Після досягнення максимального значення, яке пов'язане з точкою нейтральності заряду, опір провідного каналу зменшується, причому опір електронної складової профілю провідності плівки RGO є дещо більшим порівняно з дірковою. Максимальні значення опору плівки RGO знаходяться у діапазоні $V_G = 0,4-2,8$ В для різних сандвіч-структур. Різні значення опору плівки RGO, які спостерігаються для структур RGO-SiO₂-Si, RGO-Al₂O₃-Si та RGO-HfO₂-Si, можуть бути зумовлені як різним впливом діелектричного шару, так і неоднорідністю плівки RGO, сформованої із 2D вуглецевих нанокрушків.

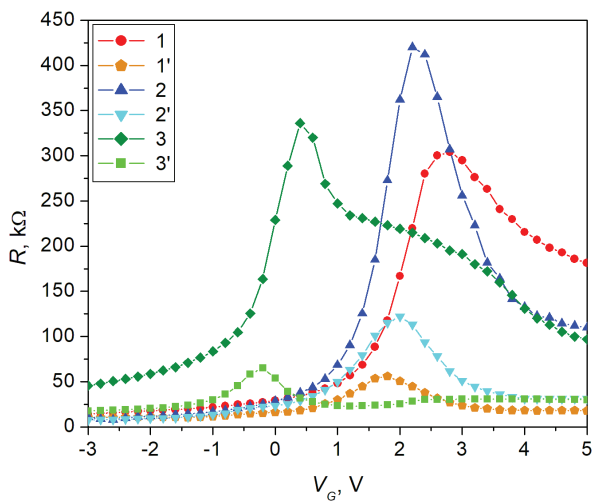


Рис. 3. Залежність опору плівки RGO від напруги затвора V_G польових транзисторів на основі структур RGO-SiO₂-Si (1, 1'), RGO-Al₂O₃-Si (2, 2') та RGO-HfO₂-Si RGO (3, 3') на частоті 1 кГц, виміряні у темноті (1, 2, 3) та за умови опромінення світлодіодом FYLP-1W-UWB-A (1', 2', 3').

Опромінення отриманих польових транзисторів білим світлом з боку плівки RGO спричинило зменшення її опору та зміщення точки нейтральності заряду в сторону від'ємної напруги V_G . Максимальне зміщення максимуму опору на залежності $R-V_G$ спостерігалось для польового транзистора на основі сандвіч структури RGO-SiO₂-Si. Крім того, для всіх досліджуваних зразків фотоіндуко-

ване зменшення опору було більшим для правої (електронної) частини залежності опору плівки RGO від напруги затвора, ніж для лівої (діркової) складової (див. рис. 3). Виявлені зміни опору провідного каналу польових транзисторів на основі RGO ймовірно зумовлені локальним електричним полем носіїв заряду, фотогенерованих у кремнієвій підкладці та накопичених біля діелектричного шару завдяки прикладеній напрузі затвора.

Крім того, суттєвий вплив на провідність графенового каналу польового транзистора мають локалізовані стани у діелектричному шарі та на інтерфейсі графен/діелектрик, що можна використати для реєстрації іонізуючого випромінювання. Для дослідження якості діелектричних шарів у польових транзисторах на основі плівки RGO було виміряно вольт-фарадні характеристики експериментальних зразків у конфігурації МДН-структур (рис. 4).

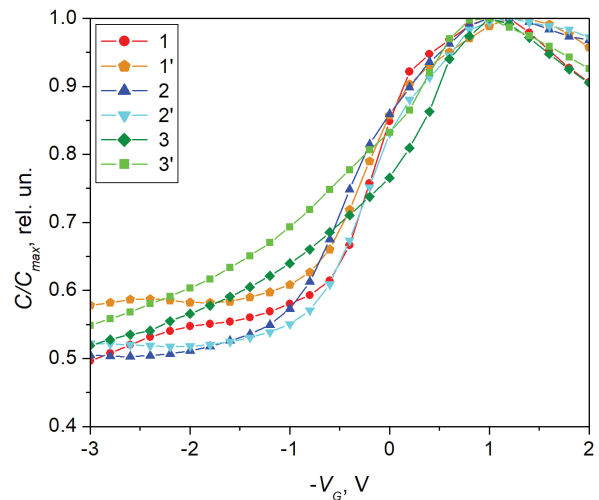


Рис. 4. Нормалізовані вольт-фарадні характеристики сандвіч-структур RGO-SiO₂-Si (1, 1'), RGO-Al₂O₃-Si (2, 2') та RGO-HfO₂-Si RGO (3, 3') до (1, 2, 3) і після (1', 2', 3') опромінення ізотопом ²²⁶Ra упродовж 24 год.

На основі аналізу нормалізованих вольт-фарадних характеристик виявлено, що структури RGO-SiO₂-Si та RGO-Al₂O₃-Si демонструють найменше значення співвідношення C/C_{max} . Оскільки кремнієва підкладка була однаковою для всіх сандвіч-структур, то відношення мінімальної ємності до макси-

мальної визначається поверхневим зарядом, пов'язаним з електрично активними дефектами у діелектричному шарі, тобто якістю підзатворного діелектрика досліджуваних польових транзисторів на основі плівки RGO. Після опромінення експериментальних структур γ -квантами та β -частинками від джерела ^{226}Ra упродовж 24 годин відбулася трансформація вольт-фарадних характеристик. Зокрема, спостерігалася незначна зміна нахилу C - V -залежностей і збільшення співвідношення C/C_{max} , що може бути зумовлено утворенням радіаційних дефектів у діелектричному шарі. Отримані результати дають змогу стверджувати, що оптимальною для створення графенових радіаційних детекторів є структура RGO-SiO₂-Si, оскільки для неї спостерігається найбільша радіаційно-індукована зміна відношення мінімальної ємності до максимальної.

Висновки

У роботі вивчено особливості використання різних діелектричних шарів у польових транзисторах на основі плівки RGO для реєстрації видимого та іонізуючого випромінювання. Шари SiO₂ та Al₂O₃ товщиною 170 та 150 нм, відповідно, отримано на кремнієвій підкладці ВЧ-магнетронним напыленням з відповідних мішеней. Щоб отримати шар HfO₂ осаджену магнетронним методом плівку Hf товщиною 200 нм додатково піддавали термічній обробці в атмосфері повітря. Провідний канал польових транзисторів сформовано шляхом нанесення на діелектричні шари і подальшого висушування плівкоутворювальної суспензії наночастинок RGO.

На основі аналізу залежності струму стоку від напруги затвора виявлено, що найвищу ефективність демонструють польові транзистори на основі структури RGO-Al₂O₃-Si завдяки меншій товщині та, ймовірно, кращій якості діелектричного шару. Максимум опору плівки RGO, який асоціюється з точкою нейтральності заряду, на вимірних залежностях опору провідного каналу від напруги затвора знаходився за напруги 0,4, 2,2 та 2,8 В для структур RGO-HfO₂-Si, RGO-Al₂O₃-Si та RGO-SiO₂-Si,

відповідно. Під впливом опромінення білим світлом спостерігалася збільшення струму стоку у режимі постійного струму та зменшення внутрішнього опору в режимі змінного струму. Крім того, виявлено зміщення точки нейтральності заряду у бік від'ємної напруги затвора на 0,2–1,0 В за рахунок більшого впливу опромінення на електронну складову профілю провідності польових транзисторів на основі плівки RGO.

У результаті аналізу нормалізованих вольт-фарадних характеристик встановлено, що структура RGO-Al₂O₃-Si демонструє найкращу якість діелектричного шару. Опромінення отриманих сандвіч-структур β -частинками та γ -квантами від джерела ^{226}Ra зумовлює трансформацію C - V -залежностей і збільшення співвідношення C/C_{max} , що можна пов'язати з утворенням радіаційних дефектів. Найбільша радіаційно-індукована зміна відношення мінімальної ємності до максимальної спостерігається у структури RGO-SiO₂-Si, що можна використати для створення радіаційних детекторів на основі графенових польових транзисторів.

Список використаної літератури

- [1]. T. Buerkle, B.J. LaMeres, T. Kaiser, E. Gowens, L. Smoot, T. Heetderks, K. Schipf, L. Clem, S. Schielke, R. Luhr. Ionizing Radiation Detector for Environmental Awareness in FPGA-Based Flight Computers // IEEE Sensors Journal, 12, pp. 2229–2236 (2012).
- [2]. J. Roman-Raya, I. Ruiz-Garcia, P. Escobedo, A.J. Palma, D. Guirado, M.A. Carvajal. Light-Dependent Resistors as Dosimetric Sensors in Radiotherapy // Sensors, 20, 1568 (2020).
- [3]. D.C. Kim, H. Park. Ultraviolet Photodetector Using Nanostructured Hexagonal Boron Nitride with Gold Nanoparticles // Sensors, 25(3), 759 (2025).
- [4]. I. Ruiz, G. Vizkelethy, A.E. McDonald, S.W. Howell, P.M. Thelen, M.D. Goldflam, T.E. Beechem. Detection of high energy ionizing radiation using deeply depleted graphene-oxide-semiconductor junctions // J. Appl. Phys., 132, 184503 (2022).
- [5]. G. Kim, J. Huang, M.D. Hammig. An Investigation of Nanocrystalline Semiconductor

Assemblies as a Material Basis for Ionizing-Radiation Detectors // *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, 56, 841 (2009).

[6]. H. An, D. Li, S. Yang, X. Wen, C. Zhang, Z. Cao, J. Wang. Design and Performance Verification of a Space Radiation Detection Sensor Based on Graphene // *Sensors*, 21, 7753 (2021).

[7]. S. Nisar, S. Ajmal, G. Dastgeer, M.S. Zafar, I. Rabani, M.W. Zulfiqar, A. Al Souwaileh. Chemically doped-graphene FET photodetector enhancement via controlled carrier modulation with an iron(III)-chloride // *Diamond and Related Materials*, 145, 111089 (2024).

[8]. J.-S. Moon. Graphene Field-effect transistor for radio-frequency applications: review // *Carbon Letters*, 13, pp. 17–22 (2012).

[9]. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Commun.*, 146, 351 (2008).

[10]. K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi. Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures // *J. Appl. Phys.*, 110, 024513 (2011).

[11]. S.B. Touski, M. Hosseini. A comparative study of substrates disorder on mobility in the Graphene nanoribbon: Charged impurity, surface optical phonon, surface roughness // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 116, 113763 (2020).

[12]. E.H. Hwang, S. Adam, S. Das Sarma. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.*, 98, 186806 (2007).

[13]. T. Ando. Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75, 074716 (2006)

[14]. J.H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. Fuhrer, E. Williams, M. Ishigami. Charged-impurity scattering in graphene // *Nat. Phys.*, 4, 377 (2008).

[15]. A. Konar, T. Fang, D. Jena. Effect of high- κ gate dielectrics on charge transport in graphene-based field effect transistors // *Phys. Rev. B*, 82, 115452 (2010).

[16]. A. Newaz, Y.S. Puzyrev, B. Wang, S.T. Pantelides, K.I. Bolotin. Probing charge scattering

mechanisms in suspended graphene by varying its dielectric environment // *Nat. Commun.*, 3, 734 (2012).

[17]. I.B. Olenych, Y.Y. Horbenko, B.S. Sokolovskii. Effect of supporting layer on electrical characteristics of field-effect transistor based on reduced graphene oxide film // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(11), pp. 426–435 (2024).

[18]. I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii. Photosensitive field-effect transistor based on reduced graphene oxide film // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 20(2), pp. 10–18 (2023), (in Ukrainian).

[19]. I.B. Olenych, Y.V. Boyko, O.S. Dzendzelyuk. Ionizing radiation detectors based on graphene field effect transistors // *Journal of Physical Studies*, 28(4), 4702 (2024), (in Ukrainian).

[20]. S. Xing, N. Zhang, Z. Song, Q. Shen, C. Lin. Preparation of hafnium oxide thin film by electron beam evaporation of hafnium incorporating a post thermal process // *Microelectronic Engineering*, 66, pp. 451–456 (2003).

[21]. I.B. Olenych, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Y.Y. Horbenko, M.V. Partyka. Electrical and photoelectrical properties of reduced graphene oxide – porous silicon nanostructures // *Nanoscale Res. Lett.*, 12, 272 (2017).

[22]. A.A. Abakumov, I.B. Bychko, O.O. Voitsihovska, R.M. Rudenko, P.E. Strizhak. Tuning the surface area of reduced graphene oxide by modulating graphene oxide concentration during hydrazine reduction // *Materials Letters*, 354, 135417 (2024).

[23]. S. Pei, H.M. Cheng. The reduction of graphene oxide // *Carbon*, 50, pp. 3210–3228 (2012).

[24]. T. Hayasaka, A. Lin, V.C. Copa, Jr.L.P. Lopez, R.A. Loberternos, L.I.M. Ballesteros, Y. Kubota, Y. Liu, A.A. Salvador, L. Lin. An electronic nose using a single graphene FET and machine learning for water, methanol, and ethanol // *Microsystems & Nanoengineering*, 6, 50 (2020).

Стаття надійшла до редакції 15.04.2025 р.

PACS 73.50.Pz, 73.63.-b

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333193>

FIELD-EFFECT TRANSISTORS BASED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE FILM FOR PHOTO AND RADIATION DETECTORS

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, B. S. Sokolovskii, B. I. Turko, O. S. Dzendzelyuk

Ivan Franko National University of Lviv
50 Dragomanov St, Lviv, 79005, Ukraine

Abstract. The features of using dielectric layers of SiO_2 , Al_2O_3 , and HfO_2 in field-effect transistors based on reduced graphene oxide (RGO) films for detecting visible and ionizing radiation have been investigated. The influence of the dielectric layer on the electrical characteristics of the created field-effect transistors in DC and AC modes was studied based on an analysis of the dependencies of drain current and RGO film resistance on gate voltage. An increase in drain current, a decrease in RGO film resistance, and a shift of the charge neutrality point toward negative gate voltages were found under the influence of white light irradiation. It was established that irradiation with β -particles and γ -quanta from a ^{226}Ra source causes a transformation of the capacitance-voltage characteristics of the obtained field-effect transistors based on the RGO film due to the formation of electrically active defects in the dielectric layer. The effectiveness of using various dielectric layers to create photo- and ionizing radiation detectors based on graphene field-effect transistors is discussed.

Keywords: graphene field-effect transistor, reduced graphene oxide, photosensitivity, ionizing radiation detector

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS: 78.60.-b, 82.45.-h, 61.46.+w

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333194>

ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ: ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ МОЖЛИВОСТІ. ОГЛЯД

Д. Ю. Мартинов^{1,2}, <https://orcid.org/0009-0009-0330-5321>

Є. В. Шлейн^{3,4}, <https://orcid.org/0009-0004-7463-8901>

Д. В. Сніжко¹, <https://orcid.org/0000-0002-5239-5695>

Я. М. Гнілицький^{5,6}, <https://orcid.org/0000-0001-8718-1526>

І. І. Беспалова², <https://orcid.org/0000-0002-9923-7563>

М. І. Сліпченко^{2,3}, <https://orcid.org/0000-0002-4242-4800>

Ю. Т. Жолудов¹, <https://orcid.org/0000-0002-3143-5280>

¹ Харківський національний університет радіоелектроніки,
просп. Науки 14, Харків, 61166, Україна
e-mail: martynov.d.yu@gmail.com, dmytro.snizhko@nure.ua, yuriy.zholudov@nure.ua

² Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України,
просп. Науки 60, Харків, 61072, Україна
e-mail: ganina@isma.kharkiv.ua, naukovets.big@gmail.com,

³ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова 26, Харків, 61002, Україна
e-mail: schlein.elena@gmail.com

⁴ Ганноверський університет Лейбніца, Велфенгартен 1, Ганновер, 30167, Німеччина

⁵ LLC Novinanolab, вул. Пастернака 5, Львів, 79015, Україна
e-mail: iaroslav.gnilitskyi@novinano.com

⁶ Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери 12, Львів, 79013, Україна

Анотація. В статті представлено комплексний огляд сучасних досліджень та технологічних підходів у розробці електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) сенсорів, що ґрунтується на даних з літератури та результатах власних досліджень. Аналізуються основні принципи роботи даних пристроїв, конструктивні особливості електродних систем, методи модифікації їхніх поверхонь із застосуванням наноматеріалів та композитів, а також різноманітні технології нанесення активних шарів. Окреслено взаємозв'язок між структурою сенсора та його аналітичною ефективністю, зокрема підвищення чутливості та селективності, що має ключове значення для використання у біомедицині, екологічному моніторингу та промисловій аналітиці. Стаття також містить порівняльний аналіз сучасних методик генерації ЕХЛ сигналу та пропонує перспективні напрямки подальших досліджень з інтеграції інноваційних матеріалів і технологій для оптимі-

зації роботи сенсорних систем. Представлена робота спрямована на систематизацію наявних знань у галузі і визначення основних викликів, що стоять на шляху розширення застосувань ЕХЛ сенсорів.

Ключові слова: електрохемілюмінесцентні сенсори, нанотехнології, біомедична діагностика, метод Ленгюмра-Блоджетт, лазерно-індуковані періодичні структури, перовскіти

Вступ

Упродовж останнього століття науково-технічний прогрес істотно трансформував суспільство, зумовивши появу нових напрямів досліджень і водночас породивши низку викликів. Розвиток експериментальних і теоретичних методів у фізиці, хімії та біології сприяв виявленню нових явищ і закономірностей, заклавши підґрунтя для подальшого технічного та прикладного поступу. Значні досягнення в молекулярній біології, геноміці та біомедичній інженерії поглибили розуміння структурно-функціональної організації біологічних систем, відкривши можливості для їх цілеспрямованої модифікації. Паралельно, удосконалення інструментальних методів аналітичної хімії розширило спектр детектованих сполук, знизило межі виявлення та підвищило точність кількісного аналізу. Це сприяло оптимізації контролю якості, розробці лікарських засобів і вдосконаленню діагностичних процедур. Ускладнення біомедичних завдань та інтенсифікація хімічного синтезу зумовлюють потребу в нових аналітичних підходах із підвищеними метрологічними характеристиками. У цьому контексті електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ) розглядається як перспективна технологія, що поєднує високу чутливість люмінесцентного аналізу з точністю та керованістю електрохімічних процесів [1]. Такий синтез забезпечує ефективне виявлення та кількісне визначення аналітів у складних матрицях, зокрема в біологічних і екологічних зразках. ЕХЛ-методи демонструють високу ефективність у медичній діагностиці, біосенсориці та екологічному моніторингу, де критичними є швидкість і достовірність аналітичних результатів [2]. Наступні розділи присвячено фізико-хімічним засадам ЕХЛ, механізмам її генерації та практичним аспектам застосування в аналітичній хімії, з акцентом на медичну діагностику та скринінг.

1. Електрогенерована хемілюмінесценція як метод аналізу

Електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ) — це люмінесцентний процес, ініційований електрохімічними реакціями, що приводять до утворення збуджених станів, які випромінюють фотони. На відміну від класичної хемілюмінесценції, ЕХЛ передбачає генерацію активних частинок безпосередньо на електродах, що забезпечує високу керованість і відтворюваність процесу [3, 4]. Завдяки цим властивостям метод набув широкого застосування в аналітичних технологіях [5], зокрема в біосенсориці [6] та діагностиці [7]. Біосенсори на основі ЕХЛ відзначаються надзвичайною чутливістю та здатністю виявляти аналіти в ультранизьких концентраціях, що зумовлено ефективною генерацією збуджених станів і можливістю посилення сигналу [8]. Важливою перевагою є можливість просторово-часового регулювання світлового сигналу через зміну електричного потенціалу, що актуально для задач з високою роздільною здатністю [9]. Крім того, деякі ЕХЛ-емітери регенеруються після випромінювання, дозволяючи повторні вимірювання та довготривалий моніторинг [10]. Методика універсальна: завдяки широкому вибору елементів розпізнавання можлива детекція різноманітних аналітів — від білків і нуклеїнових кислот до малих молекул [11]. Інтеграція ЕХЛ у мікрофлюїдні системи відкриває перспективи створення портативних, ефективних діагностичних пристроїв для використання безпосередньо в місцях надання медичної допомоги [12]. Попри переваги, ЕХЛ має і певні обмеження. Один із головних недоліків — вплив сореагентів, які можуть взаємодіяти з компонентами зразка, спричиняючи перешкоди й знижуючи точність аналізу, особливо в біологічних матрицях [13]. Крім того, стабільність сигналу може залежати від

стабільності іммобілізованих люмінофорів, змін електрохімічного середовища й характеристик поверхні електродів. Проектування ефективних ЕХЛ-систем є складним завданням, що вимагає ретельного вибору матеріалів, геометрії електродів і реагентів, що ускладнює стандартизацію [14]. Зовнішні фактори, як-от рН, температура та іонна сила, також впливають на інтенсивність люмінесценції, вимагаючи суворого контролю умов та точного калібрування [15].

1.1. Історія розвитку ЕХЛ-сенсорів та їхній аналітичний потенціал

Історія розвитку ЕХЛ охоплює понад століття досліджень, які пройшли шлях від випадкових лабораторних спостережень до становлення цієї технології як важливого інструмента аналітичної хімії, медичної діагностики та екологічного моніторингу [16]. Перші згадки про світловипромінювання під час електрохімічних процесів датуються початком ХХ століття [17], але лише в 1960-х роках розпочались систематичні дослідження механізмів явища [18]. Вагомий внесок зробили Д. Геркулес та А. Бард, які вивчали електрохімічну поведінку органічних сполук, зокрема поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у неводних середовищах [19]. Вони встановили, що світло виникає внаслідок анігіляції електрогенерованих катіон- та аніон-радикалів, що формує збуджений стан молекули. Цей анігіляційний механізм став першим докладно описаним шляхом генерації ЕХЛ [3]. Для його реалізації потрібне чергування електродних потенціалів, утворення радикалів і їхня рекомбінація у дифузійному шарі, що супроводжується випромінюванням. Хоча цей підхід складно реалізувати у водних системах, він простий і не потребує додаткових реагентів [3, 6, 20]. Подальші дослідження були спрямовані на пошук нових люмінофорів, оптимізацію умов і вивчення механізмів для підвищення квантового виходу та стабільності сигналу. Ключовим етапом стало впровадження сореагентних механізмів, коли люмінофор взаємодіє з додатковим електрохімічно активним реагентом – сореагентом,

що *in situ* утворює сильні окисники або відновники. Це забезпечило ефективну ЕХЛ у водних розчинах, важливу для біомедичних застосувань [20]. У цьому механізмі люмінофор проходить електрохімічне окиснення чи відновлення з утворенням радикалів, які взаємодіють із жертвовою молекулою – сореагентом, ініціюючи збуджений стан люмінофора та випромінювання [3, 6, 20]. Найвідомішим прикладом є система $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ –трипропіламін (ТРА), де $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ окиснюється до $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, а ТРА – до TRA^+ . Їх взаємодія призводить до утворення збудженого $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$, який випромінює світло. Завдяки високій ефективності та вивченим властивостям ця система вважається «золотим стандартом» [21]. Окремий інтерес становить катодний механізм ЕХЛ, індукований гарячими електронами, які, генеруючись на катоді, збуджують люмінофор, викликаючи випромінювання. Цей підхід перспективний для біосенсорних застосувань, де критичними є стабільність електродів і сумісність із водним середовищем [22].

Аналітичний потенціал ЕХЛ швидко визнано завдяки високій чутливості, широкому динамічному діапазону, простоті апаратурного оформлення та можливості точного електрохімічного контролю [23]. Наприкінці 1980-х – на початку 1990-х років метод почали активно застосовувати для визначення органічних сполук і металів, здатних до ЕХЛ або взаємодії з люмінофорами й сореагентами. Важливим кроком стало впровадження ЕХЛ у біоаналітичні системи [6, 8, 11], що забезпечило ефективне виявлення біомолекул у складних матрицях завдяки високій селективності та чутливості [7]. Маркування антитіл і нуклеїнових кислот ЕХЛ-активними комплексами, зокрема на основі $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, дозволило створити високоефективні методи імуноаналізу та ДНК-детекції [9], що сприяло комерціалізації ЕХЛ-систем у клінічній діагностиці, фармацевтичному контролі та харчовому аналізі [24].

Останніми десятиліттями активно розвиваються ЕХЛ-сенсори та мініатюризовані прилади [25]. Поєднання високої чутливості, короткого часу відгуку й можливості інтеграції

у компактні системи робить ЕХЛ перспективною технологією для сенсорних платформ [26]. Розробляються сенсори для виявлення іонів металів, органічних забруднювачів, біомаркерів, патогенів і газів [27]. Подальші перспективи пов'язані з інтеграцією ЕХЛ у мікрофлюїдні системи та друковану електроніку, що веде до створення портативних пристроїв за концепцією «лабораторія на чипі» [28]. Такі системи дозволяють швидкий аналіз, мінімальне використання реагентів і застосування в точковій діагностиці чи моніторингу в реальному часі [29]. Розвиваються різні формати сенсорів: триелектродні системи, плівкові електроди (зокрема трафаретного друку [30]), а також мікро- та наноструктуровані електроди для локалізованого аналізу й мініатюризації. Удосконалення люмінофорів, сореагентів і матеріалів електродів розширює застосування ЕХЛ у хімічному аналізі, біосенсоріці та медичних технологіях. Сучасні дослідження зосереджені на підвищенні чутливості, селективності, швидкодії, мультиплексуванні та інтеграції ЕХЛ-сенсорів у портативні платформи шляхом оптимізації матеріалів, модифікації поверхонь і поєднання ЕХЛ з іншими аналітичними методами [31, 32].

1.2. Принцип дії ЕХЛ-сенсорів

Основний принцип роботи ЕХЛ-сенсорів полягає у кореляції присутності або концентрації аналіту зі змінами інтенсивності чи кінетики ЕХЛ-сигналу. Це забезпечується наявністю рецепторного елемента, здатного до специфічної взаємодії з аналітом. У більшості випадків реалізується модуляція світлового випромінювання внаслідок такої взаємодії [6]. Найпростіший варіант — пряме детектування ЕХЛ-активного аналіту [24]. Якщо аналіт сам є люмінофором або сореагентом, його концентрацію вимірюють за інтенсивністю випромінювання, наприклад, у випадку з деякими металами чи органічними забруднювачами [33]. Інший підхід — фіксація ЕХЛ-активного аналіту на електроді та використання стандартного сореагента (наприклад, трипропіламіну або тетрафенілборату натрію) [34].

Якщо аналіт не є джерелом сигналу, він може змінювати властивості люмінофора або сореагента, спричиняючи посилення [13], так і гасіння [15] ЕХЛ-сигналу. Наприклад, аналіти можуть каталізувати розклад сореагентів або зв'язувати люмінофори. Пероксиди ефективно гасять ЕХЛ-сигнал $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, перехоплюючи радикали, відповідальні за збудження. У таких випадках інтенсивність сигналу обернено пропорційна концентрації аналіту [35].

У біоаналітичних застосуваннях найпоширеніші — конкурентні та «сендвіч» формати [6, 10]. У конкурентному — мічений люмінофором аналіт та немічений аналіт із проби змагаються за рецепторні ділянки, і сигнал зменшується зі зростанням концентрації аналіту [36]. У «сендвіч» форматі аналіт зв'язується з двома рецепторами: один — на електроді, інший — мічений. Інтенсивність сигналу прямо пропорційна концентрації аналіту [37].

Оптимізація сигналу здійснюється різними стратегіями. Через залежність прямого детектування від енергетичних характеристик аналіту й люмінофора розробляються нові люмінофори (комплекси іридію, осмію, органічні барвники, квантові точки), що мають вищу квантову ефективність і стабільність [38]. Це дозволяє розширити спектр застосувань поза межами біоаналізу. Сигнал також модулюється через зміну фізико-хімічних або кінетичних характеристик системи. Важливу роль відіграє інтеграція наноматеріалів (вуглецеві нанотрубки, графен, металеві й магнітні наночастинки, пористі носії), які підвищують електрокаталітичну активність, полегшують іммобілізацію біомолекул та покращують перенесення електронів. Наприклад, наночастинки золота посилюють сигнал завдяки плазмонним ефектам, що використовується для виявлення ракових клітин [39] або аналізу серцевого тропоніну І [40]. Ще один механізм підвищення селективності — модифікація аналіту внаслідок взаємодії з рецептором. Застосовуються як біологічні рецептори (антитіла, аптамери, ферменти, клітинні рецептори), так і штучні — молекулярно імпринтовані полімери [41]. Їх іммобілізація можлива методами адсорбції, ковалентного

зв'язування, інкапсуляції або через біотин-авідінові зв'язки [42].

ЕХЛ-сенсори класифікуються на дві основні групи: біологічні та хімічні. До першої належать:

Імуносенсори, що використовують антитіла для специфічної взаємодії з антигенами. Застосовуються в діагностиці біомаркерів, гормонів і збудників інфекцій [9, 43].

ДНК-сенсори, засновані на гібридизації нуклеїнових кислот з комплементарними послідовностями. Ефективні у виявленні генетичних захворювань та патогенів [11].

Аптасенсори, які використовують синтетичні аптамери з високою спорідненістю до мішеней. Вони розглядаються як альтернатива антитілам завдяки стабільності й технологічній доступності [32].

Ферментативні сенсори, що базуються на ферментативних реакціях з утворенням або споживанням ЕХЛ-активних речовин. Використовуються, зокрема, для детекції глюкози або холестерину [44].

Хімічні ЕХЛ-сенсори застосовують рецепторні матеріали, що специфічно взаємодіють із хімічними аналітами. До них належать іоноселективні мембрани, молекулярно імпринтовані полімери з комплементарними порожнинами, а також ліганди, селективні до іонів металів. Такі сенсори використовуються для виявлення іонів металів, органічних забруднювачів та газів [45].

2. Структурні частини ЕХЛ-сенсорів та їхні особливості

Отже, ЕХЛ-сенсори функціонують шляхом кореляції між інтенсивністю сигналу та концентрацією аналіту. Це досягається шляхом нанесення люмінофора на поверхню електрода у формі плівки, виготовленої на основі різноманітних матриць – від мономерів і полімерів до наноматеріалів, як зазначено вище. Тип плівки визначає фізико-хімічні, термодинамічні та кінетичні параметри ЕХЛ-процесу. Структурно ЕХЛ-сенсор можна розглядати як систему з трьох функціональних компонентів: електрод, плівкове покриття та пара

люмінофор-аналіт. Останньому елементу було присвячено основну частину попереднього аналізу. Водночас, характеристики кожного з цих компонентів є критичними для функціональних властивостей сенсора. Подальший розгляд зосереджено на їх взаємозв'язку та впливі на ефективність системи.

2.1. Електрод як складова ЕХЛ-сенсору

2.1.1. Матеріал електрода

У ЕХЛ-системах електрод виконує дві основні функції: слугує платформою для електрохімічних реакцій, що генерують люмінесценцію, та забезпечує іммобілізацію люмінофорів, сореагентів і рецепторних елементів [46]. Електричний струм проходить крізь матеріал електрода, спричиняючи перенесення електронів до межі подвійного електричного шару. Матеріал, геометрія та поверхнева модифікація електрода значно впливають на ефективність генерації сигналу, чутливість, стабільність і селективність системи [47]. Аналогічно класичній електрохімії, від ЕХЛ-електродів вимагається стабільність і відтворюваність поверхні – еталоном є ртутна крапля у полярографії. У випадку ЕХЛ це досягають через вибір інертних матеріалів, механічне полірування/шліфування або хімічне очищення електродної поверхні.

Матеріали електродів класифікують на три основні групи: металеві, тверді вуглецеві та пастоподібні вуглецеві [46].

Металеві електроди. Благородні метали, зокрема золото та платина, є традиційними матеріалами в електрохімії завдяки високій хімічній інертності та добрим електропровідним властивостям. Їх поверхні забезпечують високу відтворюваність і сприяють утворенню самозбірних моношарів (SAMs) або ковалентному приєднанню біомолекул. Золото також здатне до плазмонного посилення ЕХЛ-сигналу. Крім дорогоцінних металів, використовують також сталеві електроди [48]. Основним недоліком металевих електродів є гасіння ЕХЛ, зумовлене ефективним перехопленням енергії збудження люмінофорів металевою поверхнею [15]. До окремого підкласу належать прозо-

рі електроди ІТО та ФТО, що складаються зі скла, вкриті плівкою оксиду індію-олова або фторованого оксиду олова відповідно. Їхня прозорість забезпечує ефективне поєднання з оптичними детекторами [49], однак такі електроди непридатні для роботи в катодному діапазоні потенціалів і схильні до деградації через втрату індію та олова [50].

Тверді вуглецеві електроди. До цієї групи належать скловуглець, високоорієнтований піролітичний графіт (HOPG), вуглецеві нанотрубки (CNT) і графен. Скловуглецеві електроди є поширеними завдяки хімічній стабільності, широкому потенційному вікну та низькій вартості. Їх глянцева поверхня добре відбиває світло, легко полірується та модифікується, а також не сприяє гасінню ЕХЛ. Вони придатні для роботи в анодному та катодному діапазонах і характеризуються майже інертною вольтамперною кривою. Поверхня скловуглецю підтримує адсорбцію плівок [46], хоча на ній можуть бути присутні хемisorбовані кисень-вмісні групи (напр., $C=O$), що іноді впливають на електрохімічні процеси [51]. Інші вуглецеві матеріали часто використовуються як поверхневі модифікатори або як основа для композитних електродів, зокрема на базі CNT чи графену [52].

Пастоподібні вуглецеві електроди. До цієї категорії належать електроди трафаретного друку (SPE) та композитні системи на основі вуглецевих паст. Вони відзначаються низькою вартістю, одноразовістю та можливістю варіативного складу (включно з наноматеріалами), що робить їх придатними для портативних ЕХЛ-сенсорів і діагностики у польових умовах. Гнучкість дизайну дозволяє адаптувати матеріали та конфігурації для специфічних аналітичних задач. Проте якість друку та одноразовість SPE можуть обмежувати їх застосування в умовах тривалого моніторингу [53]. Композитні електроди виготовляють шляхом змішування електропровідного наповнювача (наприклад, графітового порошку або наноматеріалів) із сполучною речовиною, такою як мінеральна олія. Модифікація складу пасти шляхом додавання каталізаторів, люмінофорів

або наночастинок дозволяє регулювати електрохімічні характеристики поблизу поверхні електрода [54].

2.1.2. Геометрія електроду

Геометрія електродів істотно впливає на ЕХЛ-процеси через зміни масопереносу та розподілу електричного поля, що визначає ефективність транспорту реагентів, кінетику реакцій і характеристики ЕХЛ-сигналу [55]. У макроелектродах домінує лінійна дифузія, що призводить до товстого дифузійного шару та локального виснаження реагентів за високих швидкостей реакції, обмежуючи інтенсивність ЕХЛ. Натомість мікроелектроди забезпечують радіальну або напівсферичну дифузію, що сприяє ефективному поновленню реагентів і формуванню стаціонарних струмів навіть при низьких перенапругах [56]. Це робить їх придатними для часово-роздільних вимірювань. Масиви мікроелектродів дозволяють збільшити активну площу без втрати переваг локального масопереносу, підвищуючи ефективність компактних сенсорних систем [57, 58]. Крім масштабування, досліджуються альтернативні геометрії. Планарні конфігурації залишаються найпоширенішими, однак вивчаються також циліндричні, сферичні та тороїдальні електроди [59]. Циліндричні створюють однорідніше електричне поле, ефективні в мікрофлюїдних системах. Сферичні формують потенційні ями, що покращує захоплення іонів. Тороїдальні геометрії мають специфічний розподіл поля, корисний у спеціалізованих системах [59, 60]. Кільцеві електроди, особливо в обертовій конфігурації, дозволяють контролювати масоперенос і детектувати проміжні продукти реакції [61]. Окрему увагу приділено зустрічно-гребінчастим електродам (IDEs), які складаються з двох переплетених масивів мікроелектродів: один генерує окиснені форми, інший – відновлені. Їхнє близьке розташування мінімізує дифузійну відстань, сприяючи ефективній анігіляції або генерації сореагентів та значному підсиленню ЕХЛ-сигналу [62]. Таким чином, оптимізація геометрії електродів є критичним чинником для покращення чутливості, швидкості та відтворюваності ЕХЛ-аналізу.

2.1.3. Модифікація поверхні

Підвищення продуктивності ЕХЛ можливе не лише через іммобілізацію рецепторів або функціональних плівок, а й шляхом зміни об'ємного складу електродів і формування специфічної топографії поверхні. Це сприяє зростанню каталітичної активності, покращує міжфазний перенос електронів і збільшує кількість активних центрів. Поверхневу модифікацію здійснюють хімічними або фізичними методами.

Хімічна модифікація передбачає інтеграцію активних частинок у структуру електрода. Наприклад, у вуглецеві пасти чи трафаретно-друковані електроди (SPE) вводять наноматеріали (вуглецеві нанотрубки, графен, наночастинки золота або срібла), які, частково експоновані на поверхні, покращують електрокаталітичні властивості й електронний перенос, посилюючи генерацію ЕХЛ-активних видів та інтенсивність сигналу [63].

Фізичні методи спрямовані на модифікацію архітектури поверхні з метою збільшення її ефективної площі, що полегшує доступ реагентів та сприяє іммобілізації. Одним з поширених підходів є хімічне травлення, яке використовує контрольовані електрохімічні процеси для створення мікро- або наноструктурованої пористої поверхні. Така морфологія покращує масоперенос, зменшує дифузійні відстані та підвищує ефективність ЕХЛ [64]. Темплатний синтез передбачає використання пористих шаблонів, після видалення яких формується інвертована пориста структура. Отримані електроди забезпечують ефективну іммобілізацію біомолекул і прискорюють дифузію реагентів, що сприяє посиленню люмінесцентного сигналу [65, 66]. Сучасні підходи поєднують фізичні й хімічні стратегії з прогресивними технологіями виготовлення. Зокрема, застосування SPE дозволило створити портативні сенсорні платформи з високою чутливістю та стабільністю [30]. Крім того, використання матеріалів, що змінюють властивості у відповідь на зовнішні стимули (рН, світло, електричний потенціал), забезпечує можливість динамічного контролю

ЕХЛ-відповіді, що відкриває перспективи для створення адаптивних сенсорних систем [67]. Ці складні маніпуляції підкреслюють постійний розвиток електродної техніки, просуваючи інновації в біосенсористиці та аналітичній хімії.

Іншим варіантом зміни фізичного стану поверхні є дія лазером. Лазерна абляція дозволяє формувати топографічні структури, зокрема мікроканавки та пори, змінюючи умови масопереносу та локальний розподіл електричного поля, що забезпечує просторовий контроль над ЕХЛ-випромінюванням [68]. Особливо цікавим та перспективним в цьому є використання більш вдосконаленої форми лазерної абляції із утворенням лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС). Так, до прикладу, існують ретельні дослідження розподілення електричного поля на електродах з ЛППС [69], що демонструє потенційну зміну поведінки ЕХЛ систем із можливим покращенням сигналу. Обробка плазмою забезпечує як хімічну, так і фізичну модифікацію поверхні, зокрема шляхом введення функціональних груп (наприклад, кисневих або азотовмісних), підвищення шорсткості та поліпшення змочуваності. Це сприяє кращій адгезії наступних шарів і підвищує ефективність електронного переносу. [70] В рамках нашої роботи досліджувався вплив нанесення ЛППС на поверхню електродів різних матеріалів [71, 72]. Застосування плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці полівінілбутиралю на скловуглецевих і сталевих електродах зумовлює зростання сигналу ЕХЛ з тетрафенілборатом натрію порівняно з плівками, нанесеними на немодифіковані електроди з аналогічних матеріалів. Збільшення концентрації люмінофору в плівці не супроводжується відповідним зростанням інтенсивності сигналу, що свідчить про наявність оптимальної концентрації, за якої досягається максимальна ефективність. Крім того, модифікація електродної поверхні змінює характер ЕХЛ-сигналу: якщо на немодифікованих електродах спостерігається двохпікова форма, то на електродах із нанесеним ЛППС сигнал стає однохвильовим, більш уширеним та виникає при менших анодних потен-

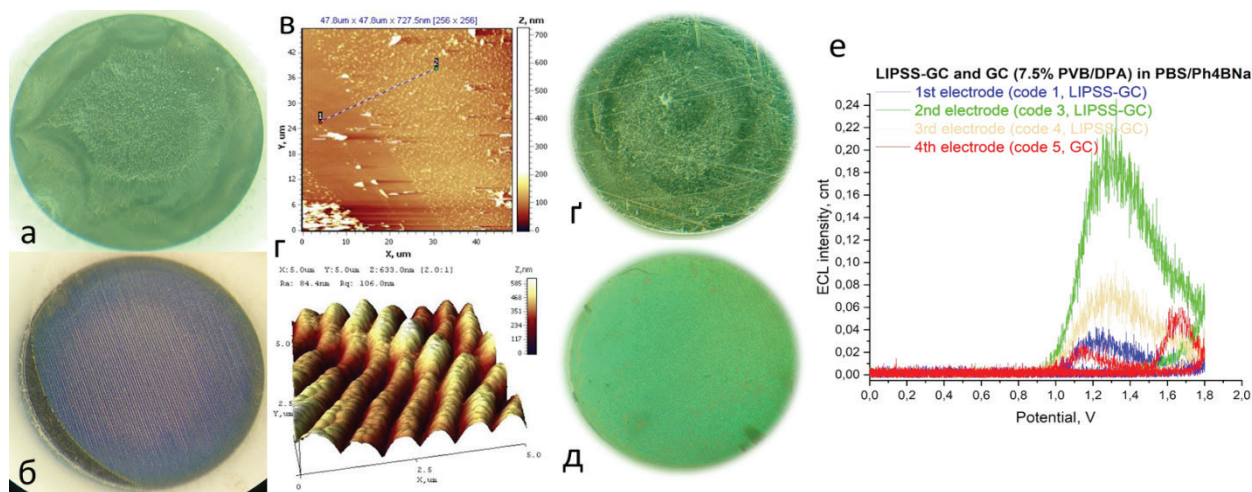


Рис. 1. Фотографії плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці полівінілбутиралу на немодифікованому скловуглецевому електроді (а) та модифікованому ЛППС (б). АСМ знімки плівок ДФА/ПВБ на модифікованому ЛППС скловуглецевому електроді у масштабі 47.8x47.8 мкм (в) та 5x5 мкм (г). Фотографії плівок діхлоротрис(1,10-фенантролін)рутенію (II) в матриці полівінілбутиралу на немодифікованому сталевому електроді (г) та модифікованому ЛППС (д). Графік ЕХЛ для сенсорів модифікованих ЛППС скловуглецевих електродів та полірованого (червоним) із плівкою 7.5% ДФА в матриці ПВБ для 0.108 ммоль/л розчину Ph_4BNa у середовищі фосфатного буферу (0.2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с (г).

ціалах у випадку скловуглецевих електродів. Використання комплексу дихлоротрис(1,10-фенантролін)рутенію(II) у матриці полівінілбутиралу з трипропіламіном як сореагентом виявило суттєві розбіжності залежно від типу електрода. На немодифікованому сталевому електроді електрохемілюмінесценція не реєструється взагалі, тоді як на модифікованих ЛППС сенсорах фіксується інтенсивний сигнал, який перевищує рівень шуму у 100 разів. Для скловуглецевих електродів спостерігається семикратне підвищення інтенсивності сигналу порівняно з немодифікованими аналогами, причому інтенсивність зростає на нещодавно модифікованих електродах із ЛППС.

2.2. Плівка як складова ЕХЛ-сенсору

Функціоналізація електродної поверхні є ключовим етапом у створенні вискоєфективних ЕХЛ-сенсорів, оскільки визначає їх аналітичні характеристики. Одним із найпоширеніших методів є формування тонких плівок безпосередньо на електроді, що забезпечує контроль над чутливістю, селективністю та стабільністю [73]. Регулювання товщини, по-

ристості та гідрофільно-гідрофобної рівноваги плівки дозволяє оптимізувати масоперенос аналітів і ефективність електронного переносу [74]. Такі плівки слугують матрицею для іммобілізації ЕХЛ-активних компонентів або біорецепторів і зменшують неспецифічні взаємодії. Різноманіття матеріалів і методів осадження дозволяє точно налаштовувати межу електрод/розчин [75].

Фізико-хімічні параметри плівки – хімічний склад, пористість, товщина та функціоналізація – істотно впливають на роботу сенсора. Електрони, згенеровані на електроді, проходять через плівку до приелектродного шару, де відбувається накопичення аналітів і генерація ЕХЛ-сигналу. Морфологія плівки критично впливає на ефективність цього процесу. Хімічний склад визначає електропровідність, стабільність і здатність до іммобілізації біомолекул. Функціональні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) забезпечують специфічну взаємодію з рецепторами й аналітами [76]. Інтеграція наноматеріалів (зокрема, вуглецевих нанотрубок, графену) покращує електропровідність і підсилює електрокаталітичну активність, що

сприяє посиленню ЕХЛ-сигналу [63]. Пористість плівки впливає на ефективність дифузії реагентів (аналітів, люмінофорів, сореагентів) до електрода. Оптимальна пористість забезпечує належний масоперенос без втрати механічної стабільності, збільшуючи активну площу і чутливість сенсора [77]. Товщина плівки визначає баланс між масопереносом і концентрацією іммобілізованих компонентів: тонкі плівки забезпечують швидкий доступ реагентів, тоді як товсті – більше активних центрів, але створюють дифузійні бар'єри [78]. Функціоналізація плівки передбачає введення специфічних хімічних груп або молекул, що покращують її взаємодію з аналітами. Цей процес може здійснюватися під час синтезу плівки або як етап постмодифікації. Вона забезпечує специфічне зв'язування (наприклад, ковалентну іммобілізацію антитіл) і знижує неспецифічну адсорбцію завдяки створенню пасивуючих шарів [79].

2.2.1. Плівкотворні матеріали

Люмінофор не завжди може утворювати стабільні плівки на поверхні електрода, оскільки при контакті з рідиною вони можуть руйнуватися. Тому в структуру плівки вводять матричні компоненти, які утримують люмінофор на поверхні, забезпечуючи ефективний електронний транспорт, посилення світлового сигналу та надійну іммобілізацію біоактивних компонентів. Для цього використовують органічні мономери та полімери, неорганічні прекурсори, наноматеріали та біомолекули.

Полімерні плівки є основою багатьох сенсорних систем. Поліпірол (PPy) та полі(3,4-етилендіокситіофен) (PEDOT) утворюються шляхом електрополімеризації мономерів (піролу, аніліну, тіофену) безпосередньо на електроді, створюючи провідну матрицю для іммобілізації люмінофорів [80]. Ізоляційні полімери, зокрема Nafion та полістирол, використовуються для контролю масопереносу та зменшення неспецифічних взаємодій [61]. Біополімери, такі як хітозан і альгінат, забезпечують біосумісність і містять функціональні групи для приєднання біомолекул, що підвищує специ-

фічність та стабільність сенсора [82]. Неорганічні прекурсори, зокрема алкоксида металів і солі, використовуються в золь-гель синтезі для створення структурно стабільних плівок з контрольованою пористістю. Такі матриці сприяють дифузії реагентів і можуть виконувати каталітичні функції завдяки додаванню іонів металів [81, 82].

Інтеграція наноматеріалів значно розширює функціональні можливості сенсорних плівок. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), графен та його оксидні форми підвищують провідність та активну поверхню, що полегшує електронний транспорт і адсорбцію аналітів [83]. Наночастинки металів (Au, Pt, Ag) використовуються як електронні медіатори та сигнальні маркери [84], тоді як квантові точки і металоорганічні каркаси (MOF) забезпечують інтенсивну та стабільну люмінесценцію, а також можливість інкапсуляції чутливих реагентів [85]. Біомолекули, такі як ферменти, антитіла, аптамери та олігонуклеотиди, визначають селективність сенсора. Їх можна іммобілізувати в матриці плівки або формувати окремі функціональні шари, що забезпечує селективне розпізнавання аналітів і формування специфічного ЕХЛ-відгуку [32].

2.2.2. Методи нанесення

Вибір методу осадження плівки визначає її товщину, морфологію, пористість, однорідність та адгезію до електрода, що суттєво впливає на аналітичні характеристики сенсора. Одним із простих і економічних методів є сушіння з краплі (drop-coating), при якому розчин або суспензію наносять на електрод, а після випаровування розчинника утворюється плівка. Метод забезпечує швидке формування покриття, але обмежений щодо однорідності, товщини та можливого утворення кільцевих структур через нерівномірне висихання. Доцільний на ранніх етапах розробки або коли точність не є критичною. У деяких випадках він дозволяє отримати кристалічні структури люмінофорів та плівкотвірних речовин [47]. Для однорідніших плівок застосовують центрифугування (spin-coating), при якому розчин

наносять на центр електрода й обертають на високій швидкості, що забезпечує рівномірний розподіл матеріалу [86]. Метод дає змогу точно контролювати товщину, але вимагає спеціального обладнання та менш ефективний для непланарних чи пористих поверхонь. Відтворюваність залежить від об'єму, в'язкості розчину та температури нанесення. Інші методи осадження включають покриття зануренням (dip coating) і напиленням (spray coating); останній дозволяє формувати тонші плівки завдяки диспергуванню крапель [47].

Метод «шар за шаром» (Layer-by-Layer, LbL) дає змогу створювати багатошарові плівки з точним контролем товщини на молекулярному рівні шляхом чергування матеріалів з протилежними зарядами. Це дозволяє інкорпорувати різні функціональні компоненти, зокрема наночастинки чи біомолекули. Процес є багастадійним і потребує значного часу для формування плівки необхідної товщини [87]. Електрофоретичне осадження (EPD) використовує електричне поле для спрямованого руху заряджених часток із суспензії та їх осадження на поверхні електрода. Цей метод дозволяє досягти гарного контролю товщини плівки і є ефективним для осадження на складних поверхнях, однак вимагає стабільності часток у суспензії та може потребувати високої напруги, що сприяє агрегації часток під час осадження [88].

Самозбірні моношари (Self-Assembled Monolayers, SAMs) формуються через спонтанну адсорбцію молекул (наприклад, тіолів на золоті або силанів на оксидах) з розчину, утворюючи впорядкований мономолекулярний шар. Ці шари можуть бути функціоналізовані для ковалентного закріплення біомолекул або створення бар'єрів від неспецифічної адсорбції. Завдяки своїй впорядкованості та хімічній інертності SAMs використовуються як платформи для орієнтованої іммобілізації біорецепторів, що підвищує чутливість ЕХЛ-сенсорів [89]. Мікроконтактний друк (microcontact printing, μ CP) є важливим методом мікроструктурування, що використовує еластомерний штамп для перенесення молеку-

лярних візерунків на поверхню. Ця техніка дає змогу створювати функціональні мікроматриці біорецепторів, що є корисним для мультиплексного аналізу в ЕХЛ-сенсорах, де потрібно визначати кілька аналітів одночасно [90, 91].

Струменевий друк (inkjet printing) дозволяє точно наносити функціональні чорнила (наноматеріали, біомолекули, люмінофори) на поверхню електрода за цифровим шаблоном. Цей підхід, завдяки своїй гнучкості та низькій вартості, відкриває можливості для створення одноразових сенсорів та інтеграції в портативні пристрої [92]. Адсорбція та ковалентна іммобілізація залишаються основними методами фіксації біологічних розпізнавальних елементів. Фізична адсорбція є менш стабільною, однак спрямована взаємодія білків з поверхнею або їх ковалентне закріплення дозволяють формувати стабільні функціональні шари на електродах [93, 94]. Плазмова модифікація включає плазмову полімеризацію та обробку, що дозволяє змінювати хімічний склад, енергію поверхні та шорсткість, генеруючи реакційноздатні групи для подальшої іммобілізації або оптимізуючи змочуваність поверхні. Полімерні плівки, отримані таким чином, є стабільними, тонкими і підходять для створення функціональних інтерфейсів з регульованими властивостями [95].

Методи Ленгмюра–Блоджетта (LB) та Ленгмюра–Шефера (LS) дозволяють отримувати високоупорядковані моношарові плівки з амфіфільних молекул на межі розділу рідин-повітря, забезпечуючи точний контроль молекулярної орієнтації та товщини плівки. Метод дозволяє наносити мономолекулярні шари, змінювати орієнтацію молекул кожного шару, контролювати архітектуру поверхні плівок. Однак ці методи потребують спеціалізованого обладнання та обмежуються використанням амфіфільних матеріалів, що вирішується використанням сумішей з плівкотворними речовинами, наприклад, полімерами [96]. Електрополімеризація є методом, що включає електрохімічне окиснення або відновлення мономерів для ініціювання їх полімеризації на поверхні електрода. Цей процес дозволяє формувати

стабільні плівки з контролем їх властивостей, таких як провідність і пористість. Однак він обмежений використанням мономерів, які здатні до електрохімічної полімеризації [97, 98]. Окрім того, електрохімія може бути використана для осадження неорганічних матеріалів або композитів на поверхню електрода, а також для електрохімічно індукованого осадження композитних плівок, що містять наноматеріали або біомолекули. У рамках роботи нашої лабораторії було досліджено сенсори на основі плівок Ленгмюра-Блоджетт на ІТО-електродах, модифікованих плівками поліметилметакрилату або стеаринової кислоти з іммобілізованими люмінофорами (9,10-дифенілантрацен або рубрен) [34, 96]. Встановлено, що ПММА забезпечує ефективне перенесення люмінофора та формує стабільні плівки, на відміну від плівок на основі стеаринової кислоти. Електрохімічна активність таких систем зменшується зі збільшенням кількості нанесених шарів. Водночас інтенсивність ЕХЛ-сигналу демонструє різке зростання при переході до двошарових плівок, тоді як подальше нарощування кількості шарів не дає пропорційного приросту сигналу. Згідно з даними, отриманими методом атомно-силової мікроскопії (АСМ), двошарові плівки Y-типу мають глобулярну морфологію та виявляють кращу зернистість у порівнянні з одно- та тришаровими аналогами (Рис. 16–в). Крім того, отримано лінійну логарифмічну залежність ін-

тенсивності ЕХЛ від концентрації тетрафенілборату натрію в інтервалі $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однак для тетрафенілборату, як сореагенту, властива особливість утворювати сенсibiliзуючі продукти електроокиснення, що характерно видно зміщенням сигналу ЕХЛ в область більших потенціалів з тенденцією до зростання інтенсивності (рис. 2г). Таким чином, використання методу ЛБ дозволяє цілеспрямовано модифікувати поведінку ЕХЛ-систем. Сенсори, створені на основі таких плівок, демонструють високі аналітичні характеристики, причому найвищу ефективність виявляють двошарові плівки Y-типу. Це зумовлено як їхньою оптимальною архітектурою, так і сприятливими електрохімічними властивостями в умовах гетерогенної ЕХЛ.

2.2.3. Методи пост-модифікації

Після формування функціонального шару на поверхні електрода для забезпечення оптимальної роботи ЕХЛ-сенсорів часто необхідна пост-депозиційна модифікація. Цей етап дозволяє більш точно налаштувати хімічні, фізичні та біологічні властивості плівки, які не завжди можна повністю контролювати під час первинного осадження. Пост-депозиційні модифікації є важливими для стабілізації плівки, функціоналізації її поверхні, інтеграції додаткових активних компонентів та ефективного закріплення біомолекул [47]. Основними цілями пост-депозиційної модифікації є: вве-

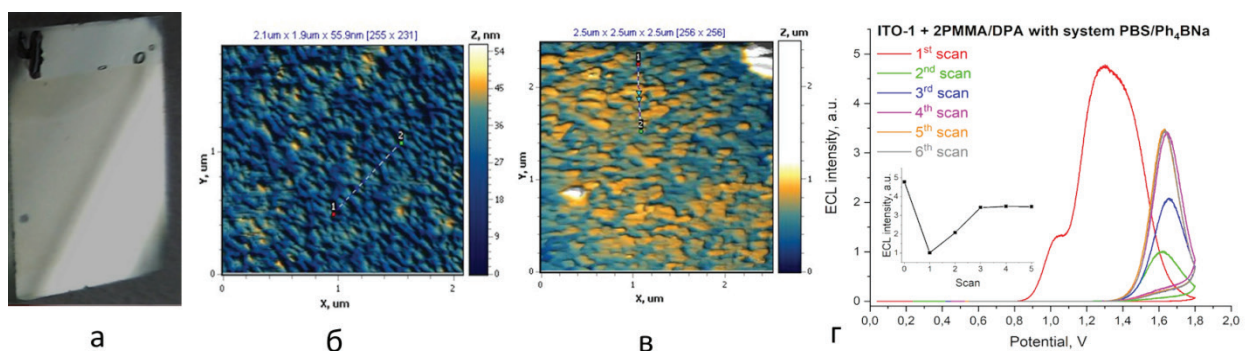


Рис. 2. Фотографія сенсору ІТО з нанесеною плівкою поліметилметакрилату з 9,10-дифенілантрацену (а). Порівняння знімків АСМ ІТО-електроду без плівки (б) та з двошаровою плівкою Y-типу ПММА/ДФА (в). Графік ЕХЛ для сенсора на основі двошарової плівки ПММА/ДФА Y-типу для 0.6 ммоль/л розчину Ph_4BNa у середовищі фосфатного буферу (0.2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с (г).

дення специфічних функціональних груп для спрямованої іммобілізації біорецепторів [99]; підвищення хімічної та механічної стабільності плівки шляхом зшивання, регулювання пористості задля оптимального масопереносу аналіту до зони реакції, включення додаткових наноструктур або каталізаторів, не інтегрованих у процесі осадження [100]; а також зниження неспецифічної адсорбції, що особливо важливо при роботі з біологічними зразками [101].

Одним із поширених підходів є хімічна активація та функціоналізація плівки, що включає реакції введення реакційноздатних груп (наприклад, амінування або активація карбоксильних груп через карбодііміди), що створює умови для подальшого ковалентного зв'язування біомолекул. Ця стратегія забезпечує вищу стабільність порівняно з фізичною адсорбцією. Для підвищення міцності плівки застосовують зшивання, яке може бути ініційоване хімічно, фотохімічно або термічно, забезпечуючи стабільність до розчинення та набухання у водному середовищі [75, 99, 102]. Іншим ефективним методом є плазмова обробка, що дозволяє очищати поверхню, модифікувати її хімічні властивості та збільшувати шорсткість. Плазма вводить полярні функціональні групи, покращує змочуваність і реакційну здатність поверхні, при цьому метод є «сухим», тобто не потребує органічних розчинників [103]. Фотохімічна модифікація, включаючи фотолітографію, використовується для локальних змін під дією світла, зокрема для створення візерункових поверхонь із вибірковою функціональністю, що відкриває можливості для мультиплексного детектування [104, 105].

Додаткові функціональні компоненти, такі як наночастинки або каталізатори, можуть бути фізично адсорбовані або інкорпоровані в пористу структуру плівки, що дозволяє тонко налаштувати функціональність сенсора без порушення базової структури плівки [64]. Іммобілізація біорецепторів зазвичай здійснюється після підготовки функціональної поверхні. Для цього використовують ковалентне зв'язування

(через активні групи на плівці), афінні взаємодії (наприклад, біотин-стрептавідин) або фізичну адсорбцію. Вибір методу залежить від необхідного рівня стабільності, специфічності та умов експлуатації сенсора [43].

2.3. Люмінофор як складова ЕХЛ-сенсору

Люмінофор є функціональною основою будь-якої ЕХЛ-системи, оскільки саме він відповідає за генерацію світла після електрохімічного збудження. Його вибір визначає довжину хвилі випромінювання, інтенсивність сигналу, квантову ефективність, стабільність системи та її сумісність із аналітичними платформами [5]. Різноманіття органічних, неорганічних і гібридних люмінофорів забезпечує гнучкість ЕХЛ-платформ у широкому спектрі застосувань – від хімічного аналізу до медичної діагностики [38].

2.3.1. Комплекси перехідних металів

Серед найефективніших люмінофорів ЕХЛ-систем – катіонні комплекси рутенію(II), іридію(III) та осмію(II), які відзначаються високою фото- та електрохімічною стабільністю. Найпоширенішим є $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, що випромінює в помаранчевому діапазоні (~620 нм) [6]. Його спектральні характеристики можуть бути модифіковані шляхом варіації лігандного середовища. Цей комплекс застосовується в сенсорах для визначення низки речовин, зокрема: ген р53, гепатит С, простат-специфічний антиген (PSA), бичачий сироватковий альбумін (BSA), антиімуноглобулін G (IgG), кокаїн, аденозинтрифосфат, тромбін, лізоцим, доксорубіцин, даунорубіцин [106]. Іридієві та осмієві комплекси, хоч і менш поширені, часто мають вищу квантову ефективність та інші характеристики випромінювання.

2.3.2. Органічні люмінофори

Ця категорія охоплює поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), гетероциклічні сполуки та барвники, що зазвичай функціонують за анігіляційним механізмом – взаємодії між катіон- і аніон-радикалами, зге-

нерованими електрохімічно [6]. Типовими прикладами є 9,10-дифенілантрацен (ДФА), який випромінює в синій області, та рубрен (5,6,11,12-тетрафенілтетрацен), що генерує червоно-помаранчеве світло з високою ЕХЛ-ефективністю. ДФА застосовувався для детекції мікроДНК-141 [107], афлатоксину В1 [108], тоді як рубрен – для виявлення мікроДНК-141 [109], цистатину С у сироватці крові [110], вірусу Денге (DENV4) та Зіка (ZIKV) [111]. До інших представників цієї групи належать антрацен, перилен та їх похідні, а також деякі флуоресцентні білки.

2.3.3. Напівпровідникові нанокристали (квантові точки, КТ)

Квантові точки (КТ) на основі CdSe, CdS, ZnS мають розмірозалежні спектральні властивості, що дозволяє точно налаштовувати довжину хвилі випромінювання. Їх ЕХЛ-активність зазвичай реалізується за участі кореактантів, наприклад персульфатів. Із міркувань біобезпеки розробляються безкадмієві аналоги на основі InP, кремнію та вуглецевих наноструктур [112]. ЕХЛ-сенсори на базі квантових точок використовують для визначення холіну, ацетилхоліну, цистеїну, глюкози, простат-специфічного антигену (PSA), серцевого маркера тропоніну Т (сTnT), онкомаркера карциномембріонального антигену (СЕА), матричної металопротеїнази-2 та інших [113].

2.3.4. Перовскітні нанокристали та інші неорганічні матеріали

Перовскітні нанокристали, зокрема CsPbBr₃, характеризуються високою квантовою ефективністю, вузькими смугами випромінювання та можливістю спектрального налаштування. Їх хімічна стабільність у водних середовищах та при електрохімічному збудженні залишається предметом активного вивчення. Наразі їх застосування переважно обмежується системами з традиційними кореактантами (трипропіламін, пероксидисульфат, бензоїлпероксид) [114]. Водночас з'являються дослідження щодо виявлення біологічних аналітів, таких як тетрациклін [115], токсину Т-2 [116] та прометрину [117].

Наші дослідження перовскітних матеріалів проводились як в анодній області, так і в катодній. Плівки формувались без стабілізаторів безпосередньо на електроді [118], умови формування кристалічної плівки (метод висихання, температура, наявність залишкового розчинника) критично впливали на її морфологію та ЕХЛ-властивості. Було встановлено, що плівки, отримані методом природного висихання мають високу фотолюмінесценцію, але слабку та нестабільну ЕХЛ, яка значною мірою залежить від природи сореагентів. Натомість плівки після швидкого нагріву в термостаті мали меншу зернистість плівки та кращу ЕХЛ-відповідь. Розроблено кілька стратегій стабілізації ЕХЛ: нанесення під- та надшарів, механічне часткове видалення плівки (шкрябання), зокрема з використанням модифікованої техніки із методом центрифугування. Ці підходи дозволили підвищити інтенсивність ЕХЛ у 2 рази в окремих випадках. Також показано вплив концентрації прекурсору на ЕХЛ – оптимальним виявилось значення 0.8 г/л.

Виявлено, що в анодній області перовскітні плівки є нестабільними, а ефективність ЕХЛ зумовлена балансом між деградацією плівки та утворенням активних радикалів. Дослідження катодних сореагентів показало перспективність використання пероксидисульфату, з яким ЕХЛ зберігалась понад 30 циклів, з тенденцією до збільшення сигналу до певного плато, що може пояснюватись поступовою зміною рихлості плівки, яка спостерігалась візуально (рис. 3е). Наші дослідження вказують на вплив розчиненого кисню, який виступає в ролі сенсифікатора і передає енергію перовскітним кристалом.

Висновки

У статті здійснено систематизований аналіз сучасних матеріалознавчих і технологічних підходів до створення електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) сенсорів. Особливу увагу зосереджено на конструктивних елементах сенсорних систем, а саме на матеріалах електроду, їхньої геометрії, методів модифікації їхніх поверхонь (лазерна абляція з утворенням впо-

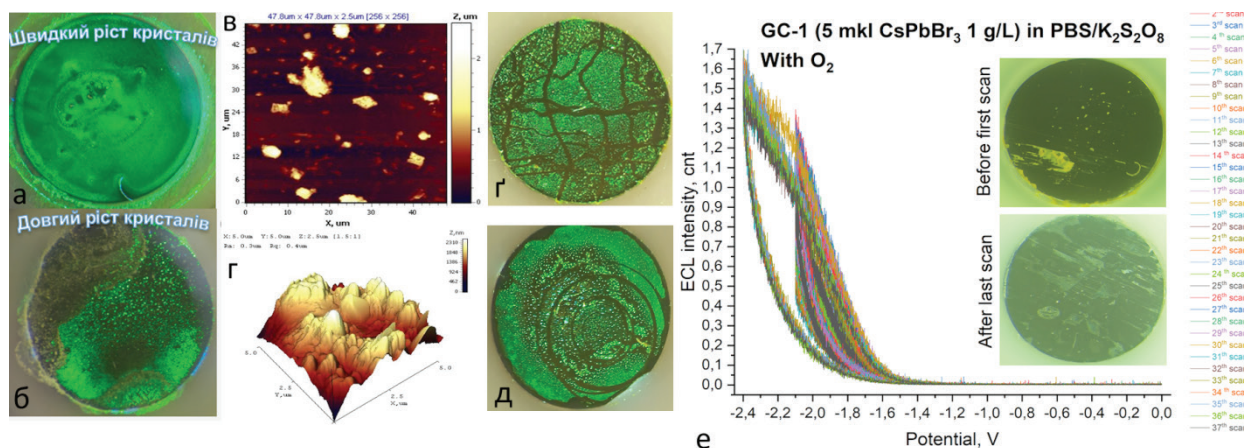


Рис. 3. Фотографії плівок CsPbBr_3 на скловуглєці зі швидким ростом кристалів – вирощування в термостаті при 60°C (а), та довгим ростом кристалів – при кімнатній температурі до повного висихання (б) в світлі УФ лампи. АСМ знімки плівок CsPbBr_3 на скловуглєці з природнім висиханням при масштабі 47.8×47.8 мкм (в) та 5.0×5.0 мкм (г). Фотографії плівок CsPbBr_3 на скловуглєці після часткового видалення плівки голкою вручну (г) та автоматичним механізмом (д) в світлі УФ лампи. Графік ЕХЛ 37 сканувань для сенсору із плівкою CsPbBr_3 (5 мкл 1 г/л) для 0.0968 моль/л розчину $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у середовищі фосфатного буферу (0.2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с (е), а також вкладені фотографії плівки перед першим скануванням та після 37 сканування.

рядкованих поверхневих структур – ЛППС, хімічне травлення), на застосуванні різних плівок, з різними плівкотворними матеріалами та методами нанесення (техніки Ленгмюра-Блоджетт, методу «шар за шаром»), із різноманітними люмінофорами (наноматеріали, органічні люмінофори, перовскіти). Такі підходи сприяють підвищенню чутливості та селективності, що використовується в біологічному, імунному аналізі для створення аптасенсорів, ДНК-, ферментативних, «сендвіч» чи конкурентних ЕХЛ-сенсорів та хімічному аналізі.

Аналіз літературних джерел свідчить про розмаїття стратегій модифікації ЕХЛ-сенсорів, спрямованих на регулювання фізико-хімічної поведінки ЕХЛ-систем з метою оптимізації аналітичних характеристик при визначенні біологічно активних сполук, зокрема білків, ферментів, олігонуклеотидів, антигенів, вуглеводів та амінокислот. Детальне вивчення структурних компонентів сенсорів дозволяє цілеспрямовано проектувати експериментальні системи й підвищувати ефективність аналітичних процедур. Приклади власних напрацювань колективу авторів дозволяють наочно проде-

монструвати практичні зміни в роботі сенсорів завдяки застосуванню відповідних підходів. Ці підходи роблять можливим створення універсальних сенсорних платформ із високими показниками стабільності, чутливості та адаптивності до умов *in situ*.

Запропонований аналіз формує наукову основу для спрямування подальших досліджень, сприяє узагальненню наявних знань і визначає ключові орієнтири для трансформації фундаментальних розробок у прикладні сенсорні технології, а описані власні результати відповідних розділів додатково підкреслюють особливості змін в поведінці ЕХЛ систем.

Подяка

Роботу було виконано в рамках проєктів Національного фонду досліджень України «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (№ 2020.02/0390), держбюджетної НДР (№ 0124U000601), програми ВМВФ по створенню спільних Україно-Німецьких центрів передових досліджень в Україні (NanoScint).

Список використаної літератури

- [1]. W. Zheng, Y. Yang, C. Liu, W. Zhou, Recent advancements in sensor technologies for healthcare and biomedical applications, *Sensors*, 23(6), art. 3218 (2023).
- [2]. H. Yang, J.K. Leland, D. Yost, R.J. Massey, Electrochemiluminescence: a new diagnostic and research tool', *Nat. Biotechnol.*, 12(2), pp. 193–194 (1994).
- [3]. .. Electrogenenerated Chemiluminescence, Ed. A.J. Bard, CRC Press (2004).
- [4]. M . M . R i c h t e r , Electrochemiluminescence (ECL), *Chem. Rev.*, 104(6), pp. 3003–3036 (2004).
- [5]. G. Giagu et al., From theory to practice: understanding the challenges in the implementation of electrogenerated chemiluminescence for analytical applications, *Microchim. Acta*, 191(6), art. 359 (2024).
- [6]. W. Miao, Electrogenenerated chemiluminescence and its biorelated applications, *Chem. Rev.*, 108(7), pp. 2506–2553 (2008).
- [7]. E. M. Gross, S. S. Maddipati, S. M. Snyder, A review of electrogenerated chemiluminescent biosensors for assays in biological matrices, *Bioanalysis*, 8(19), pp. 2071–2089 (2016).
- [8]. Y. Huang et al., Strategies for enhancing the sensitivity of electrochemiluminescence biosensors, *Biosensors*, 12(9), art. 750 (2022).
- [9]. J. Yu, D. Stankovic, J. Vidic, N. Sojic, Recent advances in electrochemiluminescence immunosensing, *Sens. Diagn.*, 3(12), pp. 1887–1898 (2024).
- [10]. L. Yang, J. Li, Recent advances in electrochemiluminescence emitters for biosensing and imaging of protein biomarkers, *Chemosensors*, 11(8), art. 432 (2023).
- [11]. J. Zhang, J. Zhu, J. Chao, Recent advances in DNA-based electrogenerated chemiluminescence biosensors, *Sens. Diagn.*, 2(3), pp. 582–599 (2023).
- [12]. P. P. Behera, N. Kumar, M. Kumari, S. Kumar, P. K. Mondal, R. K. Arun, Integrated microfluidic devices for point-of-care detection of bio-analytes and disease, *Sens. Diagn.*, 2(6), pp. 1437–1459 (2023).
- [13]. L. Hu, Y. Wu, M. Xu, W. Gu, C. Zhu, Recent advances in co-reaction accelerators for sensitive electrochemiluminescence analysis, *Chem. Commun.*, 56(75), pp. 10989–10999 (2020).
- [14]. Z. Han, H. Ding, D. Jiang, Recent advances in luminophores for enhanced electrochemiluminescence analysis, *Molecules*, 29(20), art. 4857 (2024).
- [15]. S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, G. Xu, Quenching of ECL, in *Electrogenenerated Chemiluminescence. SpringerBriefs in Molecular Science*, pp. 107–121, Berlin, Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [16]. M. M. Richter, *Electrochemical Light, From Laboratory Curiosity to Useful Analytical Technique*', *Chem. Educ.*, vol. 7, no. 4, pp. 195–199, 2002.
- [17]. S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, G. Xu, Introduction, in *Electrogenenerated Chemiluminescence. SpringerBriefs in Molecular Science*, pp. 1–14, Berlin, Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [18]. G. Inzelt, Future of electrochemistry in light of history and the present conditions, *J. Solid State Electrochem.*, 24(9), pp. 2089–2092 (2020).
- [19]. D. M. Hercules, Chemiluminescence resulting from electrochemically generated species, *Science*, 145(3634), pp. 808–809 (1964).
- [20]. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd Ed. New York Weinheim: Wiley (2001).
- [21]. M. Sornambigai, L. Bouffier, N. Sojic, S.S. Kumar, Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complex as a universal reagent for the fabrication of heterogeneous electrochemiluminescence platforms and its recent analytical applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, 415(24), pp. 5875–5898 (2023).
- [22]. J. Suomi, S. Kulmala, Hot electron-induced electrogenerated chemiluminescence, in *Reviews in Fluorescence 2009*, Ed. C.D. Geddes, pp. 47–73, NY: Springer New York (2011).
- [23]. A . W . K n i g h t , G . M . Greenway, Occurrence, mechanisms and

analytical applications of electrogenerated chemiluminescence. A review, *Analyst*, 119(5), pp. 879–890 (1994).

[24]. N. Sojic, S. Arbault, L. Bouffier, A. Kuhn, Applications of electrogenerated chemiluminescence in analytical chemistry, in *Luminescence in Electrochemistry*, Eds. F. Miomandre, P. Audebert, , pp. 257–291, Cham: Springer International Publishing (2017).

[25]. R. Abbasi, J. Liu, S. Suarasan, S. Wachsmann-Hogiu, SE-ECL on CMOS: a miniaturized electrochemiluminescence biosensor, *Lab. Chip*, 22(5), pp. 994–1005 (2022).

[26]. F. Mariani, I. Gualandi, W. Schuhmann, E. Scavetta, Micro- and nano-devices for electrochemical sensing, *Microchim. Acta*, 189(12), art. 459 (2022).

[27]. Y. Chen, H. Jiang, X. Liu, X. Wang, Engineered electrochemiluminescence biosensors for monitoring heavy metal ions: current status and prospects, *Biosensors*, 14(1), art. 9 (2023).

[28]. N. Lovecchio, F. Costantini, A. Nascetti, R. Petrucci, G. De Cesare, D. Caputo, Development of an electrochemiluminescence-based lab-on-chip using thin/thick film technologies', in 2019 IEEE 8th International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces (IWASI), Otranto, Italy: IEEE, pp. 79–83 (2019).

[29]. X. Ying, L. Zhou, W. Fu, Y. Wang, B. Su, Electrochemiluminescence devices for point-of-care testing, *Sens. Diagn.*, 2(3), pp. 480–491 (2023).

[30]. P. Núñez-Marinero, R.K.R. Gajjala, F.J. Del Campo, Screen-printed glassy carbon electrodes for electrogenerated chemiluminescence, *Electrochim. Acta*, 500, art. 144725 (2024).

[31]. Y. Shen, S. Zhao, F. Chen, Y. Lv, L. Fu, Enhancing sensitivity and selectivity: current trends in electrochemical immunosensors for organophosphate analysis, *Biosensors*, 14(10), art. 496 (2024).

[32]. A.-E. Radi, Electrochemical aptamer-based biosensors: recent advances and perspectives, *Int. J. Electrochem.*, 2011(1), pp. 1–17 (2011).

[33]. G. Valenti et al., Electrogenerated chemiluminescence from metal complexes-

based nanoparticles for highly sensitive sensors applications, *Coord. Chem. Rev.*, 367, pp. 65–81 (2018).

[34]. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, D. Martynov, S. Misochenko, G. Khaled, Coreactant-change based strategy towards selective electrochemiluminescent detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media, in 2020 IEEE 5th Middle East and Africa Conference on Biomedical Engineering (MECBME), Amman, Jordan: IEEE, pp. 1–4 (2020).

[35]. Z. Jia, H. Zhang, Y. Chen, Y. Fang, J. Zhang, S. Hu, Perovskite-based electrochemiluminescence analysis of H₂O₂, *RSC Adv.*, 14(28), pp. 19744–19751 (2024).

[36]. W.-B. Liang et al., Competitive method-based electrochemiluminescent assay with protein–nucleotide conversion for ratio detection to efficiently monitor the drug resistance of cancer cells, *Chem. Sci.*, 7(12), pp. 7094–7100 (2016).

[37]. Y. Hu, Y. Chen, Q. Tang, H. Liu, A sandwich-type ECL immunosensor for the sensitive determination of CEA content based on red emission carbon quantum dots as luminophores, *New J. Chem.*, 45(28), pp. 12613–12621 (2021).

[38]. A. Abdussalam, G. Xu, Recent advances in electrochemiluminescence luminophores, *Anal. Bioanal. Chem.*, 414(1), pp. 131–146 (2022).

[39]. G. Jie, G. Jie, Sensitive electrochemiluminescence detection of cancer cells based on a CdSe/ZnS quantum dot nanocluster by multibranched hybridization chain reaction on gold nanoparticles, *RSC Adv.*, 6(29), pp. 24780–24785 (2016).

[40]. J.-T. Cao, X.-L. Fu, F.-R. Liu, S.-W. Ren, Y.-M. Liu, Reduced graphene oxide-gold nanoparticles-catalase-based dual signal amplification strategy in a spatial-resolved ratiometric electrochemiluminescence immunoassay, *Analyst*, 145(1), pp. 91–96 (2020).

[41]. Y. Wei, H. Qi, C. Zhang, Recent advances and challenges in developing electrochemiluminescence biosensors for health

- analysis, *Chem. Commun.*, 59(24), pp. 3507–3522 (2023).
- [42]. Y. Zhang, M. Ma, H.A. Aisa, L. Chen, Oriented immobilization of IgG for immunosensor development, *Chemosensors*, 13(2), art. 50 (2025).
- [43]. A. Poschenrieder, M. Thaler, R. Junker, P.B. Lippa, Recent advances in immunodiagnosics based on biosensor technologies—from central laboratory to the point of care, *Anal. Bioanal. Chem.*, 411(29), pp. 7607–7621 (2019).
- [44]. I. Rahmawati, Y. Einaga, T. A. Ivandini, A. Fiorani, Enzymatic biosensors with electrochemiluminescence transduction, *ChemElectroChem*, 9(12), art. e202200175 (2022).
- [45]. T. M. Swager, K. A. Mirica, Introduction: chemical sensors, *Chem. Rev.*, 119(1), pp. 1–2 (2019).
- [46]. G. Valenti, A. Fiorani, E. Villani, A. Zanuti, F. Paolucci, The essential role of electrode materials in ECL applications, Chapt. 6 in *Detection Science*, Ed. N. Sojic, pp. 159–175, Cambridge: Royal Society of Chemistry (2019).
- [47]. M. Pimpilova, A brief review on methods and materials for electrode modification: electroanalytical applications towards biologically relevant compounds, *Discov. Electrochem.*, 1(1), art. 12 (2024).
- [48]. S. A. Kitte et al., Stainless steel electrode for sensitive luminol electrochemiluminescent detection of H₂O₂, glucose, and glucose oxidase activity, *Anal. Chem.*, 89(18), pp. 9864–9869 (2017).
- [49]. C. Habis, J. Zaraket, M. Aillerie, Transparent conductive oxides. Part II. Specific focus on ITO, ZnO-AZO, SnO₂-FTO families for photovoltaics applications, *Defect Diffus. Forum*, 417, pp. 257–272 (2022).
- [50]. Y. Wang, S. Lin, H. Pang, Y. Wu, D. Yang, D. Li, Suppressing degradation of ITO electrode for electroluminescence device by transparent MoO₃ barrier layer, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 35(23), art. 1603 (2024).
- [51]. X. Yu, Q. Shen, M. Yu, W. Zhang, Q. Kang, D. Shen, An intense cathodic electrochemiluminescence from carbon-nanosheets in situ grown on glassy carbon electrode and application in immunoanalysis via biometallization strategy, *Microchim. Acta*, 191(9), art. 549 (2024).
- [52]. R. R. Pandey, C. C. Chusuei, Carbon nanotubes, graphene, and carbon dots as electrochemical biosensing composites, *Molecules*, 26(21), art. 6674 (2021).
- [53]. E. Martínez-Periñán, C. Gutiérrez-Sánchez, T. García-Mendiola, E. Lorenzo, Electrochemiluminescence biosensors using screen-printed electrodes, *Biosensors*, 10(9), art. 118 (2020).
- [54]. K. Vytrās, I. Svancara, R. Metelka, Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry, *J. Serbian Chem. Soc.*, 74(10), pp. 1021–1033 (2009).
- [55]. G. Valenti, A. Fiorani, H. Li, N. Sojic, F. Paolucci, Essential role of electrode materials in electrochemiluminescence applications, *ChemElectroChem*, 3(12), pp. 1990–1997 (2016).
- [56]. A. Yu. Arbenin et al., Prospects of application of ultramicroelectrode ensembles for voltammetric determination of compounds with close standard electrode potentials and different diffusion coefficients, *Chemosensors*, 10(10), art. 433 (2022).
- [57]. M.M. Collinson, P. Pastore, K.M. Maness, R.M. Wightman, Electrochemiluminescence interferometry at microelectrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(9), pp. 4095–4096 (1994).
- [58]. S. J. Fredrick, E. M. Gross, Use of microelectrodes for electrochemiluminescent detection in microfluidic devices, *Bioanalysis*, 1(1), pp. 31–36 (2009).
- [59]. J. K. Arthur, M. A. Roueini, A numerical study of geometric and flow factors influencing the performance of micropillar electrode biosensors, *Discov. Appl. Sci.*, 6(10), art. 535 (2024).
- [60]. B. Ledden, J. Bruton, Ring electrode geometry for microfluidic electrochemistry, *Sens. Actuators B: Chem.*, 297, art. 126735 (2019).
- [61]. S. F. Douman, E. Brennan, E. I. Iwuoha, R. J. Forster, Wireless electrochemiluminescence at nafion–carbon

microparticle composite films, *Anal. Chem.*, 89(21), pp. 11614–11619 (2017).

[62]. H. Yuan et al., Rapid and sensitive electrochemiluminescence detection using easily fabricated sensor with an integrated two-electrode system, *RSC Adv.*, 14(5), pp. 3241–3249 (2024).

[63]. H. Qi, Y. Peng, Q. Gao, C. Zhang, Applications of nanomaterials in electrogenerated chemiluminescence biosensors, *Sensors*, 9(1), pp. 674–695 (2009).

[64]. H. Chen, J. Huang, R. Zhang, F. Yan, Dual-mode electrochemiluminescence and electrochemical sensor for alpha-fetoprotein detection in human serum based on vertically ordered mesoporous silica films, *Front. Chem.*, 10, art. 1023998 (2022).

[65]. A. Walcarius, Template-directed porous electrodes in electroanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396(1), pp. 261–272 (2010).

[66]. J. Miao, T. Ren, L. Dong, J. Zhu, H. Chen, 'Double-template synthesis of CdS nanotubes with strong electrogenerated chemiluminescence', *Small*, 1(8–9), pp. 802–805 (2005).

[67]. E. Katz, S. Minko, J. Halámek, K. MacVittie, K. Yancey, Electrode interfaces switchable by physical and chemical signals for biosensing, biofuel, and biocomputing applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405(11), pp. 3659–3672 (2013).

[68]. S. E. Rosenwald, W. B. Nowall, N. Dontha, W. G. Kuhr, Laser interference pattern ablation of a carbon fiber microelectrode: biosensor signal enhancement after enzyme attachment, *Anal. Chem.*, 72 (20), pp. 4914–4920 (2000).

[69]. C. S. Saraj et al., Laser-induced periodic surface structured electrodes with 45% energy saving in electrochemical fuel generation through field localization, *Opto-Electron. Adv.*, 5(11), art. 210105 (2022).

[70]. A. A. Kava, C. S. Henry, Exploring carbon particle type and plasma treatment to improve electrochemical properties of stencil-printed carbon electrodes, *Talanta*, 221, art. 121553 (2021).

[71]. V. Vasylykovskyi, I. Gnilitskyi, D. Snizhko, Y. Zholudov, K. Muzyka, Glossy carbon

electrodes with laser-induced periodic surface structures for electrochemiluminescent analysis, *Sens. Elektron. Mikrosist. Tehnol.*, 20(3), pp. 51–58 (2023).

[72]. W. Alnusirat, M. Kyrychok, S. Bellucci, I. Gnilitskyi, Impact of ultrashort laser nanostructuring on friction properties of AISI 314 LVC, *Symmetry*, 13(6), art. 1049 (2021).

[73]. K. L. Brown, Electrochemical preparation and characterization of chemically modified electrodes, in *Voltammetry*, Eds. N. Maxakato, S. Gwebu, G. Mhlongo, IntechOpen (2019).

[74]. Y. Pan et al., Mass transport control over a conductive MOF 3D thin film to improve gas sensing, *J. Mater. Chem. A*, 12(39), pp. 26902–26908 (2024).

[75]. O. Oluwatosin Abegunde et al., Overview of thin film deposition techniques, *AIMS Mater. Sci.*, 6(2), pp. 174–199 (2019).

[76]. B. Della Ventura et al., Biosensor surface functionalization by a simple photochemical immobilization of antibodies: experimental characterization by mass spectrometry and surface enhanced Raman spectroscopy, *Analyst*, 144(23), pp. 6871–6880 (2019).

[77]. A. Sharma, S.B. Eadi, H. Noothalapati, M. Otyepka, H.-D. Lee, K. Jayaramulu, Porous materials as effective chemiresistive gas sensors, *Chem. Soc. Rev.*, 53(5), pp. 2530–2577 (2024).

[78]. C. Mariani, S. Bogialli, F. Paolucci, P. Pastore, A. Zanutt, G. Valenti, Enhancing electrochemiluminescence intensity through emission layer control, *Electrochim. Acta*, 489, art. 144256 (2024).

[79]. L. Yang, X. Gu, J. Liu, L. Wu, Y. Qin, Functionalized nanomaterials-based electrochemiluminescent biosensors and their application in cancer biomarkers detection, *Talanta*, 267, art. 125237 (2024).

[80]. Y. Wang, W. Feng, Conductive polymers and their composites for biological application, in *Conductive polymers and their composites*, pp. 153–203, Singapore: Springer Nature Singapore (2022).

- [81]. L. Zhu, Y. Li, F. Tian, B. Xu, G. Zhu, Electrochemiluminescent determination of glucose with a sol-gel derived ceramic-carbon composite electrode as a renewable optical fiber biosensor, *Sens. Actuators B: Chem.*, 84(2–3), pp. 265–270 (2002).
- [82]. G. I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand, Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices, *J. Polym. Res.*, 25(12), art. 255 (2018).
- [83]. S. Wang, K. Cao, L. Xu, D. Zhao, Y. Tong, Carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrode materials for supercapacitors, *Appl. Phys. A*, 128(1), art. 81 (2022).
- [84]. J. Wang, Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles, *Microchim. Acta*, 177(3–4), pp. 245–270, (2012).
- [85]. B. Mohan, S. Kumar, V. Kumar, T. Jiao, H.K. Sharma, Q. Chen, Electrochemiluminescence metal-organic frameworks biosensing materials for detecting cancer biomarkers, *Trends Anal. Chem.*, 157, art. 116735, (2022).
- [86]. Y. Pan, Z. Wang, X. Zhao, W. Deng, H. Xia, On axisymmetric dynamic spin coating with a single drop of ethanol, *J. Fluid Mech.*, 951, art. A30 (2022).
- [87]. E. Guzmán, F. Ortega, R.G. Rubio, Layer-by-layer materials for the fabrication of devices with electrochemical applications, *Energies*, 15(9), art. 3399 (2022).
- [88]. W. Yang et al., Electrophoretic deposition of Ru(bpy)₃²⁺ in vertically-ordered silica nanochannels: a solid-state electrochemiluminescence sensor for prolidase assay, *Biosens. Bioelectron.*, 247, art. 115967 (2024).
- [89]. D. Mandler, S. Kraus-Ophir, Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing, *J. Solid State Electrochem.*, 15(7–8), pp. 1535–1558, (2011).
- [90]. M. Rizwan, M.U. Ahmed, G. Xu, Eds., *Low-cost Diagnostics: Fabrication, Materials, and Applications*. Royal Society of Chemistry (2024).
- [91]. A. Garcia-Cruz et al., Controlled poly(pyrrole) patterning by microcontact printing on glass and poly(ethylene terephthalate) substrates, *Microelectron. Eng.*, 121, pp. 167–174 (2014).
- [92]. R. Tortorich, H. Shamkhalichenar, J.-W. Choi, Inkjet-printed and paper-based electrochemical sensors, *Appl. Sci.*, 8(2), art. 288 (2018).
- [93]. A. Hayat, L. Barthelmebs, A. Sassolas, J.-L. Marty, An electrochemical immunosensor based on covalent immobilization of okadaic acid onto screen printed carbon electrode via diazotization-coupling reaction, *Talanta*, 85(1), pp. 513–518 (2011).
- [94]. J. Wang, Y. Xu, M. Liu, F. Niu, J. Liu, ‘Facile fabrication of solid-state electrochemiluminescence sensor via non-covalent π - π stacking and covalent bonding on graphite electrode, *Electroanalysis*, 28(5), pp. 936–939 (2016).
- [95]. E. Waidely, A.-R. O. Al-Yuobi, A. S. Bashammakh, M. S. El-Shahawi, R. M. Leblanc, Serum protein biomarkers relevant to hepatocellular carcinoma and their detection, *Analyst*, 141(1), pp. 36–44 (2016).
- [96]. D. Martynov, D. Snizhko, M. Slipchenko, Y. Zholudov, Technology of electrochemiluminescence sensors based on Langmuir-Blodgett films with polycyclic organic phosphors’, in 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology, Kharkiv, Ukraine: IEEE, pp. 1–5 (2023).
- [97]. I. Rendón-Enríquez et al., Thin polymer films by oxidative or reductive electropolymerization and their application in electrochromic windows and thin-film sensors, *Molecules*, 28(2), art. 883 (2023).
- [98]. S. Hu, Z. Cao, L. Zhou, R. Ma, B. Su, Electrochemiluminescence imaging of latent fingerprints by electropolymerized luminol, *J. Electroanal. Chem.*, 870, art. 114238, (2020).
- [99]. A. Pasquarelli, Bioreceptor immobilization, in *Biosensors and Biochips. Learning Materials in Biosciences*, pp. 161–184, Cham: Springer International Publishing (2021).
- [100]. A. H. Mostafavi et al., Advances in surface modification and functionalization

for tailoring the characteristics of thin films and membranes via chemical vapor deposition techniques, *J. Appl. Polym. Sci.*, 140(15), art. e53720 (2023).

[101]. W. Putzbach, N. Ronkainen, Immobilization techniques in the fabrication of nanomaterial-based electrochemical biosensors: a review, *Sensors*, 13(4), pp. 4811–4840 (2013).

[102]. J. H. Kim, J. Kim, Post-synthesis modification of photoluminescent and electrochemiluminescent Au nanoclusters with dopamine, *Nanomaterials*, 11(1), art. 46, (2020).

[103]. A. M. Trimukhe, K. N. Pandiyaraj, A. Tripathi, J. S. Melo, R. R. Deshmukh, Plasma surface modification of biomaterials for biomedical applications, in *Advances in Biomaterials for Biomedical Applications. Advanced Structured Materials*, Eds. A. Tripathi and J. S. Melo, 66, pp. 95–166, Singapore: Springer Singapore (2017).

[104]. Y. Zhao et al., Near-IR photoinduced electrochemiluminescence imaging with structured silicon photoanodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16(9), pp. 11722–11729 (2024).

[105]. V. Vasylykovskiy et al., ‘Electrochemiluminescence and stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals’, *J. Lumin.*, 261, art. 119932 (2023).

[106]. H. Wei, E. Wang, Electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium and its applications in bioanalysis: a review, *Luminescence*, 26(2), pp. 77–85 (2011).

[107]. J.-L. Liu, Z.-L. Tang, J.-Q. Zhang, Y.-Q. Chai, Y. Zhuo, R. Yuan, Morphology-controlled 9,10-diphenylanthracene nanoblocks as electrochemiluminescence emitters for microRNA detection with one-step DNA walker amplification, *Anal. Chem.*, 90(8), pp. 5298–5305 (2018).

[108]. X. Lv et al., Aggregation-induced electrochemiluminescence immunosensor based on 9,10-diphenylanthracene cubic nanoparticles for ultrasensitive detection of aflatoxin B1, *ACS Appl. Bio Mater.*, 3(12), pp. 8933–8942 (2020).

[109]. J.-L. Liu, Z.-L. Tang, Y. Zhuo, Y.-Q. Chai, R. Yuan, Ternary electrochemiluminescence system based on rubrene microrods as luminophore and Pt nanomaterials as coreaction

accelerator for ultrasensitive detection of microRNA from cancer cells, *Anal. Chem.*, 89(17), pp. 9108–9115 (2017).

[110]. M. Zhao, L. Bai, W. Cheng, X. Duan, H. Wu, S. Ding, Monolayer rubrene functionalized graphene-based electrochemiluminescence biosensor for serum cystatin C detection with immunorecognition-induced 3D DNA machine, *Biosens. Bioelectron.*, 127, pp. 126–134 (2019).

[111]. D. Acharya et al., An ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence-based immunoassay for specific detection of Zika virus, *Sci. Rep.*, 6(1), art. 32227 (2016).

[112]. E. Yang, Y. Zhang, Y. Shen, Quantum dots for electrochemiluminescence bioanalysis - a review, *Anal. Chim. Acta*, 1209, art. 339140 (2022).

[113]. W.-W. Zhao, J. Wang, Y.-C. Zhu, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Quantum dots: electrochemiluminescent and photoelectrochemical bioanalysis, *Anal. Chem.*, 87(19), pp. 9520–9531 (2015).

[114]. V. Vasylykovskiy, I. Bepalova, M. Slipchenko, O. Slipchenko, Y. Zholudov, B. Chichkov, Review: electrochemiluminescence of perovskite-related nanostructures, *Crystals*, 13(3), art. 455 (2023).

[115]. Y. Chen, X. Zhong, Q. Yang, H. Chen, N. Hao, S. Hu, A perovskite-based electrochemiluminescence aptasensor for tetracycline screening, *Luminescence*, 39(3), art. e4717 (2024).

[116]. J. Li et al., Stable halide perovskite CsPbBr₃ nanocrystals assisted by covalent-organic frameworks for electrochemiluminescence analysis in an aqueous medium, *Anal. Chem.*, 96(42), pp. 16783–16792 (2024).

[117]. R.-R. Zhang et al., Ultrasensitive electrochemiluminescence sensor based on perovskite quantum dots coated with molecularly imprinted polymer for prometryn determination, *Food Chem.*, 370, art. 131353 (2022).

[118]. T. Skrypnyk, I. Bepalova, L. Boesel, O. Sorokin, Enhancing the stability of perovskite nanocrystals in polyacrylate composites, *Funct. Mater.*, 31(2), pp. 252–259 (2024).

Стаття надійшла до редакції 24.04.2025 р.

PACS: 78.60.-b, 82.45.-h, 61.46.+w

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333194>

ELECTROCHEMILUMINESCENT SENSORS: MANUFACTURING TECHNOLOGIES AND ANALYTICAL CAPABILITIES. REVIEW

*D. Yu. Martynov^{1,2}, E. V. Shlein^{3,4}, D. V. Snizhko¹, Ia. M. Gnilitskyi^{5,6}, I. I. Bespalova²,
M. I. Slipchenko^{2,3}, Yu. T. Zholudov¹*

¹ Kharkiv National University of Radio Electronics, 14 Nauky Ave, Kharkiv, 61166, Ukraine
e-mail: martynov.d.yu@gmail.com, dmytro.snizhko@nure.ua, yuriy.zholudov@nure.ua

² Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine,
60 Nauky Ave, Kharkiv, 61072, Ukraine

e-mail: iiganinabespalova@gmail.com, naukovets.big@gmail.com,

³ National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”,
2b Kirpichova St, Kharkiv, 61002, Ukraine
e-mail: schlein.elena@gmail.com

⁴ Leibniz University Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover, Germany

⁵ LLC Novinanolab, 5 Pasternaka St, Lviv, 79015, Ukraine
e-mail: iaroslav.gnilitskyi@novinano.com

⁶ Lviv Polytechnic National University, 12 Stepan Bandera St, Lviv, 79013, Ukraine

Abstract. The paper presents a comprehensive review of current research and technological approaches in the development of electrochemiluminescent (ECL) sensors, based on data from the literature and the results of our own research. It analyzes the basic principles of operation of these devices, the design features of electrode systems, methods for modifying their surfaces using nanomaterials and composites, as well as various technologies for applying active layers. The relationship between the structure of the sensor and its analytical efficiency, in particular the increase in sensitivity and selectivity, which is of key importance for use in biomedicine, environmental monitoring, and industrial analytics, is outlined. The article also contains a comparative analysis of modern methods for generating ECL signals and suggests promising areas for further research on the integration of innovative materials and technologies to optimize the performance of sensor systems. The work aims to systematize existing knowledge in the field and identify the main challenges to the expansion of ECL sensor applications.

Keywords: electrochemiluminescent sensors, nanotechnology, biomedical diagnostics, Langmuir-Blodgett method, laser-induced periodic structures, perovskites

PACS: 73.20.Hb, 73.25.+i

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.328645>

ВИКОРИСТАННЯ p - n ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ З СУЛЬФІДНОМОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ В ЯКОСТІ СЕНСОРІВ АМІАКУ

*Н. В. Маслєєва*¹, <https://orcid.org/0009-0006-2264-3543>

*О. В. Богдан*², <https://orcid.org/0009-0002-9012-4498>

*С. А. Стукалов*¹, <https://orcid.org/0000-0002-2062-5118>

*І. В. Загинайло*², <https://orcid.org/0000-0002-4022-9120>

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Змієнка Всеволода, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: natali.mas17@gmail.com

²Одеська державна академія будівництва та архітектури, вул. Дідріхсона, 4, Одеса, 65029, Україна, e-mail: ovbogdan@gmail.com

Анотація. Досліджено вплив режимів сульфідної обробки поверхні на вольт-амперні характеристики прямого та оберненого струмів і чутливість p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку. Встановлено, що короткотривала обробка зменшує прямі та обернені струми в передпробійній області, виміряні в повітрі, та призводить до зростання чутливості до парів аміаку. Зменшення струмів вихідних структур, виміряних у повітрі, після сульфідної обробки пояснюється зменшенням щільності поверхневих центрів внаслідок видалення оксидного шару. Причиною чутливості p - n структур на основі $GaAs$ до парів аміаку є утворення каналу поверхневої провідності, який закорочує p - n перехід і призводить до зростання прямих струмів в області низьких рівнів інжекції та обернених струмів у передпробійній області. Короткотривала сульфідна обробка за рахунок зменшення щільності поверхневих центрів збільшує кількість вільних електронів у каналі, що призводить до підвищення чутливості оброблених структур до парів аміаку. Збільшення тривалості обробки супроводжується появою нових поверхневих центрів і зменшенням максимально досягнутої чутливості до парів аміаку.

Ключові слова: p - n перехід, $GaAs$, сульфідна обробка, сенсор, чутливість

Вступ

Аміак широко використовується в сучасній промисловості, будівництві та сільському господарстві. Він є токсичною речовиною, тому при роботі з аміаком необхідно контролювати його вміст в атмосфері. В якості сенсорів аміаку зазвичай використовують електрохімічні сенсори. Вони перетворюють інформацію про хімічний склад речовини на електричний сигнал, який може бути легко зареєстрований та проаналізований.

Сучасні сенсори аміаку на основі оксидів мають недостатньо високу чутливість. Додатковим недоліком таких сенсорів є необхідність постійного додаткового підігріву. В якості сен-

сорів парів аміаку також можна використати p - n переходи на основі арсеніду галію [1].

Арсенід галію завдяки своїм унікальним властивостям широко використовується в сучасній електроніці. Висока рухливість носіїв заряду і великі значення максимальної швидкості дрейфу роблять його перспективним матеріалом для створення різних швидкодіючих пристроїв з покращеними характеристиками [2, 3]. Завдяки достатньо великій ширині забороненої зони та малому часу життя носіїв заряду, на основі $GaAs$ можна виготовляти прилади, які можуть працювати в широкому діапазоні температур [3]. У той же час велика щільність поверхневих станів, яка є характерною

для арсеніду галію, призводить до жорсткого закріплення рівня Фермі поблизу поверхневих станів та погано впливає на роботу багатьох напівпровідникових приладів на основі *GaAs*.

Зменшити щільність поверхневих станів та покращити властивості *p-n* переходів на основі *GaAs* можна за допомогою сульфідної обробки [4 – 6]. Вона поєднує в собі як хімічну, так і електронну пасивацію поверхні і є перспективним методом у технології створення напівпровідників групи $A^{III}B^V$ та приладів на їх основі [7 – 10].

Газова чутливість *p-n* переходів на основі *GaAs* також суттєво залежить від щільності поверхневих станів. За рахунок сульфідної обробки з водних розчинів сульфід натрію, можна зменшити щільність поверхневих станів, що може привести до збільшення газової чутливості оброблених структур. Метою роботи було з'ясування механізмів впливу сульфідної обробки різної тривалості на газову чутливість *p-n* переходів на основі *GaAs*.

Для проведення досліджень використовувалися діоди на основі *GaAs*, які були отримані епітаксіальним нарощуванням *GaAs(Si)* на підкладку *GaAs(Te)*. Концентрація телуру в підкладці не перевищувала $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрація кремнію в епітаксіальному шарі доходила до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для арсеніду галію кремній є амфотерною домішкою. Це дозволяє створювати *p-n* переходи зміною температури епітаксії [2, 10]. У досліджених структурах *p-n* перехід був паралельним площині (100).

Для виконання поставленої мети проводилися дослідження вольт – амперних характеристик (ВАХ) *p-n* переходів на основі *GaAs*, виміряних у повітрі та в парах аміаку до та після сульфідної модифікації поверхні з різною тривалістю. Сульфідна обробка проводилася в 30 % водному розчині сульфід натрію при освітленні протягом різного часу, потім зразки просувалися в потоці сухого повітря до повного видалення парів води. Вимірювання в парах аміаку проводилися в насичених парах 10 % водного розчину аміаку при кімнатній температурі в герметичному посуді, який був стійким до агресивного середовища – парів аміаку.

Спосіб і результати його реалізації.

На рис. 1 представлені ВАХ прямого струму *p-n* переходу на основі *GaAs*, виміряні до сульфідної обробки в повітрі (крива 1), в парах води (крива 2) та в парах аміаку з парціальним тиском 50 Па та 200 Па (криві 3, 4). Порівняння кривих 1, 2, 3 і 4 показує, що прямі струми в парах води зростають незначно, а в парах аміаку це зростання набагато більше. Збільшення прямого струму можна використати для виявлення в атмосфері парів аміаку [1].

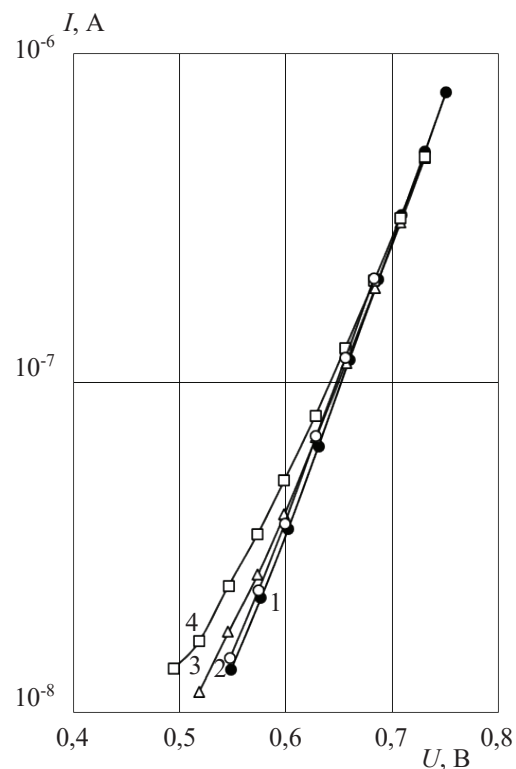


Рис. 1. ВАХ прямого струму *p-n* переходу на основі *GaAs*, виміряні до сульфідної обробки в повітрі (крива 1), в парах води (крива 2) та в парах аміаку з парціальним тиском 50 Па та 200 Па (криві 3, 4).

На рис. 2 представлені ВАХ прямого струму, виміряні до (крива 1) та після сульфідної обробки тривалістю 20 с (крива 2) в повітрі, в парах води (крива 3) і аміаку з парціальним тиском 20, 50 та 200 Па (криві 4, 5 та 6 відповідно).

Порівняння ВАХ прямого струму, виміряних у парах води та аміаку до та після суль-

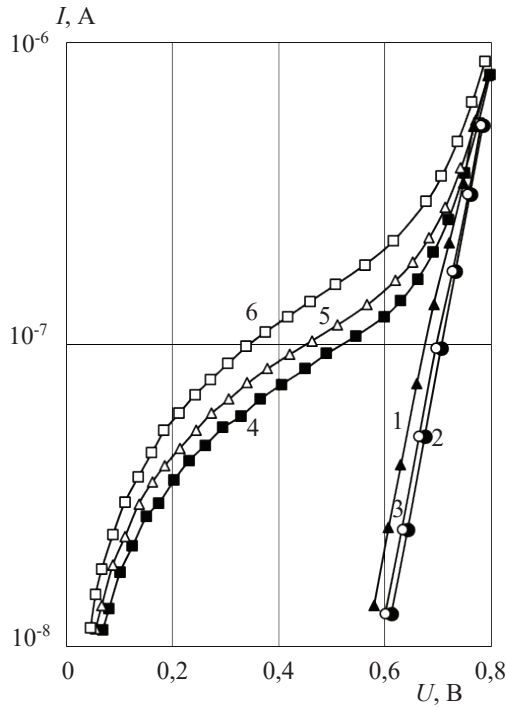


Рис. 2. ВАХ прямого струму p - n переходу на основі $GaAs$, виміряні до сульфідної обробки в повітрі (крива 1), після сульфідної обробки протягом 20 с (крива 2), у парах води (крива 3) та в парах аміаку з парціальним тиском 20 Па, 50 Па, 200 Па (криві 4, 5 та 6).

фідної обробки поверхні, показує, що така обробка незначно збільшує прямі струми в парах води і суттєво збільшує їх у парах аміаку.

Обернені струми в передпробійній області, виміряні в повітрі, після сульфідної обробки також зменшуються, але в парах аміаку вони суттєво збільшуються в порівнянні зі струмами необроблених p - n переходів. У той же час збільшення обернених струмів у парах води є незначним.

Додатковий струм p - n переходів ΔI , який з'являвся в парах аміаку, розраховувався як різниця між величинами струмів, що були виміряні в парах аміаку $I_{ам.}$ і в повітрі $I_{пов.}$ при однаковій напрузі:

$$\Delta I = I_{ам.} - I_{пов.} \quad (1)$$

Залежності додаткового прямого струму, що з'являвся в парах аміаку, від парціального тиску даних парів, показані на рис. 3. Криві

1 – 3 отримані до обробки поверхні трьох типових p - n переходів, криві 4 – 6 – після сульфідної обробки тривалістю 20 с, 40 с і 80 с відповідно. Порівняння кривих 1 – 6 показує, що сульфідна обробка призвела до суттєвого зростання величин додаткового прямого струму в парах аміаку. При цьому всі залежності $\Delta I(P)$ мали нелінійний характер. При тисках парів аміаку до 20 Па (перша ділянка залежностей) спостерігалось різке зростання величин додаткових струмів, яке потім суттєво сповільнювалось (друга ділянка).

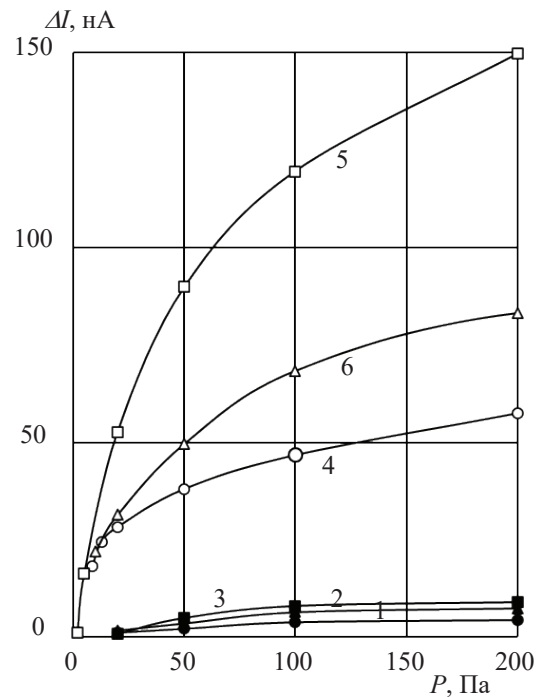


Рис. 3. Залежності додаткових прямих струмів p - n переходів на основі $GaAs$, що з'являються в парах аміаку, від парціального тиску даних парів, отримані до (1, 2, 3) і після сульфідної обробки поверхні (4, 5, 6) тривалістю 20 с, 40 с і 80 с.

За залежностями додаткових струмів $\Delta I(P)$ оцінювався мінімальний тиск парів аміаку (порог чутливості), який може зафіксувати p - n перехід до та після сульфідної обробки. Оскільки структури були чутливі і до парів води, то величина порогу чутливості до парів аміаку визначалася за проекцією на вісь тисків точки перетину продовження першої ділянки залежності $\Delta I(P)$ з величиною додаткового

струму, отриманого після вимірювання ВАХ p - n переходів у насичених парах води.

Якщо до сульфідної обробки поверхні величина порогу чутливості прямого струму досліджених p - n переходів до парів аміаку складала 20 – 30 Па, то після обробки його величина зменшувалася і складала вже 3 – 10 Па в залежності від тривалості обробки. Таким чином, сульфідна обробка знижувала поріг чутливості прямих струмів p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку.

Величина чутливості p - n переходів до парів аміаку розраховувалася за залежностями $\Delta I(P)$ при фіксованій напрузі за формулою

$$S_i = \frac{\Delta I}{\Delta P}, \quad (2)$$

де ΔI – додатковий струм, ΔP – збільшення тиску парів аміаку. Величина газової чутливості, отримана за формулою 2, в нашому випадку є величиною крос – чутливості, оскільки вимірювання проводилися над 10 % водним розчином аміаку, тобто у насичених парах аміаку були присутні і пари води.

На ділянці різкого зростання величини додаткового прямого струму (область тисків до 20 Па) величина чутливості прямих струмів до парів аміаку до обробки для різних p - n переходів доходила до 0,2 нА/Па при напрузі 0,2 В. При збільшенні тиску чутливість вихідних структур до парів аміаку зменшувалася і в області тисків 20 Па < P < 200 Па при напрузі 0,2 В складала вже до 0,05 нА/Па.

Сульфідна обробка поверхні призводила до суттєвого підвищення чутливості прямих струмів до парів аміаку. Розрахунки, проведені за формулою (2), показали, що найбільша чутливість p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку була досягнута при тривалості обробки, яка складала 40 с. На першій ділянці залежності $\Delta I(P)$ після сульфідної обробки вона досягала для різних зразків до 5 нА/Па при напрузі 0,2 В. На другій ділянці спостерігалось зменшення чутливості до 0,5 нА/Па. При тривалостях обробки більших за 40 с чутливість структур до парів аміаку починала спадати, але при цьому вона залишалася більшою, ніж до обробки.

Причиною газової чутливості діодів на основі $GaAs$ є утворення в парах аміаку каналу поверхневої провідності, який закорочує p - n перехід [11]. Про це свідчить спрямлення ділянок ВАХ прямого струму при низьких рівнях інжекції і оберненого струму у предпробійній області, вимірюаних у парах аміаку як до, так і після сульфідної обробки, в лінійному масштабі. При адсорбції молекули аміаку віддають електрони арсеніду галію. Внаслідок цього на поверхні утворюється шар позитивно заряджених іонів, а у приповерхневому шарі з'являються вільні електрони. Якщо кількість вільних електронів велика, в приповерхневому шарі може відбутися зміна типу провідності. У цьому випадку n - шар оточує p – область по периметру і закорочує p - n -перехід. Саме формування такого каналу приводить до появи додаткового поверхневого струму в p - n -структурах, які знаходяться в парах аміаку. Величина цього струму зростає при збільшенні концентрації аміаку в повітрі.

У вихідних p - n переходах спостерігається велика щільність поверхневих станів, тому більшість електронів, що з'являються в результаті адсорбції молекул аміаку, локалізуються на поверхневих станах. Внаслідок цього величина додаткового струму вихідних p - n переходів в парах аміаку невелика і, відповідно, газова чутливість необроблених структур низька.

Причиною збільшення газової чутливості p - n переходів на основі $GaAs$ після сульфідної обробки є зменшення щільності поверхневих станів [6]. Отже, зменшується і кількість електронів, які локалізуються на них. Тому канал поверхневої провідності утворюється після сульфідної обробки навіть при малій щільності адсорбованих іонів аміаку. При цьому спостерігається різке збільшення струму вже при незначних концентраціях аміаку в повітрі.

Зменшення чутливості p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку після довготривалої обробки можна пояснити збільшенням товщини шару сульфиду галію, який утворюється на поверхні після сульфідної обробки. Це призводить до зменшення напруженості електричного поля іонів аміаку та утворення нових акцепторних поверхневих станів, які

з'являються при появі механічних напружень внаслідок розбіжностей параметрів кристалічної ґратки арсеніду галію та утвореного шару сульфідну галію.

Висновки

1. Прилади на основі p - n переходів з $GaAs$ є перспективними для створення сенсорів парів аміаку – одного з найнебезпечніших забруднювачів повітря.

2. Чутливість p - n переходів на основі $GaAs$ до аміаку обумовлено появою поверхневого провідного каналу, який закорочує p - n перехід і збільшує прямі струми при низьких рівнях інжекції та обернені струми в передпробійній області;

3. Сульфідна обробка p - n переходів на основі $GaAs$ тривалістю до 40 с у 30% водних розчинах сульфідну натрію зменшує прямі та обернені струми за рахунок зменшення вихідної щільності поверхневих станів, що призводить до збільшення чутливості оброблених структур до парів аміаку;

4. Довготривала сульфідна обробка призводить до зменшення газової чутливості p - n переходів на основі $GaAs$ внаслідок зменшення закорочуючої дії поверхневого каналу, яке відбувається при зростанні товщини шару сульфідну галію, зменшенні напруженості електричного поля адсорбованих іонів аміаку та збільшенні щільності нових поверхневих станів, причиною появи яких є розузгодження параметрів ґратки арсеніду галію та пасивуючого шару сульфідну галію.

Список використаної літератури

[1]. Ptashchenko O. O., Artemenko O. S., Maslieieva N. V., Ptashchenko F. O. P - n perekhody yak selektyvni hazovi sensory. *Visn. Cherkas. derzh. tekhnol. un-tu*. Spetsvyp. pp. 238–240, 2006. (in Ukrainian).

[2]. Tretiak O. V., Lozovskyi V. Z. *Osnovy fizyky napivprovodnykiv*. Kyiv: Vyd. tsentr «Kyiv. un-t», 2007. (in Ukrainian).

[3]. Moskaliuk V. O., Tymofieiev V. I., Saurova T. A. *Fizyka elektronnykh protsesiv*. Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho, 2020. (in Ukrainian).

[4]. Matveieva L. O., Koliadina O. Yu., Matiiuk I. M., Mishchuk O. M. Strukturna doskonalist i elektronni parametry sulfitovanoi poverkhni arsenidu haliu. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, T. 7, no. 3, pp. 461–467, 2006.

[5]. Kryzhanovskaya N. V., Lebedev M. V., L'vova T. V. et al. The effect of sulfide passivation on luminescence from mikrodisk with quantum wells and quantum dots. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 643, no. 1. pp. 654–657, 2015.

[6]. Maslieieva N. V., Bohdan O. V., Brytavskyi Ye. V., Tarasevych D. V., Shuharova V. V. Vplyv rezhymiv sulfidnoi modyfikatsii poverkhni na mekhanizmy prokhodzhennia strumiv u p - n perekhodakh na osnovi $GaAs$. *Zhurnal fizychnykh doslidzhen*, T. 25, no. 3, pp. 3705–3709, 2021. (in Ukrainian).

[7]. Fu Y.-C., Peralagu U., Millar D. A., J Lin J., Povey I., Li X., Monaghan S., Droopad R., Hurley P.K., Thayne I.G. The impact of forming gas annealing on the electrical characteristics of sulfur passivated $Al_2O_3/In_0.53Ga_{0.47}As$ (110) metal-oxide-semiconductor capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 2017. P. 110.

[8]. Brief Review of Surface Passivation on III-V Semiconductor / L. Zhou et al. *Crystals*. 2018. Vol. 8, no. 5. P. 226.

[9]. Tyagi P. Review of sulphur interaction based $GaAs$ surface passivation and its potential application in magnetic tunnel junction (MTJ) based molecular spintronics devices (MTJMSD). *Physics, Materials Science, Engineering*. 2021. P. 21.

[10]. Tyagi P. New value of old knowledge: sulphur-based $GaAs$ surface passivation and potential $GaAs$ application in molecular electronics and spintronics. *Mater. Res. Express*. 2023. Vol. 10, no. 4. P. 19.

[11]. Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Masleyeva N. V., Bogdan O. V., Shugarova V.V. Effect of sulphur atoms on surface current in gas p - n junctions. *Photoelectronics*. 2008. No. 17. P. 34–37.

[12]. Borysov O. V. *Osnovy tverdotoilnoi elektroniky: navch. posib.* K.: Osvita Ukrainy, 2011. – 462 s. (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 02.05.2025 р.

PACS: 73.20.Hb, 73.25.+i

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.328645>

APPLICATION OF *p-n* JUNCTIONS BASED ON GALLIUM ARSENIDE WITH SULFIDE-MODIFIED SURFACE AS AMMONIA SENSORS

N. V. Maslieieva¹, O. V. Bohdan², S. A. Stukalov¹, I. V. Zaginaylo²

¹Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Zmiiienka Vsevoloda St,
Odesa, 65026, Ukraine, e-mail: natali.mas17@gmail.com

²Odesa State Academy of Civil Engineering and Architecture, 4 Didrihsona St,
Odesa, 65029, Ukraine, e-mail: ovbogdan@gmail.com

Abstract. The effect of sulfide surface treatment modes on the volt-ampere characteristics of forward and reverse currents and the sensitivity of GaAs-based *p-n* junctions to ammonia vapor was investigated. It was found that short-term treatment reduces forward and reverse currents in the pre-breakdown region measured in air and leads to an increase in sensitivity to ammonia vapor. The decrease in the currents of the original structures measured in air after sulfide treatment is explained by a decrease in the density of surface centers due to the removal of the oxide layer. The reason for the sensitivity of GaAs-based *p-n* structures to ammonia vapor is the formation of a surface conduction channel that short-circuits the *p-n* junction and leads to an increase in forward currents in the region of low injection levels and reverse currents in the pre-breakdown region. Short-term sulfide treatment, by reducing the density of surface centers, increases the number of free electrons in the channel, which leads to an increase in the sensitivity of the treated structures to ammonia vapor. An increase in the processing time is accompanied by the appearance of new surface centers and a decrease in the maximum sensitivity to ammonia vapor.

Keywords: *p-n* junction, GaAs, sulfide treatment, sensor, sensitivity

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 602.1, 519.85, 53.08

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333195>

МОДЕЛЮВАННЯ ВІДГУКУ ФЕРМЕНТНОГО ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ pH-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КРЕАТИНІНУ

Юрій Карпенко¹, <https://orcid.org/0000-0001-9619-8012>

Валентина Архипова¹, <https://orcid.org/0000-0002-4009-1539>

Олександр Кукла², <https://orcid.org/0000-0003-0261-982X>

Сергій Дзядевич^{1,3}, <https://orcid.org/0000-0003-2915-716X>

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

² Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова,
проспект Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01003, Україна

e-mail: ukr.karpenko.yu@gmail.com, avalka@yahoo.com, kukla@gmail.com, dzyad@yahoo.com

Анотація. В роботі проведено моделювання кінетики відгуків потенціометричного біосенсора на основі диференційного pH-чутливого польового транзистору (pH-ПТ) для визначення креатиніну із використанням біоселективного елементу – ферменту креатиніндеїміназа.

При моделюванні враховано такі характеристики pH-ПТ як порогова напруга та крутість перехідної ВАХ транзистора, склад та густина функціональних груп на поверхні двошарового затворного діелектрика оксид-нітрид кремнію. Показано еволюцію зміни величини pH розчину поблизу поверхні транзистора у відповідь на внесення креатиніну та відповідну кінетику відгуку біосенсора. Розглянуто вплив іммобілізації ферменту в фотополімерній матриці PVA-SbQ на концентрацію ферменту в біоселективній мембрані та теоретично досліджено вплив іонної сили буферного розчину на відгук біосенсора.

Проведено порівняння отриманих модельних результатів з експериментальними відгуками pH-ПТ біосенсора для креатиніну в діапазоні концентрацій субстрату 1-10 мМ та показано їх хорошу відповідність. Середня похибка моделювання складала не більше 2 % величини відгуку на внесення 1 мМ креатиніну. Показано, що розраховані значення чутливості розглядуваних pH-ПТ знаходяться в діапазоні 35-40 мВ/pH для робочих величин pH розчину, що відповідає реальним зразкам датчиків.

Ключові слова: потенціометричний біосенсор, pH-чутливий польовий транзистор, креатинін, фермент креатиніндеїміназа, математична модель відгуку

Вступ

Потенціометричні біосенсиори на основі іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ), що поєднують біологічний високоселективний елемент із фізико-хімічним перетворювачем, набули широкого застосування через хорошу чутливість, високу швидкодію та мініатюрність. Використання в якості затворного діелектрика сандвічу оксид-нітрид кремнію додатково дозволяє виготовляти біосенсиори, сумісні зі стандартною кремнієвою технологією, що робить їх придатними для серійного виробництва. Завдяки вказаним рисам ІСПТ-пристрої мають суттєві переваги порівняно зі звичайними іон-селективними електродами, що особливо відчутно в біомедичних застосуваннях.

Одним із важливих біомаркерів в медичній діагностиці є креатинін – кінцевий продукт метаболізму креатину, що використовується для оцінки функціонального стану нирок. Традиційні методи його визначення, зокрема колориметричний метод Яффе та ферментативні спектрофотометричні аналізи, мають певні обмеження, такі як необхідність підготовки проби та використання коштовного обладнання. В той же час застосування ферментних потенціометричних біосенсорів забезпечує високу специфічність до аналіту та експресне визначення його концентрації в аналізованих зразках.

Загалом біосенсиори для визначення біохімічних речовин містять такі основні частини: 1) Фізичний перетворювач – в нашому випадку це іон-селективний електрод або польовий транзистор, який реєструє зміну потенціалу на межі поділу затворного діелектрика з електролітом, спричинену варіаціями іонного складу розчину внаслідок ферментативних реакцій; 2) Біологічний рецепторний шар з вмістом одного або кількох ферментів, що каталізують перетворення субстрату у сполуки, що змінюють концентрацію іонів у аналізованому розчині; 3) Електрод порівняння, який забезпечує стабільний потенціал на затворі транзистора для точних вимірювань. З іншого боку, визначення креатиніну базується на наступних

етапах креатиніназного каскаду: 1) Гідроліз креатиніну: фермент креатиніндеіміназа (КФ 3.5.4.21) каталізує гідроліз креатиніну до N-метилгідантоїну та аміаку (NH_3); останній викликає зміну рН середовища, яку можна реєструвати потенціометричним електродом; 2) Гідроліз N-метилгідантоїну: фермент гідантоїназа (КФ 3.5.2.2) може каталізувати подальше перетворення N-метилгідантоїну у N-метилгліцин (саркозин); 3) Окиснення саркозину: фермент саркозин оксидаза (КФ 1.5.3.1) каталізує реакцію окиснення саркозину з утворенням гліцину, формальдегіду та перекису водню.

Одним із найбільш досліджуваних підходів є використання креатиніндеімінази (КД), яка є каталізатором реакції з утворенням сильного луку, що здатний забезпечити зміну величини рН у буферних розчинах достатньо низької концентрації. Зміна рН середовища, в свою чергу, регулює поверхневий електричний потенціал, що реєструється іон-селективним електродом. Зазначений поверхневий потенціал на межі поділу електрод-розчин залежить від фізичних параметрів самого електроду, його матеріалу, густини функціональних груп на поверхні, температури тощо, а також параметрів електроліту.

Потенціометричні біосенсиори на основі КД досліджувалися у низці наукових робіт. Так, у роботах [1, 2] було продемонстровано ефективність використання іммобілізованого ферменту на різних носіях, таких як полімерні матриці та наноматеріали, що значно покращило стабільність та чутливість сенсорів на основі рН-чутливих польових транзисторів (рН-ПТ). В роботі [3] показано, що використання наночастинок металів у конструкції сенсора підвищує його селективність та знижує межу виявлення.

Окрім експериментальних підходів, значну роль у розробці біосенсорів відіграє моделювання фізико-хімічних процесів у сенсорних системах. В роботах [4, 5] було розроблено математичні моделі, що описують кінетику ферментативних реакцій у біосенсорах та механізми зміни потенціалу на поверхні електро-

дів. Це дозволило значно покращити прогнозування аналітичних характеристик сенсорів, таких як лінійний діапазон, межа виявлення та час відгуку. Зокрема, моделювання процесів масопереносу та впливу іонної сили середовища допомогло оптимізувати конструкцію біосенсорів та вибрати найбільш ефективні матеріали для іммобілізації ферментів. В роботі [6] вперше описана модель для розрахунку чутливості рН-ПТ із використанням теорії зв'язування поверхневих сайтів і ємності подвійного електричного шару. В роботах [7, 8] було розглянуто використання диференційної пари ІСПТ датчиків, один з яких містить ферментну мембрану (Ф-ПТ), а другий є контрольним з нейтральною мембраною (К-ПТ). Різниця сигналів між Ф-ПТ і К-ПТ, що випробовують на собі однакові робочі умови, значною мірою нівелює вплив заважаючих факторів зовнішнього середовища (температури, світла, електромагнітних завад) та безпосередньо відображає внесок ферментативної реакції. Загалом поєднання експериментальних досліджень та комп'ютерного моделювання відіграє важливу роль у створенні та оптимізації високочутливих та селективних потенціометричних біосенсорів.

Метою даної роботи є розробка моделі ферментного потенціометричного біосенсору на основі диференційного рН-чутливого *p*-канального польового транзистору (рН-ПТ) для визначення креатиніну з урахуванням особливостей іммобілізації ферменту, порівняння отриманих модельних результатів з експериментальними відгуками рН-ПТ сенсорів в актуальному діапазоні концентрацій субстрату та вироблення рекомендацій щодо оптимізації технологічних параметрів біосенсору.

Матеріали і методи

В роботі використовували наступні реагенти: КД (КФ 3.5.4.21) із мікроорганізмів *Streptomyces sp.*, ліофільно висушену, з активністю 25 од.акт./мг білка, Інститут біології клітини НАН України, 25 % сироватковий альбумін бика (БСА), креатинін, гліцерин (чда), модифікований N-метил-4(4'-формілстирил)

піридину метасульфат ацеталем полівініловий спирт (PVA-SbQ), калій діфосфатний і натрій-фосфатний буфер (чда). Методика отримання біоселективних мембран була аналогічною до робіт [8, 9] та є оптимізованим способом іммобілізації білку (БСА або ферменту й БСА) в фотополімері PVA-SbQ відносно компонентів мембрани. А саме, проводилась фізико-хімічна обробка на поверхні ІСПТ суміші білків різних співвідношень КД/БСА з PVA-SbQ ультрафіолетовим опроміненням довжиною 365 нм в камері Bio-Link BLX-365 тривалістю 10-20 хв. з інтенсивністю 20 Дж/м². Для підтримання однорідності концентрацій сполук в сенсорній комірці використовується магнітна мішалка зі швидкістю обертання до 5 с⁻¹.

Математичне моделювання кінетики відгуків рН-ПТ сенсорів виконувалось за допомогою розроблених програмних алгоритмів в середовищі MatLab із застосуванням чисельних методів вирішення диференційних рівнянь.

В експериментальній частині роботи використовували сенсорні електроди з диференційною парою рН-чутливих польових транзисторів із двошаровим діелектричним покриттям оксид-нітрид кремнію. Розглядувані датчики мали рН-чутливість в середньому біля 40 мВ/рН, транс-провідність в межах 700–800 мкА/В² та порогову напругу біля -1,3 В. Вихідний робочий режим транзисторів налаштовувався в лінійній частині перехідної вольт-амперної характеристики при значеннях напруги затвор-стік -(2,3–2,5) В та струму в каналі близько 500 мкА.

Моделювання відгуку біосенсора

Фізична структура рН-ПТ сенсора

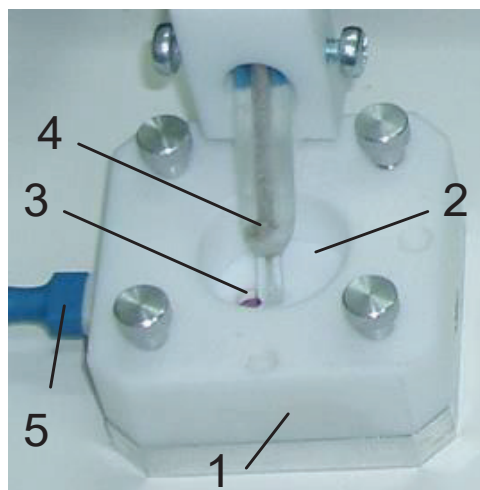
Розроблена топологія сенсорного чипу передбачала розміщення диференційної пари *p*-канальних рН-чутливих транзисторів на одному кристалі загальною площею 8x8 мм (виготовлені в Інституті фізики напівпровідників НАН України, Київ, Україна). Детальний опис потенціометричного перетворювача на основі вказаних рН-ПТ та конструкції вимірювальної комірки наведено в роботах [10-12]. Діелектричний шар затвору складався із термічно

окисленого шару SiO_2 товщиною 50 нм та оса-
дженого шару Si_3N_4 товщиною 70 нм в реак-
торі зниженого тиску. p^+ -дифузійні провідні
шини, вкриті шаром діелектрику та виведені
на край чипу, використовувалися для форму-
вання електричних контактів до областей стоку
та витоку транзисторів. Для усунення можли-
вості утворення паразитного каналу провід-
ності між p^+ -областями двох транзисторів, чип
містив захисну роздільну n^+ -область шириною
50 мкм з контактом до n -підкладки. Зигзагопо-
дібна геометрія затворної області транзистора
з відношення геометричної довжини каналу
до його ширини, рівним 100, забезпечувала
високий рівень крутизни перехідної характе-
ристики порядку 700–800 мкА/В². Отримані
ІСПТ демонстрували вихідну рН-чутливість
близько 40 мВ/рН.

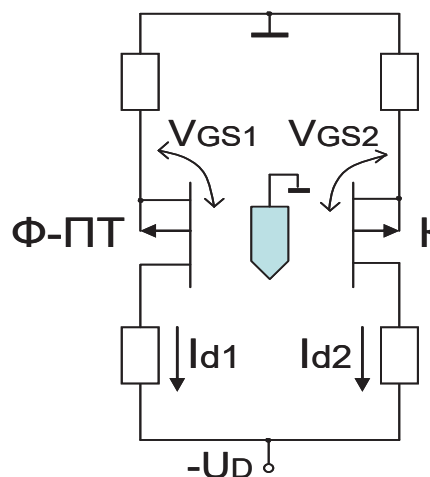
Кристал з польовими транзисторами вста-
новлювався на спеціальній монтажній платі
(50×8 мм) з роз'ємним підключенням до вимі-
рювального пристрою. Два ідентичних рН-ПТ
на чипі дозволяли здійснювати вимірювання в
диференціальному режимі, коли на поверхню

одного наносилась біоселективна (ферментна)
мембрана, а інший використовувався як рефе-
рентний (контрольний). Це дозволяло значно
послабити вплив на результати вимірювань
таких заважаючих факторів, як коливання тем-
ператури, освітлення, величини рН та іонної
сили розчину.

Схематичний вигляд комірки з біосенсо-
ром представлено на рис. 1а, у круглій комірці
об'ємом 5 мл з робочим розчином розташову-
ється зовнішній електрод порівняння та якор
магнітної мішалки. Герметичне ущільнення до
поверхні кристалу ІСПТ утворює у дні комірки
циліндричну порожнину, яка фактично відіграє
роль ферментного мікрореактора. Оскільки її
об'єм складає менше 1% від загального об'єму
комірки з розчином, то можна вважати, що за
відносно невеликий час ферментної реакції
та дифузії її продуктів (декілька хвилин, в за-
лежності від проникності мембран та в'язкості
середовища) зміна концентрації іонів відбува-
ється лише в об'ємі зазначеної мікрореактор-
ної порожнини. Ця обставина враховувалась у
подальших розрахунках.



(а)



(б)

Рис. 1. Вимірювальна комірка та схематичний вигляд електричної схеми з диференціальним рН-ПТ біосенсором: а) Загальна конструкція вимірювальної комірки: 1 – тефлоновий корпус на металевій основі, 2 – циліндрична порожнина з буферним розчином та якорем магнітної мішалки, 3 – комірка ферментного мікрореактора, 4 – електрод порівняння, 5 – роз'ємне сполучення з кремнієвим чипом з диференціальними ПТ; б) Електрична схема підключення диференційного потенціометричного рН-ПТ датчика; електрод порівняння, розташований біля затворів, підключено до “землі”.

Електрична схема підключення двох польових транзисторів зображена на рис. 16. На поверхню активного датчика Ф-ПТ з чутливістю s_1 наносилась мембрана із суміші БСА і ферменту, останній перетворює креатинін у відповідний продукт ферментної реакції – аміак. В той же час на поверхні контрольного датчика К-ПТ з чутливістю s_2 знаходилась нейтральна біомембрана лише із вмістом БСА.

Надалі розглянуто модель ферментного потенціометричного біосенсора для визначення креатиніну в рамках структури “аналізований розчин – ферментна / нейтральна мембрана – чутлива поверхня датчика” яка складатиметься з трьох наступних частин: 1) розрахунок порогової напруги, струмів стоку рН-ПТ та їх різницевого струму як електричного відгуку сенсора, 2) електрохімічна модель поверхневих явищ на затворі рН-ПТ, 3) модель біохімічного перетворення аналіту у ферментній мембрані на продукт реакції, що змінює величину рН та електричний потенціал на межі розділу діелектрик – електроліт.

Розрахунок електричного відгуку рН-ПТ сенсора

Відгуком потенціометричного біосенсора у диференційному режимі будемо вважати різницю струмів стоку ферментного Ф-ПТ та контрольного К-ПТ транзисторів I_{d1} і I_{d2} :

$$\Delta I_d = I_{d1} - I_{d2} . \quad (1)$$

Варто відзначити, що транзистори в залежності від прикладеної напруги можуть працювати у різних режимах (лінійному і насичення). Для більшої загальності в моделі застосовується алгоритм розрахунку еквівалентного електричного кола для ПТ, описаний в роботі [13]. Вираз для струму стоку I_d в каналі польового транзистора, що працює у режимі насичення (в нашому випадку), має вигляд:

$$I_d = K_p (V_{GS} - V_T)^2 / 2 , \quad (2)$$

де $K_p = W \mu_p C_d / L$ – коефіцієнт, що характеризує питому крутість перехідної характерис-

тики транзистора, W і L – ширина та довжина каналу польового транзистора, відповідно, μ – рухливість основних носіїв заряду в каналі (дірки для p -типу), C_d – питома ємність діелектрика, V_{GS} – напруга затвор-витік, V_T – порогова напруга.

Вираз для величини порогової напруги ІСПТ можна представити як суму наступних доданків [13], в якій нас цікавить величина інтерфейсного потенціалу φ_{eo} :

$$V_{T,ISFET} = E_{ref} - \varphi_{eo} + \chi^{sol} + \Delta\phi - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_d} - \frac{Q_B}{C_d} + 2\varphi_f \quad (3)$$

де χ^{sol} – поверхневий потенціал рідкого шару, E_{ref} – потенціал Ag/AgCl електроду, φ_{eo} – поверхневий електричний потенціал на межі поділу електроліт-діелектрик, чутливий до зміни величини рН; його вплив описується доданком $s_1 \Delta pH$, прикладеним до напруги затвор-витік $V_{GS,i}$ (див. рис. 16), Q_{ox} – густина заряду в діелектрику, Q_{ss} – густина заряду поверхневих станів на межі поділу діелектрика та напівпровідника, Q_B – густина заряду збідненого шару в області просторового заряду напівпровідника, Φ_{Si} – робота виходу електрону з кремнію, $\Delta\phi \approx 0.003$ В – дифузійний потенціал між електролітом та електродом порівняння, φ_f – потенціал Фермі.

Електрохімічна модель поверхневих процесів на затворі транзистора

Поверхневі іонні процеси на затворі транзистора зазвичай описуються за допомогою теорії сайтів зв'язування [6] та моделі подвійного електричного шару Гуї-Чепмена-Штерна [14]. Умова електронейтральності системи електроліт/діелектрик/напівпровідник в цілому передбачає рівність нулю загального заряду в системі, і для вихідного стану (в початковий момент після включення затворної напруги) ця умова має вигляд:

$$\sigma_0 + \sigma_{dl} + \sigma_s = 0 , \quad (4)$$

де σ_s – позитивний заряд напівпровідника, що складається з заряду інверсійного шару і заряду іонізованих донорів, σ_0 – заряд, адсорбо-

ваний на межі поділу електроліт/діелектрик, σ_{dl} – заряд дифузійного шару електроліту.

Опис моделі сайтів зв'язування на кремнієвій поверхні, що складається з оксиду і нітриду кремнію, наведено в роботі [15]. Система рівнянь їх рівноважних поверхневих концентрацій (розмірність – од/м²), виражена через амфотерні константи дисоціації і баланси поверхневих комплексів, має вигляд:

$$\begin{cases} [SiO^-][H^+]_s / [SiOH] = K_a \\ [SiOH][H^+]_s / [SiOH_2^+] = K_b \\ [SiNH_2][H^+]_s / [SiNH_3^+] = K_{N+} \\ [SiO^-] + [SiOH] + [SiOH_2^+] = N_{Sil} \\ [SiNH_2] + [SiNH_3^+] = N_{Nit} \end{cases}, \quad (5)$$

де K_a , K_b , K_{N+} – константи дисоціації та N_{Sil} , N_{Nit} – густина відповідно силанольних і аміньних поверхневих сайтів [15].

Знаючи величини цих параметрів, із вирішення системи рівнянь (5) можна отримати залежності для концентрацій заряджених поверхневих комплексів $[SiOH_2^+]$, $[SiNH_3^+]$ та $[SiO^-]$ як функцію концентрації іонів водню $[H^+]_s$ на поверхні діелектрика. Далі отримуємо відомий вираз для поверхневої густини зарядів на межі розподілу електроліт-діелектрик [14]:

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= q([SiOH_2^+] + [SiNH_3^+] - [SiO^-]) = \\ &= qN_{Nit} \frac{[H^+]_s}{[H^+]_s + K_{N+}} + qN_{Sil} \frac{[H^+]_s^2 - K_a K_b}{[H^+]_s^2 + K_b [H^+]_s + K_a K_b}. \end{aligned} \quad (6)$$

Перший доданок в кінцевому виразі (6) описує внесок нітриду кремнію в загальну поверхневу густину зарядів, другий доданок відповідає кількості функціональних груп, що надає оксид кремнію, утворений додатково на поверхні нітриду кремнію. Припустимо, що доступна кількість функціональних груп на поверхні ІСПТ є їх лінійною комбінацією. Оперуючи рівнянням (6), можна отримати рівноважне значення рН розчину, при якому загальний заряд поверхневих комплексів стає

нульовим – pH_{pzc} [3], або вирішити зворотну задачу – з'ясувати за цих умов співвідношення доступних функціональних груп. Зазначимо, що згідно [6] власна буферна ємність діелектрика буде дорівнювати:

$$\beta = -\frac{\partial \sigma_0}{q \partial p H_s}. \quad (7)$$

На рис. 2 наведено схему ферментної реакційної комірки з відповідними мембранами на поверхнях обох транзисторів диференційної пари.

Позначимо відстань від поверхні ПТ до площини, що обмежує дифузійний шар електроліту, як x_2 та припустимо, що ця відстань відповідає довжині Дебая, $x_2 = \lambda_D = k^{-1}$, звідси параметр k дорівнює:

$$k = \sqrt{\frac{q^2 N_A \sum_i c_i^0 z_i^2}{\epsilon_m \epsilon_0 k_B T}} = \sqrt{\frac{2q^2 N_A}{\epsilon_m \epsilon_0 k_B T} I}, \quad (8)$$

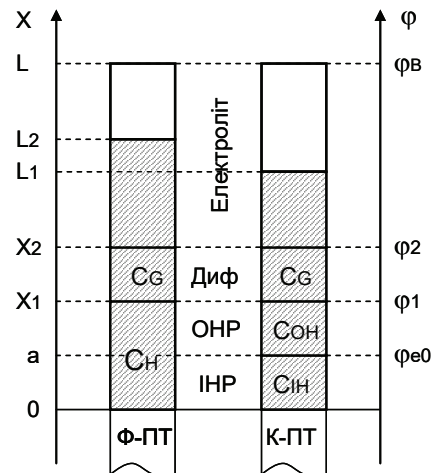


Рис. 2. Схематичний вигляд мікрореакторної комірки, де умовно показане розташування ферментної і БСА мембран (вони заштриховані, товщини L_2 і L_1 , відповідно) вздовж осі X від поверхонь активного Ф-ПТ і контрольного К-ПТ датчиків; вздовж осі ϕ відкладені відповідні потенціали розподілу електричного поля в електроліті.

де ϵ_m – діелектрична проникність електроліту, k_B – константа Больцмана, T – температура, q – елементарний заряд, N_A – число Авогадро, c_i і z_i – мольна концентрація і число заряду i -го іону, відповідно, I – іонна сила розчину.

Поверхнева густина заряду дифузійного шару на відстані $x_2 = \lambda_D$ від поверхні ПТ [16]:

$$\sigma_{dl} = -\sqrt{8\varepsilon_m\varepsilon_0k_B T n^0} \sinh\left(\frac{z\varphi_2}{2V_t}\right) = -2\kappa\varepsilon_m\varepsilon_0 \frac{V_t}{z} \sinh\left(\frac{z\varphi_2}{2V_t}\right), \quad (9)$$

де $V_t = kT/q$ – теплова напруга, $n_0 = c_0 N_A$ – су- потенціал дифузійного шару на відстані x_2 від марна кількість всіх іонів, φ_2 – електричний поверхні діелектрика.

Відповідна ємність дифузійного шару дорівнює:

$$C_G = \frac{\partial\sigma_{dl}}{\partial\varphi_2} = \sqrt{2\varepsilon_b\varepsilon_0 z^2 q n^0 / V_t} \cdot \cosh\left(\frac{z\varphi_2}{2V_t}\right) = \kappa\varepsilon_m\varepsilon_0 \cdot \cosh\left(\frac{z\varphi_2}{2V_t}\right). \quad (10)$$

Інтегральна електрична ємність подвійного електричного шару C_{Int} визначається як ємність з двох послідовно з'єднаних ємностей:

$$\frac{1}{C_{Int}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}, \quad (11)$$

де $C_H = \varepsilon_r\varepsilon_0\kappa$ – загальна ємність, в свою чергу, послідовно з'єднаних ємностей внутрішнього C_{INP} і зовнішнього C_{ONP} шарів Гельмгольца.

Система рівнянь, що описує модельну структуру електроліт-діелектрик-напівпровідник, може бути записана згідно [14] у вигляді:

$$\begin{cases} \varphi_{eo} = \sigma_0 / C_{Int} \\ \varphi_2 = \varphi_{eo} + \sigma_{dl} / C_H \end{cases}. \quad (12)$$

Чутливість транзистора (в одиницях В/рН) розраховується наступним чином [17]:

$$s = \frac{\partial\varphi_{eo}}{\partial pH_B} = -2.3V_t \left(\frac{2.3V_t C_{dif}}{q\beta} + 1 \right)^{-1}, \quad (13)$$

де C_{dif} – диференційна ємність [6], що характеризує здатність електроліту зберігати заряд у відповідь на зміну поверхневого потенціалу φ_{eo} .

Поверхневий електричний потенціал в цьому разі можна представити, як:

$$\varphi_{eo} = s(pH_s - pH_{psc}). \quad (14)$$

Як витікає з системи рівнянь (12) після підстановки в неї виразів (8-11), необхідним для розрахунків є значення активності (концентрації) всіх іонів, зокрема іонів водню $[H^+]_B$, на відстані довжини Дебая від поверхні діелектрика. Зробимо припущення, що концентрація водню на межі дифузійного шару x_2 не відрізняється суттєво від концентрації водню, обумовленої ферментною реакцією в мембрані, зі сторони поверхні ПТ.

Модель біохімічного перетворення

Вихідним продуктом ферментативного перетворення креатиніну за участю КД (КФ 3.5.4.21) є аміак, який безпосередньо впливає на величину рН розчину в сенсорній комірці. Концентрацію іонів водню у буферному розчині $[H^+]_B$ в залежності від кількості продукту ферментативної реакції можна знайти із системи стандартних хімічних реакцій, пов'язаних з парою кислота/основа $[NH_4^+]/[NH_3]$ у фосфатному буфері з відомим значенням рН. Відповідно до [18] можна записати:

$$\frac{[NH_3(x,t)]_{tot}[H^+(x,t)]_B}{[H^+(x,t)]_B + K_{a,NH_3}} + [H^+(x,t)]_B - 10^{-pH_{B,0}} = \frac{K_W}{[H^+(x,t)]_B} - \frac{K_W}{10^{-pH_{B,0}}}, \quad (15)$$

де $[NH_3(x,t)]_{tot}$ – загальна кількість аміаку в розчині,

$pH_{B,0}$ – початкове значення рН фосфатного буферу.

Для розрахунку відгуків кожного ПТ необхідно знайти кінетику розподілу водню на поверхні рівня x_j . В обраній системі координат (див. рис.2) продукт ферментативної реакції розповсюджується по всій товщині мембрани від щільного шару Гельмгольца біля поверхні ПТ до зовнішньої межі L_2 мембрани Ф-ПТ й далі в розчин. Величина товщини щільного шару x_j на декілька порядків менше від товщини білкової мембрани L_2 , тому приймаємо для реакційно-дифузійних рівнянь нижню межу по рівню $x=0$. Тоді з розподілу продукту $[NH_3(x,t)]$ шукатимемо кінетику концентрації іонів водню на внутрішній поверхні мембрани, ближній до поверхні ПТ, $[H^+]_B = [H^+(0,t)]_B$.

Для опису кінетики ферментативної реакції в біоселективній мембрані застосована одновимірна дифузійна модель, яка доповнена дифузійним процесом субстрату й продукту в контрольній мембрані. Реакційні компоненти (доданки) розділені по товщині на перехідний шар в області $L \geq x > L_j$ та власне білкову мембрану в межах $L_j \geq x \geq 0$, де $j = 1, 2$.

Фермент вважаємо іммобілізованим в мембрані нерухомо, тобто коефіцієнт дифузії ферменту і його комплексу $D_E = D_C = 0$. Вектор стану системи складається з векторів $\bar{Y}_1$ і $\bar{Y}_2$ для мембран Ф-ПТ і К-ПТ, відповідно:

$$\bar{Y} = [\bar{Y}_1; \bar{Y}_2], \quad (16)$$

де $\bar{Y}_1 = [S_1; P_1; E_1; C_1]$ і $\bar{Y}_2 = [S_2; P_2]$, де S_i – концентрація субстрату у i -й мембрані, P_i – концентрація продукту ферментної реакції у i -й мембрані, E_i – концентрація вільних сайтів іммобілізованого ферменту у Ф-ПТ мембрані, C_i – концентрація комплексів фермент-субстрат у Ф-ПТ мембрані.

Оскільки в загальному випадку товщини контрольної і ферментної мембрани не однакові й дорівнюють L_1 і L_2 відповідно, то можна розділити область моделювання по товщині на 3 області (див. рис.2):

$$\begin{aligned} m=1: & \quad L_2 < x \leq L \\ m=2: & \quad L_1 < x \leq L_2, \\ m=3: & \quad 0 \leq x \leq L_1 \end{aligned} \quad (17)$$

де $m=1$ – перехідний шар (він зверху обмежений рівнем L – згідно [19] це максимальна відстань, на якій ще проявляється вплив дифузії на роботу датчика, й вона складає приблизно $1.5 \times L_2$), $m=2$ – область різниці товщин ферментної і контрольної мембран, $m=3$ – область збігу по товщині обох мембран.

Спільну систему диференціальних рівнянь для контрольної і ферментної мембрани можна представити у загальному вигляді так:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = D_{i,m} \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + r_{i,m}, \quad i = \{1-6\}, \quad m = \{1, 2, 3\}, \quad (18)$$

де $D_{i,m}$ – коефіцієнт дифузії i -ої сполуки в m -ній області, y_i – концентрація відповідної i -ої сполуки або іону, $r_{i,m}$ – швидкість хімічного перетворення i -ої сполуки або іону в m -ній області. Відомі коефіцієнти дифузії $D_{i,m}^0$ в областях білкових мембран будуть замінені в областях мембран співвідношенням в'язкостей η_0/η_M згідно з рівнянням Стокса – Ейнштейна:

$$D_{i,m} = \frac{kT}{6\pi R \eta_M} = D_{i,m}^0 \frac{\eta_0}{\eta_M}, \quad (19)$$

де η_0 – в'язкість розчину в комірці для сильно розведених розчинів (прийнято для води при н.у.), η_M – в'язкість розчину в мембрані.

Зрозуміло, що в 1-й області (перехідний шар) швидкості хімічних перетворень в обох мембранах нульові: $r_{i,1}=0$, $i=1..6$; у 2-й області реакції в контрольній мембрані відсутні: $r_{i,2}=0$, $i=5,6$; а у ферментній мембрані в 2-й та 3-й областях (по всій товщі ферментної мембрани) вони підкоряються рівнянням моделі Міхаєліса-Ментен. Тому загальний вектор швидкостей хімічних перетворень r_i в областях $m=1-3$ можна представити таким чином:

$$r_{1-6,1} = 0, \quad r_{1-4,2-3} = \begin{bmatrix} -k_1 E_1 S_1 + k_{-1} C_1 \\ k_2 C_1 \\ -k_1 E_1 S_1 + (k_{-1} + k_2) C_1 \\ k_1 E_1 S_1 - (k_{-1} + k_2) C_1 \end{bmatrix}, \quad r_{5-6,2-3} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (20)$$

де коефіцієнти k_p , k_{-p} , k_2 – константи швидкості реакцій в моделі Міхаеліса-Ментен. Для спрощення розрахунків будемо вважати відсутність порушення дифузійного процесу на межах об-

ластей: для ферментної мембрани при $x=L_2$ й контрольної мембрани при $x=L_1$.

Початкові умови реакційно-дифузійного процесу в початковий момент $t=0$ наступні:

$$\begin{aligned} S_1(x, 0) = 0, \quad P_1(x, 0) = 0, \quad E_1(x, 0) = E_0, \quad C_1(x, 0) = 0, \\ S_2(x, 0) = 0, \quad P_2(x, 0) = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Граничні умови на поверхні рівня $x=L$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S_1}{\partial x} \right|_{x=L} &= D_{S_1} \cdot (q_S - P_1 - S_1), \quad \left. \frac{\partial P_1}{\partial x} \right|_{x=L} = -D_{P_1} \cdot \left(P_1 - E_0 k_2 t \frac{V_M}{V_{work}} \right), \\ \left. \frac{\partial E_1}{\partial x} \right|_{x=L} &= 0, \quad \left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \\ \left. \frac{\partial S_2}{\partial x} \right|_{x=L} &= D_{S_2} \cdot (q_S - P_2 - S_2), \quad \left. \frac{\partial P_2}{\partial x} \right|_{x=L} = -D_{P_2} \cdot \left(P_2 - P_1 \frac{V_M}{V_{work}} \right), \end{aligned} \quad (22)$$

де q_S – початкова концентрація субстрату в комірці.

Концентрація продукту в робочому об'ємі V_{work} біля поверхні мембран з об'ємом V_M із часом буде складати $E_0 k_2 (t - \tau) V_M / V_{work}$ [20], що і відображено в граничних умовах. Затрим-

ка в часі τ між виходом продукту з поверхні Ф-ПТ мембрани і надходженням продукту до поверхні К-ПТ має порядок 10^{-6} с, оскільки в комірці забезпечується однорідність середовища шляхом механічного перемішування. Отже для практичних розрахунків приймаємо $\tau=0$.

Граничні умови на поверхні рівня $x=0$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial E_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \\ \left. \frac{\partial S_2}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_2}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Теоретично відомо, що рішення такої системи має рівноважний стан на нескінченному часі, але з практичної точки зору для зменшення тривалості спостереження для чисельного вирішення доцільно обрати певне мінімальне відхилення від рівноважних значень [19]. За величиною це відхилення буде співставне з абсолютним допустимим значенням похибки моделювання.

Результати і обговорення

Для моделювання диференційного відгуку рН-ПТ біосенсора був розроблений алгоритм в системі програмування MatLab з наступною послідовністю операцій: 1) знаходження концентрації іонів водню в безпосередній близь-

кості до поверхні ПТ $[H^+(0, t)]_B$, 2) знаходження відповідного електричного поверхневого потенціалу ϕ_{eo} , 3) знаходження порогової напруги $V_{T, ISFET}$ (залежної від поверхневого потенціалу ϕ_{eo} , і коефіцієнта підсилення K_p , та 4) остаточний розрахунок вихідного струму ПТ за допомогою алгоритму, наведеного в роботі [13].

Знаходження концентрації $[H^+(0, t)]_B$ відбувалося у 2 етапи: 1) чисельне рішення системи реакційно-дифузійних рівнянь (18-23) у прийнятих межах областей (17) та 2) на основі отриманих розподілів продукту $[NH_3(x, t)]$ по довжині реакторної комірки, згідно рівняння (15) розраховувався відповідний розподіл концентрації $[H^+(x, t)]_B$ в цілому або одразу $[H^+(0, t)]_B$ на границі з поверхнею ПТ.

Відзначимо, що загалом реакційно-дифузійна система рівнянь моделі Міхаеліса-Ментена є добре відомою. Оскільки потрібно врахувати концентрації субстрату, ферменту і константи Міхаеліса, то для моделювання роботи біосенсору обрано класичні 4 рівняння моделі Міхаеліса-Ментена. В табл. 1 наведено параметри для моделювання реакційно-дифузійної системи мембран, характеристики ферменту КД узяті від виробника.

Табл. 1

Параметри реакційно-дифузійної системи

Параметр	Значення	Розмірність
D_S	$0,1-1,3 \times 10^{-9}$ [21]	$\text{м}^2/\text{с}$
D_P	$2,54 \times 10^{-9}$	$\text{м}^2/\text{с}$
$V_{\max}$	25	мкл
K_M	3,5	мМ
$V_{\text{Enzyme+BSA}}$	0,05	мм^3
V_{PVA}	0,1-0,3	мм^3
P_{enzyme}	10	%
k_1	1,85	$\text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$
k_2	6,3	с^{-1}
k_{-1}	0,185	с^{-1}
L_2	$(40-160) \times 10^{-6}$	м
L	250×10^{-6}	м
V_{cell}	2	см^3
η_0/η_1	0,125	-
q_S	0,1-10	мМ

Імобілізація біоселективних мембран в PVA-SbQ в експериментах відбувалась за однаковою методикою: кількість нанесеного ферменту в мембрані – 0,1 мкл 5% розчину КД з активністю 25 од. акт./мл на 4 біосенсори, загальна кількість білку в мембрані Ф-ПТ складалася з 5 % КД і 5 % БСА, в мембрані К-ПТ – 10 % БСА. Після обробки ультрафіолетовим опроміненням нанесеної на датчик суміші КД з БСА й PVA-SbQ з об'ємами $V_{\text{КД},0}$ і V_{PVA} , відповідно, нова середня концентрація КД в мембрані об'ємом V_M за умови повного збереження активності буде:

$$E_0 = \frac{V_{\max}}{k_2} \frac{V_{\text{КД},0}}{V_M} . \quad (24)$$

Очевидно, що початкова середня по товщині концентрація ферменту в мембрані E_0 буде більша за концентрацію з вихідного розчину у тому разі, якщо $V_M < V_{\text{КД},0}$. Товщина сухої мембрани з об'ємом $V_{\text{КД},0} = 0,05$ мкл, після іммобілізації 10 % ферменту з БСА на поверхні ІСПТ за описаною методикою нанесення складає $L_2 = 40$ мкм [22], а для мембрани об'ємом $V_{\text{КД},0} = 0,1$ мкл в ході розрахунків отримано $L_2 = 100$ мкм. Оцінки вказують, що еквівалентна концентрація КД (2,5 од. акт./л у вихідному розчині) після іммобілізації мембрани з початкової суміші КД-БСА і PVA-SbQ дорівнює 12,5 од. акт./л.

Результати теоретичного розрахунку концентрації протонів $[H^+(0,t)]_B$ за рівнянням (15) для кількості внесеного креатиніну $q_S = 1$ мМ показують (рис. 3), що утворений аміак від каталітичного перетворення КД креатиніну дифундує в об'ємі мембрани таким чином, що у безпосередній близькості до щільного шару величина pH_B зростає на 0,33 за 350 с (початкове значення рН фосфатного буферу дорівнює 7,2).

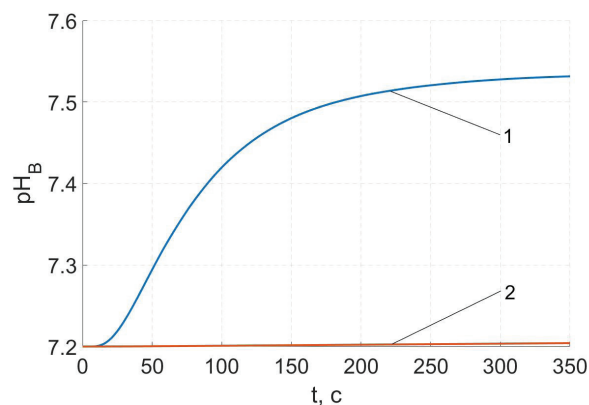


Рис. 3. Теоретичні криві кінетики pH_B , отримані з рівняння (15): 1 – для ферментної мембрани (0,05 мкл 10% КД і БСА), 2 – для контрольної мембрани (0,05 мкл БСА).

Одним з основних параметрів розчину, що впливають на розподіл поверхневого за-

ряду σ_0 , а відтак і на величину електричного потенціалу φ_{eo} , є іонна сила розчину I . Коливання концентрації $[H^+(0,t)]_B$ викликають відповідні зміни потенціалу в електроліті φ_2 , а це змінює рівноважні концентрації всіх сполук в розчині й відповідне варіювання величини

$$I = ([H^+] + [K^+] + [Na^+] + [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [NH_4^+]) / 2, \quad (25)$$

$$n^0 = c^0 \cdot N_A = [H^+] + [K^+] + [Na^+] + [OH^-] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [NH_4^+]. \quad (26)$$

При цьому еквівалентне число заряду для всього розчину буде:

$$z_{eq} = \sum_i (c_i z_i) / c^0. \quad (27)$$

Зауважимо, що рівноважні концентрації $[NH_4^+]$, $[K^+]$, $[Na^+]$, $[OH^-]$ і радикалів фосфорної кислоти були розраховані із системи стандартних хімічних реакцій для фосфатного буферу за відомим значенням рН і концентрацією буферу C_{buf} за допомогою рівняння (15). За отриманими із рівнянь (25-27) значеннями розраховуються наведені вище фізичні параметри у виразах (8)-(11). В ході розв'язання системи (12), одне з рівнянь якої є трансцендентним, для чисельного вирішення було застосовано метод Ньютона-Рафсона, при цьому необхідні значення потенціалу φ_2 розраховані за рівнянням Нернста для кожного ПТ. В табл. 2 наведено фізичні величини і хімічні константи, необхідні для визначення поверхневого потенціалу φ_{eo} .

Отримані значення поверхневих потенціалів φ_{eo} для кожного ПТ диференційної пари далі використано для розрахунку відповідних порогових напруг $V_{T,ISFET}$, які, в свою чергу, були використані для розрахунку струмів стоку обох ПТ за формулами (1)-(3). На рис. 4 наведено теоретично розраховані та експериментально виміряні струми I_d для Ф-ПТ і К-ПТ на внесення 1 мМ креатиніну. Експериментальні дані можуть відрізнятися від теоретичних за рахунок варіювання доданків виразу (3) для $V_{T,ISFET}$, де можуть проявитися інші фактори, зокрема, дрейф. Можна бачити, що початкові модельні значення струмів Ф-ПТ і К-ПТ тро-

хи не співпадають з експериментальними. Це обумовлено тим, що в реальному експерименті відбувається деякий зсув струму, зумовлений тимчасовим дрейфом порогової напруги, що не враховано в моделі. Більш суттєвим є те, що через зміну проникності й різної адсорбції матриксу з PVA-SbQ на поверхні ПТ [16] змінюється початкова концентрація вільних груп нітриду кремнію, а відтак і концентрації іонів водню на поверхні ІСПТ. Тому початкова базова лінія може варіювати в певному діапазоні (зазвичай до 2-3 мкА). Отримані похибки вимірювань струмів склали для Ф-ПТ 0,53 мкА, для К-ПТ 0,32 мкА, а для диференційного відгуку біосенсора – 0,62 мкА.

Табл. 2

Фізичні величини і хімічні константи

Величина	Значення	Розмірність
C_{buf}	0,005	М
T	298	град. К
$N_{S,tot}$	5×10^{18}	од./м ²
N_{Nit}/N_{Sil}	1,0006	-
ϵ_r	81	-
ϵ_m	78,5	-
K_A	16,5	-
K_B	$1,8 \times 10^{-5}$	-
K_N	1×10^{-11}	-
$C_{d,1}$	$4,5 \times 10^{-4}$	Ф/м ²
$C_{d,2}$	$4,0 \times 10^{-4}$	Ф/м ²
μ_p	336 [23]	см ² /В с

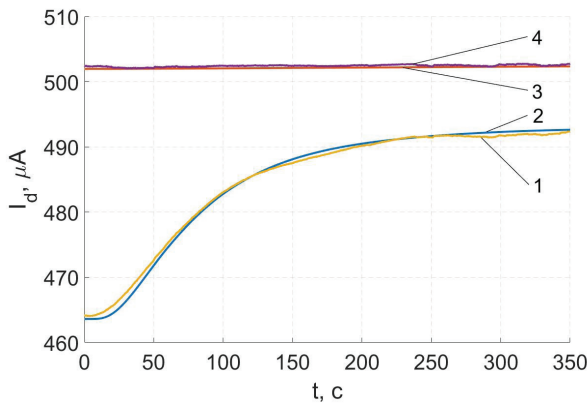


Рис. 4. Модельні та експериментальні відгуки диференційного потенціометричного біосенсора на внесення 1 мМ креатиніну окремо по транзисторах: криві 1-2 для Ф-ПТ та 3-4 для К-ПТ (1,3 – експериментальні дані, 2,4 – теоретичний розрахунок); використані параметри: 0,05 мкл 10% КД і БСА для ферментної мембрани, 0,05 мкл БСА для контрольної мембрани, $L_2=100$ мкм.

Модельний розрахунок показує, що зростання на 0,33 величини pH_B у ферментній мембрані біля поверхні ПТ викликає таку зміну поверхневого потенціалу, що струм стоку датчика зростає на 28 мкА. Таким чином концентрація протонів подвійного електричного шару зі сторони мембрани $[H^+]_B$, як найбільш рухливих іонів в розчині, визначає поверхневі концентрацію $[H^+]_S$ та потенціал ϕ_{eo} .

На рис. 5 представлено теоретично розраховані залежності вихідних струмів від величини pH_B для 4-х однотипових датчиків з ферментними мембранами та для одного контрольного датчика. Також на рисунку для першого біосенсора (синя крива) вказано відповідні кінцеві точки експериментальних відгуків (близькі до рівноважних з відхиленням менше 1%) на концентрації субстрату 0,1 мМ,

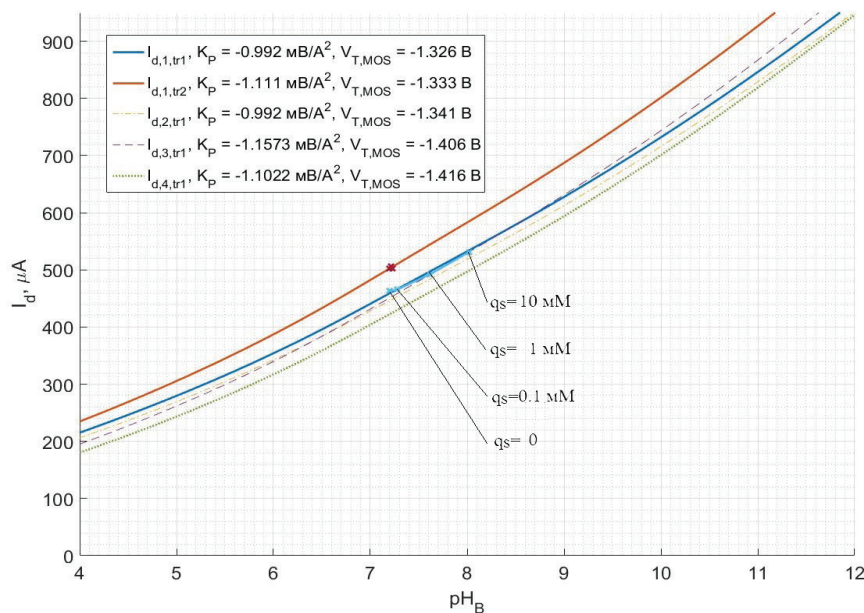


Рис. 5. Розраховані криві для струмів стоку 4-х ПТ- датчиків одного типу в залежності від величини pH буферного розчину; на вставці наведено значення коефіцієнту підсилення K_p і порогової напруги для кожного датчика, отримані з експериментальних вимірювань.

1 мМ і 10 мМ з тривалістю експозиції 350 с, 300 с і 90 с, відповідно.

Для знаходження вихідних струмів ПТ в залежності від напруги затвор-стік було розраховано сумарний потенціал, який діє на Ф-ПТ з буферного розчину, отримана залежність струму стоку від V_{GS} представлена на рис. 6.

Подібний до рис. 6 результат для використуваних нами датчиків був отриманий також в роботі [24], де для $I_d = 500$ мкА робоча напруга була $V_{GS} = -(2,6..2,8)$ В. В даному випадку вона складала $V_{GS} = -(2,45..2,55)$ В.

Теоретично розрахована за формулою (13) величина pH -чутливості представлених

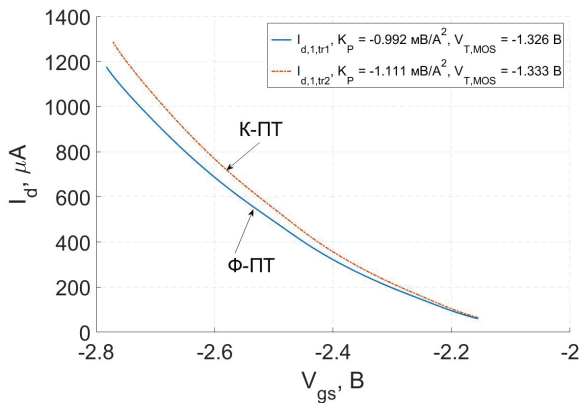


Рис. 6. Залежності струмів стоку від прикладеної напруги V_{gs} для обох транзисторів Ф-ПТ і К-ПТ диференційного датчика.

в цій роботі датчиків загалом коливається в діапазоні від 20 до 45 мВ/рН у широкому діапазоні значень рН для датчиків із вихідним параметром pH_{psc} в межах від 5,8 до 7,8 (рис. 7). Раніше опубліковані результати вимірювань подібних ІСПТ з середнім значенням рН-чутливості 33-35 мВ/рН в діапазоні рН 4-10 [24] узгоджуються з теоретично отриманим середнім значенням 34 мВ/рН. Середня рН-чутливість в діапазоні рН 4-12 складала 35,4 мВ/рН для датчика з параметром $pH_{psc} = 7,8$ (крива 1), а максимальна чутливість в діапазоні рН 4-10 складала 36,3 мВ/рН для обох розглянутих випадків. Як видно, максимальна чутливість датчиків значно менше, ніж максимальна рН-чутливість за Нернстом 59,2 мВ/рН.

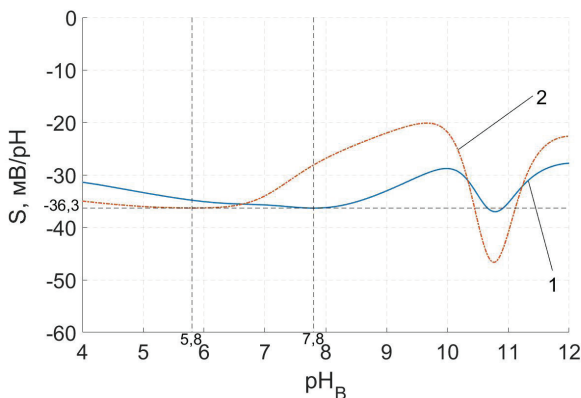


Рис. 7. Розраховані значення рН-чутливості Ф-ПТ в залежності від величини рН буферного розчину: 1 – $pH_{psc} = 7,8$, $K_P = -1,111$ мВ/А²; 2 – $pH_{psc} = 5,8$, $K_P = -0,992$ мВ/А².

Відмітимо, що через наявність на поверхні ПТ як аміних, так і силанольних поверхневих сайтів, слід очікувати два відповідні пікові значення рН-чутливості. Так, на рис. 7 очікуване максимальне значення чутливості при $pH_{psc} = 7,8$ (крива 1) і $pH_{psc} = 5,8$ (крива 2) може свідчити про переважну участь силанольних поверхневих груп, а інше пікове значення біля рН 10,8 (обидві криві) – про переважну участь аміних груп. Очевидно, що із збільшенням кількості аміних груп буде спостерігатися ріст величини піку при рН 10,8 із відповідним збільшенням величини pH_{psc} . Раніше в літературі були опубліковані менші значення pH_{psc} (для оксиду кремнію – 2, для нітриду кремнію – 3,4, для рН-ПТ, подібних розглядуваним в даній роботі – 5,8 [25, 26]). Зазначимо, що розраховане співвідношення оксидних і нітридних груп на поверхні діелектрика для $pH_{psc} = 7,8$ згідно рівняння (6) складає $N_{Nit}/N_{Sil} = 1,0006$, а для $pH_{psc} = 5,8$ – 1,00001.

Як видно, запропонована математична модель в цілому описує поведінку біосенсора досить вдало, проте на практиці через ряд факторів спостерігається відхилення результатів вимірювань від очікуваних теоретичних результатів. На рис. 8 представлені середні значення вимірювань 4-х датчиків в серіях з 10-ти експериментів для різних концентрацій субстрату від 0,1 до 10 мМ. Виходячи із суттєвих відхилень експериментальних кривих від теоретичних (до 4 мкА для відгуків на 2 мМ креатиніну) можна припустити, що методика іммобілізації ферменту з БСА в шарі PVA-SbQ потребує поліпшення в плані її кращої стандартизації. Оскільки з точки зору теоретичної моделі, за умови близьких значень базових ліній Ф-ПТ і К-ПТ, суттєвим фактором впливу на відгук залишається лише кількість ферменту в мембрані та її товщина.

На рис. 9 представлено теоретичні і експериментальні концентраційні залежності відгуків у вигляді різниці струмів в діапазоні концентрацій субстрату 0,1-10 мМ при умові максимальної тривалості кінетики зростання струму в ході ферментативної реакції протягом 180 с. Як видно, існує чітка кореляція між

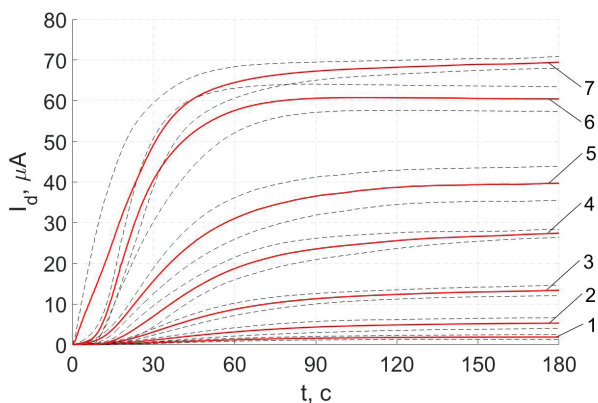


Рис. 8. Кінетика експериментальних відгуків біосенсору на внесення в комірку креатиніну з концентраціями: 1 – 0,1 мМ; 2 – 0,2 мМ; 3 – 0,5 мМ; 4 – 1 мМ; 5 – 2 мМ; 6 – 5 мМ; 7 – 10 мМ; об'єм ферменту в мембрані – 0,2 мкл; пунктирними кривими позначені межі стандартних відхилень експериментальних кривих з рівнем довіри 95 %.

кінцевими значеннями відгуків на рис.8 та 9, тобто між експериментальними і теоретичними значеннями. Таким чином, представлена модель відгуку рН-ПТ біосенсору в цілому досить адекватно описує експериментальні результати для середніх статистичних значень відгуків на вказані концентрації субстрату, в деяких випадках з похибкою менше 1 мкА. Для вдалого моделювання відгуків на менші концентрації креатиніну необхідно більш детально розглянути додаткові параметри біоселективних мембран.

З рис.9 видно, що при концентраціях субстрату поблизу константи Міхаеліса для КД $K_M=3,5$ мМ спостерігається перетин теоретичної і експериментальної кривої. В інших областях середньоквадратичне відхилення між кривими складає $\Delta I_d = 1,67$ мкА. Така похибка може бути завеликою у разі моделювання відгуків біосенсору на концентрації креатиніну в зразках крові з рівнем від 50 мкМ (що еквівалентно відгуку біосенсору у 1-2 мкА). Зазначимо, що вказана величина похибки є на два порядки більшою за наявну експериментальну точність вимірювання струму власне самого ПТ. Отже потрібно констатувати, що для більш точного моделювання відгуків на малі концентрації креатиніну необхідно більш деталь-

но врахувати в теоретичній моделі структуру мембрани, її товщину і розподіл ферменту в об'ємі мембрани.

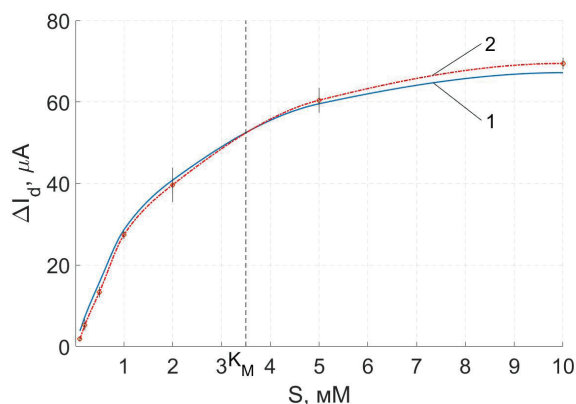


Рис. 9. Залежність диференційного відгуку біосенсору ΔI_d від концентрації креатиніну S для біосенсору з об'єм ферменту КД 0,05 мкл: 1 – теоретична, та 2 – експериментальна криві; окремі модельні точки та експериментальні дані були інтерпольовані кубічним сплайном.

Висновки

Запропоновано математичну модель, яка описує кінетику біохімічного ферментативного перетворення субстрату креатиніну в продукт аміак, що супроводжується зміною величини рН реакційного розчину та її перетворенням у диференційний сигнал відгуку потенціометричного рН-ПТ біосенсору як різниці струмів ферментного та контрольного датчиків. Показано, що зазначена модель з відповідними значеннями концентрації ферменту, об'єму ферментної мембрани і величини рН буферу коректно відображає тенденції у відгуках біосенсору та досить точно прогнозує експериментальні результати в діапазоні концентрацій креатиніну 0,1-10 мМ в умовах іммобілізації ферменту в полімерному шарі PVA-SbQ.

Результати моделювання показали значну залежність відгуку біосенсору від фізичних характеристик затворного діелектрика (величини pH_{pzc} , мірою якого є співвідношення густини поверхневих силанольних та амінних груп), характеристик біоселективної мембрани (товщини і концентрації ферменту) та параметрів електроліту (іонної сили буферного розчину). Показано, що внаслідок іммобілізації фермен-

ту в фотополімерному шарі PVA-SbQ відбувається його концентрування від 2,5 од. акт/мл до 12,5 од. акт/мл, що суттєво впливає на результат розрахунку. Середня похибка моделювання відгуків вихідного струму pH-ПТ складала 0,62 мкА на внесення 1 мМ креатиніну, що відповідає 2 % від максимального відгуку біосенсора. В той же час модель демонструє певне відхилення від експериментальних значень в разі збільшення різниці між концентрацією субстрату і константою Міхаеліса для ферменту креатиніндеімінази.

Показано, що для покращення результатів моделювання, особливо щодо малих концентрацій креатиніну на рівні десятків мкМ, має сенс більш детально розглянути структуру мембрани з іммобілізованим ферментом, врахував її товщину і розподіл концентрації ферменту по об'єму мембрани.

Подяки

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу проектів НДР «Наука для безпеки і сталого розвитку України» (проект № 2021.01/0010).

Список використаної літератури

- [1]. Öndeş B., Akpınar F., Uygun M., Muti M., Uygun D.A. High stability potentiometric urea biosensor based on enzyme attached nanoparticles // *Microchem. J.*, 2021, 160, 105667.
- [2]. Mu J., Lin J., Huang P., Chen X. Development of endogenous enzyme-responsive nanomaterials for theranostics // *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(15), p. 5554-5573.
- [3]. Sinha S., Sahu N., Bhardwaj R., Ahuja H., Sharma R., Mukhiya R., Shekhar C. Modeling and simulation of temporal and temperature drift for the development of an accurate ISFET SPICE macromodel // *J. Comput. Electron.*, 2020, 19(1), p. 367-386.
- [4]. Katz E., Poghossian A., Schöning M.J. Enzyme-based logic gates and circuits – Analytical applications and interfacing with electronics // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, 409, p. 81-94.
- [5]. Loew N., Ofuji T., Shitanda I., Hoshi Y., Kitazumi Y., Kano K., Itagaki M. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance simulations of the mediator-type enzyme electrode reaction using finite element method // *Electrochim. Acta*, 2021, 367, 137483.
- [6]. R. E. G. van Hal, J. C. T. Eijkel, P. Bergveld novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters // *Sens. Act.*, B 24-25, 1995, p. 201-205.
- [7]. Arkhypova V. N., Dzyadevych S. V., Soldatkin A. P., Anna V., Martelet C., Jaffrezic-Renault N. Development and optimisation of biosensors based on pH-sensitive field effect transistors and cholinesterases for sensitive detection of solanaceous glycoalkaloids // *Biosens. Bioelect.*, 2003, 18(8), p. 1047-1053.
- [8]. Marchenko S. V., Soldatkin O. O., Kasap B. O., Kurc B. A., Soldatkin A. P., Dzyadevych S. V. Creatinine deiminase adsorption onto silicalite-modified pH-FET for creation of new creatinine-sensitive biosensor // *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, p. 1-7.
- [9]. V. M. Arkhypova, I. S. Knyr, V. A. Bakhmat, Y. V. Karpenko, O. O. Soldatkin, S. V. Dzyadevych Comparison of creatinine deiminase immobilization methods for design of potentiometric biosensors for creatinine detection // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 2024, 21(3), p. 4-15.
- [10]. S. V. Marchenko, O. A. Nazarenko, O. L. Kukla, O. S. Pavluchenko, E. K. Krasjuk, O. P. Soldatkin. Development of creatinine-sensitive biosensor for medical application // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 2009, No. 4, p. 55-62.
- [11]. Pavluchenko A. S., Kukla A. L., Goltvianskyi Yu. V., Soldatkin O. O., Arkhypova V. M., Dzyadevych S. V., Soldatkin A. P. Investigation of stability of the pH-sensitive field-effect transistor characteristics // *Sens. Lett.*, 2011, 9(6), p. 2392-2396.
- [12]. O. O. Soldatkin, S. V. Marchenko, A. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin. Multibiosensor system based on pH-sensitive field-effect transistors for simultaneous determination of Glucose, Creatinine and Urea //

Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 2018, 15(2), p. 54-66.

[13]. Won Y. Yang, Jaekwon Kim, Kyung W. Park, Donghyun Baek, Sungjoon Lim, Jinsong Joong, Suhyun Park, Han L. Lee, Woo June Choi, and Taeho Im. // *Electronic Circuits with MATLAB, PSpice, and Smith Chart*. John Wiley & Sons, Inc, 2020, p. 865.

[14]. Wrege R., Schneider M. C., Guimarães J. G., Galup-Montoro C. ISFETs: theory, modeling and chip for characterization // *IEEE 10th Latin American Symposium on Circuits & Systems (LASCAS)*, 2019, p. 109-112.

[15]. Sinha S., Rathore R., Sinha S.K., Sharma R., Mukhiya R., Khanna V. K. Modeling and simulation of ISFET microsensor for different sensing films // *ISSS international conference on smart materials, structures and systems*, 2014.

[16]. Bard A.J., Faulkner L.R., White H.S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* // John Wiley & Sons, 2022, p. 580.

[17]. Bergveld, P. ISFET, theory and practice // *IEEE Sensor Conference*, Toronto, 2003, p. 328.

[18]. Temple-Boyer P., Le Gal J., Pourciel-Gouzy M.L., Sant W., Martinez A. Modeling of EnFETs for the creatinine detection // *Sens. Act., B*, 2006, 118 (1-2), p. 47-52.

[19]. Baronas R., Ivanauskas F., Kulys J. *Mathematical modeling of biosensors* // Springer International Publishing, 2021, p. 456.

[20]. Marcenyuk, V.P., Sverstyuk, A.S., Andrushchak I. E. Podhod k issledovaniyu

global'noj asimptoticheskoy ustojchivosti reshchatykh differentsial'nykh uravnenij s zapazdyvaniem dlya modelirovaniya immunosensorov // *Problemy upravleniya i informatiki*, 2019, 1, p. 62-74 (*in Russian*).

[21]. Rambod E., Beizai M., Rosenfeld M. An experimental and numerical study of the flow and mass transfer in a model of the wearable artificial kidney dialyzer // *Biomed. Eng. Online*, 2010, 9, p. 1-22.

[22]. Dzyadevych S. V., Soldatkin O. P., Naukovi ta tekhnologichni zasady stvorennia miniatiurnykh elektrokhimichnykh biosensoriv // K.: Naukova dumka, 2006 (*in Ukrainian*).

[23]. Arora N.D., Hauser J.R., Roulston D.J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature // *IEEE Transactions on electron devices*, 1982, 29(2), p. 292-295.

[24]. Lozovoy S., Kukla A., Pavluchenko A. Investigation of metrological performance of the ISFET-based pH sensors. *Sensors & Transducers*, 2014, 27(5), p. 225.

[25]. Aouni F., Mlika R., Martelet C., Ouada H.B., Jaffrezic-Renault N., Soldatkin A.P. Modeling of the potentiometric response of ENFETs based on enzymatic multilayer membranes // *Electroanalysis*, 2004, 16(22), p.1907-1911.

[26]. Niu M.N., Ding X.F., Tong Q.Y. Effect of two types of surface sites on the characteristics of Si₃N₄-gate pH-ISFETs // *Sens. Act., B*, 1996, 37(1-2), p. 13-17.

Стаття надійшла до редакції 09.06.2025 р.

UDC 602.1, 519.85, 53.08

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333195>

MODELING THE RESPONSE OF AN ENZYME POTENTIOMETRIC BIOSENSOR BASED ON PH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR CREATININE DETERMINATION

Yuriy Karpenko¹, Valentyna Arkhypova¹, Oleksandr Kukla², Sergiy Dzyadevych^{1,3}

¹ Institute of Molecular Biology and Genetics of NASU,
150 Akademika Zabolotnogo St, Kyiv, 03680, Ukraine

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 41 Nauki Ave, Kyiv, 03028, Ukraine

³ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska St, Kyiv, 01003, Ukraine
e-mail: ukr.karpenko.yu@gmail.com, avalka@yahoo.com, kukla@gmail.com, dzyad@yahoo.com

Abstract. The work presents a simulation of the kinetics of the responses of a potentiometric biosensor based on a differential pH-sensitive field-effect transistor (pH-FET) for the determination of creatinine using a bioselective element – the enzyme creatine deiminase.

The modeling took into account such characteristics of the pH-FET as the threshold voltage and steepness of the transient I-V characteristic of the transistor, the composition and density of functional groups on the surface of the two-layer gate dielectric silicon oxide-nitride. The evolution of the change in the pH value of the solution near the transistor surface in response to the introduction of creatinine and the corresponding kinetics of the biosensor response are shown. The effect of enzyme immobilization in the PVA-SbQ photopolymer matrix on the enzyme concentration in the bioselective membrane is considered and the effect of the ionic strength of the buffer solution on the biosensor response is theoretically investigated.

The obtained model results were compared with the experimental responses of the pH-FET of the creatinine biosensor in the range of substrate concentrations of 1-10 mM and their good correspondence was shown. The average modeling error was no more than 2 % of the response value to the addition of 1 mM creatinine. It was shown that the calculated sensitivity values of the considered pH-FETs are in the range of 35-40 mV/pH for the working pH values of the solution, which corresponds to real sensor samples.

Keywords: potentiometric biosensor, pH-sensitive field effect transistor, creatinine, enzyme creatinine deiminase, mathematical model of response

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

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

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

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

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

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

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків. Рукописи, які пропонуються авторами з України до видання англійською мовою обов'язково доповнюються україномовною. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.
2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc, docx).
3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки, які створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.
4. На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

Лепіх Ярослав Ілліч,
Заст. гол. редактора,
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, МННФТЦ (НДЛІ-3),
вул. Змієнка Всеволода, 2,
Одеса, 65082, Україна.

Телефон / факс +38(048) 723–34–61,
e-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
<http://semst.onu.edu.ua>

Здійснюється анонімне
рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

Рукописи повинні супроводжуватися офіційним листом, підписаним керівником установи, де була виконана робота. Це правило не стосується робіт представлених авторами із закордону чи міжнародними групами авторів.

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

1. PACS – у верхньому лівому куті. Допускається декілька відділених комами кодів. Якщо ніякі коди класифікації не позначені, код(и) буде(-уть) визначено Редакційною Колегією.

2. Назва роботи (по центру, прописними літерами, шрифт 14pt, жирно).

3. Прізвище (-а) автора(-ів) (по центру, шрифт 12pt).

4. Назва установи, повна адреса, телефони і факси, e-mail для кожного автора, нижче, через один інтервал, окремим рядком (по центру, шрифт 12pt).

5. Анотація: до 2000 символів.

6. Ключові слова: їхня кількість не повинна перевищувати восьми слів. В особливих випадках можна використовувати терміни з двома – чи трьома словами. Ці слова повинні бути розміщені під анотацією і написані тією самою мовою.

П.п. 2,3,4,5,6 послідовно викласти українською та англійською мовами.

Для авторів з закордону, які не володіють українською мовою, пп. 2–5 викладаються англійською мовою.

7. Текст статті повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, на білому папері формату A4. Поля: зліва – 3см, справа – 1,5см, вверху і знизу – 2,5см. Шрифт 12pt. Підзаголовки, якщо вони є, повинні бути надруковані прописними літерами, жирно.

Рівняння повинні бути введені, використовуючи MS Equation Editor або MathType. Роботи з рукописними вставками не приймаються. Таблиці повинні бути представлені на окремих аркушах у форматі відповідних текстових форматів (див. вище), чи у форматі тексту (з колонками, відділеними інтервалами, комами, крапкам з комою, чи знаками табулювання).

8. У кінці тексту статті указати прізвища, імена та по батькові усіх авторів, поштову адресу, телефон, факс, e-mail (для кореспонденції).

9. Список літератури повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, з літературою, пронуме-

рованою в порядку її появи в тексті. Бібліографія друкується лише латиницею (кирилиця подається в транслітерації). Порядок оформлення літератури повинен відповідати вимогам Акредитаційної комісії України, наприклад:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J. A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

10. Виносок, якщо можливо, бажано уникати.

Приймаються тільки високоякісні рисунки. Написи і символи повинні бути надруковані усередині рисунку. Негативи, слайди, і діапозитиви не приймаються.

Кожен рисунок повинен бути розташований у тексті статті після посилання на нього та мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронумеровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т. д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються.

11. Стаття має бути підписана автором (усіма авторами) з зазначенням дати на останній сторінці.

Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

12. Датою надходження статті вважається день, коли до редколегії надійшов остаточний варіант статті після рецензування.

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

Підпис автора у кінці статті означає, що автор передає права на видання своєї статті редакції. Автор гарантує, що стаття оригінальна; ні стаття, ні рисунки до неї не були опубліковані в інших виданнях.

Відхилені статті не повертаються.

ДО УВАГИ АВТОРІВ

*Міжнародна агенція ISSN встановила скорочену назву нашого журналу
«**Sens. elektron. mikrosist. tehnol.**»*

*Просимо Вас у своїх посиланнях і бібліографічних даних статей використовувати
саме таку назву, оскільки по ній буде здійснюватися посилання на Вашу статтю.*

INFORMATION FOR AUTHORS. PAPER PREPARATION REQUIREMENTS

Journal «Sensor Electronics and Microsystems Technologies» publishes articles, brief messages, letters to Editors, and comments containing results of fundamental and applied researches, on the following directions:

1. Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors
2. Sensors design and mathematical modeling
3. Physical sensors
4. Optical, optoelectronic and radiation sensors
5. Acoustoelectronic sensors
6. Chemical sensors
7. Biosensors
8. Nanosensors (physics, materials, technology)
9. Sensor materials
10. Sensors production technologies
11. Sensors and information systems
12. Microsystems and nano- technologies (MST, LIGA-technologies et al.)
13. Sensor's degradation, metrology and certification

The journal publishes the custom-made reviews on actual questions appropriate to the mentioned subjects, current information – chronicle, special papers devoted to known scientists, paid advertising messages, conferences announcements.

The basic article text should meet the SAC Ukraine Presidium Decree requirements from 15.01.2003 № 7-05/1 (SAC Bulletin № 1, 2003) and be structured. The materials sent to Editors, should be written with the maximal text presentation clearness and accuracy. In the submitted manuscript the actuality of problem should be reflected, the purpose of the work should be formulated. It must contain an original part and conclusions providing the received results

essence and their novelty understanding. The authors should avoid the new terms and narrow profile jargon phrase unreasonable introduction.

Journal Edition asks authors at a direction of articles in a print to be guided by the following rules:

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian or English, a hard copy and supplemented with a text file and figures. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc, docx).
3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.
4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

Lepikh Yaroslav Illich,
Vice Editor-in-Chief, Odesa National
I. I. Mechnikov University, ISEPTC (RL-3),
2 Zmiiienka Vsevoloda St., Odesa,
65082, Ukraine.

Phone/fax +38(048) 723-34-61,
e-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
http://semst.onu.edu.ua

*All manuscripts are subject
to blind peer reviewing*

The manuscript preparation rules:

The manuscripts should be supplemented with the Official letter signed by a chief manager of the institution where the work was performed. This rule does not apply to papers submitted by authors from abroad or international groups of authors.

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

1. PACS in the top left corner. Several comma-separated codes are allowed. If no classification codes are indicated, the code(s) will be assigned by the Editorial Board.

2. Title of the paper (central, capital, bold, 14pt).

3. Name (–s) of the author(–s) below, in one space (central, normal face, 12pt).

4. Name of affiliated institution, full address, phone and fax numbers, e-mail addresses (if available) for each author below, in one space (central, normal face, 12pt).

5. Abstract: up to 2000 characters.

6. Keywords: its amount must not exceed eight words. In the specific cases it is acceptable to use two- or three-word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian and English languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian languages, items 2–5 may be presented only in English.

7. Article text should be printed 1,5-spaced on white paper A4 format with a 12pt, margins: left – 3sm, right – 1,5, upper and lower – 2,5sm. Titles of the sections if it is present should be typed bold, capitals.

Equations should be entered using MS Equation Editor or MathType. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when the first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate text formats (see above), or in the text format (with columns separated by interval, commas, or tabulation characters).

8. At the article text end one must indicate surnames, names and patronymics of all authors, the mail address, the phone, a fax, e-mail (for the correspondence).

9. List of references should be 1,5-spaced, with references numbered in order of their appearance in the text. The bibliography is printed only by the roman type (cyrillics represents in transliteration).

The literature registration order should conform to Accreditation Commission of Ukraine requirements, for example:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J. A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

10. Footnotes should be avoided if possible.

Only high-quality pictures can be accepted. Inscriptions and symbols should be printed inside picture. Negatives, and slides are not accepted.

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm. For text inside figures, use 10pt. Measurement units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed.

11. The article must be signed by author (all authors) with the date indication on the last page.

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

12. The date of article acceptance is that one when the final variant comes to the publisher after a prepublication review.

After obtaining the proof sheet the author should correct mistakes (clearly cancel incorrect variant with blue or black ink and put the correct variant on border) and send urgently the revised variant to the editor by e-mail.

Author's signature at the article end vouches that author grants a copyright to the publisher. Author vouches that the work has not been published elsewhere, either completely, or in part and has not been submitted to another journal.

Not accepted manuscripts will not be returned.

TO AUTHORS' ATTENTION

The ISSN abbreviation of the journal's title is

«Sens. elektron. mikrosist. tehnol.»

*Please, use the specified abbreviated title in your references
and bibliography to have your article properly referred to and cited.*

Комп'ютерна верстка – В. Вітвицька

Підписано до друку 23.06.2025 р. Формат 60×84/8.

Ум.-друк. арк. 8,84. Тираж 50 прим.

Зам. № 2975.

Видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua

Виготовлювач:

Видавничий дім «Гельветика»

вул. Інглезі, 6/1, м. Одеса, 65101, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 7623 від 22.06.2022 р

Тел.: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08

e-mail: mailbox@helvetica.ua

Надруковано з готового оригінал-макета