НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет Електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Мікро- та наноелектроніка
(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ _____
(підпис) (ініціали, прізвище)

“___”_____20__ р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

з напряму підготовки 6.050801 Мікро-та наноелектроніка
(код і назва)

на тему: Датчики глюкози на металевих нанокристалітах _____
_____
_____

Виконав: студент _4__ курсу, групи __ДП-52_____
(шифр групи)

Кутузов Микита Сергійович_____ _____
(прізвище, ім’я, по батькові) (підпис)

Керівник к.т.н. Обухова Т.Ю. _____ _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., доц.. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань доц.. к.т.н., Діденко Ю.В. _____

Рецензент_____ _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент _____

(підпис)

Київ – 2019 року

ЗМІСТ

Вступ…….5

РОЗДІЛ 1. Типи датчиків глюкози……..……..6

1.1. Потенціометричний датчик глюкози……...7

1.2. Амперометричний датчик глюкози…….8

1.3. Датчик глюкози на основі металооксидів……10

РОЗДІЛ 2. Пористий кремній……..……13

2.1. Методи отримання пористого кремнію…….……...14

2.2. Електрохімічний метод…….….…….15

2.3. Хімічний метод……17

2.4. Хімічне травлення в присутності металів…….……...17

2.5. Загальний процес травлення…….……..19

РОЗДІЛ 3. Експериментальна частина…….…….……..20

Висновки……78

Список використаної літератури……79

РЕФЕРАТ

Робота складається з 77 сторінок, 3 розділів та містить 65 ілюстрації, 54 таблиці та 13 джерел в переліку посилань.

Актуальність теми. Завжди присутня необхідність контролю рівня глюкози в організмі людини, для запобігання різноманітних захворювань та контролю над ними. Тому завжди актуальним є предмет розроблення та створення нових високочутливих датчиків глюкози, що зможуть забезпечити швидкість, а головне якість та надійність у визначенні рівня глюкози в організмі людини, як у стаціонарних умовах так і в умовах особистого використання.

Метою роботи є дослідження ефективності створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню, розроблених із використанням пористого кремнію. Порівняння характеристик вимірювання рівня глюкози для пористого кремнію, створеного хімічним травленням у присутності різних металів, а також за різною кількостю стадій.

Об’єкт дослідження – датчики глюкози на основі пористого кремнію з нанокрситалітами срібла, золота та міді та їхні характеристики.

Предмет дослідження – методи одержання та морфологія наноструктурованого чутливого шару міді, золота та срібла, чутливість до перекису водню та глюкози.

Ключові слова: пористий кремній, наноструктурований чутливий шар, датчики глюкози, травлення у присутності металів, глюкозооксидаза.

ABSTRACT

The work consists of 77 pages, 3 sections and contains 65 illustrations, 54 tables and 13 sources in the list of references.

Actuality of theme. There is always a need to control the level of glucose in the human body, to prevent and control a variety of diseases. Therefore, the subject of the development and creation of new high-sensitivity glucose sensors that will be able to provide speed, and most importantly, the quality and reliability in deter xв ing the level of glucose in the human body, both in stationary conditions and in the personal use, is always relevant.

The purpose of the work is to study the effectiveness of creating glucose sensors based on hydrogen peroxide sensors developed using porous silicon. Comparison of measurements of glucose levels for porous silicon produced by chemical etching in the presence of various metals, as well as different number of stages.

The object of the study is glucose sensors based on porous silicon with nanocrystalline silver, gold and copper and their characteristics.

Subject of research - methods of obtaining and morphology of nanostructured sensitive layer of copper, gold and silver, sensitivity to hydrogen peroxide and glucose.

Key words: porous silicon, nanostructured sensitive layer, glucose sensors, etching in the presence of metals.

Вступ

Технологія моніторингу глюкози використовується в лікуванні діабету протягом трьох десятиліть. Традиційні пристрої використовують ферментативні методи для вимірювання концентрації глюкози і надання точкової вибіркової інформації. Ще недавно з'явилися пристрої контролю глюкози, які надають більш докладні дані про обмін глюки. У майбутньому - Датчик глюкози для постійного вимірювання може стати критичним компонентом системи інсуліну з замкнутим контуром і тому вони повинні бути вибірковими, швидкими, і простими для постійного використання пацієнта.

Отже біосенсори мають багато потенціальних застосувань в діагностиці і прогнозуванні, моніторингу біологічних процесів, промислових вимірювань, та багато інших. Тому, виходячи з того, що детекція глюкози має багато критичних та експериментальних застосувань, створення швидкого, точного та дешевого біосенсора є привабливою темою доля досліджень у багатьох лабораторіях світу.

Перевагами сенсорів на основі пористого кремнія, які використовуються в різноманітних сферах діяльності людини, є їх порівняно низька собівартість, можливість налаштовувати селективність за допомогою корегування пористості структури під бажаний розмір молекул. Якщо доповнити структуру сенсора наноструктурованим шаром(в даній роботі використовується срібло, мідь та золото) якісно підвищується чутливість та зменшується час відклику. Визначення кожного аналіту потребує окремих досліджень та розробки потрібної, можливо унікальної, пористості структури.

Тому ця робота призвана дослідити можливості пористого кремнію до вимірювання глюкози у складі речовини, а також зробити висновок щодо впливу металевого шару на ці вимірювання.

РОЗДІЛ 1. Типи датчиків глюкози

Датчики, це пристрої які дають можливість збирати, фіксувати, обробляти і розподіляти данні про стани фізичної системи. Це можуть бути данні про хімічний склад, форму, будову, стан і динаміку. Принцип дії цих пристроїв базуються на певних фізичних або хімічних явищах і властивостях. Прикладами можуть бути температурні датчики, радари, ехолоти, датчики рівня радіації, та інші.

В даний час існує тенденція збільшення числа і ускладнення функцій, які виконуються сенсорами. Особливо це характерно для інтегральних датчиків, які можуть включати до свого складу додаткові пристрої. Такі датчики здатні служити основою для створення вимірювальних систем, що дозволяють здійснювати збір, обробку, зберігання і розподіл інформації.

Глюкоза є найбільш поширеним вуглеводом в організмі. Вона грає роль сполучної ланки між енергетичними та пластичними функціями вуглеводів, оскільки з глюкози можуть утворюватися всі інші моносахариди, і навпаки – різні моносахариди можуть перетворюватися в глюкозу. Більше 90% всіх розчинних низькомолекулярних вуглеводів крові доводиться на глюкозу.

Немає сумніву, що розробка ідеального датчика глюкози має бути головним питанням для біосенсорної промисловості. Для створення нових сенсорів були розроблені численні процеси та методології біосенсорів, такі як:

- електрохімічні методи
- колориметрія
- кондуктометрія
- оптичні методи
- флуоресцентна спектроскопія

Серед них електрохімічні датчики глюкози привернули найбільшу увагу протягом останніх 40 років, через їхню високу чутливість і селективність. Крім того, електрохімічні методики показують меншу межу виявлення, більш швидку реакцію, кращу довгострокову стабільність і невелику ціну. Надзвичайно чутлива флуоресцентна спектроскопія може навіть виявити одну молекулу і кілька флуоресцентних на основі *in vivo* моніторингу глюкози, але ця технологія практично не застосовується при лікуванні діабету.

Електрохімічні датчики глюкози в основному поділяються на три основні групи в залежності від принципу виміру: потенціометричний, амперометричний, та кондуктометричний датчик.[1]

1.1. Потенціометричний датчик глюкози

Потенціометрія зазвичай використовується для вимірювання концентрації глюкози, що перевищує 10 -5 М, тобто у фізіологічному діапазоні в більшості випадків. Різниця потенціалів між електродом порівняння і індикаторним електродом вимірюють при нульовому струмі. Ідеально неполяризуємий електрод порівняння забезпечує постійний потенціал, в той час як індикаторний електрод показує нестійкий потенціал в залежності від концентрації аналітів. Потенціали нульового струму, що подаються між цими двома електродами, реєструють функцію концентрацій цільових аналітів логарифмічно. [1]

Різниця потенціалів на межі електрод-електроліт, що виникає внаслідок незбалансованої активності видів i в фазі (i) електроліту і в фазі електродів (β) пов'язано з наступним рівнянням Нернста:

$$E = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{\,s}}{a_i^{\,\beta}}$$

де *E0* - стандартний електродний потенціал, *R* - газова константа, *T* - абсолютна температура, *F* - константа Фарадея, *i* активність видів *i* , а *Z i* кількість молей залученого електрона.

Потенціометричні датчики поділяються на металооксидний чутливий польовий транзистор (MOSFET), світлочутливий потенціометричний датчик (ЛАПС), іонночутливий польовий транзистор (ISFET) і іоноселективний електрод (ISE). [2]

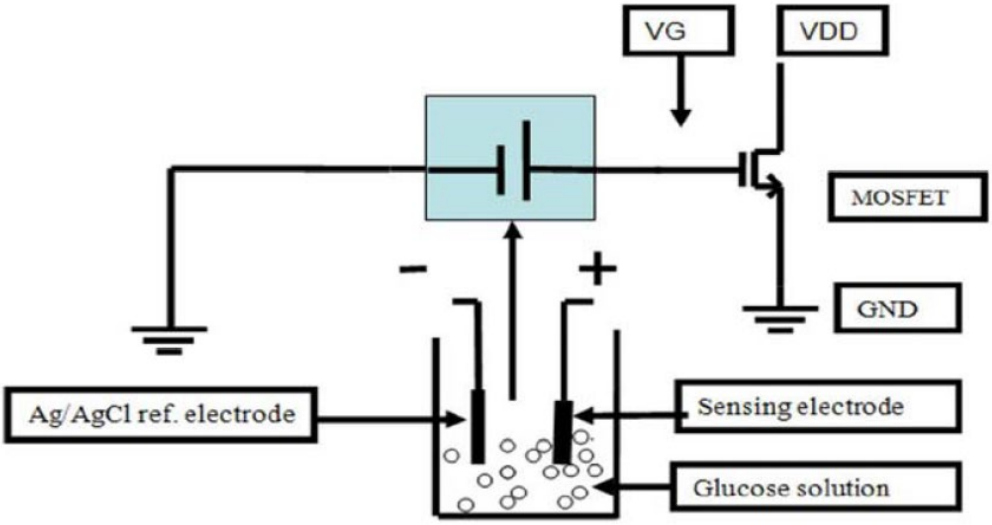

Рис 1. Схематична ілюстрація конфігурації потенціометричного МОП-транзистора[1]

1.2. Амперометричний датчик глюкози

Амперометрія є досить чутливою електрохімічною технікою, в якій сигнал є струмом що лінійно залежить від цільової концентрації, при постійному потенціалі зсуву. Глюкоза окислюється на робочому електроді, що складається з благородного металу, утвореного або фізичним паром осадження або трафаретним друком, а також біорецензуванням, таке як GOx для зондування глюкози.

Амперометричний біосенсор містить два або три електрода. Застосування двухелектродної системи до біосенсорів обмежено, тому що на високих струмах потік управління потенціалом стає складним внаслідок значного падіння ІЧ. Замість третього електрода зазвичай вводиться допоміжний протиелектрод, що має велику площу поверхні. Більшість струму протікає між лічильником і робочими електродами, хоча напруга все ще застосовується між робочим і базовим електродами.

Існують три режими окислення глюкози, які називаються першим, другим і третім генерації датчиків глюкози, в залежності від механізмів переносу електронів. Наноструктуровані датчики глюкози на основі оксиду металів належать до третього покоління. На малюнку 2 (A) зображено перша генерація глюкозного датчика, де кисень використовується як медіатор між електродом і GOx. Кисень осаджається з утворенням пероксиду водню в присутності глюкози за допомогою флавін аденина динуклеотида (FAD), групи протезів GOx.

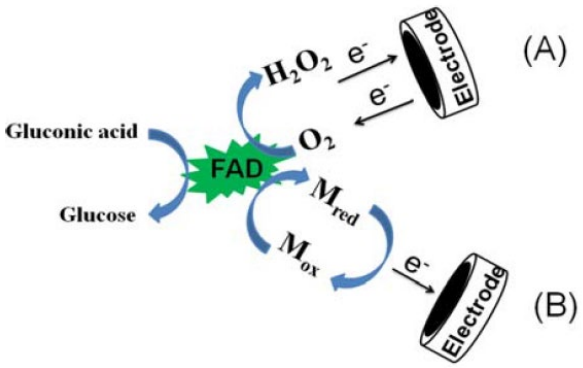

Рис.2 (A) Схематичне зображення першого покоління і (B) другого покоління амперометричних датчиків глюкози[1]

У датчику глюкози третього покоління глюкозооксидаза GOx безпосередньо пов'язана з електродом. Пряме перенесення електрона ефективно генерує амперометричний вихідний сигнал. Покращується зондування, ефективність прямого переносу електрона реалізується шляхом включення ферменту наночастинки металів і напівпровідникових

наноматеріалів. Нанокристалічний метал-оксид відіграє життєво важливу роль в іммобілізації ферменту завдяки його високоспецифічній поверхні, також цей метод має хороші біосумісність і стабільність.

Імпедиметричний / Кондуктометричний датчик глюкози

Імпедиметричний біосенсор рідше використовують у порівнянні з потенціометричним і амперометричнм. Електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIC) є потужним аналітичним засобом, який дозволяє ефективно візуалізувати реальну електричну подвійну структуру модифікованого електрода, хоча запис спектра імпедансу в широкому діапазоні частот є часом споживання. Глюкоза не впливає на діелектричний спектр в частотній області МГц і доступне пряме виявлення глюкози. Вираз імпедансу в простій RC схемі записується наступним чином:

$$Z^2 = R^2 + \frac{1}{(2fC)^2}$$

де Z - опір, R - опір і C - ємність.

Провідність є зворотним опором, тому іноді сенсор такого типу називають імпедиметричний біосенсор або кондуктометричний біосенсор. Вимірювання EIS показали, що опір переносу заряду (Rct) зменшується зі збільшенням концентрації глюкози, внаслідок збільшення щільності дифузійного струму окисленням H2Q.[1]

1.3. Датчик глюкози на основі металооксидів

Датчики на основі оксидів металів дуже чутливі, відносно недорогі і мають перевагу великої швидкості дії, ці особливості пов'язані з конкретними наноструктурами, такими як нанопроволока, нановолокно, нанотрубка, наночастинка, модифікований металоксид CNT і так далі.

Треба зазначити, що протягом останніх двох десятиліть було зроблено величезні зусилля для виявлення глюкози на основі наноструктурованих оксидів металів та їх композитів.

Через те що датчики цих типів є найбільш ефективними і найбільш поширеними на данний момент, вони були узяті за основу цієї роботи і тому будуть рогзглядатися більш детально. Використовуючи метали при травленні пористого кремнію, ми розраховуємо що метал взаємодіючи с перекисом водню, який виділяється при взаємодії глюкози з глюкозооксидазой, поліпшує детекцію глюкози у речовині.

Розлглянемо механізм окиснення глюкози на поверні електроду. В основі методу лежить наступна реакція:

Глюкоза + H_2O + O_2 + глюкозооксидаза → глюконова кислота + $2H_2O_2$

Глюкозооксидаза каталізує процес перенесення двох атомів водню з першого вуглецевого атома глюкози на атом кисеню, який розчинен у реагенті. Також в ході реакції утворюється перекис водню в екві-молярних кількостях. Це означає, що концентрація перекису водню який утворився у процесі дорівнює концентрації глюкози. Отже, глюкозооксидазна реакція змінила пріорітет визначення концентрації глюкози в завдання знаходження концентрації перекису водню, якє значно простіше першої. На сьогодні існує кілька способів вирішення цього питання, широко використовуваних в лабораторній практиці: електрохімічні (електрохімічні елементи портативних глюкометрів, ферментні електроди мембранного типу), біохімічні(мокра і суха хімії). Серед цих методів найбільш використовуваним є біохімічний метод, в якому під дією ферменту молекули перекису водню розпадаються з утворенням активної форми кисню – супероксид аніон-радикала – O_2, який окисляє хромоген, і це призводить до того, що значно змінюється спектр поглинання хромогену.

Електрокаталізатори, присутні на поверхні електрода, є первинними факторами, що впливають на швидкість окислення глюкози і, отже, її

виявлення. У традиційних датчиках фермент, глюкозооксидаза GOx, використовується як каталізатор, в той час як в датчиках NEG атоми знаходяться на поверхні самого електрода і діють як електрокаталізатори. Хоча механізм окиснення глюкози на поверхні електрода все ще до кінця не зрозуміло, є дві основні моделі, запропоновані для пояснення вищезазначеного процесу.

Перша модель, запропонована Плетчером, відома як активована модель хемосорбції. Вважається, що процес окислення ініціюється за допомогою адсорбції молекули глюкози на поверхні електрода. Це дозволяє молекулі глюкози формувати зв'язок з молекулою поверхні електрода, де електрокаталізатор допомагає в окисненні. У той же час атом водню в молекулі глюкози, який приєднаний до геміацетального вуглецю витягується. Після вилучення цей атом водню зв'язується з поверхнею електрода в ділянці прилеглої до пов'язаної глюкози. Зміна окиснення станом молекули глюкози на металевому електроді призводить до зміни у взаємодії глюкоза – метал, тим самим знижуючи міцність зв'язку глюкоза – метал, що призводить до десорбції молекули глюкози. Через те, що поверхня електрода і молекули глюкози утворюють і розривають їх зв'язок в електрокаталітичному процесі, зв'язок проміжної сили є бажаним, оскільки це сприяє як адсорбції (утворення зв'язків) і процеси десорбції (розриву зв'язків).

Друга модель, відома як. Incipient Hydrous Oxide Adatom «Медіатор» (IHOAM), була запропонована Берком. Берк спочатку сформулював цю модель, засновуючись на спостереженні, що існують активні атоми металу на поверхні електрода, які мають низьку решітку стабілізації і посилення реактивності. Ці атоми піддаються на стадії окиснення премонослоя, під час якої починається окис водню, шар який утворюється при цьому, як вважають, є однаковим при окисленні глюкози на поверхні електрода. 3 показує схематичне зображення модель IHOAM.[4]

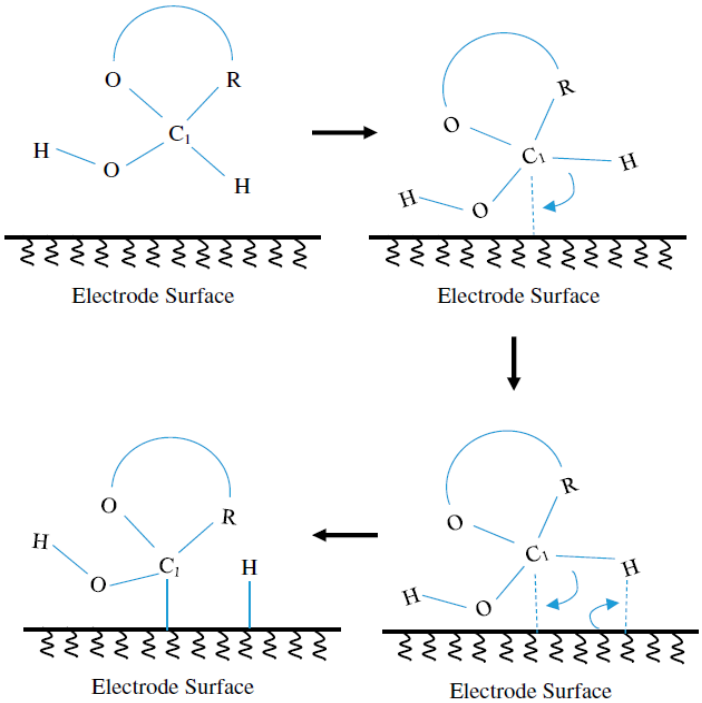

Рис.3 Ілюстрація теорії концентричної адсорбції з суміжними вузлами адсорбції, запропонованою Плетчером. C1: полуацетальний атом вуглецю. R: інші частини молекули глюкози.[4]

РОЗДІЛ 2. Пористий кремній

Пористий кремній (ПК) являє собою вкритий порами монокристалічний кремній. Цей матеріал, володіючи розвиненою поверхнею, може використовуватися для створення надчутливих газових і рідинних сенсорів і мікротоплівних елементів. Завдяки його сенсорним, каталітичним і фотолюмінесцентним (ФО) властивостямм так само може застосовуватися в фотоприймачах, випромінювачі, світлодіодах, дисплеях. Особливий інтерес представляють стабілізація і модифікація зазначених властивостей пористого кремнію, а також створення нових композитних матеріалів на його основі. Дає можливість утворювати діелектричні плівки товщиною більше 1 мкм і глибокі леговані шари.

Незважаючи на велике дослідження пористого кремнію деякі процеси, що відбуваються при синтезі і використанні даного матеріалу, не вивчені і не зрозумілі до кінця. Можна сказати, що подальше вивчення пористого кремнію має місце бути і актуально на даний момент.[6]

2.1. Методи отримання пористого кремнію

Вперше був отриманий в 1950-х роках у вигляді коричневої плівки при анодуванні в розчинах HF. Пізніше припустили, що коричнева плівка була продуктом розчинення / осадження, отриманий в результаті двухстадійної реакції диспропорціонування.

Отримувати пористий кремній можна електрохімічним і хімічним методами і по-різному для різних типів провідності. Треба сказати що існує багато інших менш відомих методів отримання пористого кременію, і один із них використовується у цій роботі, а саме хімічне травлення у присутності металів, таких як мідь, золото та серебро. В обох основних способах травлення кремнію в розчинах HF відбувається утворення вузьких "каналів травлення". В ході подальшого травлення збільшується довжина цих пор, і самі пори поступово розширюються до тих пір, поки розділяючі їх тонкі стіни не будуть частково зруйновані. [6]

Основною умовою появи шарів пористого кремнію є наявність на кордоні розділу електроліт - напівпровідник іонів фтору і дірок. Тому процес формування ПК проводять в агресивному середовищі - розчинах плавикової кислоти, температура яких може бути різною. Основними є дві реакції, що протікають послідовно. Перша пов'язана з перенесенням заряду через міжфазну межу кремній / розчин і протікає зі споживанням дірок h +. У іонній формі ця реакція може бути записана як

$$Si + 2h^{+} \rightarrow Si\ 2+. \quad (1)$$

Утворені при цьому іони Si^{2+} малостійкі. Тому в подальшому вони або окислюються, наприклад, іонами водню -

$$Si^{2+} + 2H^{+} \rightarrow Si^{4+} + H_{2,} \quad (2а)$$

або беруть участь в реакції диспропорціонування за схемою

$$Si^{2+} + Si^{2+} \rightarrow Si + Si\ 4+. \quad (2б)$$

В результаті реакції (2б) утворюється вторинний атомарний кремній в кількості, що дорівнює половині іонів кремнію які беруть участь в цій реакції, а друга його половина зв'язується присутніми в розчині іонами F^{-}, утворюючі міцні комплексні іони $[SiF6]^{2-}$ і в такому вигляді переходячи в розчин. Реально обидві вторинні реакції (2а) і (2б) протікають паралельно. Частка кожної з них визначається конкретними умовами експерименту. Реакція диспропорціонування є серйозним хімічним фактором, що виділяють кремній з числа інших напівпровідників і здатним забезпечити формування пористого шару. [7]

2.2. Електрохімічний метод

Одним із способів отримання ПК є електрохімічний метод. Стандартний осередок для анодної обробки складається з ванни, виконаної з хімічно інертного матеріалу і наповненою розчином плавикової кислоти, в яку поміщають кремнієву пластину і електрод з металу, що не взаємодіє з кислотою. Поверхня кремнію при контакті з водними розчинами HF насичується воднем і стає хімічно інертною по відношенню до електроліту. З подачею на електроди різниці потенціалів від джерела постійного струму (плюс на пластину, мінус на електрод), дірки в кремнієвій пластині починають рухатися до поверхні розділу кремній-електроліт. Атоми кремнію звільняються від блокуючого їх водню, починають взаємодіяти з іонами і молекулами електроліту і переходять в розчин. Якщо електроліз проводять при високій щільності

струму, то до поверхні електрода надходить велика кількість дірок, які направляються до кордону розділу суцільним фронтом і забезпечують реакційну здатність майже кожного атому кремнію. Відбувається травлення кремнію з утворенням пористого кремнію. На малюнку 4 представлені принципові схеми установки для отримання пористого кремнію електрохімічним мет одом.

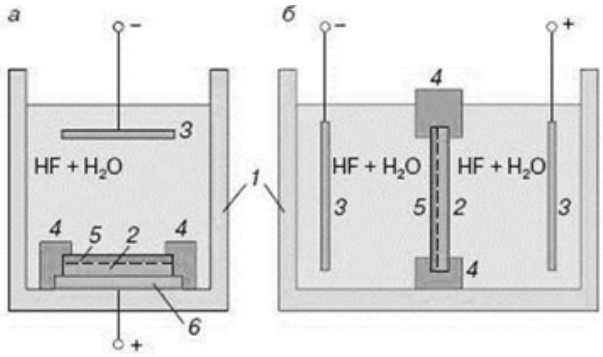

Рис.4 Електролітичні комірки для формування шарів пористого кремнію: а - осередок вертикального типу, б - двокамерний осередок з рідинним контактом до Si. 1 - фторопластова (тефлонова) ванна, 2 - кремнієва пластина, 3 - платиновий електрод, 4 - ущільнювачі, 5 - шар пористого кремнію, 6 - металевий електрод [9]

Так як в кремнії n-типу провідності дірки є неосновними носіями струму, то виникає необхідність їх генерації світлом. У кремені p-типу освітлення не є обов'язковим. Осередок з освітленням для травлення n-типу кремнію представлена на малюнку 5.

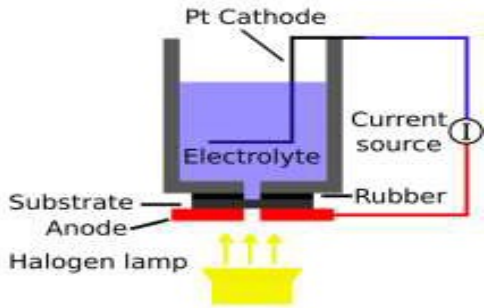

Рис.5 Електролітична комірка для травлення кремнію n-типу[10]

2.3. Хімічний метод

Іншим методом, який і отримав менше поширення, є хімічне травлення. Для цього до складу травителя поряд з HF вводиться будь-який сильний окислювач, наприклад KNO_2, HNO_3 та інші. У цих умовах доокислення іонів Si^{2+} до Si^{4+} відбувається вже не іонами водню, а більш сильними окислювачами і без виділення водню . На відміну від методу анодування в електроліті, метод хімічного травлення НЕ дозволяє отримувати зразки із заданою пористістю, а плівки ПК в цьому випадку зазвичай мають значно меншу товщину.

У разі анодного травлення із зовнішнім джерелом струму догляд позитивних зарядів в розчин компенсується надходженням зарядів в кремній з контакту на тильній стороні пластини, тому можна як завгодно довго проводити розчинення кремнію. При хімічному травленні до такого результату приводить захоплення електронів з напівпровідника які знаходяться в розчині з окислювачем. Окислювач в свою чергу є акцептором електронів, але в цьому випадку процес розчинення триватиме до тих пір, поки є відкриті ділянки дотику кремнію з розчином. Далі, у міру потовщення шару пористого кремнію, буде відбуватися витяг електронів вже з самого пористого шару і, відповідно, розчинення ПК. Подальше зростання пористого кремнію припиниться. [6]

2.4. Хімічне травлення в присутності металів

Контрольоване виготовлення наноструктур Si є необхідною умовою їх застосування. Численні методи були розроблені для виготовлення

наноструктур Si за допомогою методів “зверху вниз” або “знизу-вгору”, такі як тверді пари-рідина (VLS), реактивне іонне травлення (RIE), електрохімічне травлення, або металеве хімічне травлення, кожна з яких спрямована на контроль різних параметрів структури Si. Серед цих методів, металеве хімічне травлення останнім часом привертає все більшу увагу кількох причин.

По-перше, металеве хімічне травлення є простим і недорогим способом виготовлення різних Si наноструктур з можливістю контролю різних параметрів (наприклад, поперечний переріз форма, діаметр, довжина, орієнтація, тип допінгу та рівень допінгу). Майже всі процедури можуть бути виконані в хімічній лабораторії без дорогого обладнання.

По-друге, метал хімічно сприяє травленню та дозволяє контролювати орієнтацію наноструктур Si (наприклад, нанопроволок, пор) відносно субстрату. Через існування еквівалентних кристалографічних напрямків важко вирощювати епітаксіальні нанонитки Si з рівномірною орієнтацією відносно поверхні Si субстрат. Наприклад, зростання епітаксійних і вертикальних нанодротів на (110) підкладках або нанодротах на (100) субстратах ще неможливо без використання відповідного шаблону. З іншого боку, добре відомо що електрохімічне травлення відбувається анізотропно уздовж (100) напрямку. Також були розроблені методи для контролю напрямку травлення, що дозволяють виробляти вертикально вирівняні нанонитки Si на (100) і не- (100) підкладках або в певних похилих напрямках на не- (100) підкладках.

По-третє, методи, засновані на VLS, можна використовувати лише для вирощування дротів кругового поперечного перерізу, а металеве хімічне травлення набагато більш універсальне і може бути використане для створення більш високих поверхнево-об'ємних співвідношеннь.

По-четверте, кристалічна якість Si нанониток, які виготовлені методом металевого травлення з одинарного кристалічного субстрату зазвичай є високою. Хоча їх поверхні зазвичай більш грубі, ніж нанопроводів, отриманих за допомогою VLS методики, нанодроти не містять явних кристалографічних дефектів, індукованих розчином на основі травлення, в той час як сухе травлення (наприклад, RIE) прагне вводити дефекти в близьку область до поверхонь травлення Si.

По-п'яте, немає очевидних обмежень на розмірних характеристик зразків, виготовлених за допомогою травлення в присутності металів. Метод може бути використаний для виготовлення прямих і добре визначених пор або дротів з діаметрами до 5 нм.

Металеве хімічне травлення стало дедалі важливішим в останнє десятиліття. Метод використовується для виготовлення різних наноструктур Si або Si / Ge. Структури, виготовлені за допомогою металевого хімічного травлення продемонстрували свої прикладні потенціали в різних сферах: від перетворення сонячної енергії, перетворення теплової енергії, і зберігання енергії, до хімічного та біологічного зондування і біомімічної супергідрофобністі.[6]

2.5. Загальний процес травлення

На основі опублікованих результатів орієнтовно пропонується картина, що описує процеси хімічного травлення за допомогою металів: 1)Окислювач переважно осаджується на поверхні благородного металу внаслідок каталітичної активності благородного металу на відновлення окислювача. (2) Отвори генерується за рахунок відновлення окислювача дифузним шляхом з участю благородного металу і вводяться в Si, що знаходиться в контакті з благородним металом. (3) Si окислюється заповненими отворами і розчиняється на інтерфейсі Si / метал HF. Реагент (HF) і побічні продукти дифундують по інтерфейсу між Si і благородним металом. (4) Концентрація

дірок досягає максимума на інтерфейсі Si / метал. Тому Si, який знаходиться у контакті з металом травиться набагато швидше у HF, ніж Si без покриття металу. (5) Отвори дифундують від Si під благородним металом до неметалевих ділянок або до стінки пори, якщо швидкість споживання отвору в Інтерфейс Si / метал менше ніж швидкість інжекції отворів. Відповідно, металеві ділянки або бічні стінки пори можуть бути протравленні і сформувати мікропористий кремній, аналогічно до випадку з електрохімічним або забарвленим травленням.[6]

РОЗДІЛ 3. Експериментальна частина

Завдання практичної частини полягає у створенні зразків пористого кремнію та вимірювання їх електричних параметрів(ВАХ) у присутності розчинів перекису водню та глюкози, що дозволить проаналізувати ефективніть методики хімічного травлення у присутості металів для створення датчиків глюкози.

Робота сладалась з таких етапів:

1. На початку експериментальної частини, ми мали декілька зрізів монокристалічного кремнію різної омності. Ці зразки були порізані на пластини шириною 1 см, у відповідності з розмірами обладнення яке буде вікористовуватися при вимірюванні. Кількість зразків скаладає приблизно 30-40.
2. Другий етап полягаю в очищенні поверхні отриманих зразків кремнію для подальших процесів. Для цього кремнієві пластини, використовуючи спеціальну підставку, піддаються обробці у водному розчині перекису водню та аміаку. Кількість перекису водню 130 мл, кількість аміаку 65 мл. Розчин доводять до кипяння, і кремній оброблюється протягом 10 хвилин.

Після цього, для очищення від розчину зразки 3 рази промиваються у воді і одноразово у плавиковій кислоті.

3. Маючи чисті зразки необхідного розміру можна починати процес хімічного травлення за допомогою металів. В залежності від металу процес може проходити як в одну так і в декілька стадій. Кожний тип зразка буде мати різну щільність шару металу за допомгою різного часу нанесення у розчині, а також різну конфігурацію пор в залежності від часу травлення. Також частина зразків буде очищена від шару металів для порівняння ефективності детекції глюкози у випадках з присутністю металу та без.

   В залежності від металу ми використовували різні співвідношення речовин у розчинах при травленні:

   1) Cu(NO3)3 – 0,02 М/л – 0,375 гр.
      HF – 5,8 М/л – 25 мл.
      H2O2 – 0,5 М/л – 2 мл.
   2) AgNO3 – 0,005 М/л – 0,085 гр.
      HF – 4,8 М/л – 20,8 мл.
      H2O2 – 0,2 М/л – 0,81 мл.
   3) Au(наноситься на поверхню)
      HF – 4,8 М/л – 20,8 мл.
      H2O2 – 0,2 М/л – 0,81 мл.

3.1. Перший і найбільш перспективний метал це серебро (Ag), процес створення пор на поверхні кремнію за допомогою цього металу проходить у 3 стадії. Перша стадія полягає у нанесенні шару металу у розчині кислоти та срібла. Цей процес проходить протягом 5, 10, та 15 секунд. Наступним етапом є травлення у розчині HF протягом 30, 40 та 50 хвилин. Останній етап це очищення срібла з поверхні частини зразків азотною кислотою.

3.2. Другий метал для нанесення це мідь(Cu), травлення кремнію з міддю схоже на травлення з сріблом але процес є одностадійним. Мідь осідає на поверні зразків і водночас проходить травлення за таким же часом. Для отримання різного шару міді, очищення проходить у 2 різних способи, швидко та протягом 30 хвилин.

3.3. Останній метал це золото(Au). Золото наноситься каплями на кремній у вигляді розчину з наночастками цього металу. Зразки знаходитья у печі до повного висихання. У данній роботі ми маємо тільки неочищенні зразки пористого кремнію з нансеним шаром Au, через надто небезпечний процес очищення.

4. Отриманий пористий кремній нарізається на прямокутні зразки приблизно 1 на 2 см, на які наносяться контакти спеціальним рідким металом.
5. Останній етап експериментальної частини полягає у вимірюванні ВАХ заразків пористого кремнію в таких умовах: сухий, з водою, с перекисом різної концентрації, розчином з глюкозои та глюкозооксидази.

Стенд складається з джерела напруги, амперметру, спеціальної стойки для утримання зразків, та електродів підключених до джерела та амперметру.

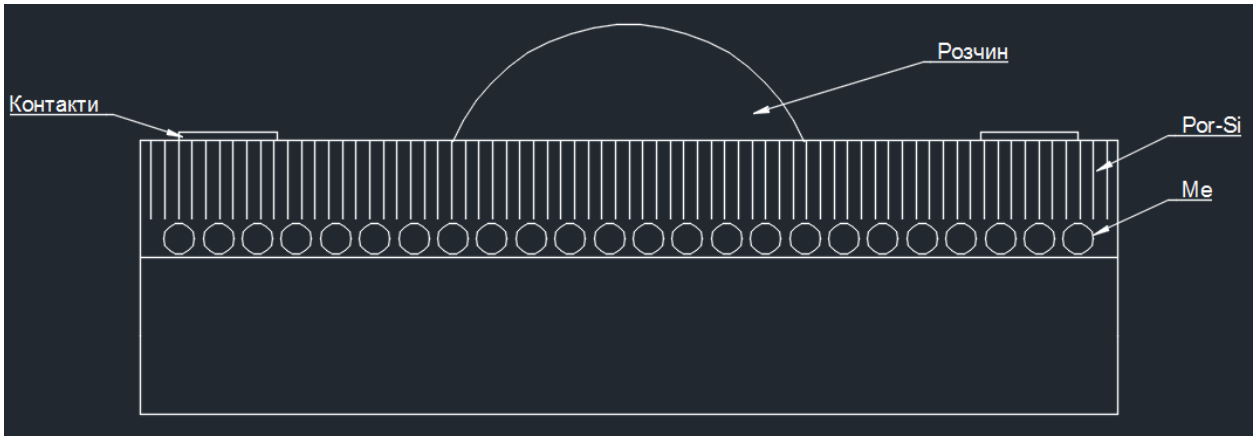

Рис. 6. Схематичне зображення структури пористого кремнію при вимірюваннях

Результати вимірювань

Таблиця 1. Au – 40 хв.(N6) перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,50	0,223	1,50	0,197	1,50	0,391	1,50	0,367	1,50	0,481
3	0,885	3	0,864	3	1,296	3	1,167	3	1,442
4,50	1,9	4,50	1,866	4,50	2,464	4,50	2,1	4,50	2,646
6	3,08	6	2,964	6	3,692	6	3,144	6	3,934
7,50	4,29	7,50	4,149	7,50	5,03	7,50	4,34	7,50	5,247
9	5,61	9	5,372	9	6,41	9	5,51	9	6,564
10,50	6,99	10,50	6,643	10,50	7,63	10,50	6,72	10,50	7,91
12	8,35	12	8,034	12	8,12	12	7,96	12	9,21
13,50	9,83	13,50	9,475	13,50	10,32	13,50	9,36	13,50	10,55
15	10,99	15	10,96	14,3	11,01	15	10,91	14	11

Таблиця 2. Au – 40 хв.(N6) глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,50	0,12	1,50	0,118	1,50	0,112	1,50	0,041	1,50	0,074
3	0,682	3	0,679	3	0,682	3	0,273	3	0,515
4,50	1,41	4,50	1,487	4,50	1,54	4,50	0,788	4,50	1,185
6	2,36	6	2,56	6	2,61	6	1,389	6	2,13
7,50	3,28	7,50	3,57	7,50	3,64	7,50	2,24	7,50	3,16
9	4,21	9	4,63	9	4,68	9	3,05	9	4,47
10,50	5,17	10,50	5,7	10,50	5,83	10,50	3,83	10,50	4,47
12	6,19	12	6,74	12	6,93	12	4,75	12	6,33
13,50	7,23	13,50	7,78	13,50	7,98	13,50	5,69	13,50	7,33
15	8,37	15	8,91	15	9,01	15	7,01	15	8,53
16,5	9,62	16,5	10,04	16,5	10,59	16,5	8,07	16,5	9,94

Таблиця 3. Au(40-50nm) 50 хв. перекис водню

сухий	вода	0,1%	0,14%	0,27%

u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,118	1	0,074	1	0,155	1	0,192	1	0,221
2	0,524	2	0,34	2	0,731	2	0,856	2	0,978
3	1,325	3	1,04	3	1,79	3	2,01	3	2,32
4	2,632	4	2,01	4	3,26	4	3,63	4	4,23
5	4,372	5	3,12	5	5,08	5	5,46	5	9,46
6	6,44	6	4,52	6	7,19	6	7,69	6,6	10,95
7	8,87	7	6,38	7	9,75	7	10,91		
8	10,96	8	8,53	7,3	10,95				
		8,62	10,96						

Таблиця 4. Au(40-50nm) 50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,066	1	0,123	1	0,079	1	0,085	1	0,088
2	0,254	2	0,528	2	0,355	2	0,42	2	0,444
3	0,617	3	1,27	3	0,821	3	0,953	3	1,01
4	1,239	4	2,63	4	1,534	4	1,706	4	1,74
5	2,18	5	4,08	5	2,62	5	2,81	5	2,91
6	3,34	6	5,71	6	3,72	6	3,93	6	4,08
7	4,66	7	7,53	7	5	7	5,13	7	5,36
8	7,33	8	9,74	8	6,31	8	6,47	8	6,68
9	9,94	9	10,98	9	7,77	9	7,87	9	8,12
				10	9,32	10	9,34	10	9,69

Таблиця 5. Ag(не очищ) 15 с.-30 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,063	1	0,882	1	0,985	1	1,06	1	1,09
2	0,157	2	1,934	2	2,151	2	2,301	2	2,396
3	0,296	3	3,155	3	3,475	3	3,691	3	3,842
4	0,505	4	4,46	4	4,91	4	5,175	4	5,396
5	0,768	5	5,854	5	6,406	5	6,744	5	7,01
6	1,043	6	7,333	6	7,953	6	8,337	6	8,667
7	1,35	7	8,856	7	9,543	7	9,98	7	10,366
8	1,72	8	10,396	8	10,976	7,6	10,97	7,33	10,97
9	2,11	8,38	11	9					
10	2,55	10							

Таблиця 6. Ag(не очищ) 15 с.-30 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА
1	1,504	1	1,73	0,5	0,756	0,5	0,765	0,5	0,763
2	3,57	2	3,52	1	1,518	1	1,536	1	1,537
3	5,5	3	5,43	1,5	2,68	1,5	2,72	1,5	2,72
4	7,51	4	7,41	2	3,65	2	3,68	2	3,68
5	9,63	5	9,48	2,5	4,63	2,5	4,67	2,5	4,66
5,58	10,94	6	10,94	3	5,64	3	5,69	3	5,66
				3,5	6,64	3,5	6,69	3,5	6,66
				4	7,67	4	7,71	4	7,73
				4,5	8,73	4,5	8,79	4,5	9,91
				5	9,8	5	9,88	5	11

Таблиця 7. Ag(очищен) 15 с.-50 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА
1	0,024	1	0,058	1	0,184	1	0,271	1	0,3
2	0,125	2	0,316	2	0,826	2	0,961	2	1,049
3	0,326	3	0,764	3	1,692	3	1,944	3	2,096
4	0,601	4	1,239	4	2,602	4	3,026	4	3,225
5	0,97	5	1,676	5	3,514	5	4,156	5	4,414
6	1,341	6	2,063	6	4,439	6	5,304	6	5,613
7	1,739	7	2,464	7	5,354	7	6,466	7	6,832
8	2,136	8	2,857	8	6,254	8	7,625	8	8,057
9	2,55	9	3,67	9	7,156	9	8,79	9	9,318
10	2,974	10	4,44	10	8,06	10	9,923	10	10,563

Таблиця 8. Ag(очищен) 15 с.-50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА	u, B	I, мА
1	0,35	1	0,042	1	0,047	1	0,055	1	0,054
2	0,122	2	0,141	2	0,289	2	0,295	2	0,324
3	0,287	3	0,335	3	0,563	3	0,673	3	0,722
4	0,461	4	0,483	4	0,746	4	0,987	4	1,152
5	0,62	5	0,603	5	0,84	5	1,134	5	1,41
6	0,739	6	0,671	6	0,811	6	1,189	6	1,453
7	0,663	7	0,716	7	0,826	7	1,24	7	1,44
8	0,715	8	0,764	8	0,83	8	1,267	8	1,37
9	0,735	9	0,79	9	0,85	9	1,31	9	1,34

10	0,776	10	0,834	10	0,89	10	1,35	10	1,33

Таблиця 9. Cu(30 хв. очистка) 50 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,166	1,5	0,221	1,5	0,073	1,5	0,084	1,5	0,081
3	0,804	3	1,066	3	0,553	3	0,64	3	0,61
4,5	1,821	4,5	2,243	4,5	1,38	4,5	1,502	4,5	1,411
6	3,11	6	3,506	6	2,39	6	2,502	6	2,36
7,5	4,47	7,5	4,8	7,5	3,53	7,5	3,604	7,5	3,36
9	5,87	9	6,132	9	4,73	9	4,668	9	4,33
10,5	7,41	10,5	7,21	10,5	5,95	10,5	5,86	10,5	5,36
12	8,97	12	8,47	12	7,31	12	7,149	12	6,47
13,5	10,61	13,5	9,96	13,5	8,65	13,5	8,45	13,5	7,63
		14,5	10,99	15	10,12	15	9,81	15	8,86
						16,28	10,98	16,5	10,3

Таблиця 10. Cu(30 хв. очистка)-50хв глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,041	1,5	0,004	1,5	0,071	1,5	0,072	1,5	0,076
3	0,093	3	0,062	3	0,283	3	0,106	3	0,112
4,5	0,322	4,5	0,467	4,5	0,616	4,5	0,176	4,5	0,151
6	0,826	6	1,06	6	1,052	6	0,469	6	0,232
7,5	1,414	7,5	1,78	7,5	1,488	7,5	0,884	7,5	0,291
9	2,12	9	2,73	9	2,05	9	1,25	9	0,332
10,5	2,99	10,5	3,66	10,5	2,6	10,5	1,463	10,5	0,429
12	4,14	12	4,58	12	3,52	12	1,732	12	0,526
13,5	4,88	13,5	5,41	13,5	4,27	13,5	2,23	13,5	0,625
15	6,15	15	6,46	15	5,79	15	2,59	15	0,633
16,5	7,33	16,5	7,72	16,5	6,69	16,5	3,08	16,5	0,723
18	8,25	18	9,38	18	7,45	18	3,95	18	0,772

Таблиця 11. Cu(не очищ)-40хв перекис водню та глюкоза

сухой		вода		перекись 0,16%		оксидаза		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА

0,02	1,526	0,02	1,565	0,02	1,52	0,02	0,019	0,02	0,019
0,03	2,009	0,03	2,051	0,03	1,98	0,03	0,025	0,03	0,026
0,05	3,46	0,05	3,53	0,05	3,41	0,05	0,043	0,05	0,043
0,06	3,94	0,06	4,02	0,06	3,88	0,06	0,055	0,06	0,056
0,08	5,403	0,08	5,49	0,08	5,29	0,08	0,068	0,08	0,068
0,09	6,36	0,09	5,98	0,09	6,23	0,09	0,08	0,09	0,08
0,11	7,35	0,11	7,45	0,11	7,162	0,11	0,092	0,11	0,093
0,12	7,838	0,12	7,93	0,12	7,62	0,12	0,104	0,12	0,105
0,14	9,29	0,14	9,4	0,14	9,02	0,14	0,116	0,14	0,116
0,15	9,783	0,15	9,89	0,15	9,95	0,15	0,128	0,15	0,128
0,16	10,9	0,16	10,9	0,16	10,86	0,16	0,14	0,16	0,14

Таблиця 12. Cu(шв. очистка) 40 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,007	1	0,002	1	0,005	1	0,01	1	0,009
2	0,182	2	0,055	2	0,269	2	0,326	2	0,346
3	1,031	3	0,292	3	1,31	3	1,51	3	1,56
4	2,391	4	0,76	4	2,81	4	3,36	4	3,302
5	3,994	5	1,42	5	4,47	5	5,37	5	5,24
6	5,562	6	2,23	6	6,05	6	7,32	6	7,07
7	6,931	7	3,54	7	7,63	7	9,18	7	8,89
8	8,54	8	6,12	8	9,12	7,92	10,94	8	10,62
8,54	10,85		9,12	8,5	10,95				
		9	10,96						

Таблиця 13. Cu(щв. очистка) 40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,001	1	0,002	1	0,001	1	0,001	1	0,014
2	0,074	2	0,086	2	0,073	2	0,063	2	0,026
3	0,615	3	0,733	3	0,571	3	0,537	3	0,098
4	1,546	4	2,01	4	1,376	4	1,304	4	0,635
5	3,02	5	3,44	5	2,48	5	2,36	5	1,328
6	4,41	6	4,91	6	3,43	6	3,22	6	2,33
7	5,83	7	6,44	7	4,13	7	4,05	7	3,22
8	7,29	8	7,76	8	4,91	8	4,77	8	4,14
9	8,75	9	9,22	9	5,59	9	5,52	9	4,99
10	10,88	10	11	10	6,47	10	6,47	10	5,94

Таблиця 14. Ag(не очищений) 15 с.-40 хв. перекис водню

сухой		вода		перекись 0,16%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	1,22	1	1,39	1	1,388
2	2,66	1,5	2,197	1,5	2,2
3	4,33	2	3,07	2	3,03
4	6,102	2,5	4,01	2,5	4,403
5	7,98	3	4,98	3	5,02
6	9,96	3,5	5,99	3,5	6,04
6,5	10,93	4	7,03	4	7,113
		4,5	8,12	4,5	8,206
		5	9,21	5	9,32
		5,5	10,37	5,5	10,41

Таблиця 15. Ag(не очищений) 15 с.-40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
0,5	0,801	0,5	0,829	0,5	0,804
1	1,592	1	1,652	1	1,617
1,5	2,83	1,5	2,95	1,5	2,9
2	3,88	2	4,02	2	3,98
2,5	4,97	2,5	5,15	2,5	5,11
3	6,07	3	6,3	3	6,27
3,5	7,21	3,5	7,46	3,5	7,46
4	8,39	4	8,65	4	8,69
4,5	9,59	4,5	9,89	4,5	9,93
5	10,8	4,9	10,93	4,9	10,93

Таблиця 16. Ag(не очищений) 10 с.-40 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
0,5	0,984	0,5	1,05	0,5	1,02
1	2,11	1	2,23	1	2,19
1,5	3,36	1,5	3,52	1,5	3,47
2	4,72	2	4,92	2	4,88

2,5	6,2	2,5	6,44	2,5	6,37
3	7,71	3	7,93	3	7,92
3,5	9,25	3,5	9,47	3,5	9,48
4	10,82	4	10,91	4	10,92

Таблиця 17. Ag(не очищений) 10 с.-40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,623	1	0,642	1	0,634
2	1,329	2	1,375	2	1,377
3	2,27	3	2,37	3	2,37
4	3,19	4	3,31	4	3,31
5	4,14	5	4,32	5	4,31
6	5,13	6	5,32	6	5,32
7	6,15	7	6,35	7	6,35
8	7,17	8	7,39	8	7,41
9	8,19	9	8,47	9	8,46
10	9,2	10	9,52	10	9,52

Таблиця 18. Ag(очищений) 5 с.-50 хв. перекис водню

сухой		вода		перекись 0,16%		перекись 0,24%		перекись 1к10	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,124	1	0,047	1	0,1	1	0,121	1	0,157
2	0,236	2	0,341	2	0,422	2	0,58	2	0,708
3	0,466	3	0,713	3	0,958	3	1,156	3	1,4
4	0,769	4	1,06	4	1,483	4	1,728	4	2,12
5	1,07	5	1,33	5	1,968	5	2,296	5	2,88
6	1,44	6	1,5	6	2,403	6	2,832	6	3,62
7	1,761	7	1,562	7	2,756	7	3,38	7	4,37
8	2,05	8	1,687	8	3,158	8	3,92	8	5,13
9	2,37	9	1,8	9	3,504	9	4,46	9	5,89
10	2,7	10	1,94	10	3,872	10	5,08	10	6,66

Таблиця 19. Ag(очищений) 5 с.-50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА

1	0,116	1	0,101
2	0,423	2	0,451
3	0,92	3	1,02
4	1,48	4	1,64
5	2,18	5	2,45
6	2,82	6	3,11
7	3,44	7	3,74
8	4,03	8	4,27
9	4,55	9	4,67
10	5,02	10	4,98

Таблиця 20. Ag(не очищений) 15 с.-50 хв. перекис та люкоза

сухой		вода		перекись 0,16%		оксидаза		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	1,17	1	1,22	1	1,226	0,5	0,682	0,5	0,658
2	2,52	2	2,61	2	2,64	1	1,392	1	1,381
3	4,06	3	4,2	3	4,23	1,5	2,46	1,5	2,45
4	5,68	4	5,83	4	5,89	2	3,38	2	3,38
5	7,37	5	7,55	5	7,62	2,5	4,33	2,5	4,4
6	9,08	6	9,28	6	9,39	3	5,31	3	5,39
7	10,83	7	10,94	6,84	10,94	3,5	6,31	3,5	6,41
						4	7,32	4	7,42
						4,5	8,36	4,5	8,52
						5	9,41	5	9,66

Таблиця 21. Ag(очищений) 15 с.-40 хв. перекис водню

сухой		вода		перекись 0,16%		перекись 0,24%		перекись 1к10	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,005	1	0,08	1	0,017	1	0,03	1	0,044
2	0,023	2	0,051	2	0,083	2	0,153	2	0,298
3	0,075	3	0,14	3	0,184	3	0,47	3	0,66
4	0,156	4	0,26	4	0,32	4	0,88	4	1,05
5	0,274	5	0,4	5	0,465	5	1,32	5	1,45
6	0,414	6	0,55	6	0,655	6	1,74	6	1,86
7	0,556	7	0,67	7	0,78	7	2,16	7	2,24
8	0,744	8	0,76	8	1,01	8	2,53	8	2,65
9	0,937	9	0,92	9	1,18	9	2,86	9	3,02

10	1,145	10	1,03	10	1,36	10	3,19	10	3,49

Таблиця 22. Ag(очищений) 15 с.-40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,026	1	0,125	1	0,233	1	0,122	1	0,13
2	0,137	2	0,45	2	0,734	2	0,798	2	0,828
3	0,554	3	0,95	3	1,426	3	1,65	3	1,72
4	1,14	4	1,54	4	2,38	4	2,66	4	2,91
5	1,85	5	2,35	5	3,21	5	3,51	5	3,87
6	2,65	6	3,01	6	3,97	6	4,28	6	4,82
7	3,41	7	3,65	7	4,64	7	4,91	7	5,71
8	4,13	8	4,22	8	5,16	8	5,43	8	6,42
9	4,82	9	4,69	9	5,53	9	5,76	9	7,01
10	5,41	10	5,03	10	5,71	10	5,78	10	7,45

Таблиця 23. Ag(не очищений) 10 с.-50 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,493	1,5	0,51	1,5	0,56
3	1,24	3	1,26	3	1,37
4,5	2,09	4,5	2,16	4,5	2,34
6	3,03	6	3,16	6	3,4
7,5	4,01	7,5	4,23	7,5	4,54
9	5,03	9	5,35	9	5,72
10,5	6,08	10,5	6,49	10,5	7,06
12	7,16	12	7,67	12	8,27
13,5	8,27	13,5	8,87	13,5	9,53
15	9,4	15	10,09	15	10,77
16,5	10,67	16,5	10,97	16,5	10,99

Таблиця 24. Ag(не очищений) 10 с.-50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,777	1	0,783	1	0,788	1	0,763	1	0,768
2	1,575	2	1,605	2	1,617	2	1,73	2	1,597
3	2,62	3	2,67	3	2,73	3	2,69	3	2,73

4	3,56	4	3,65	4	3,77	4	3,7	4	3,77
5	4,56	5	4,65	5	4,85	5	4,76	5	4,86
6	5,57	6	5,67	6	5,93	6	5,86	6	6,01
7	6,58	7	6,71	7	7,04	7	6,97	7	7,17
8	7,61	8	7,74	8	8,13	8	8,19	8	8,28
9	8,66	9	8,81	9	9,26	9	9,31	9	9,46
10	9,71	10	9,85	10	10,37	10	10,49	10	10,6

Таблиця 25. Ag(очищений) 10 с.-50 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,005	1	0,003	1	0,005	1	0,013	1	0,02
2	0,009	2	0,006	2	0,018	2	0,052	2	0,091
3	0,017	3	0,017	3	0,038	3	0,118	3	0,22
4	0,032	4	0,032	4	0,06	4	0,214	4	0,42
5	0,053	5	0,044	5	0,097	5	0,28	5	0,63
6	0,083	6	0,06	6	0,148	6	0,38	6	0,85
7	0,116	7	0,071	7	0,22	7	0,52	7	1,12
8	0,156	8	0,097	8	0,31	8	0,7	8	1,42
9	0,196	9	0,112	9	0,41	9	0,89	9	1,68
10	0,246	10	0,124	10	0,52	10	1,06	10	2

Таблиця 26. Ag(очищений) 10 с.-50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,008	1	0,021
2	0,032	2	0,052
3	0,089	3	0,093
4	0,139	4	0,144
5	0,201	5	0,212
6	0,256	6	0,253
7	0,297	7	0,307
8	0,337	8	0,327
9	0,372	9	0,347
10	0,412	10	0,354

Таблиця 27. Ag(очищений) 15 с.-30 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,1	1	0,13	1	0,22	0,5	0,052	0,5	0,027
2	0,89	2	1,2	2	2,36	1	0,45	1	0,3
3	2,7	3	3,32	3	5,44	1,5	1,75	1,5	1,2
4	4,8	4	5,64	4	7,87	2	3,42	2	2,8
5	7,1	5	6,75	5	9,72	2,5	5,08	2,5	6,8
6	9,1	6	7,02	5,83	11	3	6,65	3	8,97
7	10,55	7	7,55			3,5	8,25	3,5	10,97
7,68	11	8	8,22			4	9,63		
						4,46	11		

Таблиця 28. Ag(очищений) 15 с.-30 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,098	1	0,127	0,5	0,019	0,5	0,016	0,5	0,017
2	0,926	2	2,21	1	0,158	1	0,144	1	0,345
3	2,57	3	5,25	1,5	1,235	1,5	1,22	1,5	1,314
4	3,92	4	6,69	2	3,36	2	3,42	2	3,71
5	4,89	5	6,87	2,5	5,36	2,5	7,84	2,5	6,03
6	5,43	6	7,36	3	7,26	3	9,71	3	8,32
7	5,86	7	7,87	3,5	8,65	3,5	10,6	3,5	10,41
8	6,36	8	8,53	4	9,81				
9	7,12	9	9,35						
10	7,76	10	10,42						

Таблиця 30. Ag(очищений) 10 с.-30 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,007	1	0,003	1	0,007	1	0,037	1	0,06
2	0,022	2	0,012	2	0,035	2	0,23	2	0,35
3	0,05	3	0,035	3	0,097	3	0,54	3	0,97
4	0,09	4	0,07	4	0,0185	4	0,87	4	1,8
5	0,138	5	0,11	5	0,31	5	1,1	5	2,61
6	0,195	6	0,16	6	0,45	6	1,3	6	3,5
7	0,29	7	0,23	7	0,74	7	1,65	7	4,32
8	0,37	8	0,32	8	1,04	8	2,01	8	5,14
9	0,52	9	0,53	9	1,5	9	2,67	9	6,13
10	0,82	10	1,04	10	2,36	10	3,61	10	7,44

Таблиця 30. Ag(очищений) 10 с.-30 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,025	1	0,043	1	0,067	1	0,073	1	0,076
2	0,132	2	0,161	2	0,382	2	0,503	2	0,34
3	0,363	3	0,307	3	0,751	3	0,652	3	0,547
4	0,657	4	0,371	4	0,803	4	0,76	4	0,628
5	0,855	5	0,355	5	0,613	5	0,733	5	0,644
6	0,961	6	0,365	6	0,601	6	0,733	6	0,692
7	1,05	7	0,4	7	0,587	7	0,711	7	0,774
8	1,03	8	0,471	8	0,648	8	0,787	8	0,848
9	1,13	9	0,587	9	0,801	9	0,927	9	0,972
10	1,35	10	0,873	10	9,87	10	1,27	10	1,372

Таблиця 31. Ag(очищений) 10 с.-40 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,004	1	0,004	1	0,013	1	0,01	1	0,02
2	0,007	2	0,012	2	0,025	2	0,028	2	0,06
3	0,013	3	0,024	3	0,047	3	0,064	3	0,14
4	0,022	4	0,042	4	0,085	4	0,123	4	0,26
5	0,034	5	0,07	5	0,13	5	0,209	5	0,39
6	0,057	6	0,096	6	0,16	6	0,3	6	0,53
7	0,084	7	0,13	7	0,24	7	0,38	7	0,68
8	0,112	8	0,162	8	0,3	8	0,5	8	0,82
9	0,163	9	0,21	9	0,4	9	0,63	9	0,93
10	0,205	10	0,27	10	0,57	10	0,77	10	1,17

Таблиця 32. Ag(очищений) 10 с.-40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,007	1	0,026	1	0,062	1	0,086	1	0,094
2	0,019	2	0,051	2	0,124	2	0,179	2	0,244
3	0,039	3	0,075	3	0,152	3	0,267	3	0,182
4	0,062	4	0,093	4	0,203	4	0,304	4	0,199
5	0,081	5	0,096	5	0,221	5	0,26	5	0,237

6	0,097	6	0,106	6	0,237	6	0,237	6	0,253
7	0,109	7	0,116	7	0,206	7	0,253	7	0,303
8	0,122	8	0,136	8	0,223	8	0,283	8	0,403
9	0,138	9	0,203	9	0,307	9	0,423	9	0,553
10	0,235	10	0,332	10	0,554	10	0,712	10	0,83

Таблиця 33. Ag(не очищен)10 с.-30 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
0,5	0,42	0,5	0,44	0,5	0,46
1	1,08	1	1,11	1	1,13
1,5	1,87	1,5	1,92	1,5	1,97
2	2,74	2	2,81	2	2,89
2,5	3,67	2,5	3,76	2,5	3,86
3	4,64	3	4,75	3	4,86
3,5	5,64	3,5	5,77	3,5	5,91
4	6,66	4	6,81	4	6,96
4,5	7,7	4,5	7,86	4,5	3,033
5	8,74	5	8,92	5	9,08

Таблиця 34. Ag(не очищен)10 с.-30 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,642	1	0,676	1	0,605	1	0,635	1	0,649
2	1,376	2	1,433	2	1,284	2	1,394	2	1,419
3	2,39	3	2,48	3	2,25	3	2,41	3	2,46
4	3,37	4	3,5	4	3,2	4	3,39	4	3,43
5	4,42	5	4,54	5	4,27	5	4,45	5	4,5
6	5,47	6	5,61	6	5,34	6	5,58	6	5,59
7	6,53	7	6,7	7	6,48	7	7,21	7	6,67
8	7,63	8	7,77	8	8,54	8	8,54	8	7,78
9	8,81	9	8,86	9	9,84	9	9,9	9	9,06
10	9,89	10	9,96	9,83	10,95			10	10,52

Таблиця 35. Ag(не очищен)5 с.-50 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,9	1	0,95	1	0,98
2	2,17	2	2,3	2	2,37
3	3,7	3	3,88	3	4,01
4	5,33	4	5,6	4	5,8
5	7,08	5	7,41	5	7,67
6	8,85	6	9,27	6	9,58
7	10,7	6,87	10,93	6,69	10,94
7,09	10,94				

Таблиця 36. Ag(не очищен)5 с.-50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
0,5	0,656	0,5	0,726	0,5	0,721
1	1,389	1	1,525	1	1,521
1,5	2,56	1,5	2,82	1,5	2,84
2	3,61	2	3,93	2	3,95
2,5	4,71	2,5	5,1	2,5	5,12
3	5,85	3	6,31	3	6,33
3,5	7,01	3,5	7,52	3,5	7,54
4	8,22	4	8,77	4	8,81
4,5	9,44	4,5	10,02	4,5	10,07
5	10,68	4,87	10,92	4,84	10,92

Таблиця 37. Cu(шв. очистка) 50 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,062	1,5	0,07	1,5	0,117
3	0,61	3	0,74	3	0,84
4,5	1,57	4,5	1,77	4,5	1,91
6	2,64	6	2,92	6	3,1
7,5	3,76	7,5	4,11	7,5	4,29
9	4,9	9	5,27	9	5,47
10,5	6	10,5	6,41	10,5	6,59
12	7,1	12	7,6	12	7,72
13,5	8,22	13,5	8,7	13,5	9,04
15	9,47	15	9,86	15	10,43

Таблиця 38. Cu(шв. очистка) 50 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,008	1,5	0,031	1,5	0,06
3	0,076	3	0,083	3	0,087
4,5	0,247	4,5	0,177	4,5	0,214
6	0,543	6	0,386	6	0,421
7,5	0,824	7,5	0,627	7,5	0,713
9	1,08	9	0,897	9	1,04
10,5	1,37	10,5	1,142	10,5	1,385
12	1,66	12	1,435	12	1,769
13,5	1,91	13,5	1,69	13,5	2,21
15	2,26	15	2,06	15	2,64

Таблиця 39. Cu(30 хв. очистка) 30 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,073	1	0,082	1	0,126	1	0,213	1	0,21
2	0,55	2	0,65	2	0,83	2	1,06	2	1,11
3	1,53	3	1,86	3	2,15	3	2,5	3	2,56
4	2,83	4	3,4	4	3,78	4	4,23	4	4,35
5	4,23	5	5,07	5	5,51	5	6,02	5	6,2
6	5,72	6	6,72	6	7,3	6	7,83	6	8,05
7	7,24	7	8,33	7	9,04	7	9,55	7	9,98
8	9,25	8	10,25	8	10,93	7,61	10,94	7,47	10,94
8,5	10,95								

Таблиця 40. Cu(30 хв. очистка) 30 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,035	1	0,063	1	0,065	1	0,052	1	0,013
2	0,355	2	0,591	2	0,625	2	0,472	2	0,123
3	1,024	3	1,573	3	1,632	3	1,08	3	0,603
4	1,838	4	3,08	4	3,28	4	2,09	4	1,368
5	3,12	5	4,6	5	4,89	5	3,31	5	2,56
6	4,25	6	6,09	6	6,47	6	4,56	6	3,81
7	5,55	7	7,6	7	8,05	7	6	7	5,17
8	7,02	8	9,14	8	9,55	8	7,41	8	6,58

9	9,81	9	10,82	8,66	10,96	9	8,79	9	7,92
							10,03	10	9,45

Таблиця 41. Cu(шв. очистка) 30 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,048	1,5	0,069	1,5	0,08
3	0,47	3	0,83	3	0,91
4,5	1,68	4,5	2,24	4,5	2,43
6	3,02	6	3,86	6	4,14
7,5	4,35	7,5	5,48	7,5	5,83
9	5,76	9	6,88	9	7,46
10,5	7,25	10,5	8,44	10,5	9,22
12	9,05	12	10,08	12	10,89
12,84	10,97	12,33	10,94		

Таблиця 42. Cu(шв. очистка) 30 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,047	1,5	0,055	1,5	0,05	1,5	0,051	1,5	0,051
3	0,653	3	0,761	3	0,731	3	0,773	3	0,539
4,5	1,716	4,5	2,17	4,5	2,13	4,5	2,23	4,5	1,409
6	3,17	6	3,69	6	3,61	6	3,77	6	2,84
7,5	4,52	7,5	5,17	7,5	5	7,5	5,28	7,5	4,24
9	5,78	9	6,53	9	6,27	9	6,64	9	5,62
10,5	6,91	10,5	7,93	10,5	7,48	10,5	8,02	10,5	6,85
12	8,56	12	9,34	12	8,96	12	9,54	12	8,29
13,5	10,97	13,5	10,97	13,5	10,41	13,5	10,88	13,5	9,86

Таблиця 43. Cu(не очищен) 30 хв. перекис водню та глюкоза

сухой		вода		перекись 0,16%		оксидаза		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
0,02	1,31	0,02	1,37	0,02	1,39	0,02	0,019	0,02	0,019
0,03	1,72	0,03	1,8	0,03	1,83	0,03	0,025	0,03	0,03
0,05	2,99	0,05	3,1	0,05	3,15	0,05	0,044	0,05	0,044
0,06	3,42	0,06	3,97	0,06	3,58	0,06	0,056	0,06	0,056

0,08	4,7	0,08	4,83	0,08	4,9	0,08	0,068	0,08	0,068
0,09	5,13	0,09	5,26	0,09	5,34	0,09	0,08	0,09	0,074
0,11	6,43	0,11	6,56	0,11	6,66	0,11	0,092	0,11	0,092
0,12	7,31	0,12	7,43	0,12	7,09	0,12	0,098	0,12	0,098
0,14	8,18	0,14	8,29	0,14	8,41	0,14	0,116	0,14	0,116
0,15	8,63	0,15	8,72	0,15	9,28	0,15	0,122	0,15	0,122
0,16	9,94	0,16	10,02	0,16	10,16	0,16	0,141	0,16	0,141

Таблиця 44. Cu(не очищен) 50 хв. перекис водню та глюкоза

сухой		вода		перекись 0,16%		оксидаза		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
0,02	1,37	0,02	1,48	0,02	1,58	0,02	0,019	0,02	0,019
0,03	1,81	0,03	1,95	0,03	2,08	0,03	0,031	0,03	0,025
0,05	3,15	0,05	3,36	0,05	3,58	0,05	0,044	0,05	0,044
0,06	4,04	0,06	4,3	0,06	4,08	0,06	0,05	0,06	0,056
0,08	4,96	0,08	5,25	0,08	5,58	0,08	0,068	0,08	0,068
0,09	5,42	0,09	5,73	0,09	6,58	0,09	0,08	0,09	0,08
0,11	6,8	0,11	7,16	0,11	7,59	0,11	0,092	0,11	0,092
0,12	7,73	0,12	8,12	0,12	8,09	0,12	0,104	0,12	0,104
0,14	8,65	0,14	9,09	0,14	9,58	0,14	0,116	0,14	0,116
0,15	9,13	0,15	9,58	0,15	10,09	0,15	0,129	0,15	0,129
0,16	10,51	0,16	10,88	0,16	10,88	0,16	0,141	0,16	0,141

Таблиця 45. Au(40-50nm) 60 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,077	1,5	0,152	1,5	0,27	1,5	0,32	1,5	0,334
3	0,49	3	0,73	3	1,13	3	1,2	3	1,23
4,5	1,31	4,5	1,71	4,5	2,31	4,5	2,4	4,5	2,42
6	2,35	6	2,9	6	3,64	6	3,73	6	3,77
7,5	3,54	7,5	4,22	7,5	5,06	7,5	5,17	7,5	5,16
9	4,88	9	5,63	9	6,53	9	6,66	9	6,66
10,5	6,36	10,5	7,07	10,5	8,03	10,5	8,2	10,5	8,19
12	7,94	12	8,75	12	9,61	12	9,76	12	9,78
13,5	9,66	13,5	10,4	13,14	10,97	13,1	10,97	13,1	10,97
14,35	10,98								

Таблиця 46. Au(40-50nm) 60 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,167	1,5	0,174	1,5	0,144	1,5	0,137	1,5	0,182
3	0,753	3	0,944	3	0,876	3	0,882	3	0,911
4,5	1,594	4,5	2,08	4,5	2,02	4,5	1,97	4,5	2,01
6	2,77	6	3,33	6	3,37	6	3,27	6	3,24
7,5	3,96	7,5	4,65	7,5	4,66	7,5	4,49	7,5	4,53
9	5,21	9	6	9	5,97	9	5,78	9	5,87
10,5	6,49	10,5	7,32	10,5	7,34	10,5	7,07	10,5	7,11
12	7,85	12	8,62	12	8,68	12	8,31	12	8,54
13,5	9,27	13,5	9,97	13,5	9,98	13,5	9,67	13,5	10,18

Таблиця 47. Cu(30 хв. очистка) 40 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,2	1,5	0,23	1,5	0,24
3	0,91	3	1,02	3	1,05
4,5	1,86	4,5	2,04	4,5	2,14
6	2,87	6	3,15	6	3,27
7,5	3,93	7,5	4,31	7,5	4,46
9	5,02	9	5,48	9	5,63
10,5	6,08	10,5	6,65	10,5	6,8
12	7,22	12	7,77	12	7,97
13,5	8,38	13,5	8,92	13,5	9,22
15	9,62	15	10,1	15	10,5
16,5	11				

Таблиця 48. Cu(30 хв. очистка) 40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,105	1,5	0,028	1,5	0,014	1,5	0,082	1,5	0,083
3	0,636	3	0,184	3	0,044	3	0,102	3	0,129
4,5	1,354	4,5	0,659	4,5	0,126	4,5	0,176	4,5	0,256
6	2,25	6	1,32	6	0,339	6	0,444	6	0,531
7,5	3,13	7,5	2,16	7,5	0,646	7,5	0,806	7,5	0,952
9	4,01	9	3,06	9	0,956	9	1,07	9	1,295
10,5	4,86	10,5	3,93	10,5	1,352	10,5	1,389	10,5	1,657

12	5,87	12	4,96	12	2,15	12	1,687	12	1,96
13,5	6,96	13,5	6,04	13,5	2,81	13,5	2,29	13,5	2,07
15	8,17	15	7,03	15	3,27	15	2,76	15	2,51

Таблиця 49. Au(40-50нм) 40 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%		0,14%		0,27%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,092	1	0,119	1	0,167	1	0,273	1	0,264
2	0,47	2	0,51	2	0,7	2	1,04	2	0,96
3	1,15	3	1,31	3	1,65	3	2,24	3	2,14
4	2,04	4	2,39	4	3,01	4	3,72	4	3,65
5	3,05	5	3,64	5	4,5	5	5,35	5	5,25
6	4,24	6	5,01	6	6,06	6	7,08	6	6,95
7	5,56	7	6,52	7	7,66	7	8,86	7	8,69
8	7,18	8	8,12	8	9,44	8	10,63	8	10,45
9	8,93	9	9,91	8,74	10,94				
10	10,82	9,5	10,94						

Таблиця 50. Au(40-50нм) 40 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1	0,175	1	0,142	1	0,141	1	0,136	1	0,143
2	0,673	2	0,736	2	0,734	2	0,75	2	0,72
3	1,467	3	1,577	3	1,689	3	1,701	3	1,601
4	2,62	4	2,94	4	3,14	4	3,317	4	2,98
5	3,87	5	4,35	5	4,6	5	4,7	5	4,61
6	5,17	6	5,84	6	6,25	6	6,27	6	6,23
7	6,58	7	7,48	7	7,83	7	7,93	7	7,93
8	8,07	8	9,05	8	9,47	8	9,63	8	9,68
9	9,68	9	10,63	9	10,98	8,78	10,97	8,71	10,97

Таблиця 51. Au(n6) 60 хв. перекис водню

сухий		вода		0,1%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,22	1,5	0,34	1,5	0,303
3	0,81	3	1,03	3	1,03
4,5	1,37	4,5	1,95	4,5	1,96

6	2,64	6	3,01	6	3,07
7,5	3,71	7,5	4,15	7,5	4,25
9	4,86	9	5,32	9	5,43
10,5	6,04	10,5	6,53	10,5	6,66
12	7,27	12	7,79	12	7,96
13,5	8,5	13,5	9,08	13,5	9,27
15	9,76	15	10,35	15	10,58

Таблиця 52. Au(n6) 60 хв. глюкоза

оксидаза		0,1%		0,12%		0,16%		0,24%	
u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА	u, В	I, мА
1,5	0,272	1,5	0,341	1,5	0,396	1,5	0,335	1,5	0,355
3	0,862	3	1,02	3	1,176	3	1,08	3	1,05
4,5	1,78	4,5	2,02	4,5	2,26	4,5	2,18	4,5	2,21
6	2,73	6	3,09	6	3,38	6	3,38	6	3,29
7,5	3,85	7,5	4,24	7,5	4,56	7,5	4,58	7,5	4,56
9	4,93	9	5,41	9	5,82	9	5,91	9	5,74
10,5	6,11	10,5	6,68	10,5	7,08	10,5	7,27	10,5	7,03
12	7,31	12	7,9	12	8,45	12	8,59	12	8,35
13,5	8,54	13,5	9,14	13,5	9,77	13,5	9,92	13,5	9,61
15	9,82	15	10,53	14,74	10,94	14,78	10,95	15	10,79

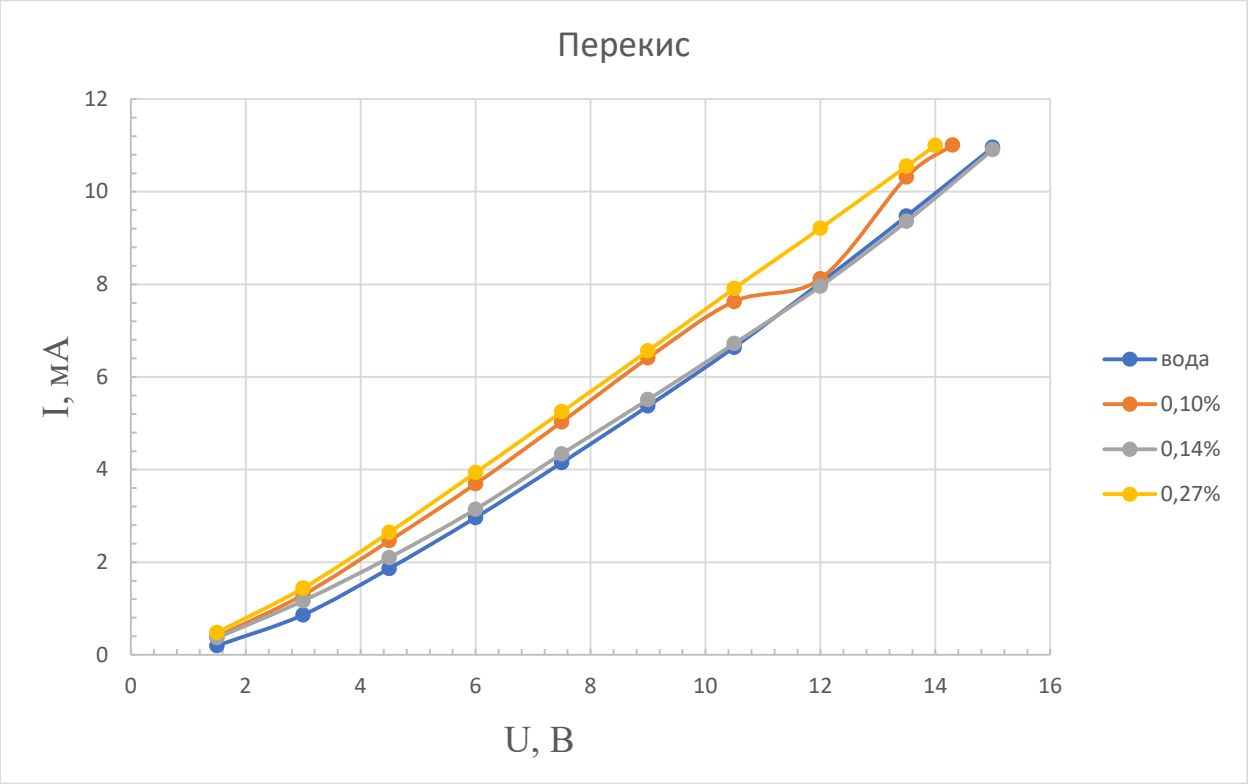

Рис.7. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Au – 40 хв.(N6)

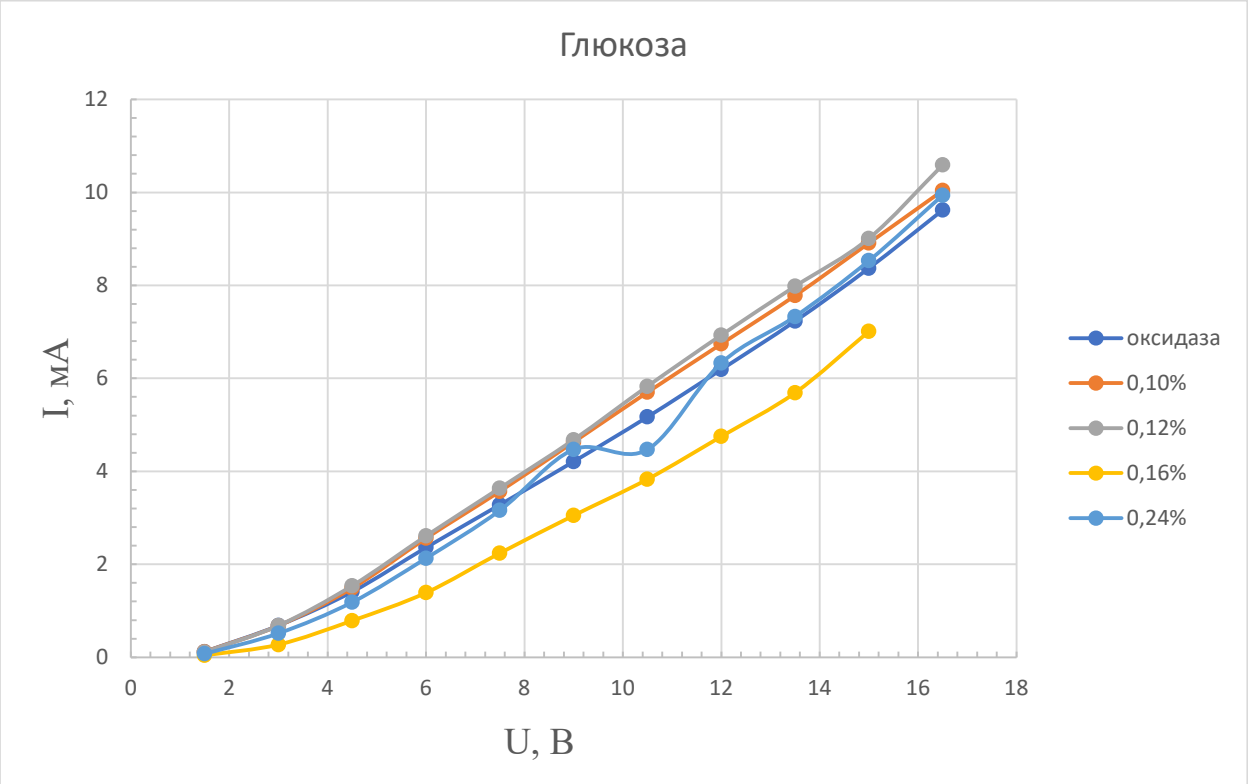

Рис.8. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Au – 40хв.(N6)

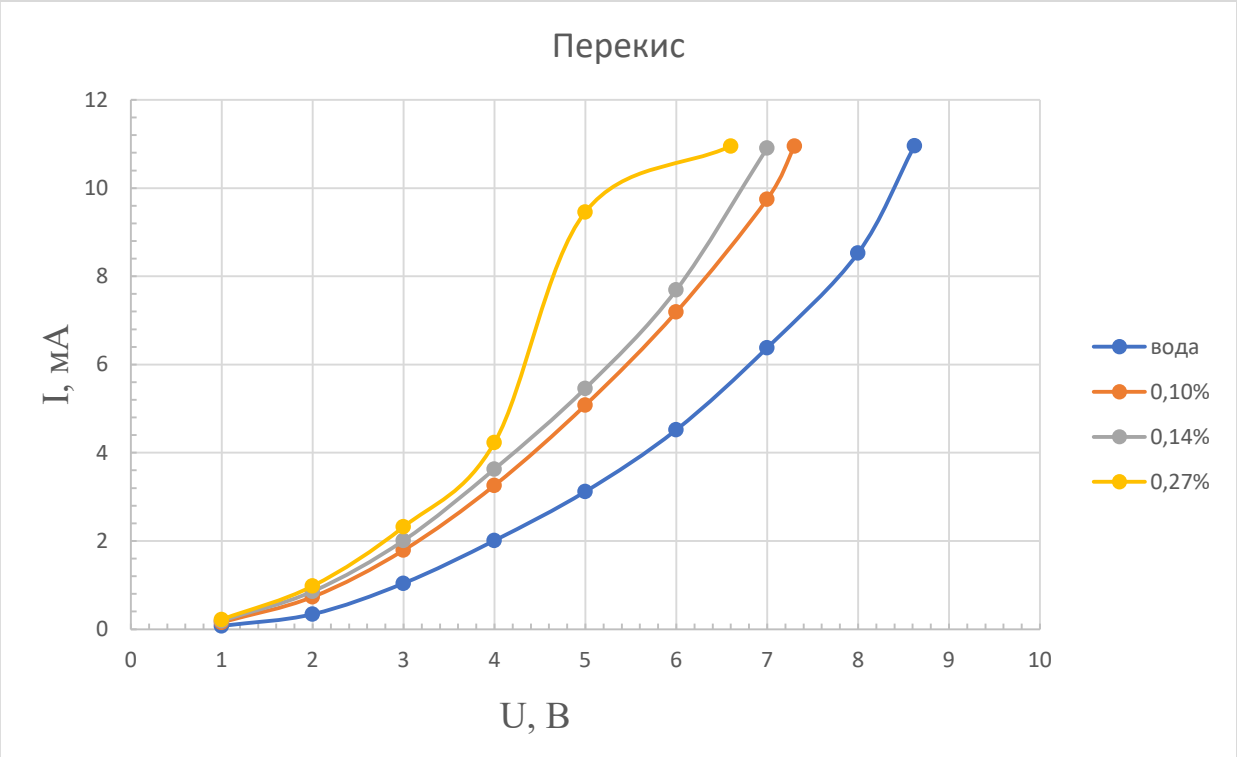

Рис.9. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Au(40-50nm) 50 хв.

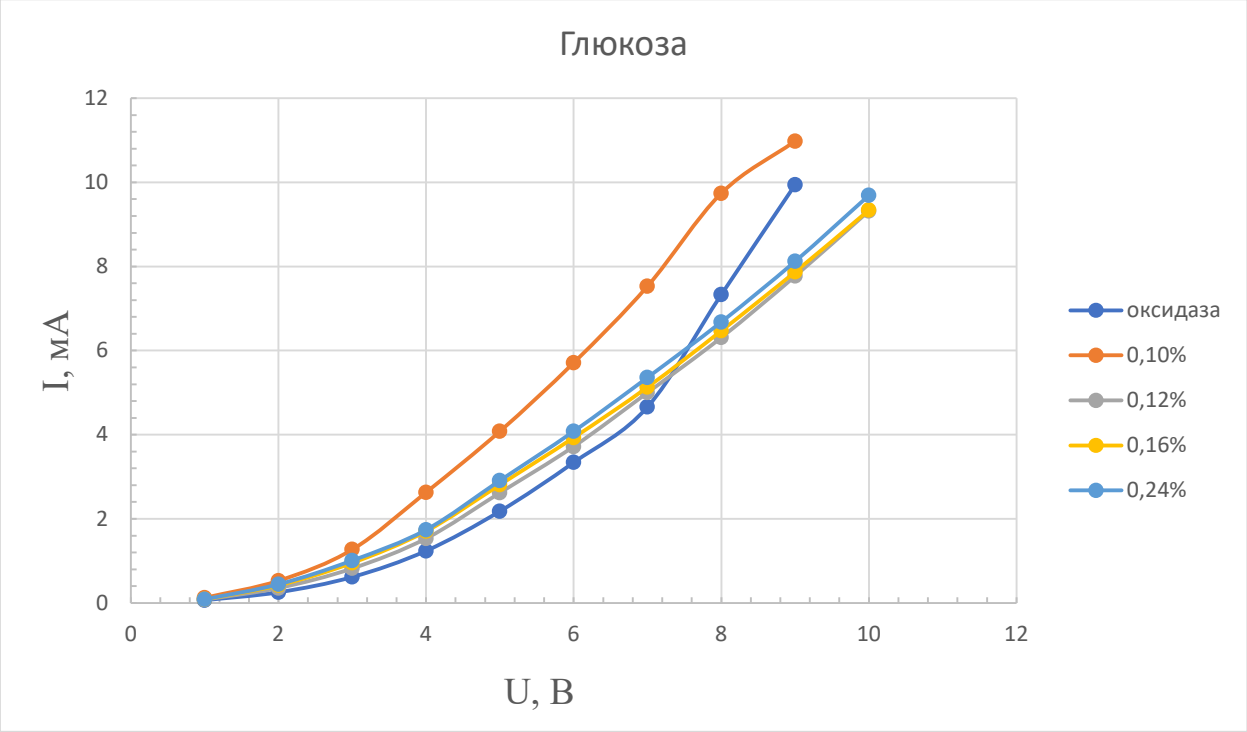

Рис.10. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Au(40-50nm) 50 хв.

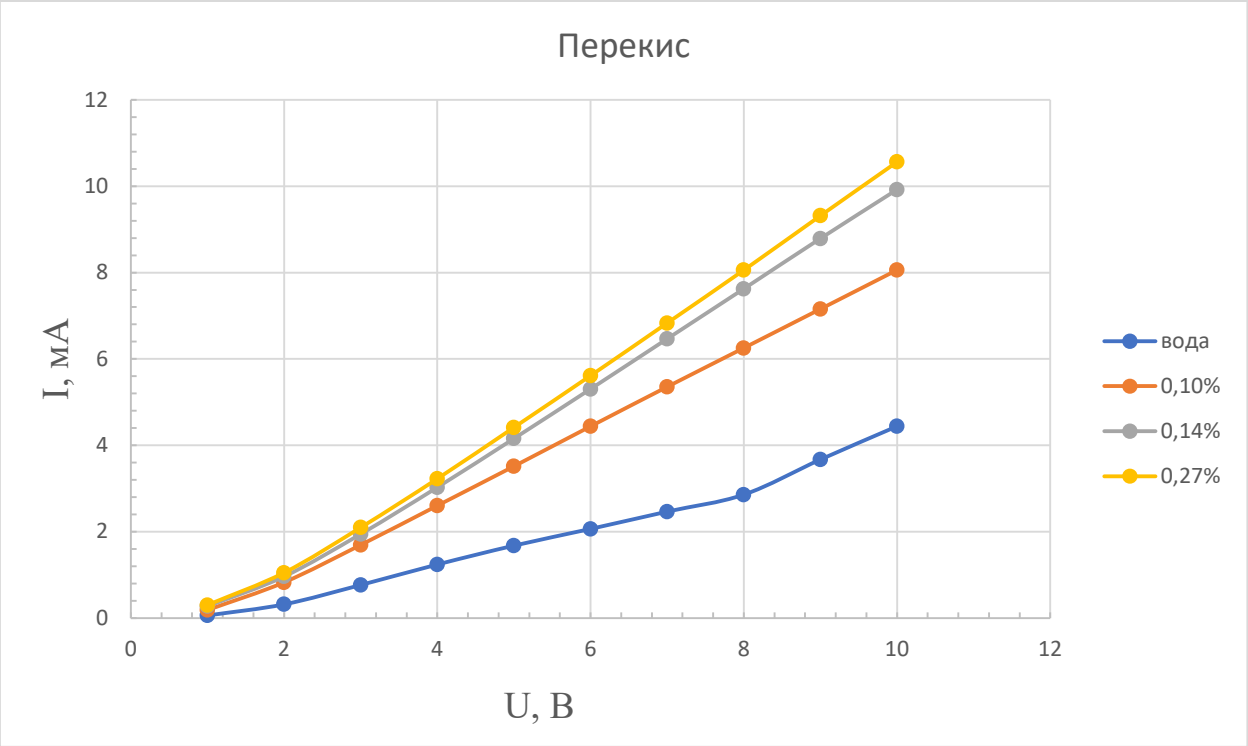

Рис.11. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 15 с.-50 хв.

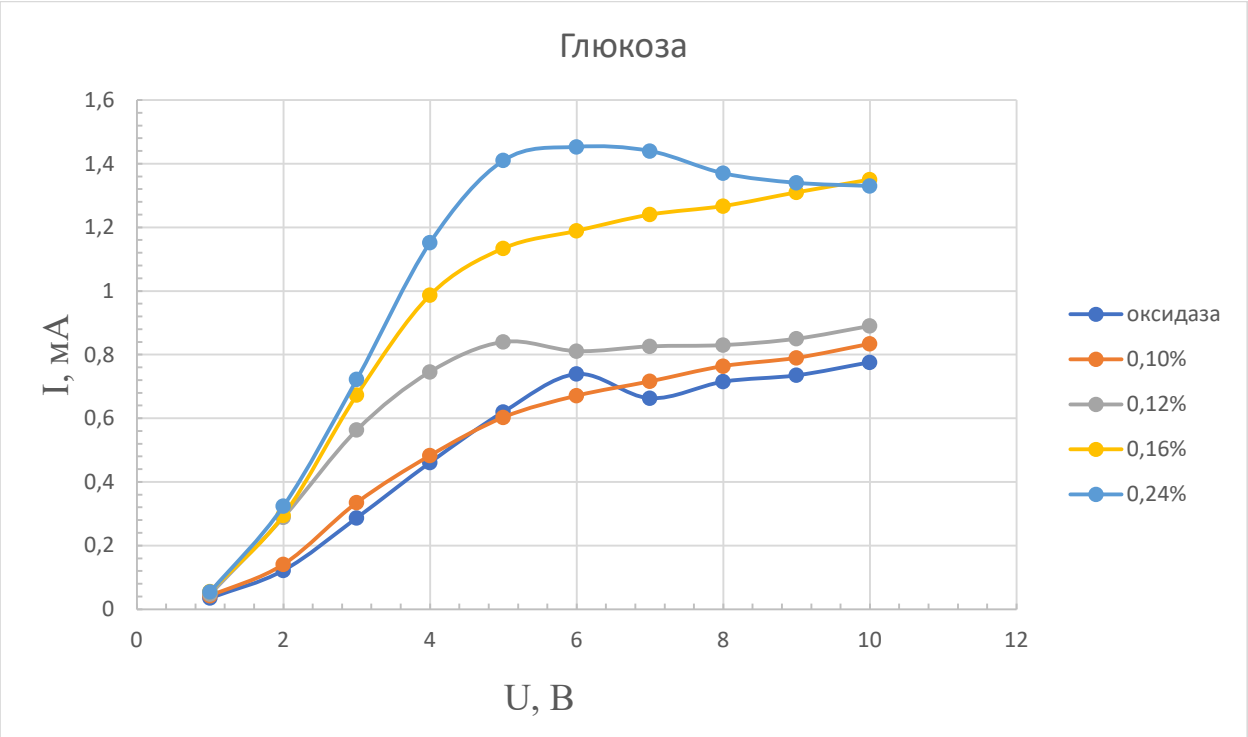

Рис.12. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 15 с.-50 хв.

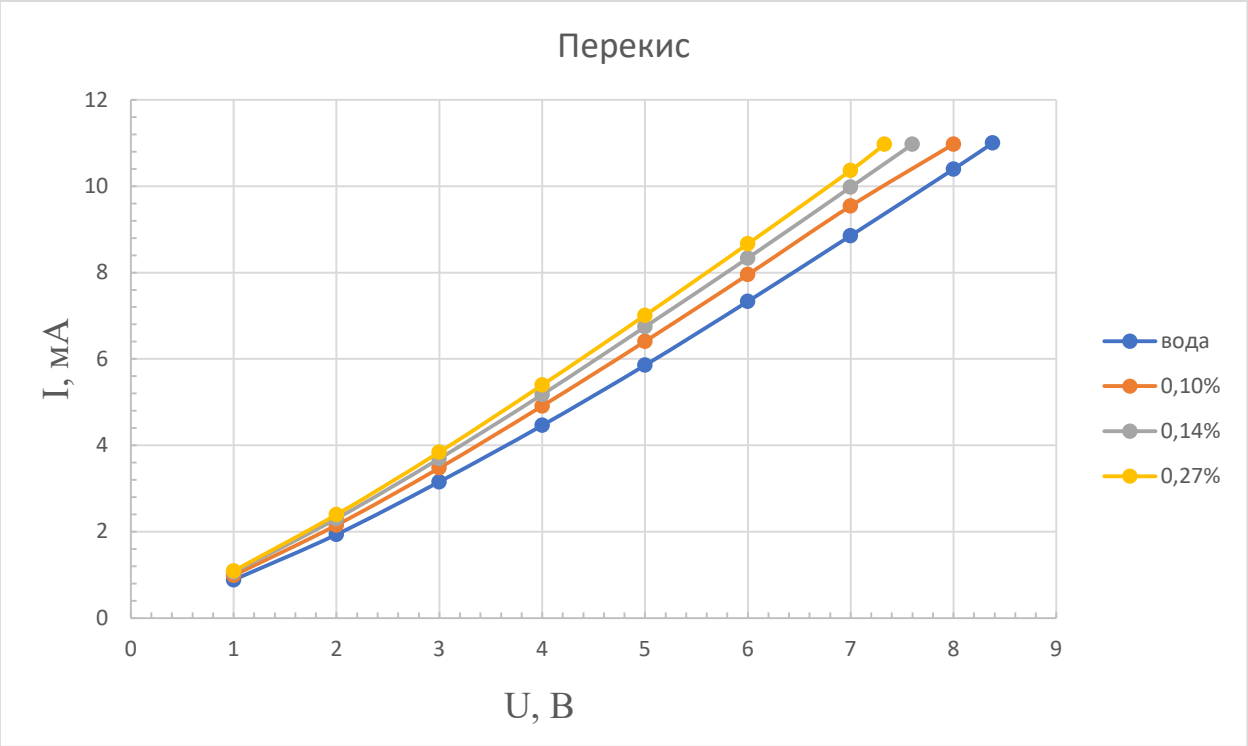

Рис.13. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищ) 15 с.-30 хв.

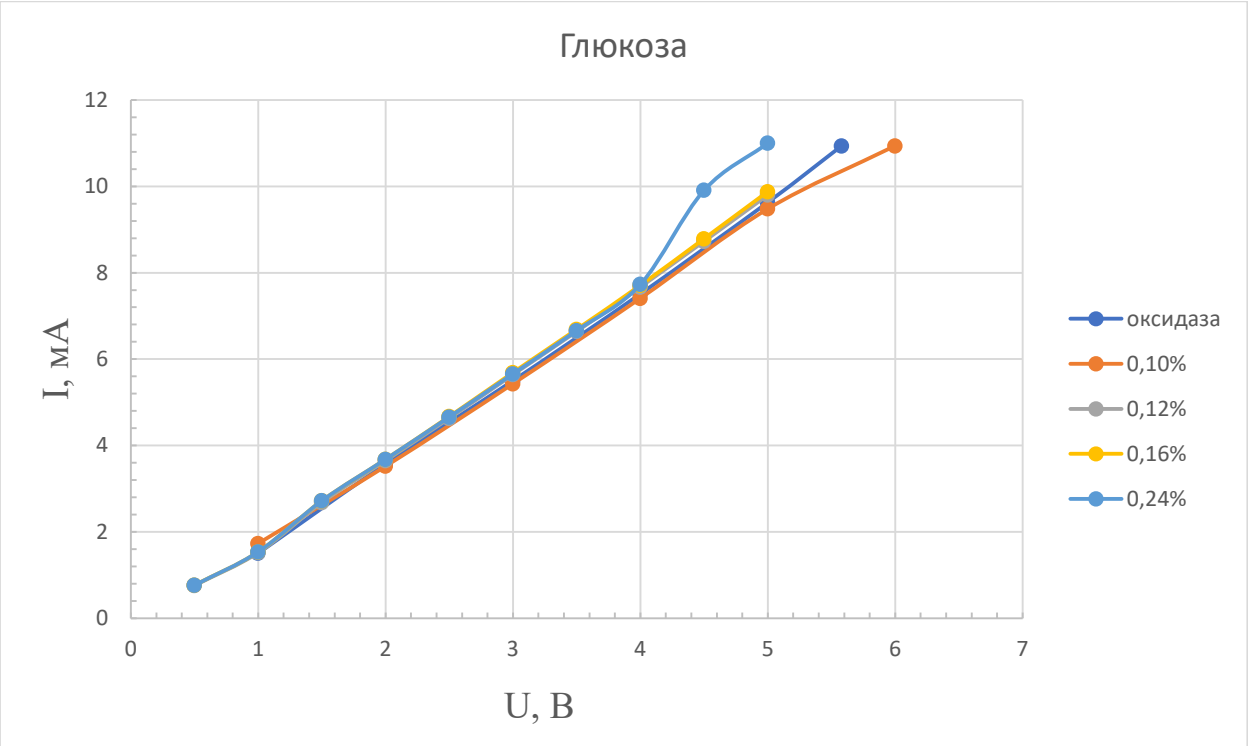

Рис.14. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищ) 15 с.-30 хв.

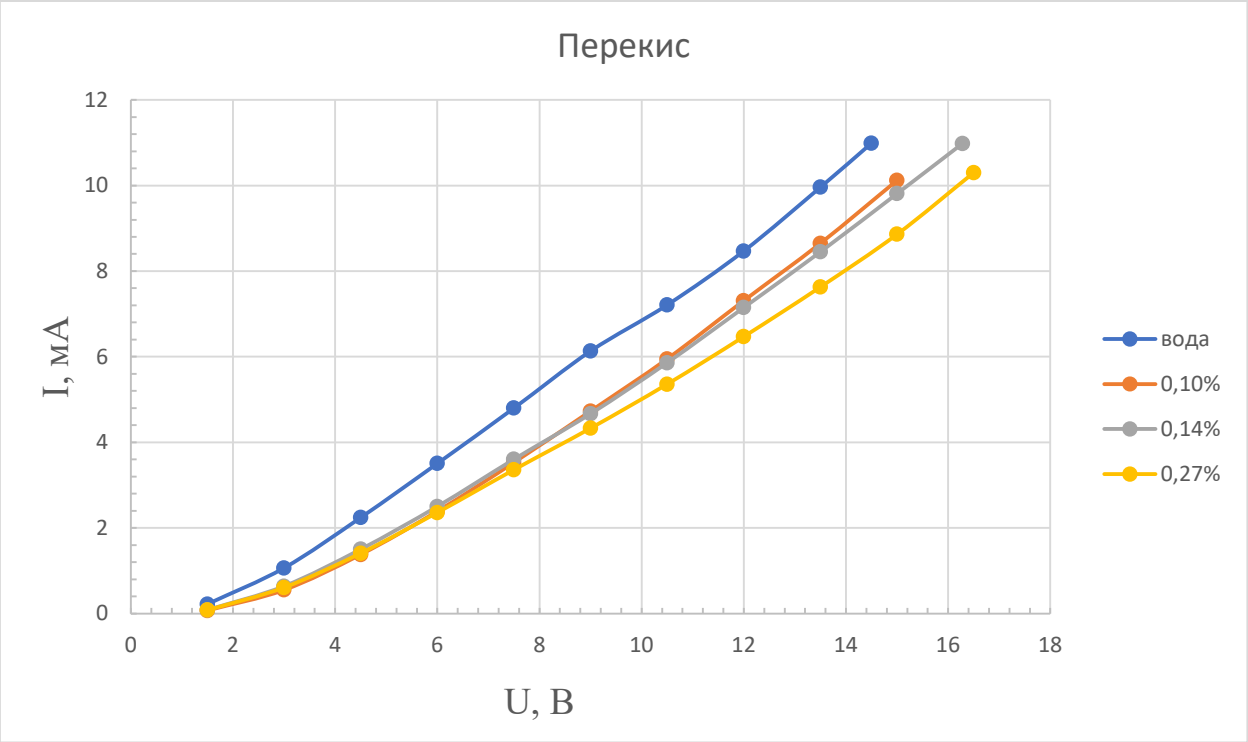

Рис.15. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(30 мин очистка)-50 хв.

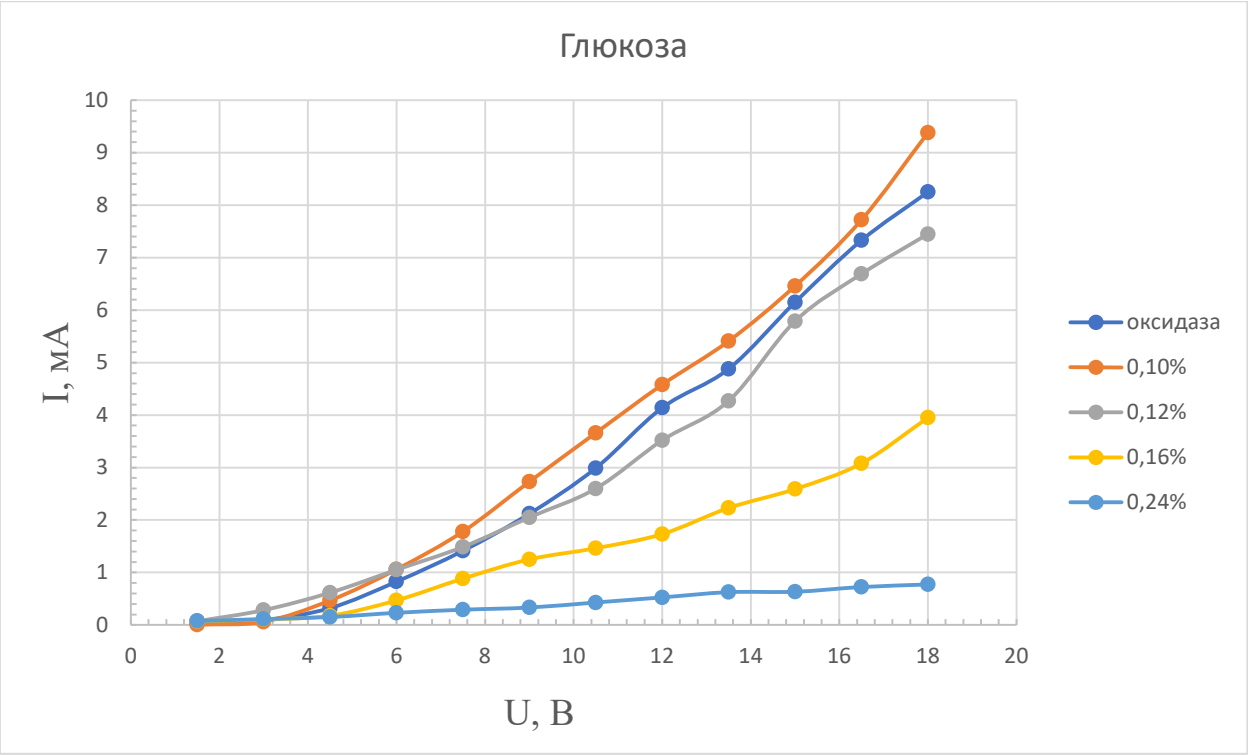

Рис.16. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(30 хв. очистка)-50 хв.

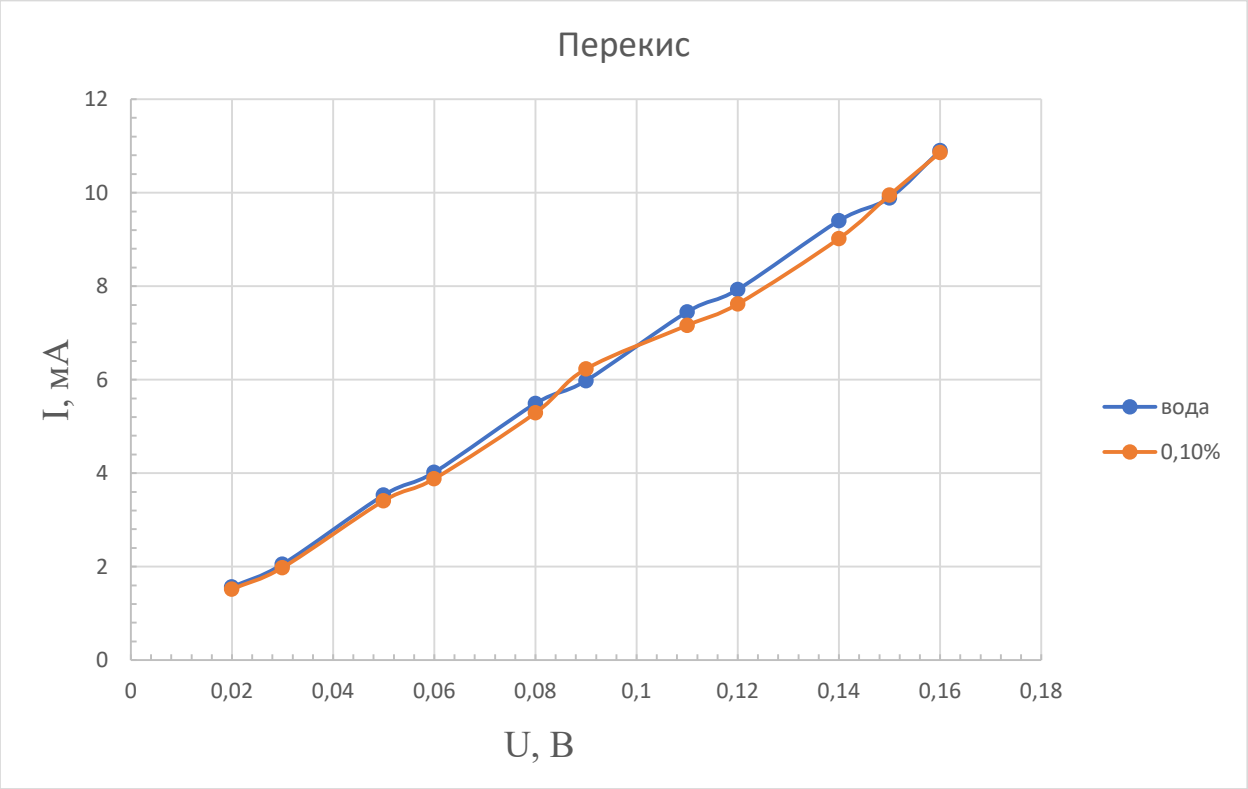

Рис.17. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(не очищ.)-40 хв.

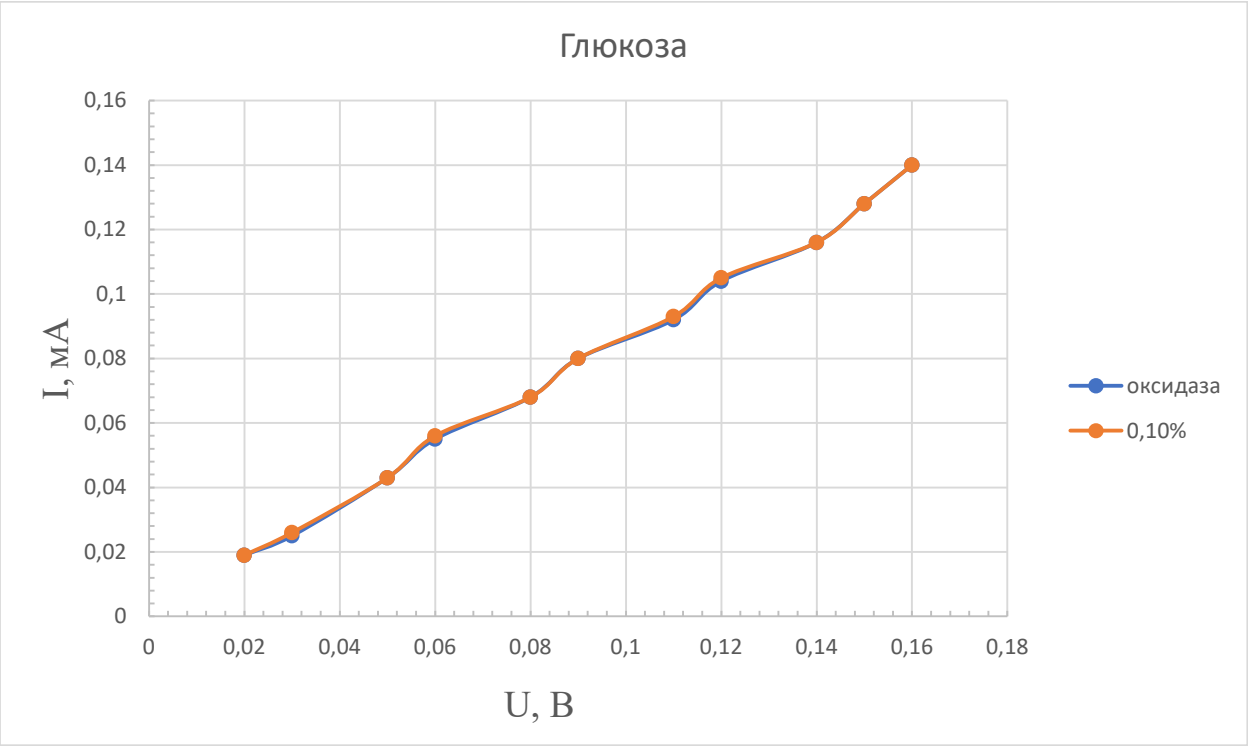

Рис.18. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(не очищ.)-40 хв.

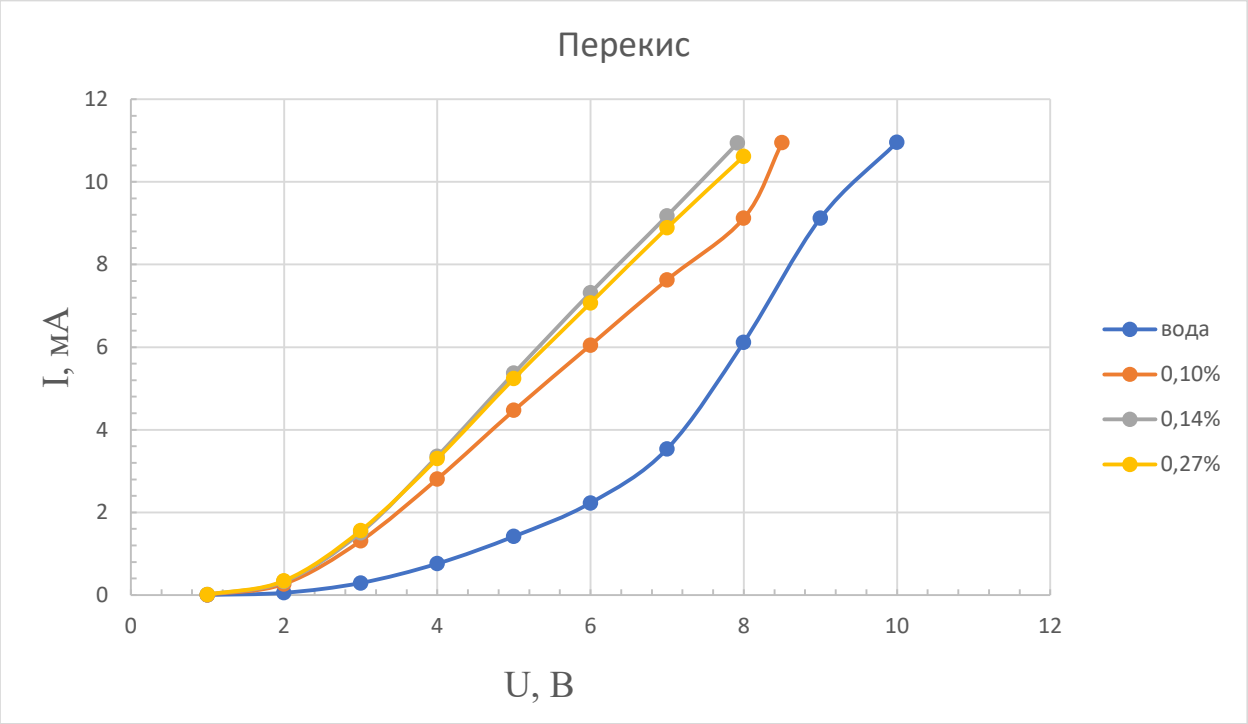

Рис.19. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(шв. очистка)-40 хв.

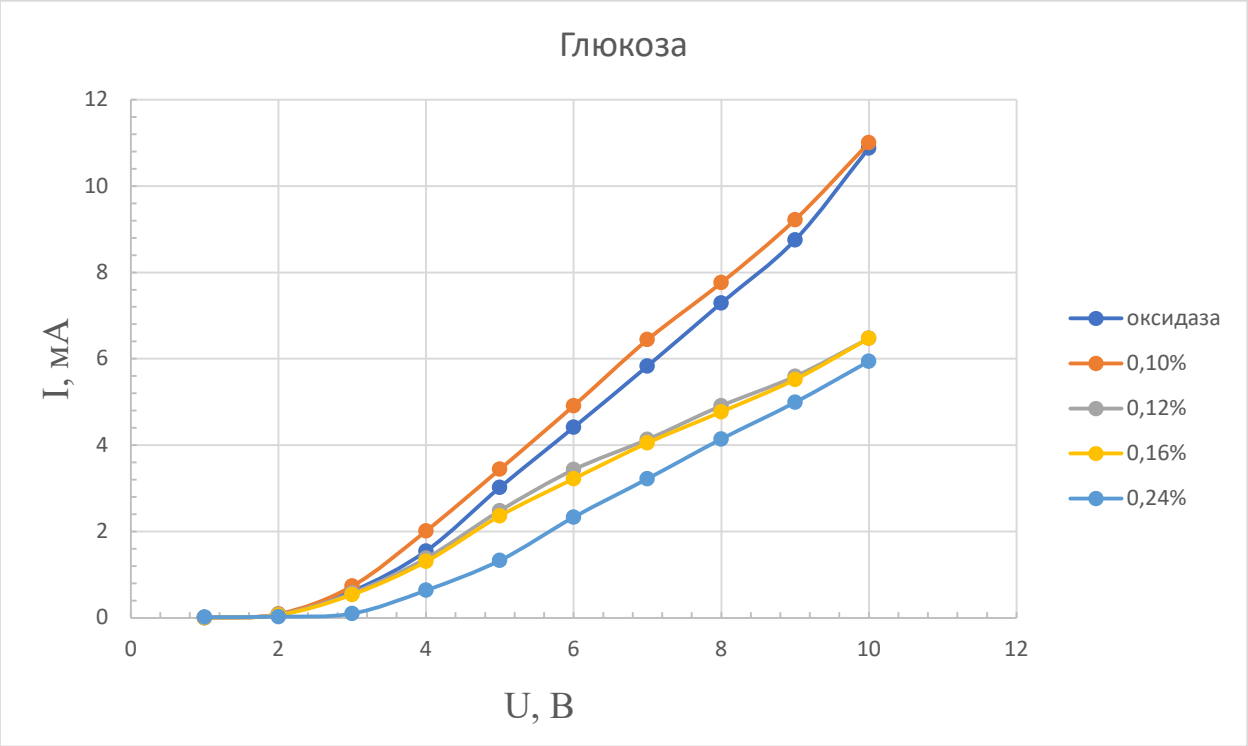

Рис.20. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(шв. очистка)-40 хв.

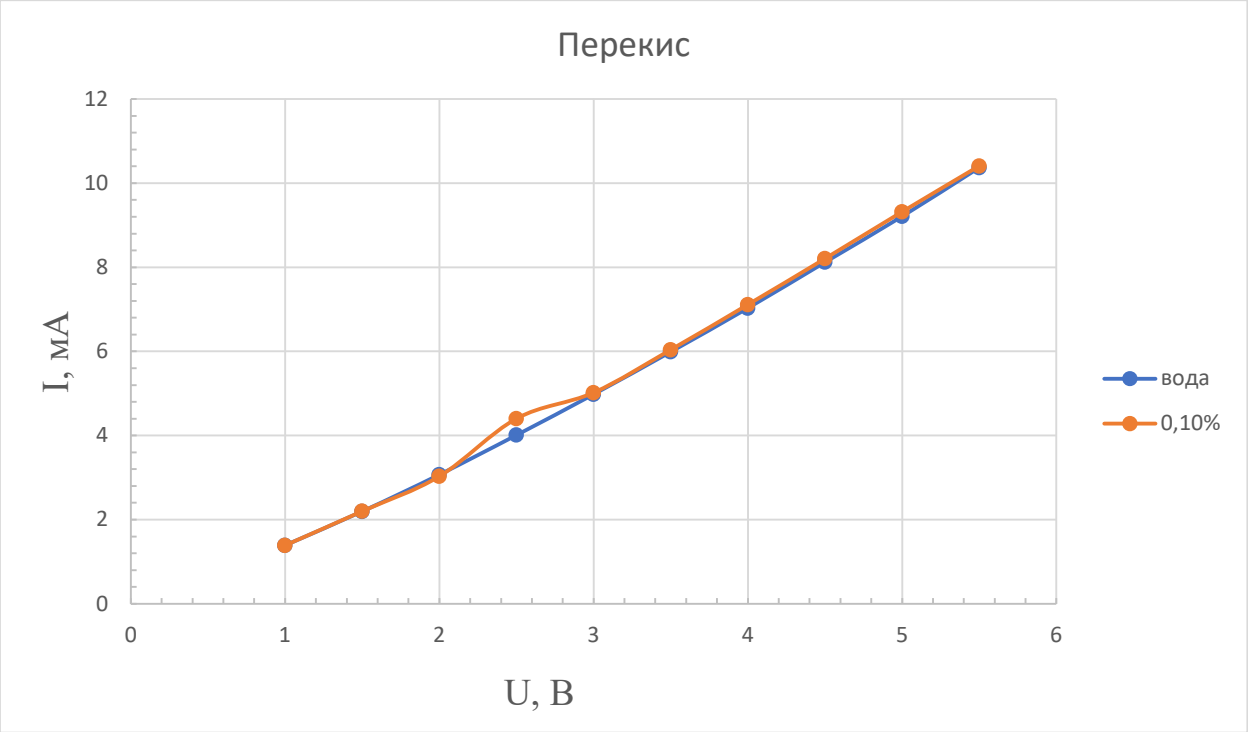

Рис.21. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищен) 15 с.-40 хв.

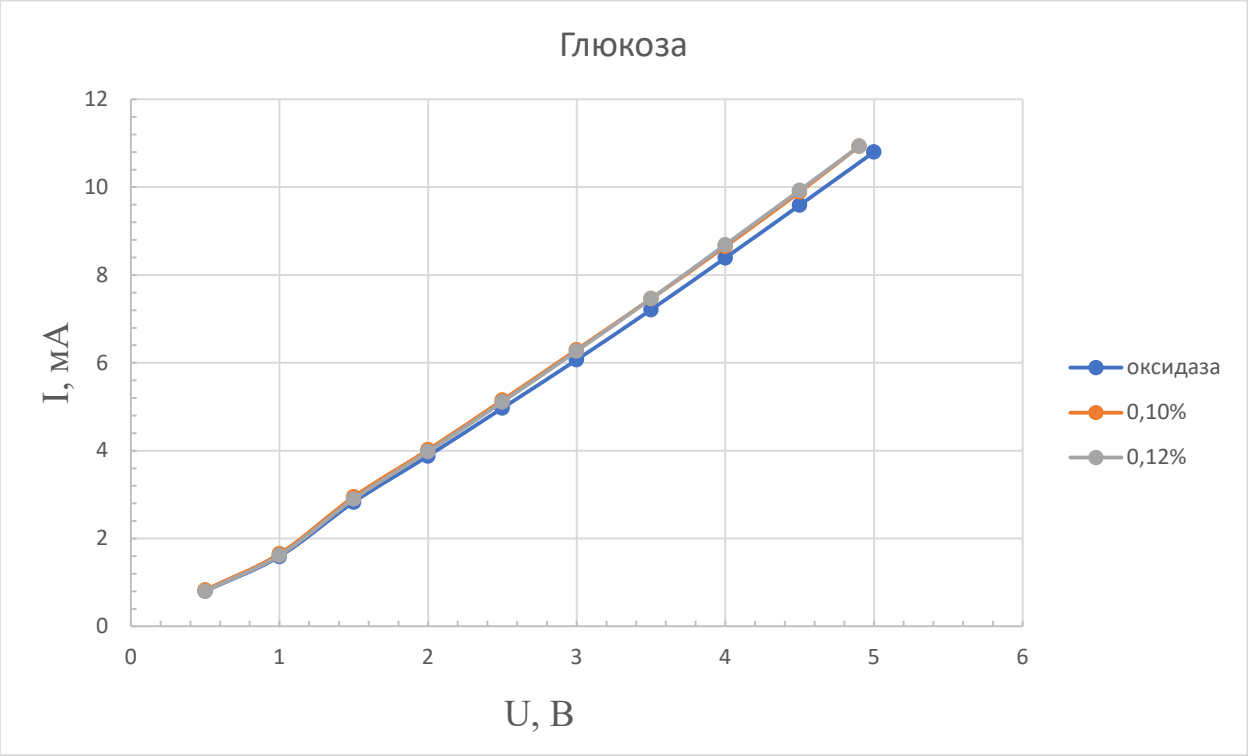

Рис.22. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищен) 15 с.-40 хв.

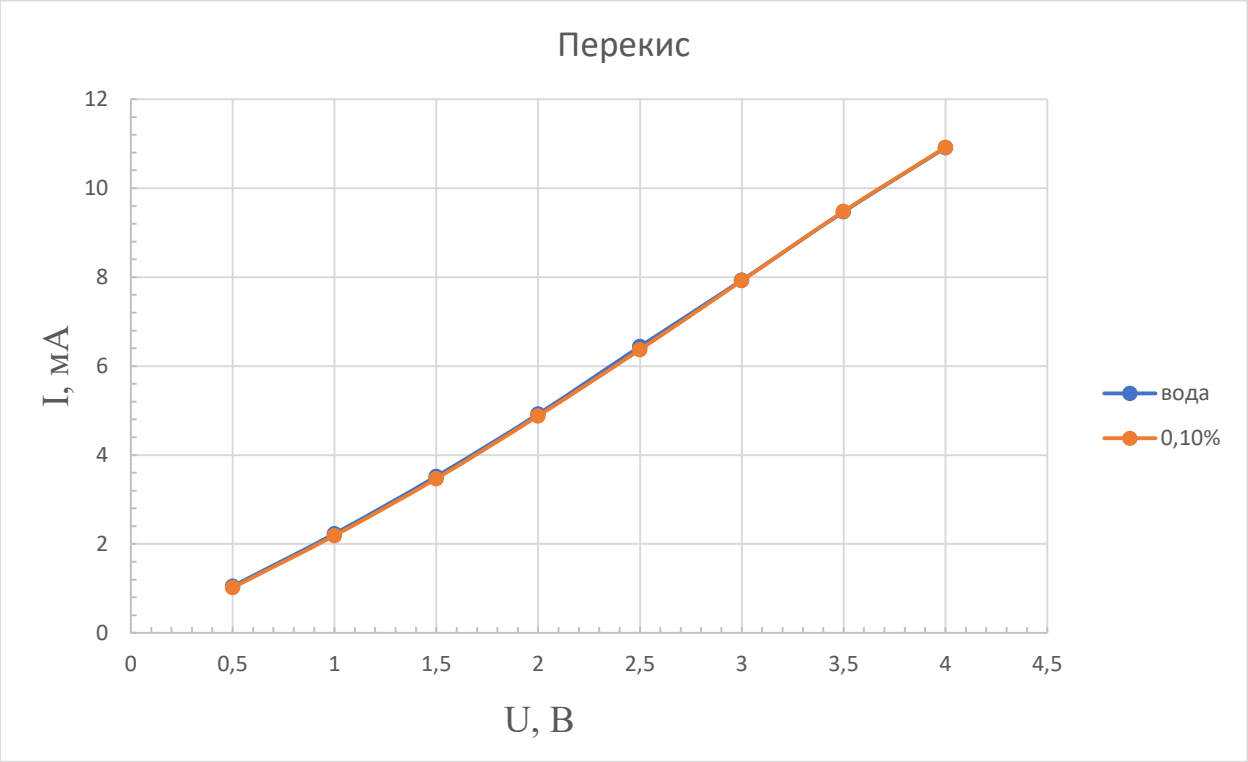

Рис.23. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищен) 10 с.-40 хв.

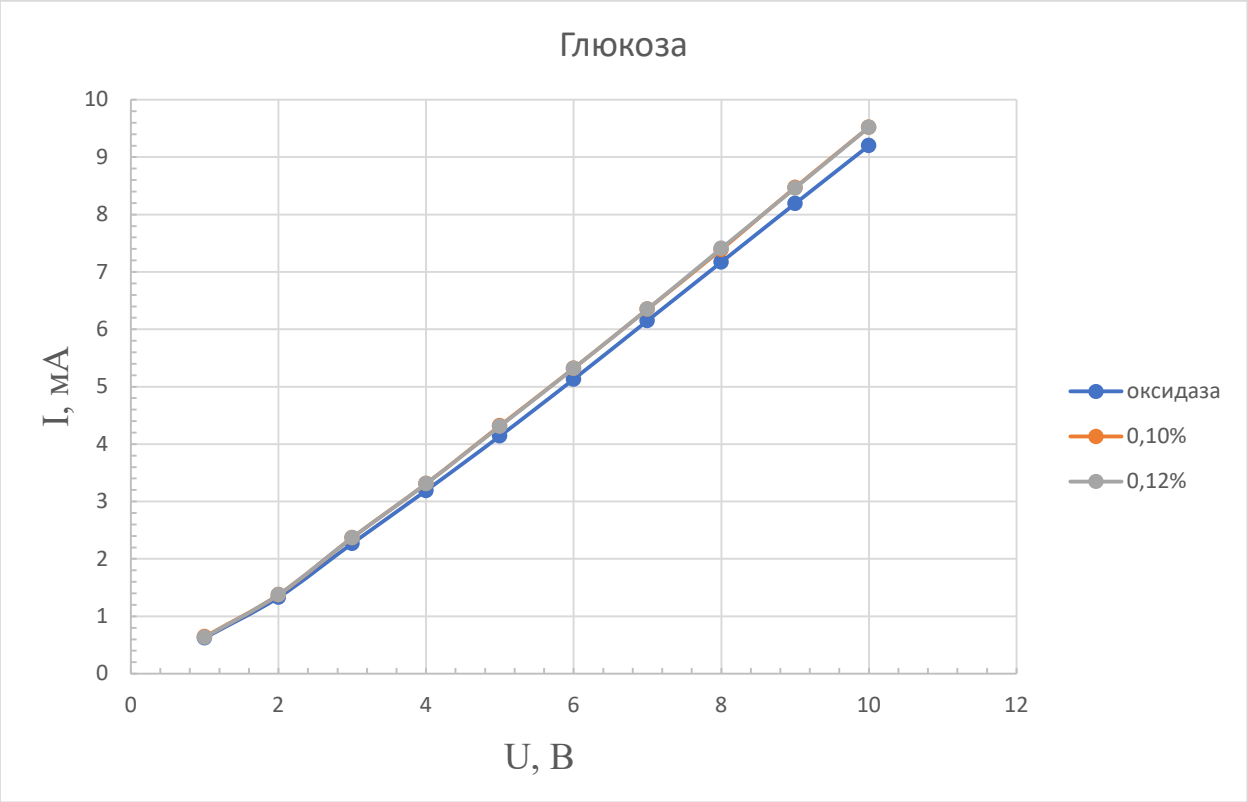

Рис.24. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищен) 10 с.-40 хв.

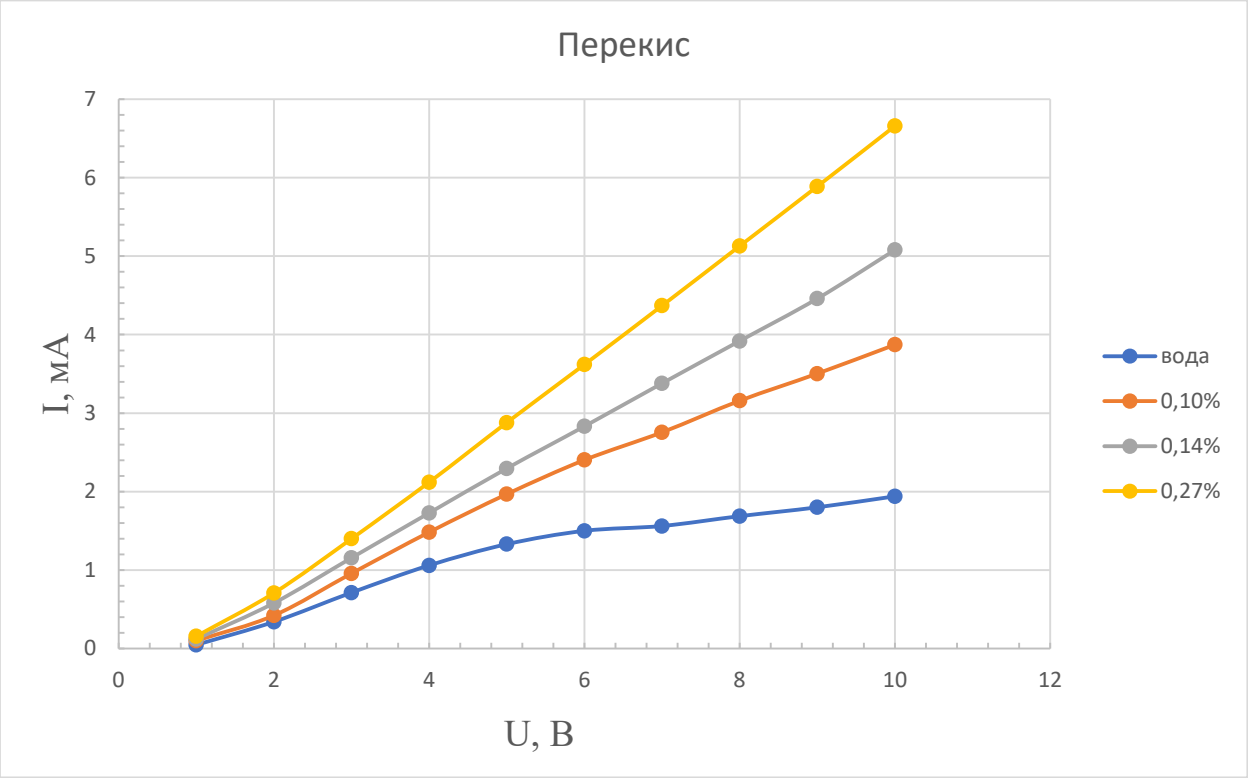

Рис.25. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 5 с.-50 хв.

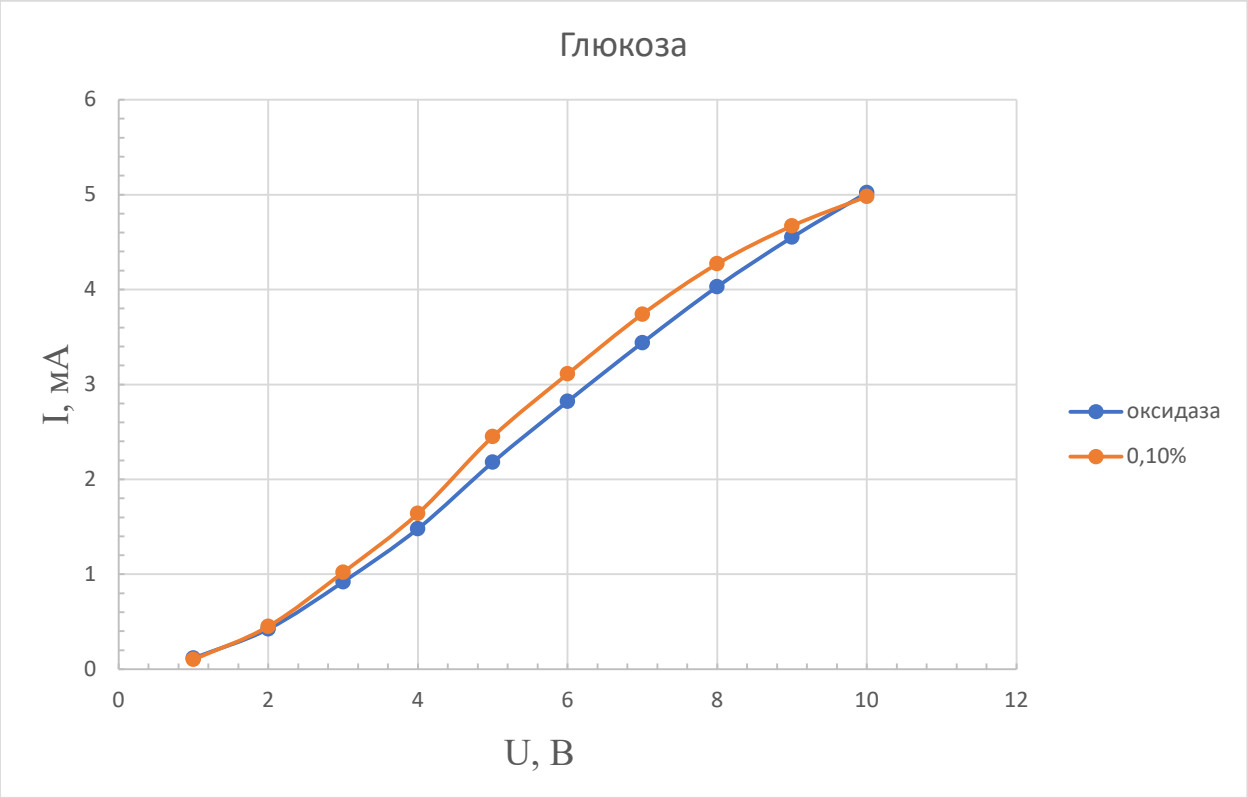

Рис.26. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 5 с.-50 хв.

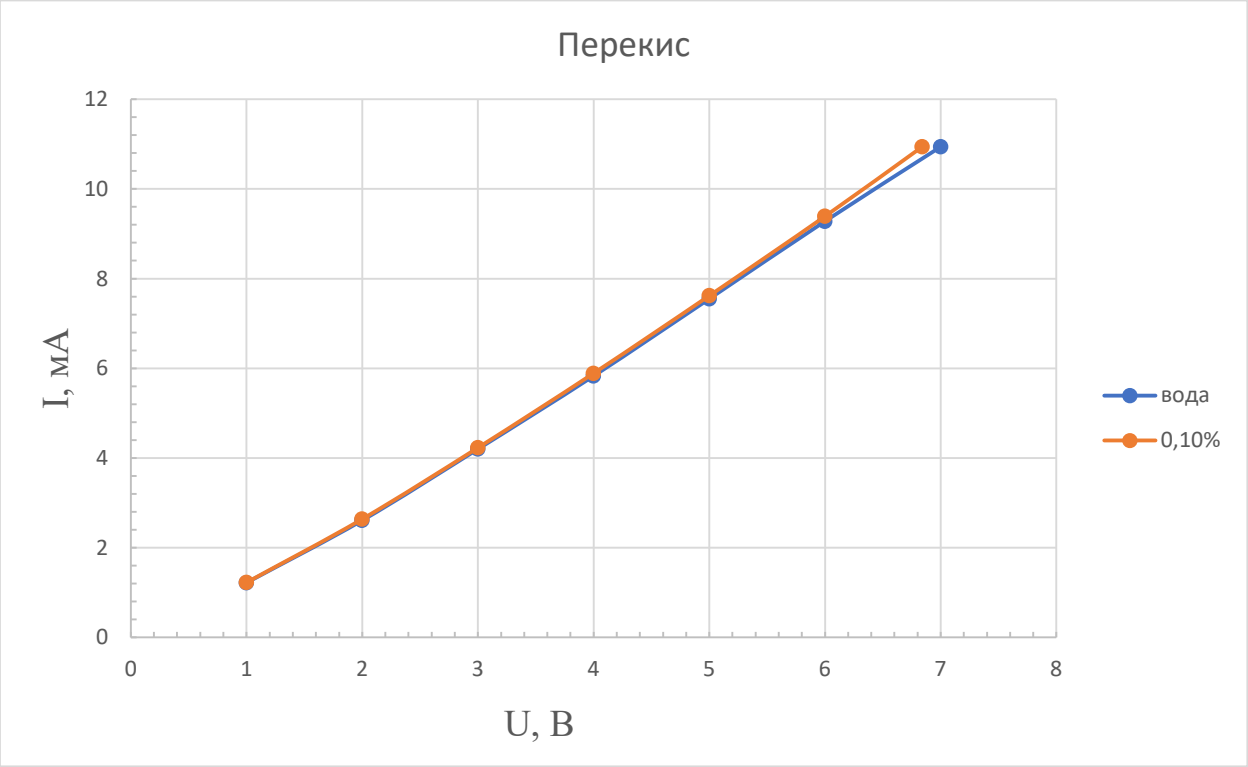

Рис.27. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищен) 15 с.-50 хв.

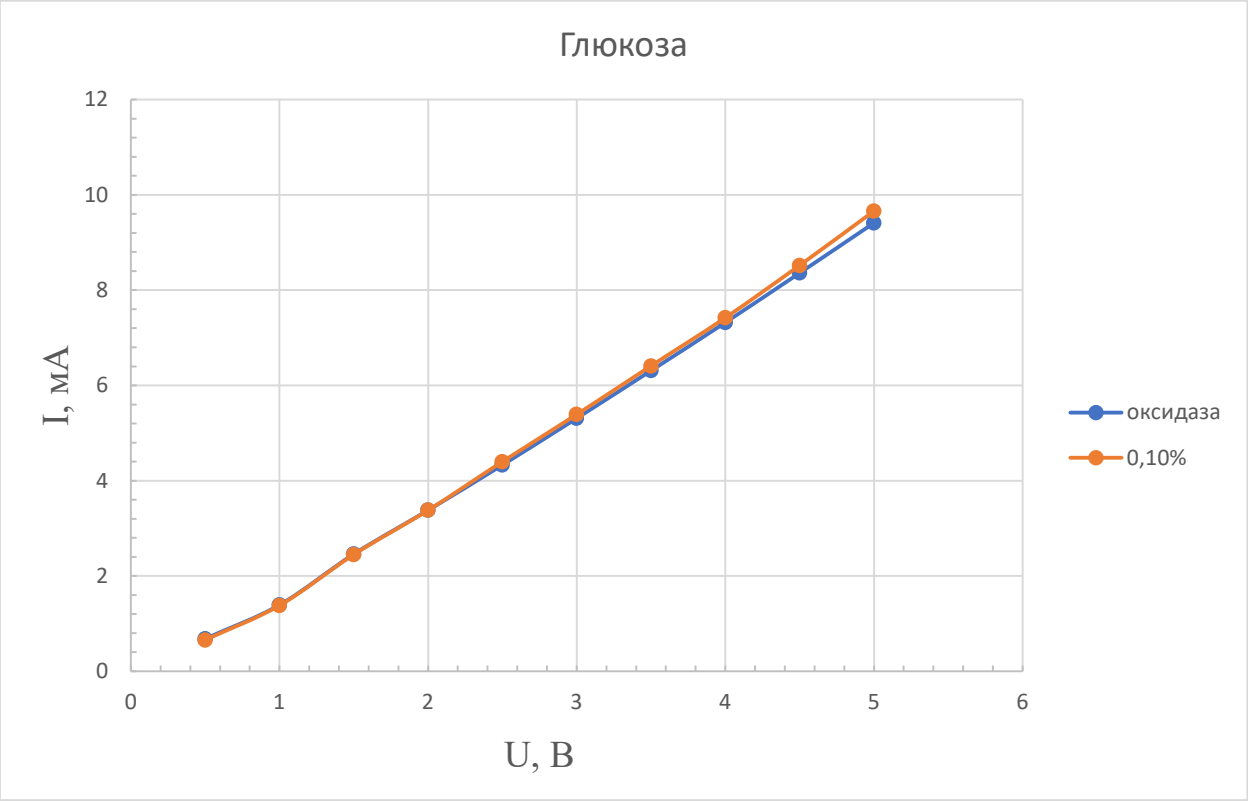

Рис.28. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищен) 15 с.-50 хв.

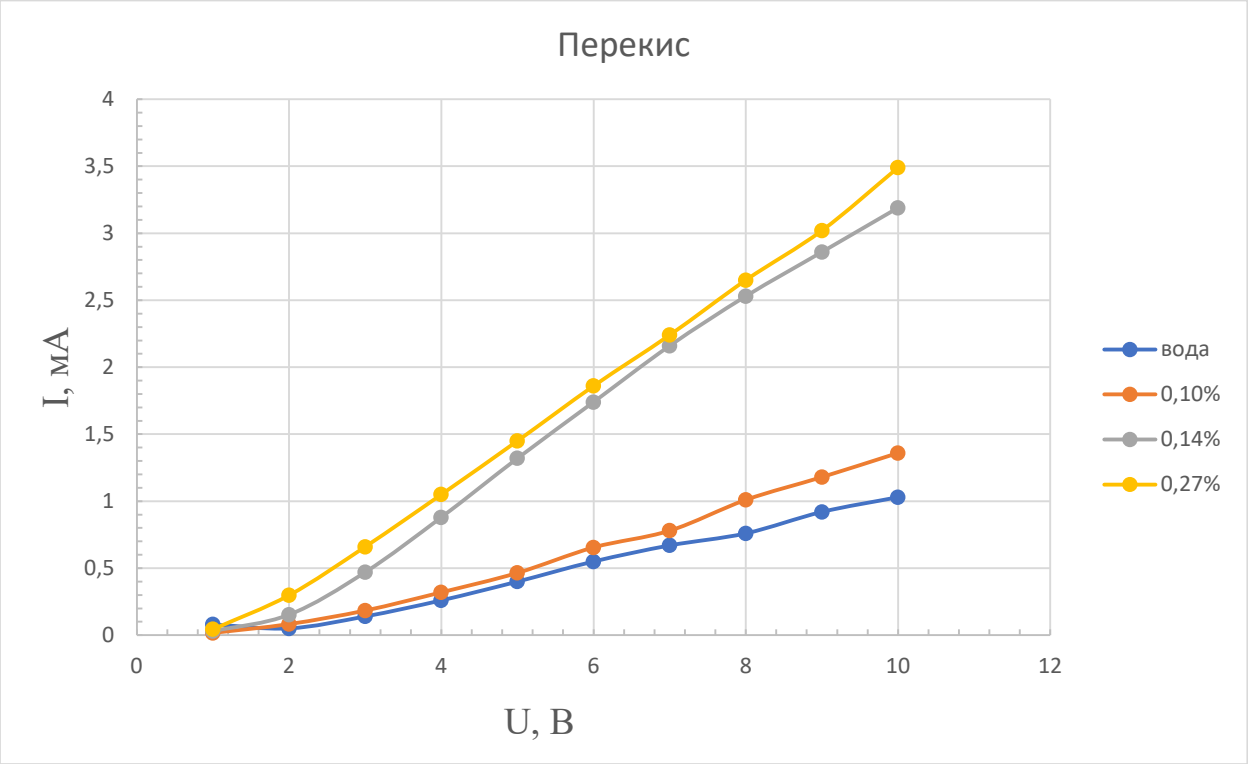

Рис.29. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 15 с.-40 хв.

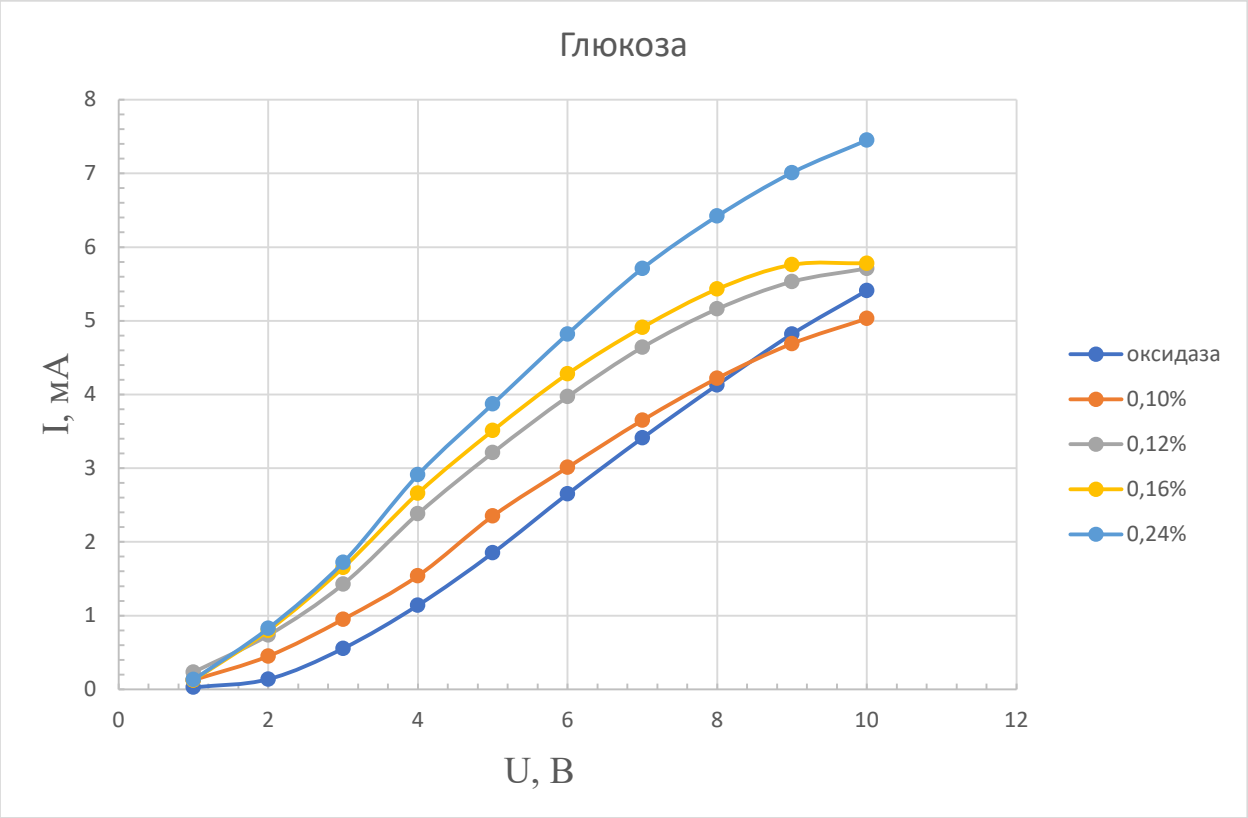

Рис.30. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 15 с.-40 хв.

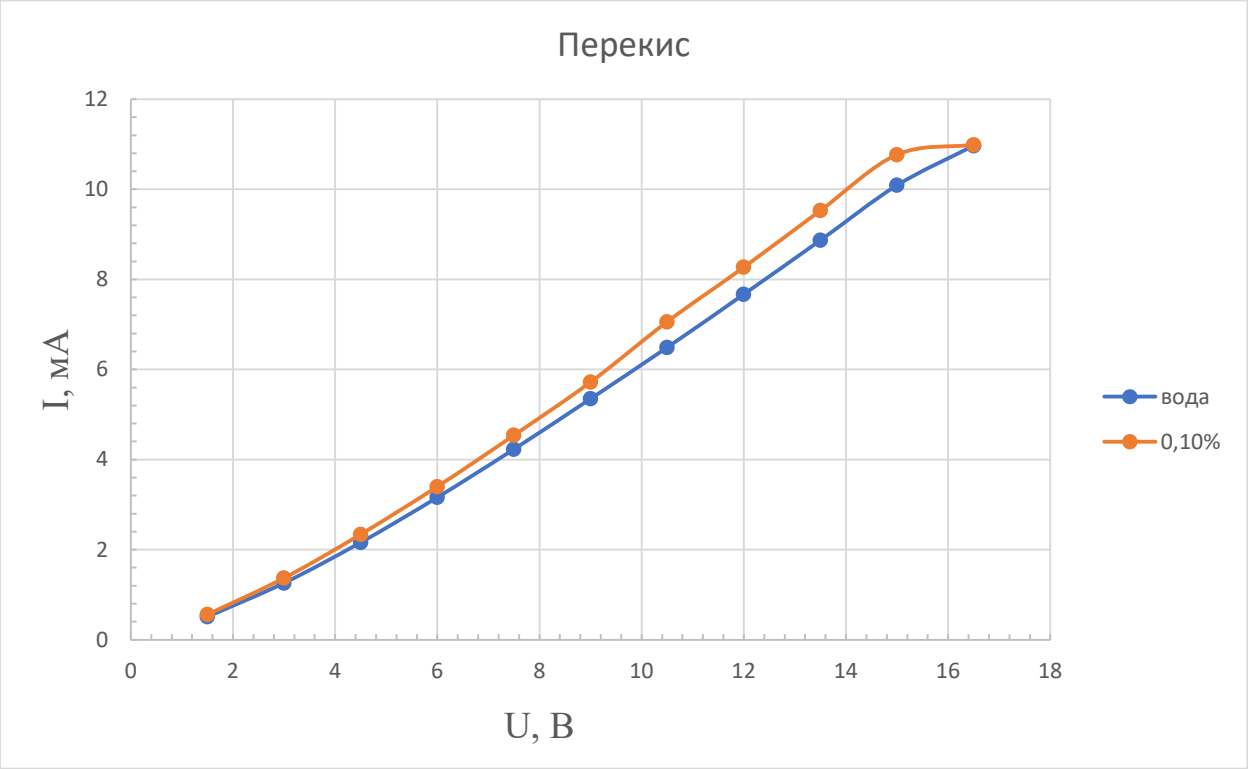

Рис.31. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищен) 10 с.-50 хв.

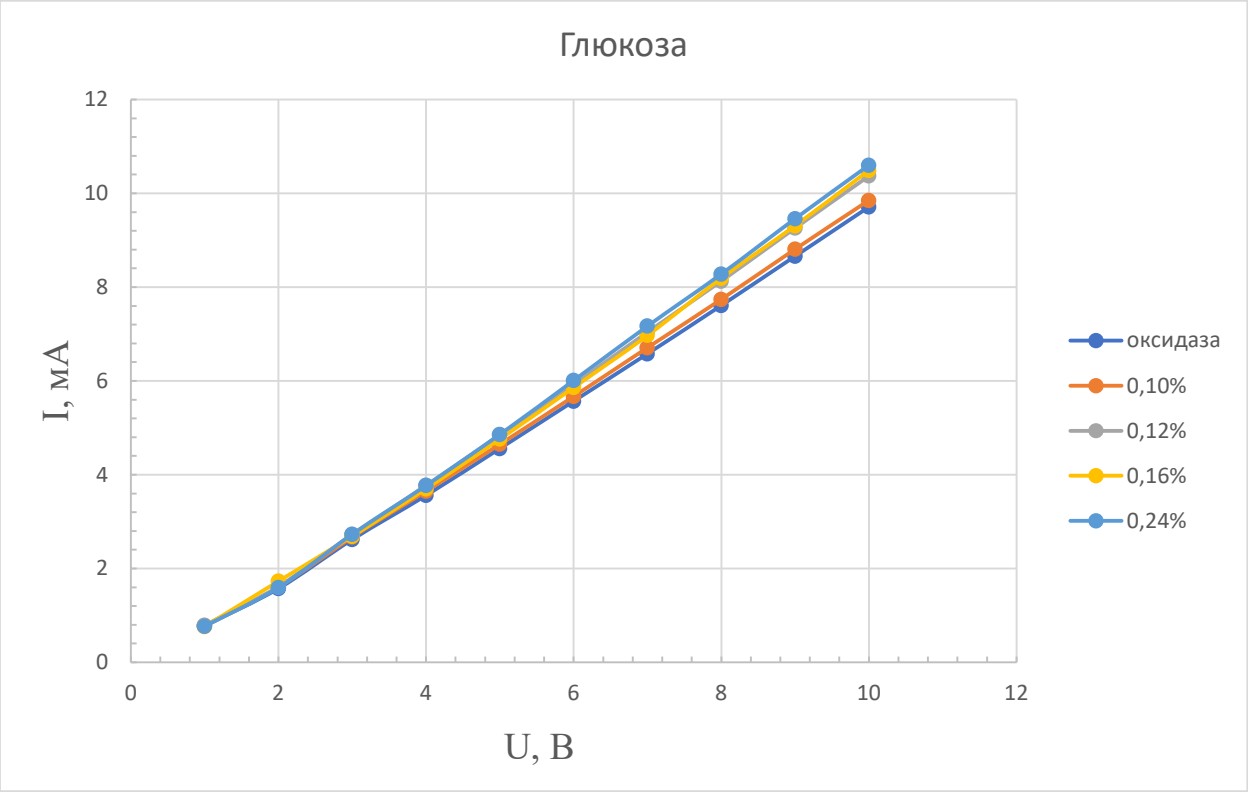

Рис.32. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищен) 10 с.-50 хв.

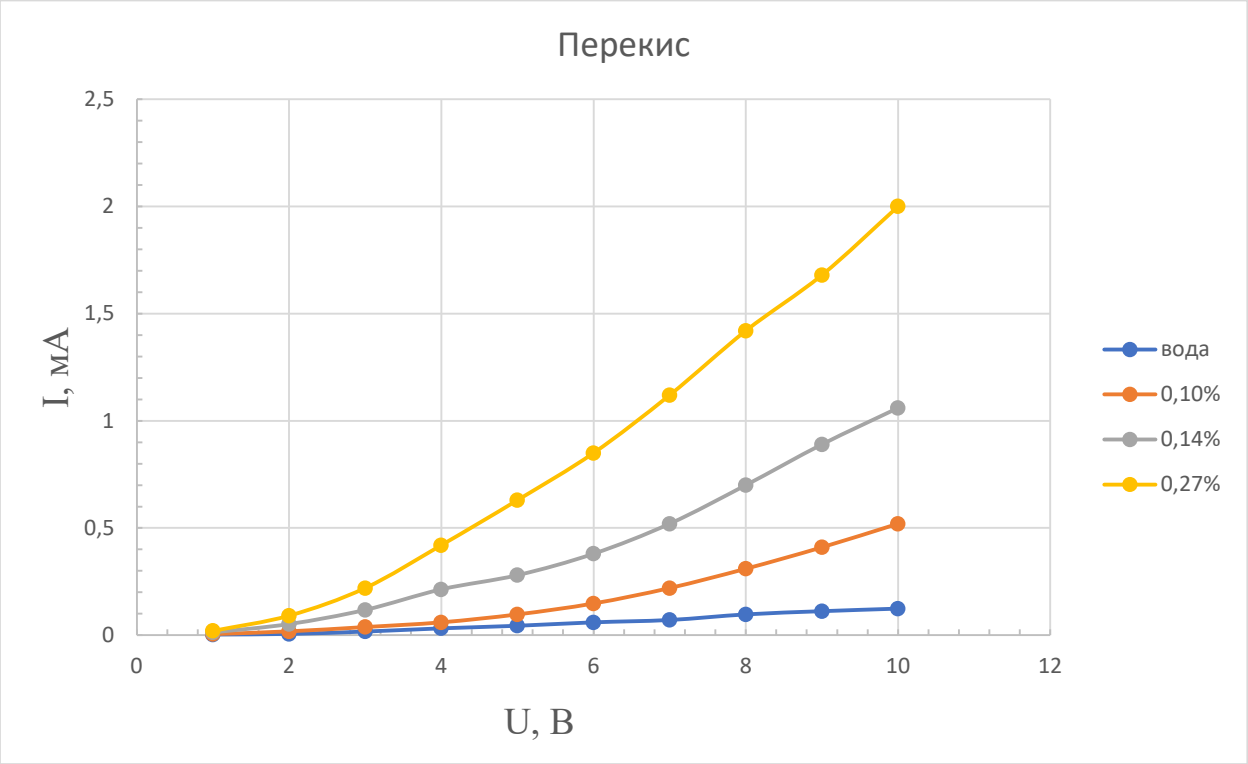

Рис.33. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 10 с.-50 хв.

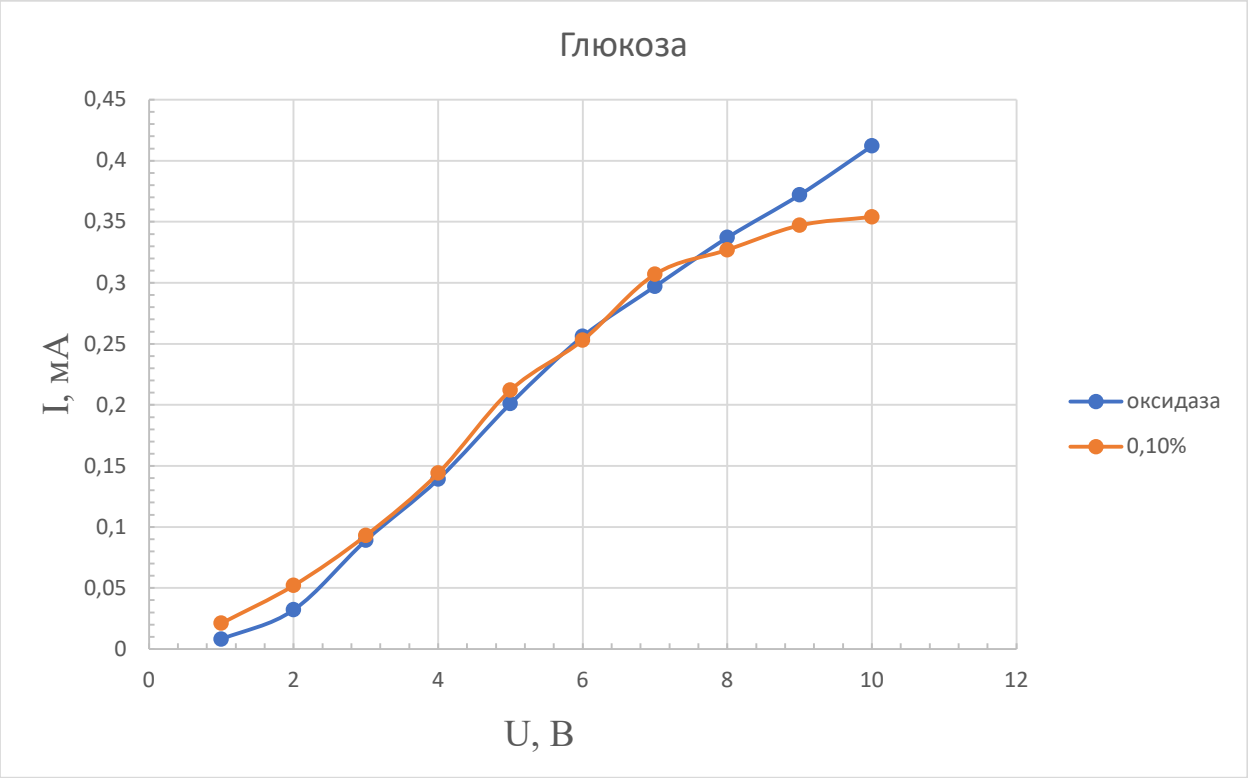

Рис.34. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 10 с.-50 хв.

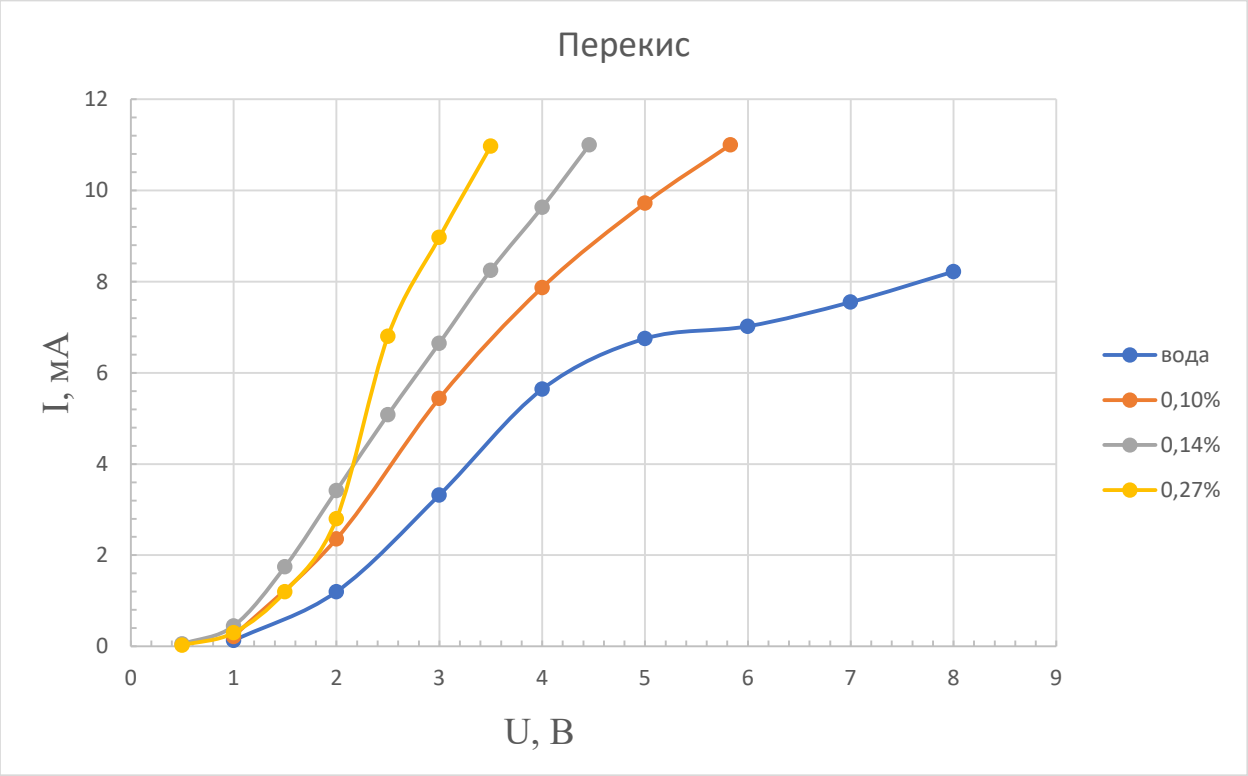

Рис.35. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 15 с.-30 хв.

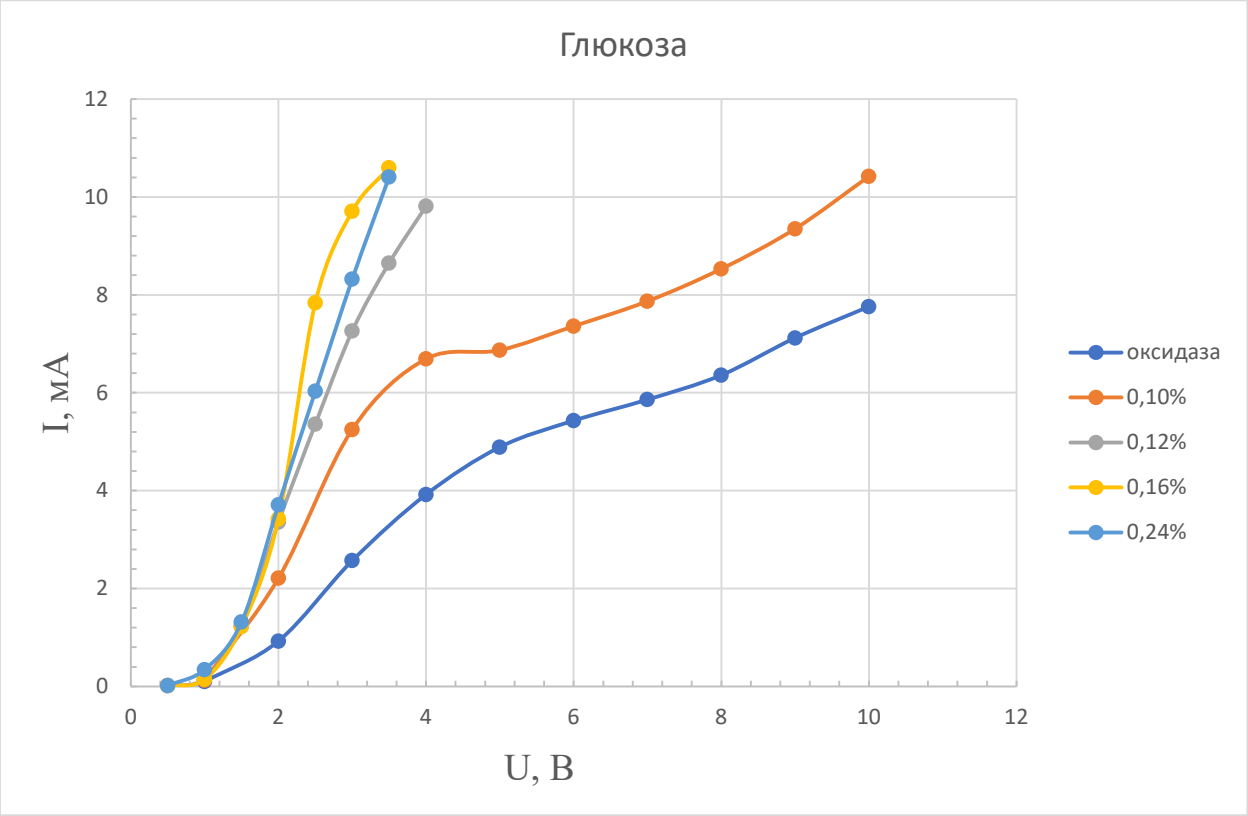

Рис.36. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 15 с.-30 хв.

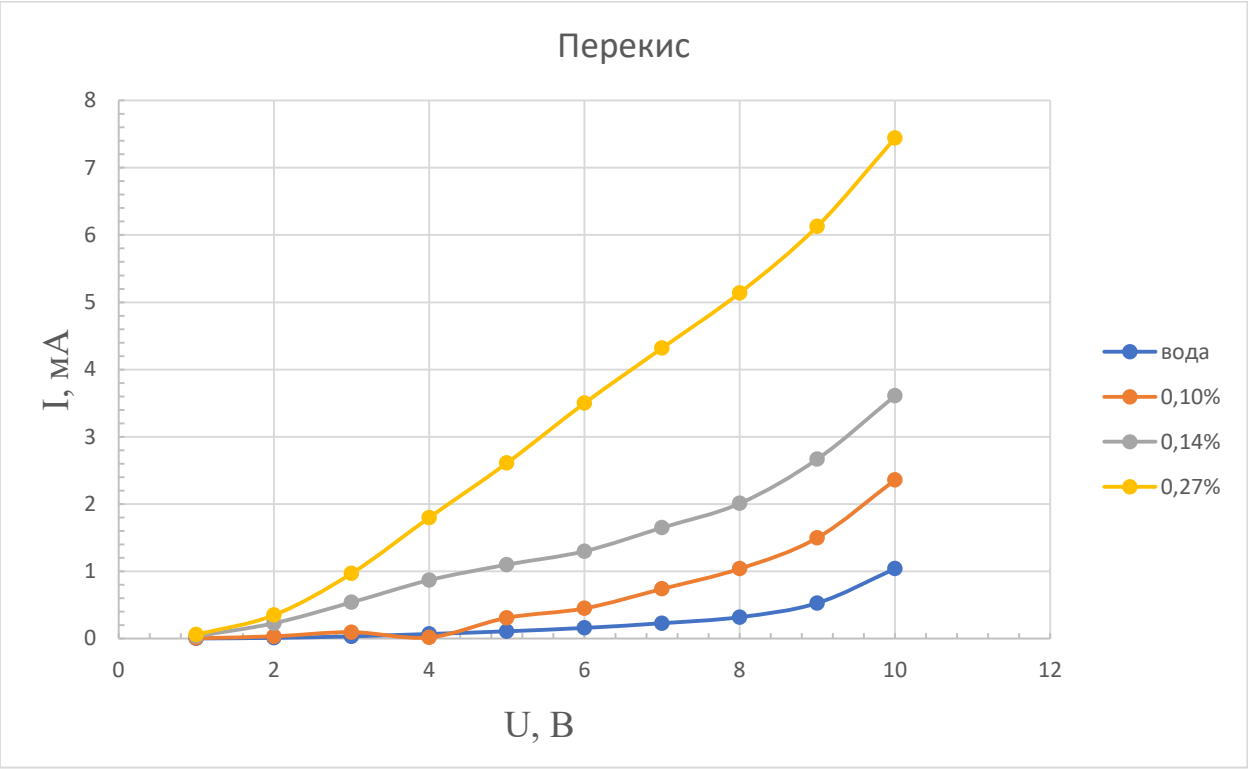

Рис.37. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 10 с.-30 хв.

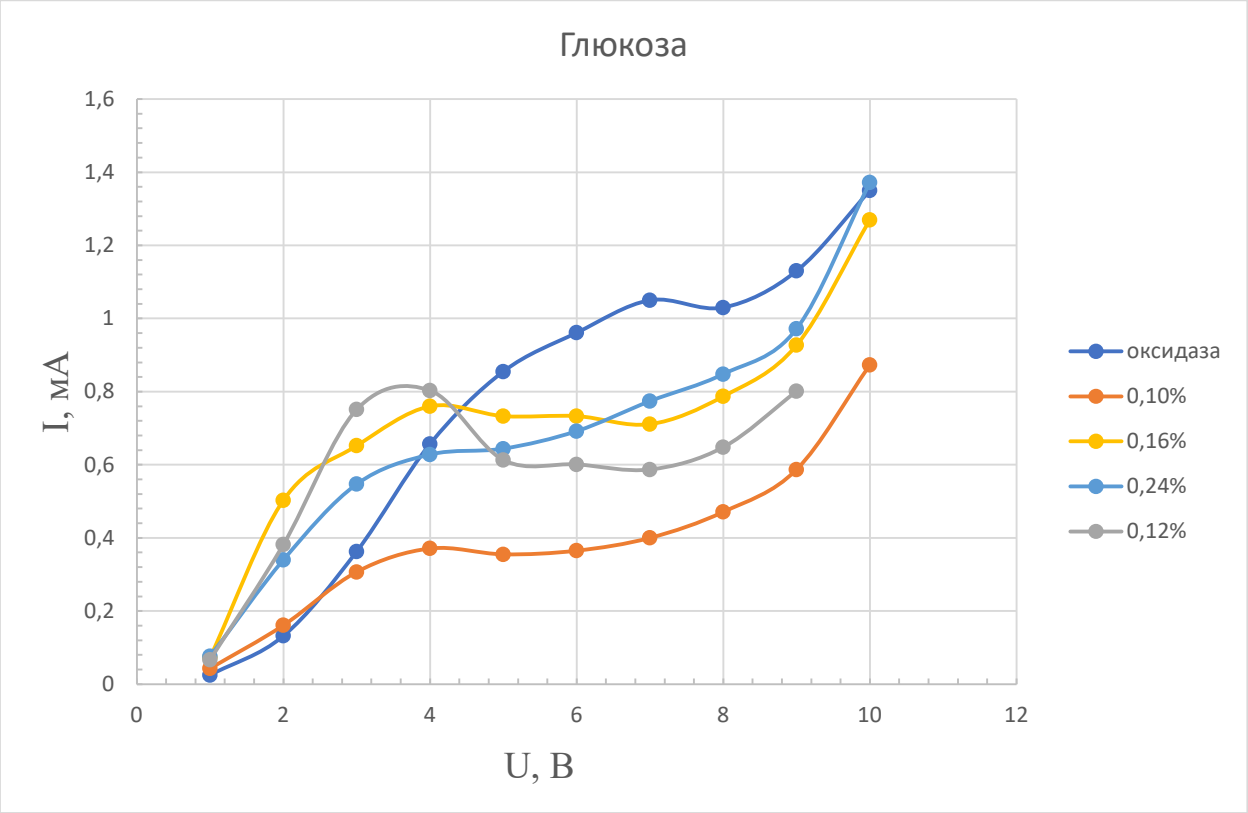

Рис.38. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 10 с.-30 хв.

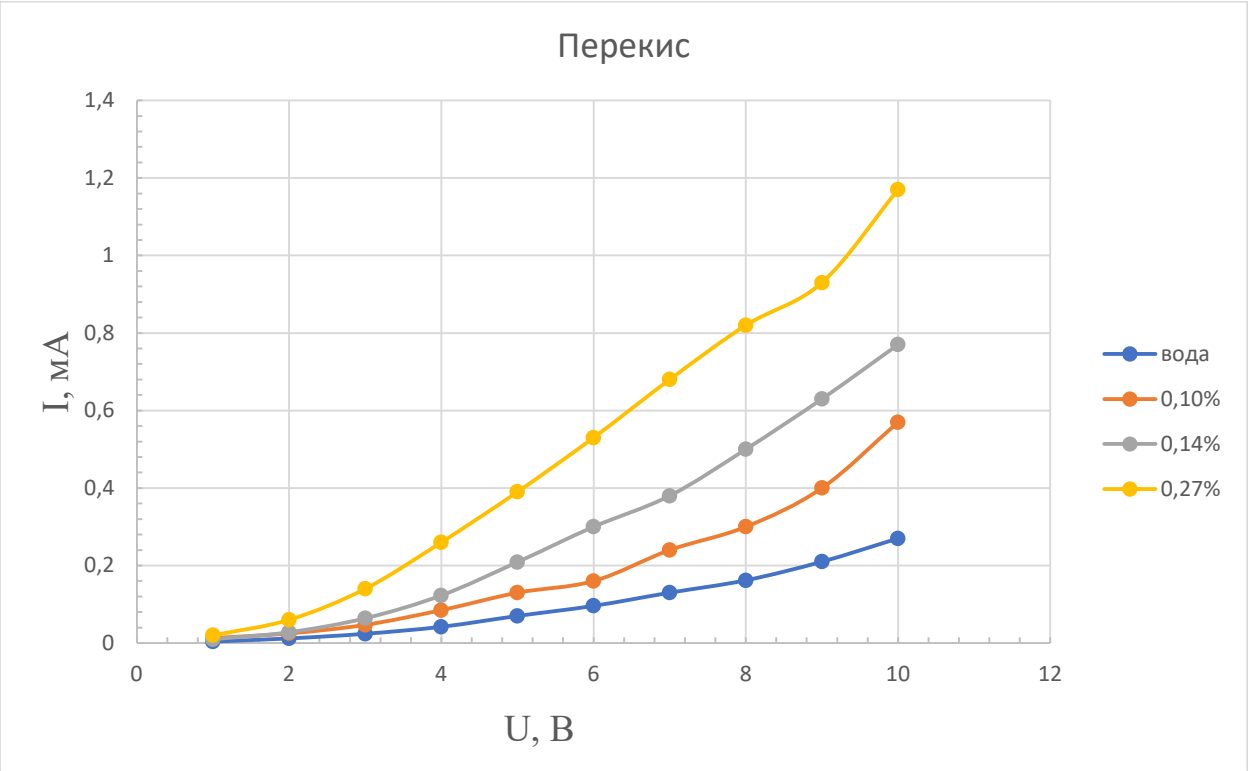

Рис.39. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(очищен) 10 с.-40 хв.

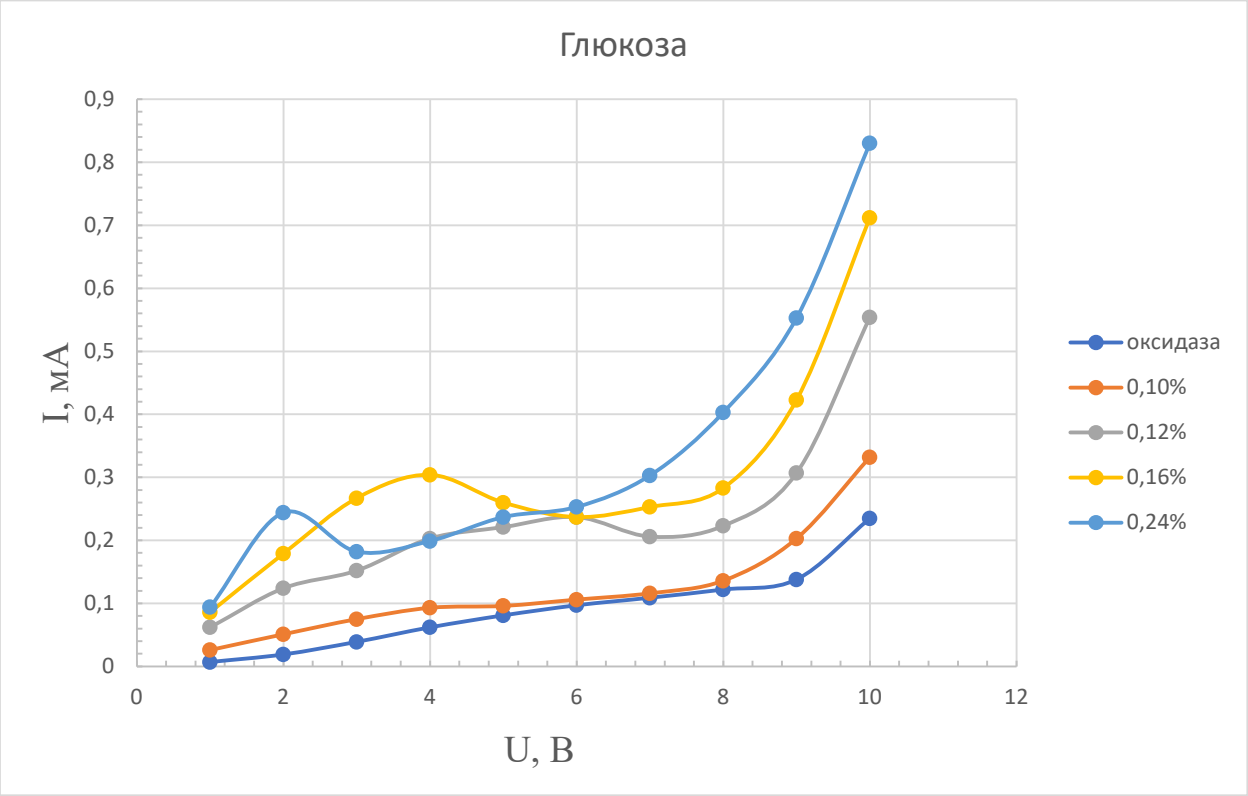

Рис.40. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(очищен) 10 с.-40 хв.

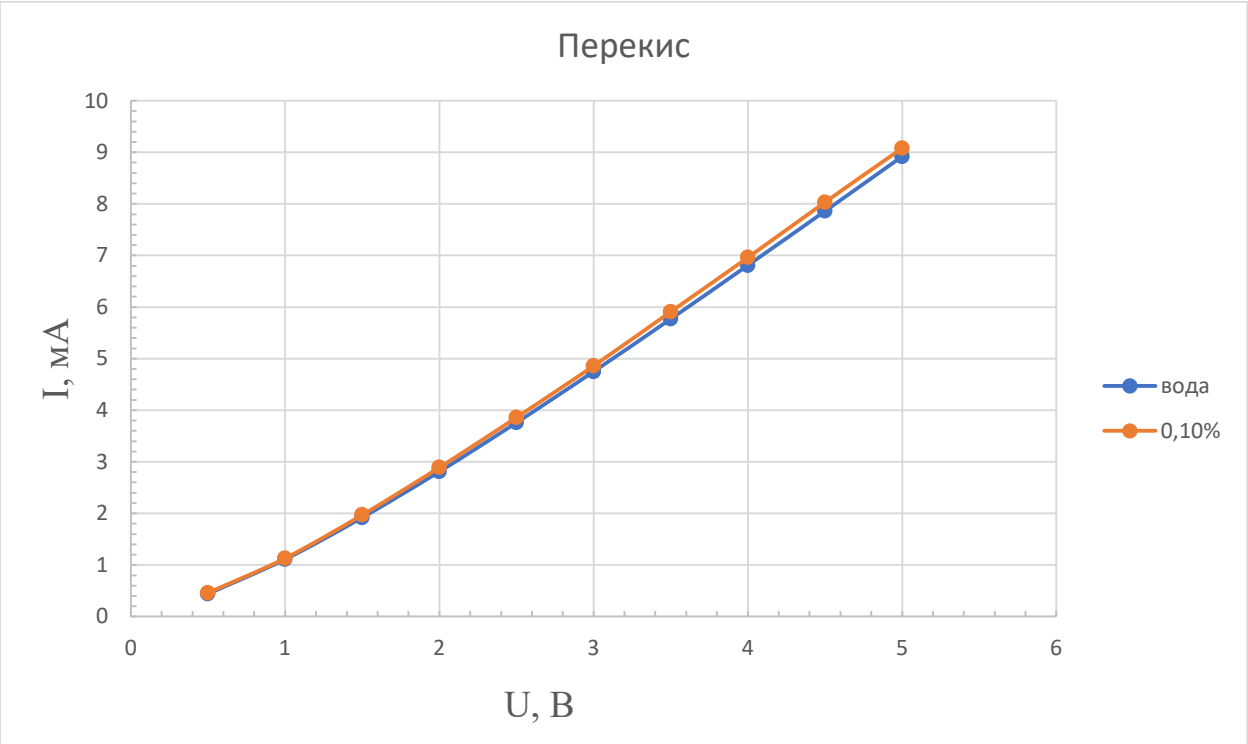

Рис.41. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищен)10 с.-30 хв.

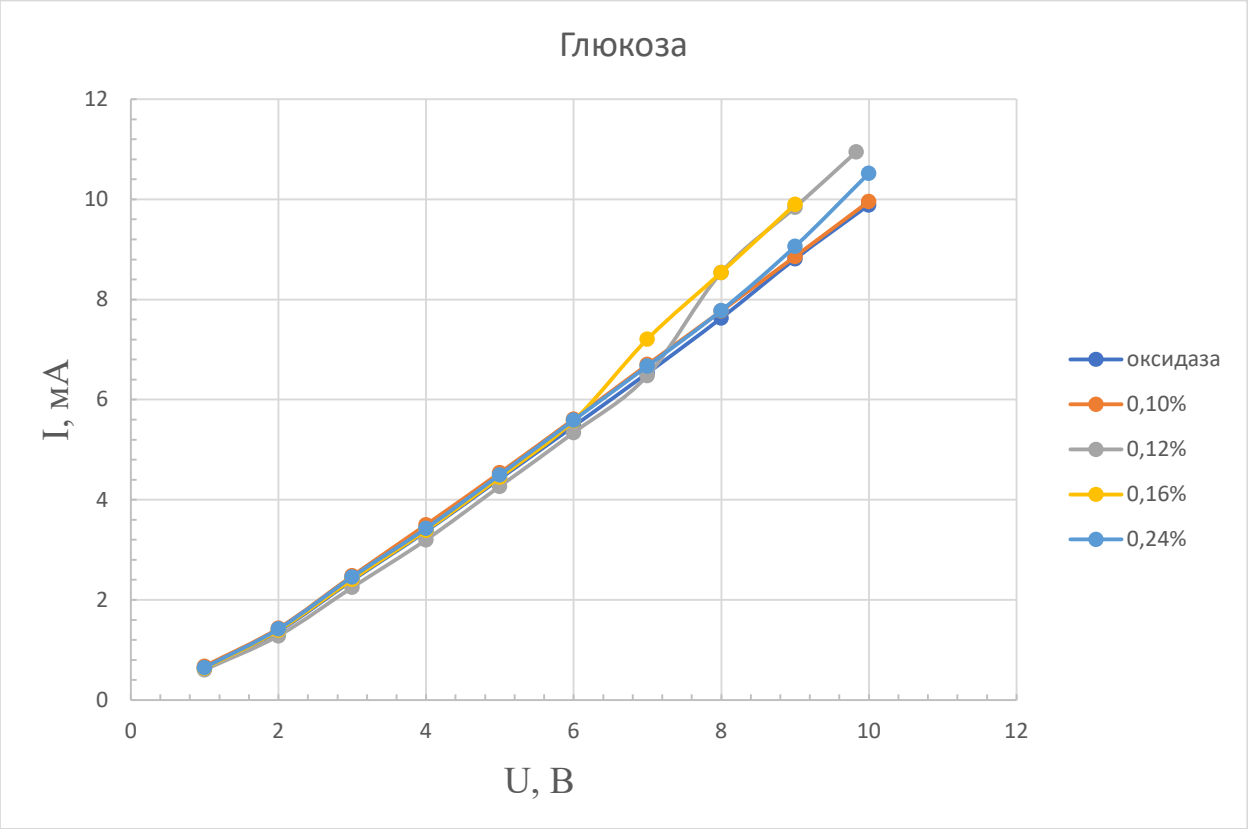

Рис.42. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищен)10 с.-30 хв.

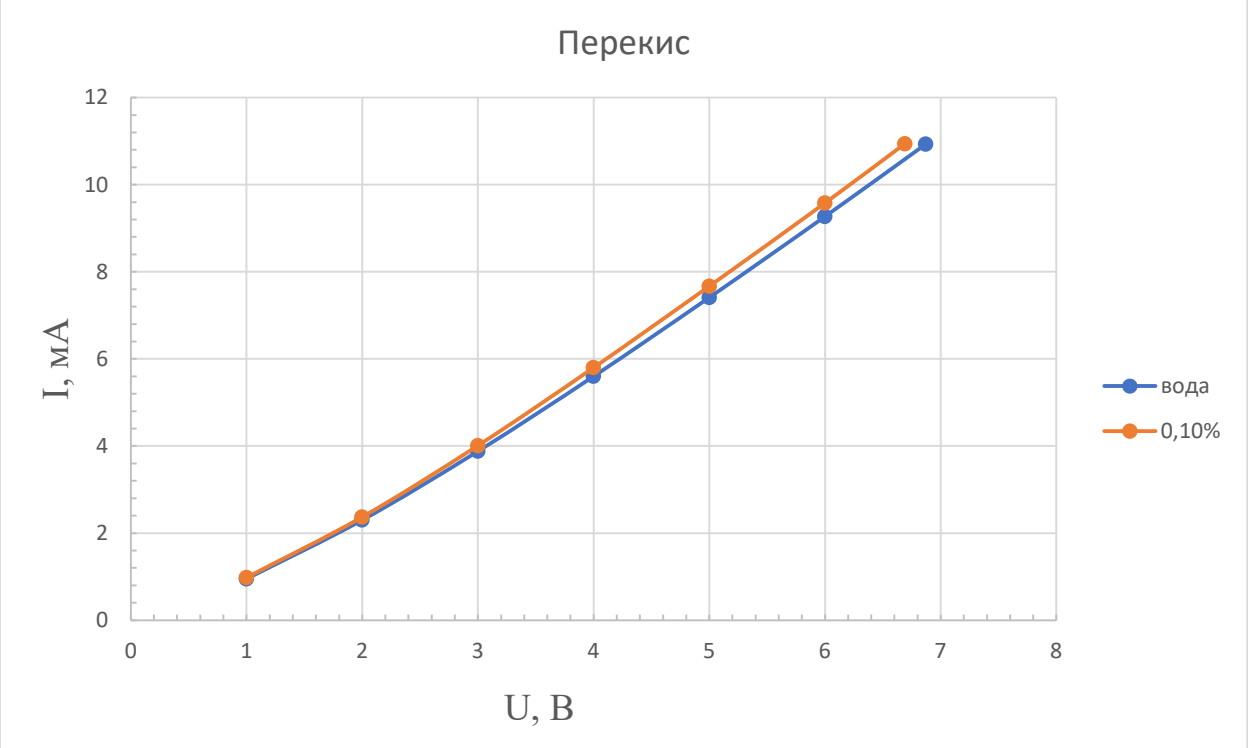

Рис.43. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Ag(не очищен)5 с.-50 хв.

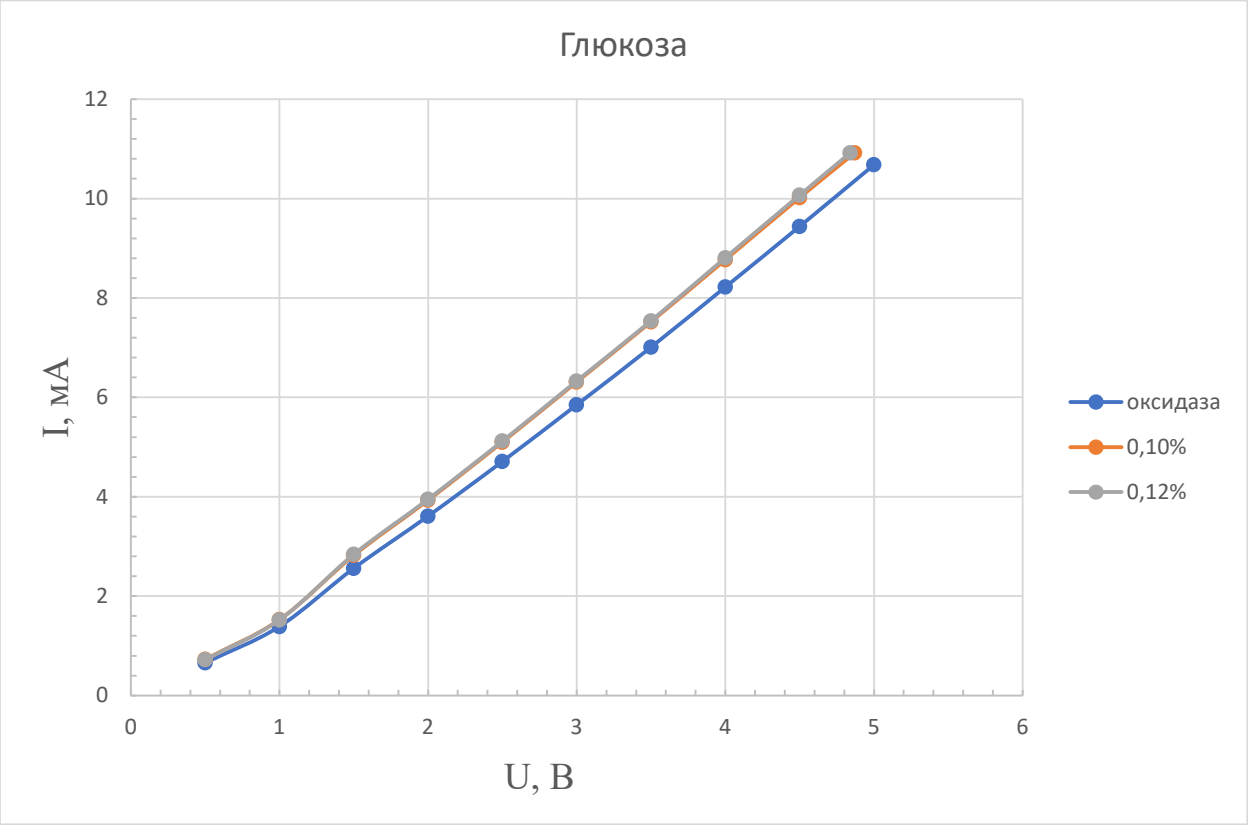

Рис.44. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Ag(не очищен)5 с.-50 хв.

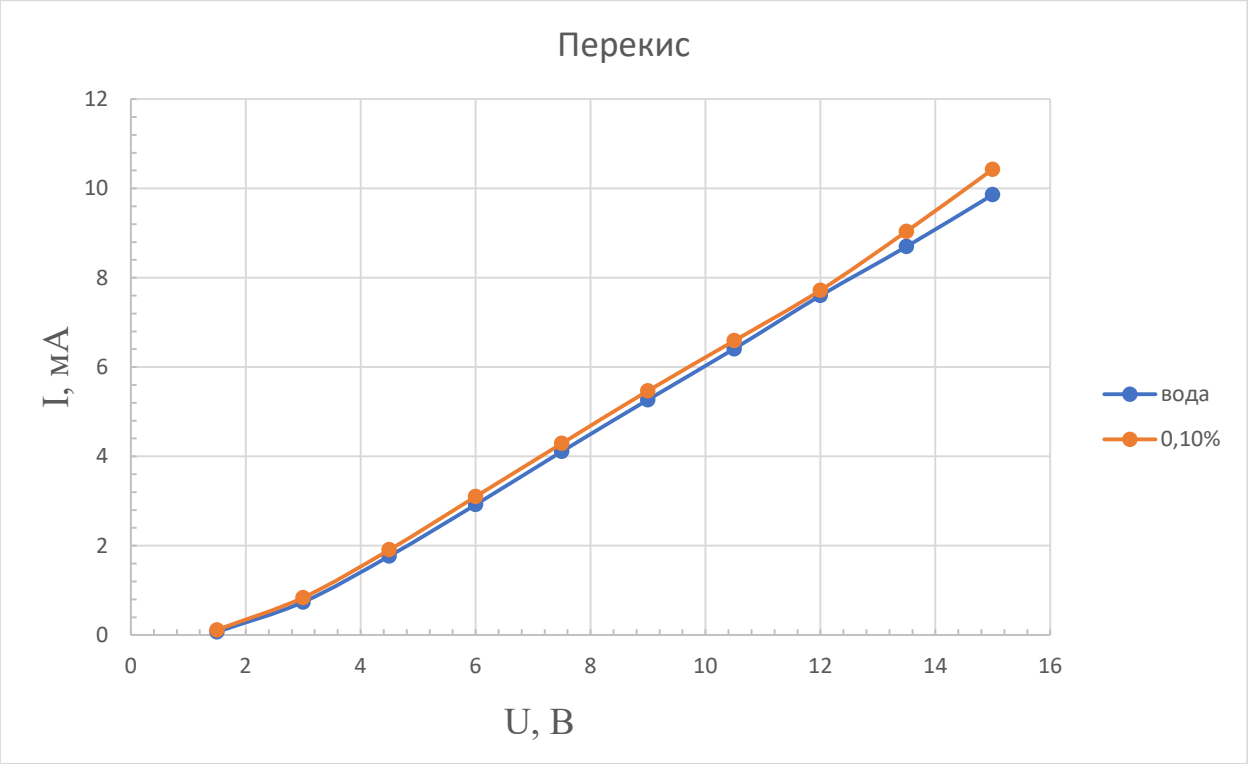

Рис.45. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(шв. очистка) 50 хв.

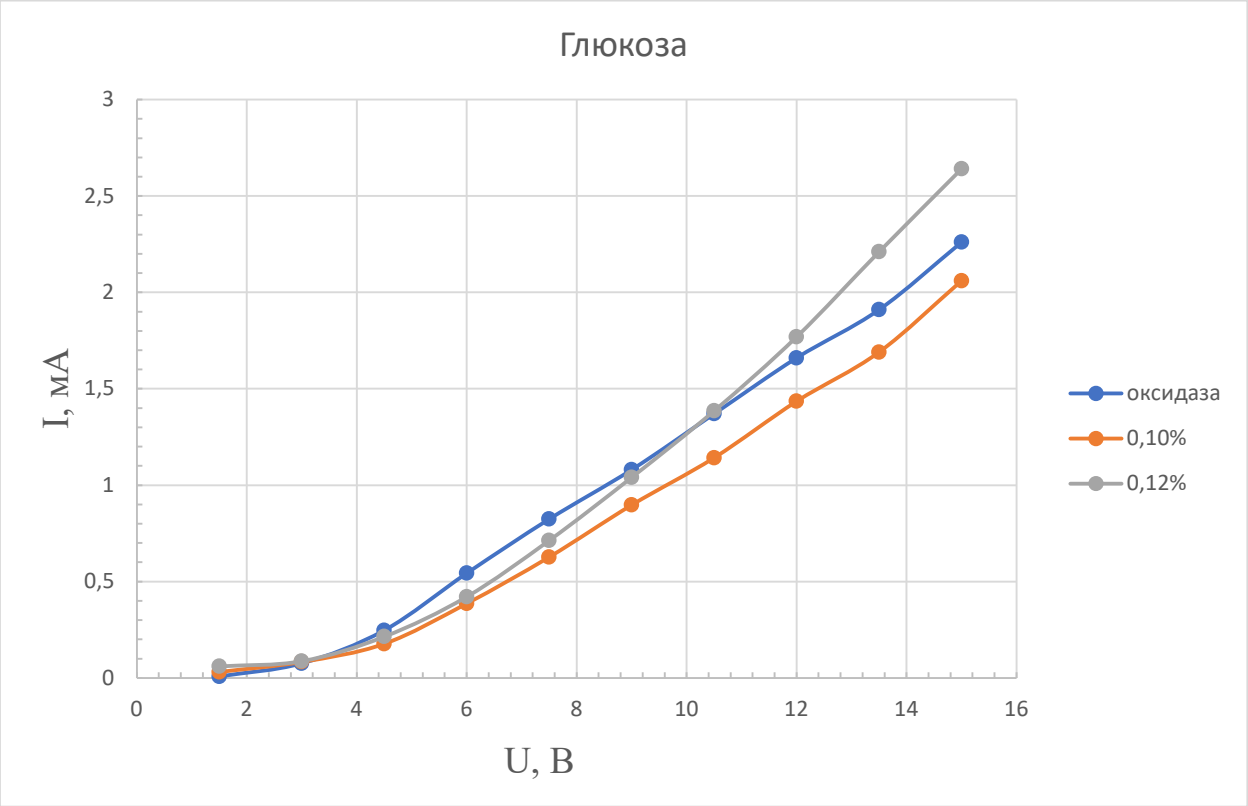

Рис.46. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(шв. очистка) 50 хв.

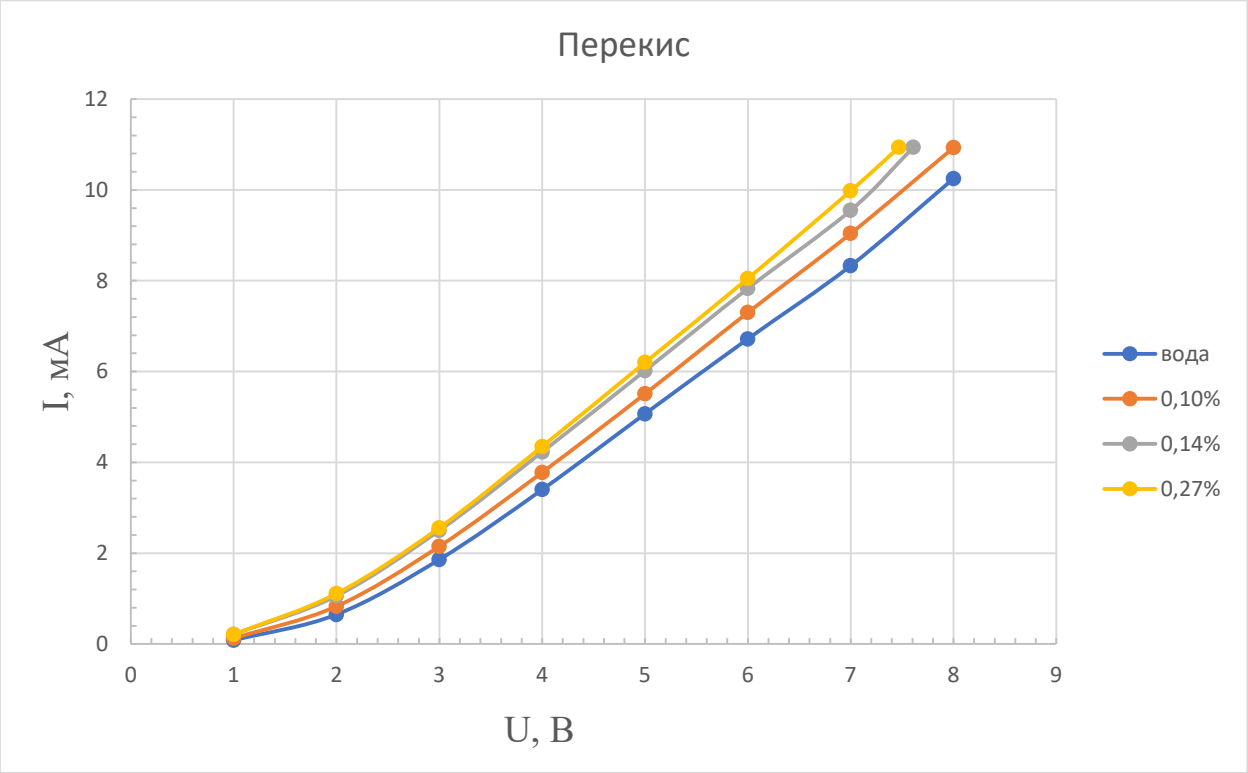

Рис.47. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(30 хв. очистка) 30 хв.

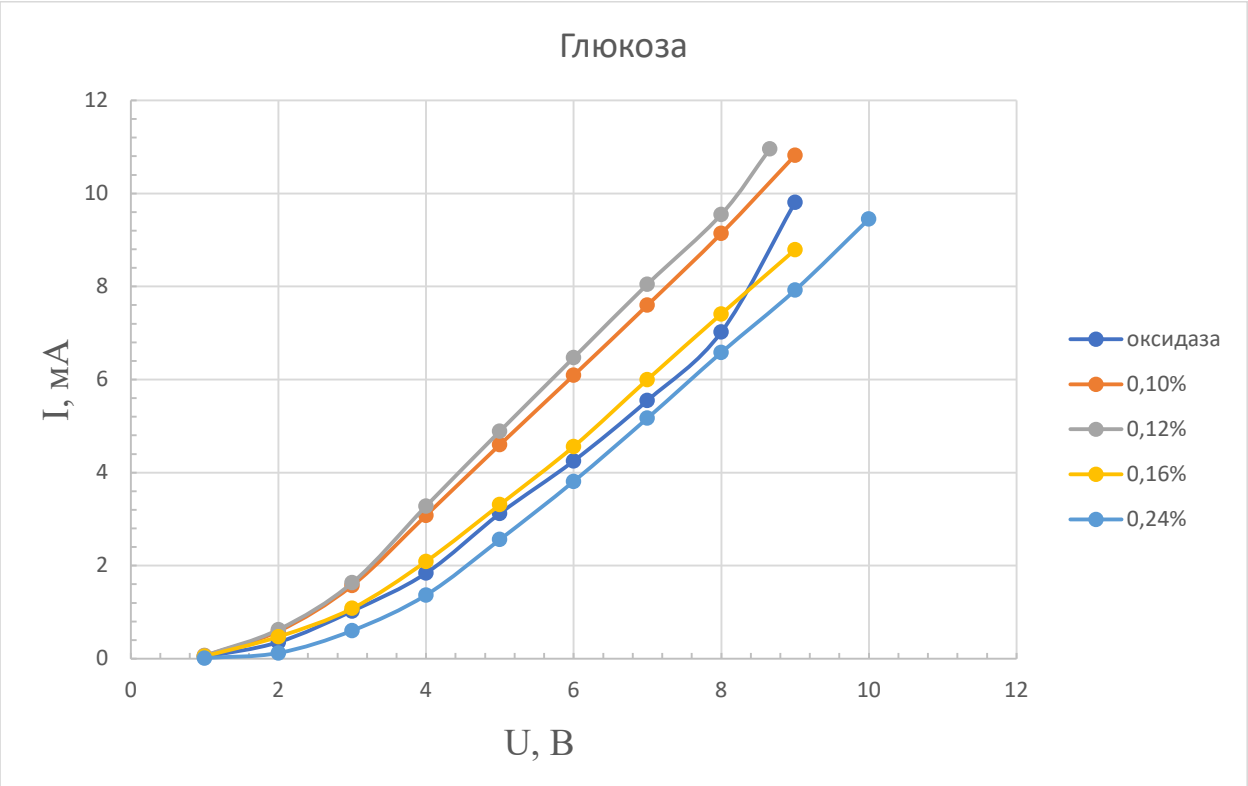

Рис.48. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(30 хв. очистка) 30хв.

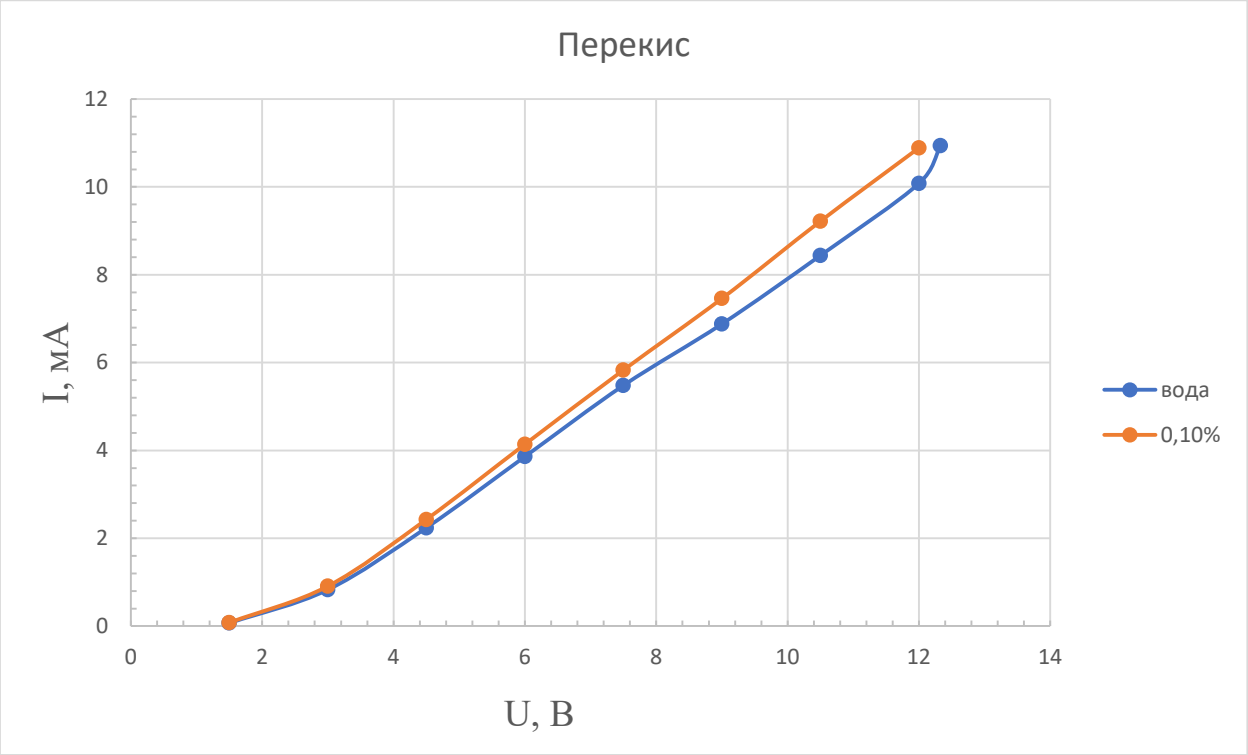

Рис.49. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(шв. очистка) 30 хв.

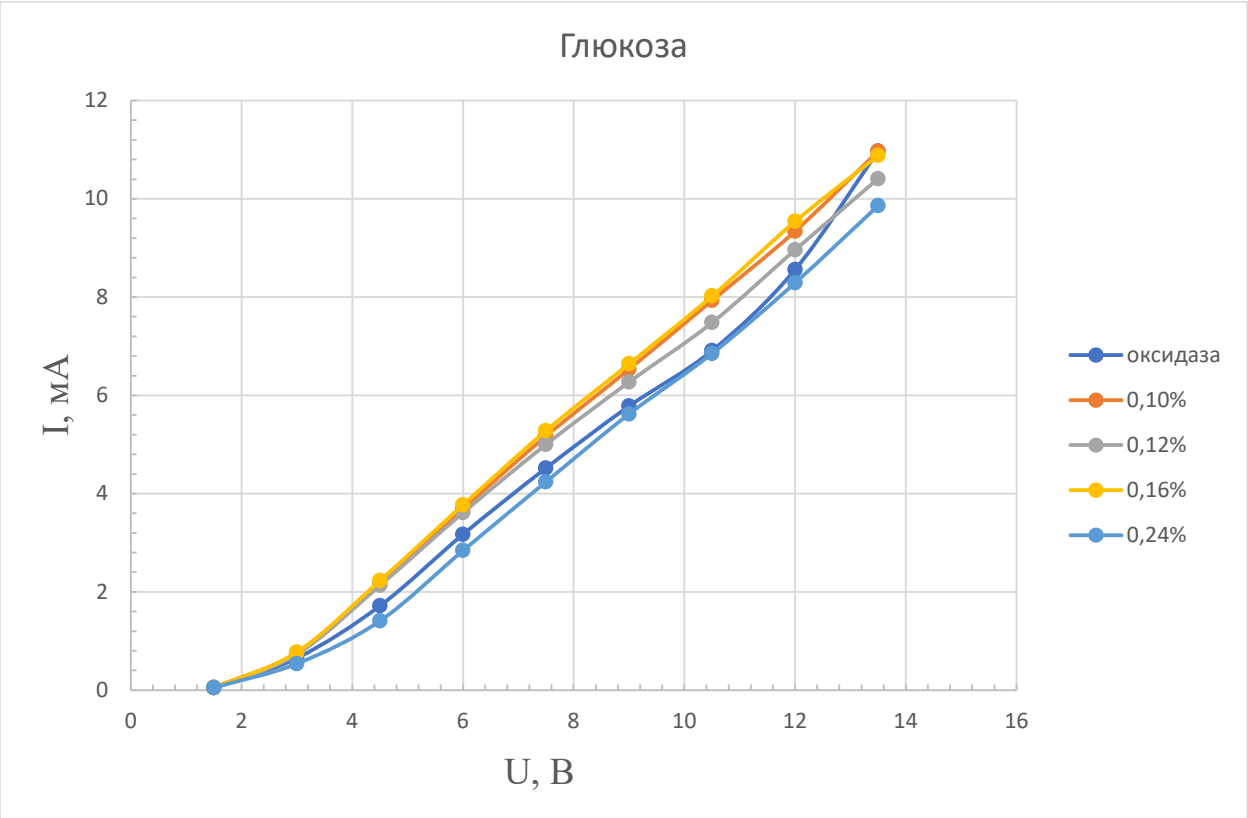

Рис.50. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(шв. очистка) 30 хв.

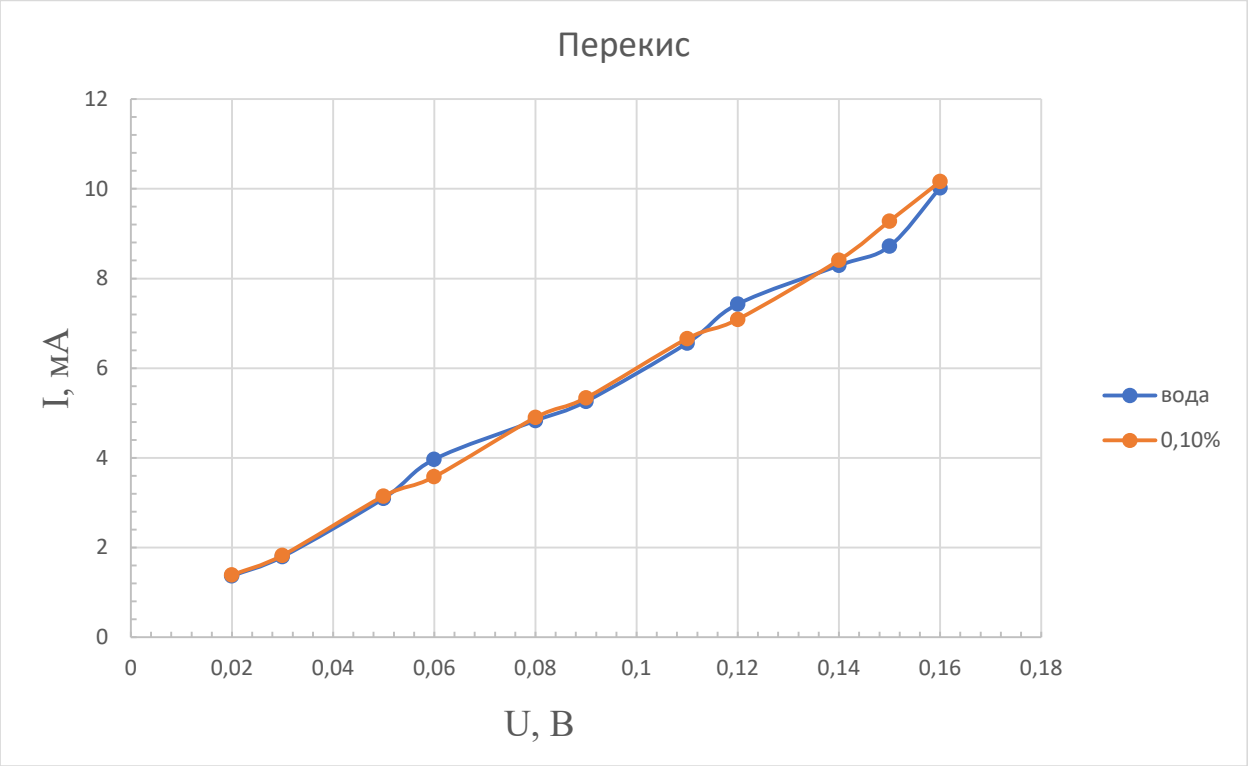

Рис.51. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(не очищ) 30 хв.

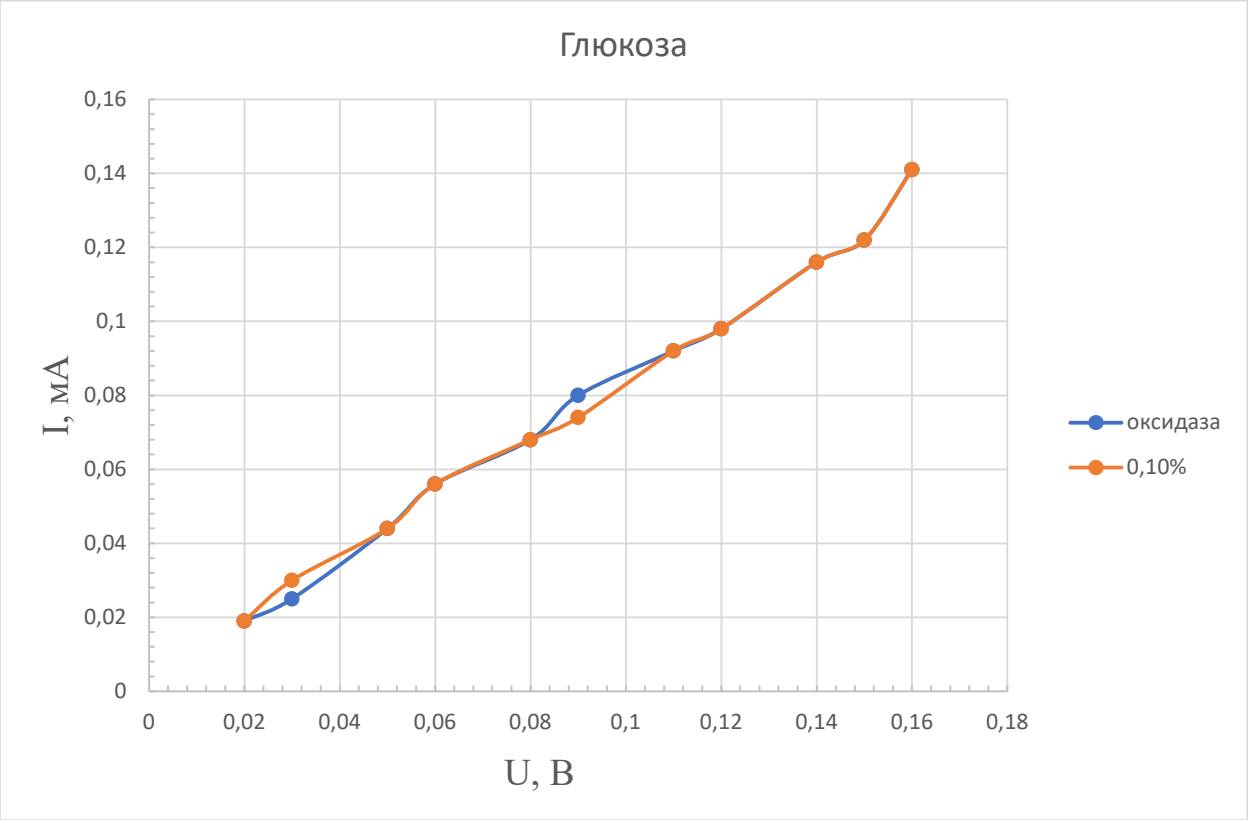

Рис.52. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(не очищ) 30 хв.

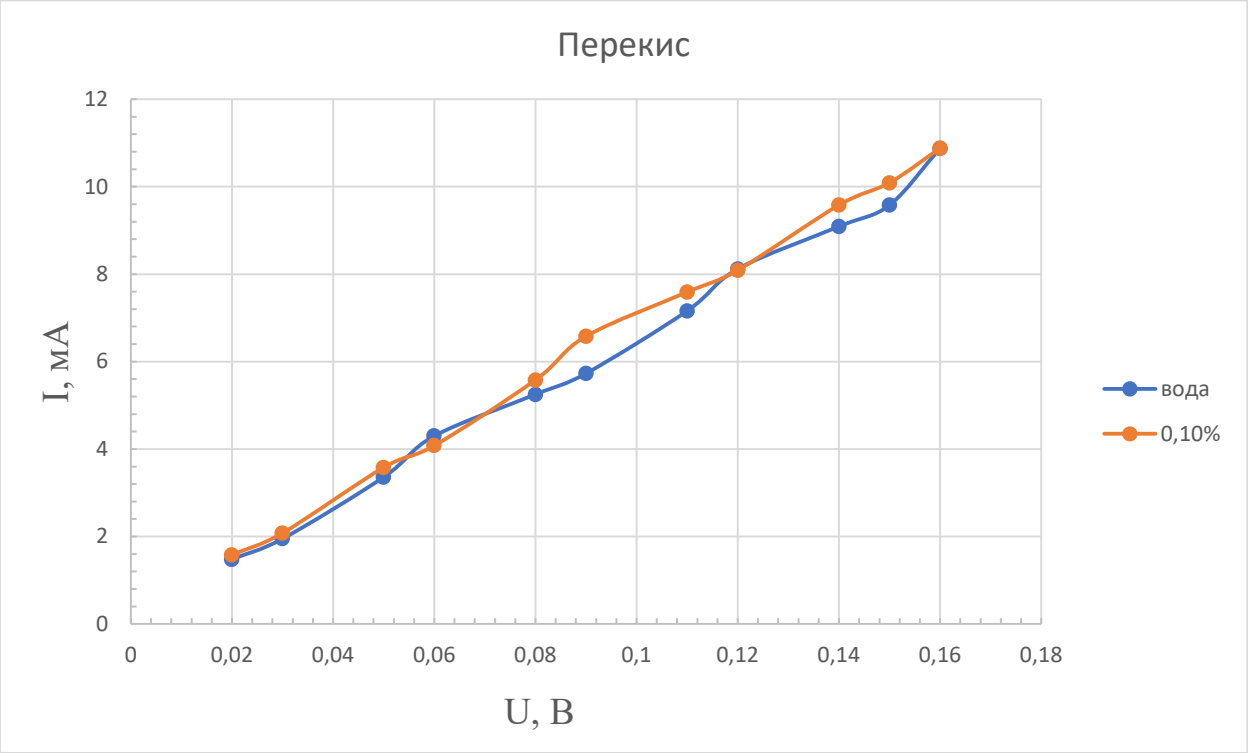

Рис.53. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(не очищен) 50 хв.

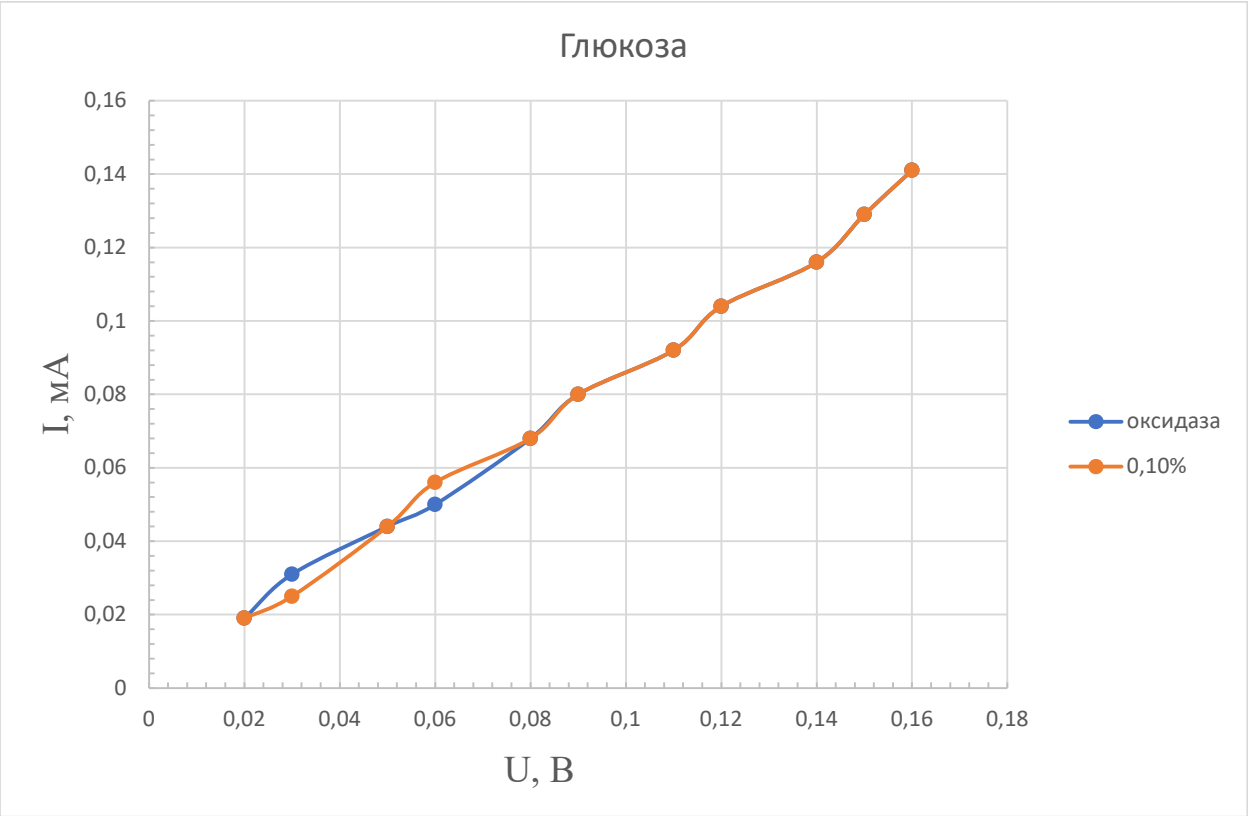

Рис.54. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(не очищ) 50 хв.

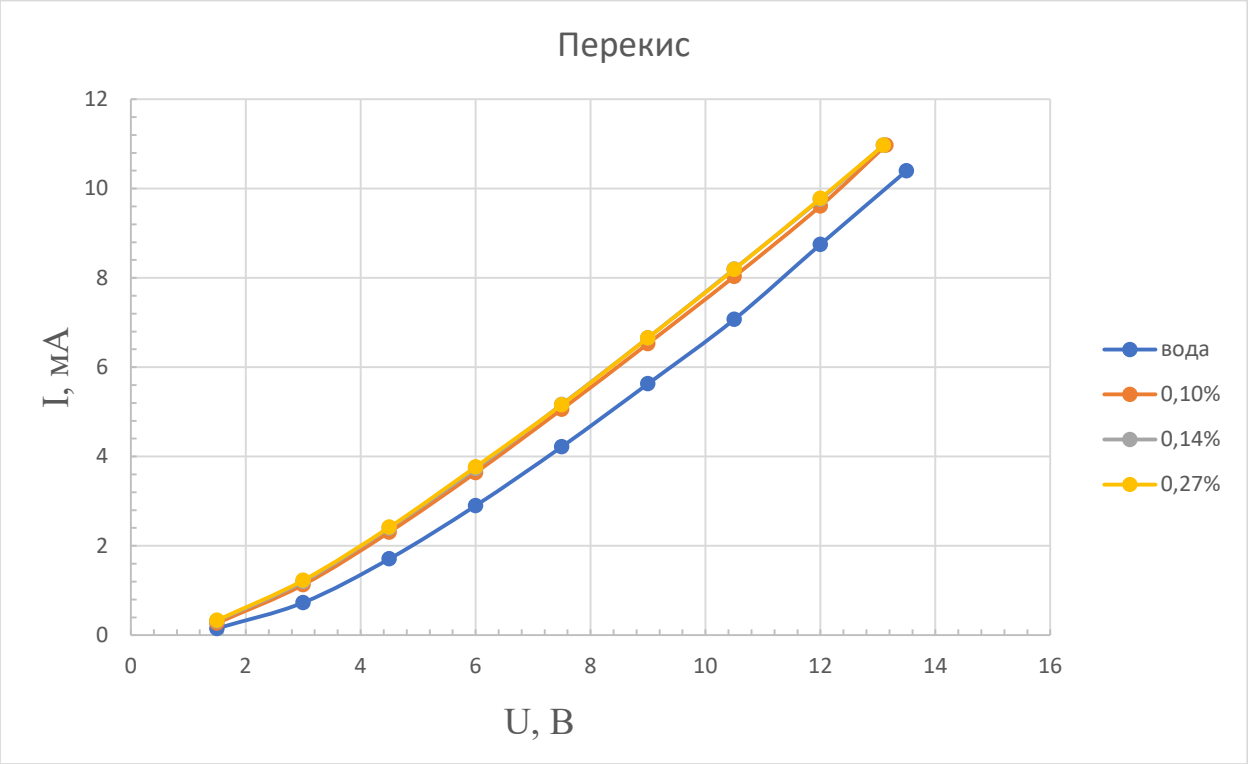

Рис.55. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Au(40-50nm) 60 хв.

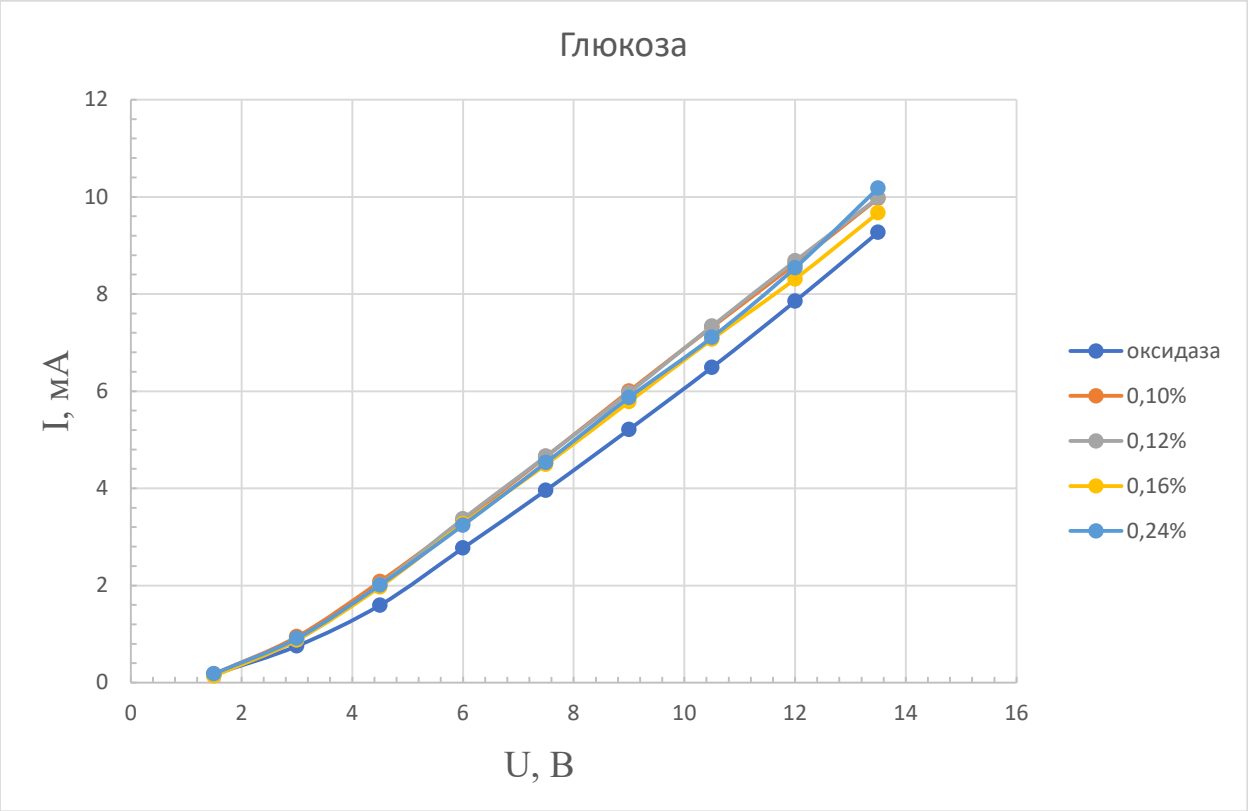

Рис.56. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Au(40-50nm) 60 хв.

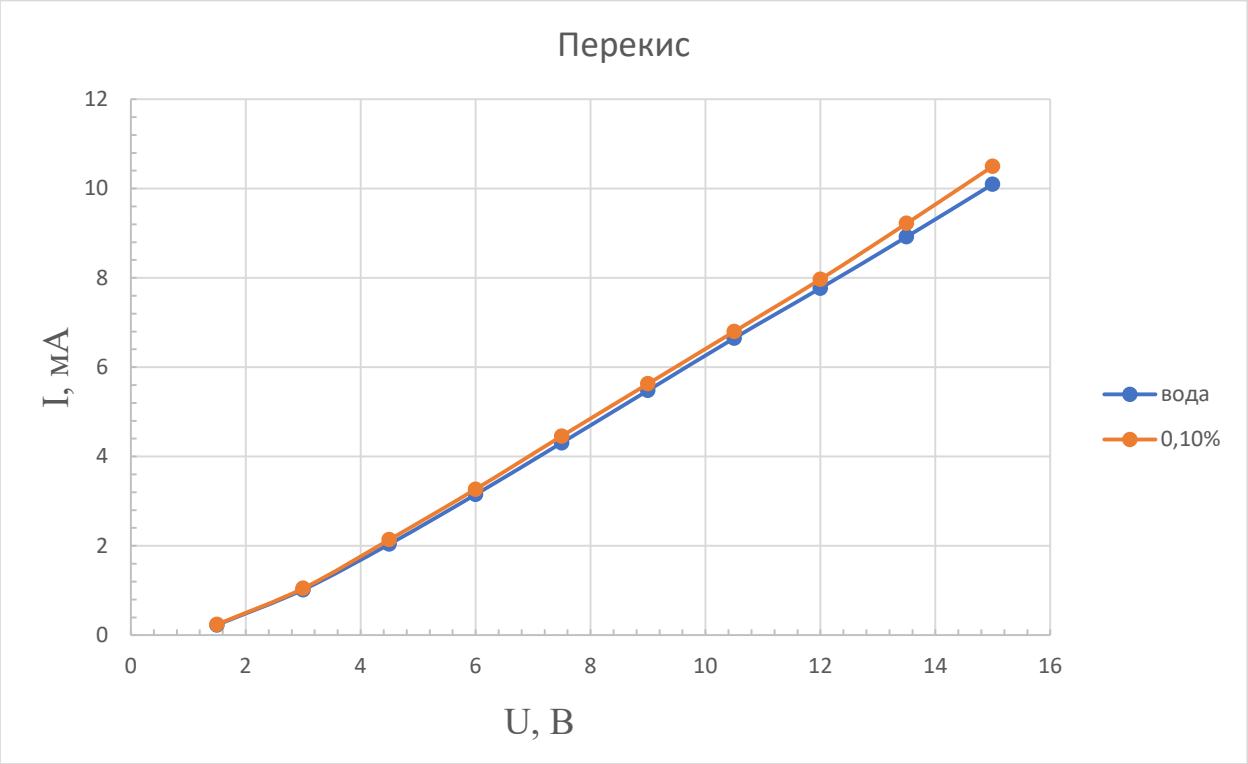

Рис.57. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Cu(30 хв. очистка) 40 хв.

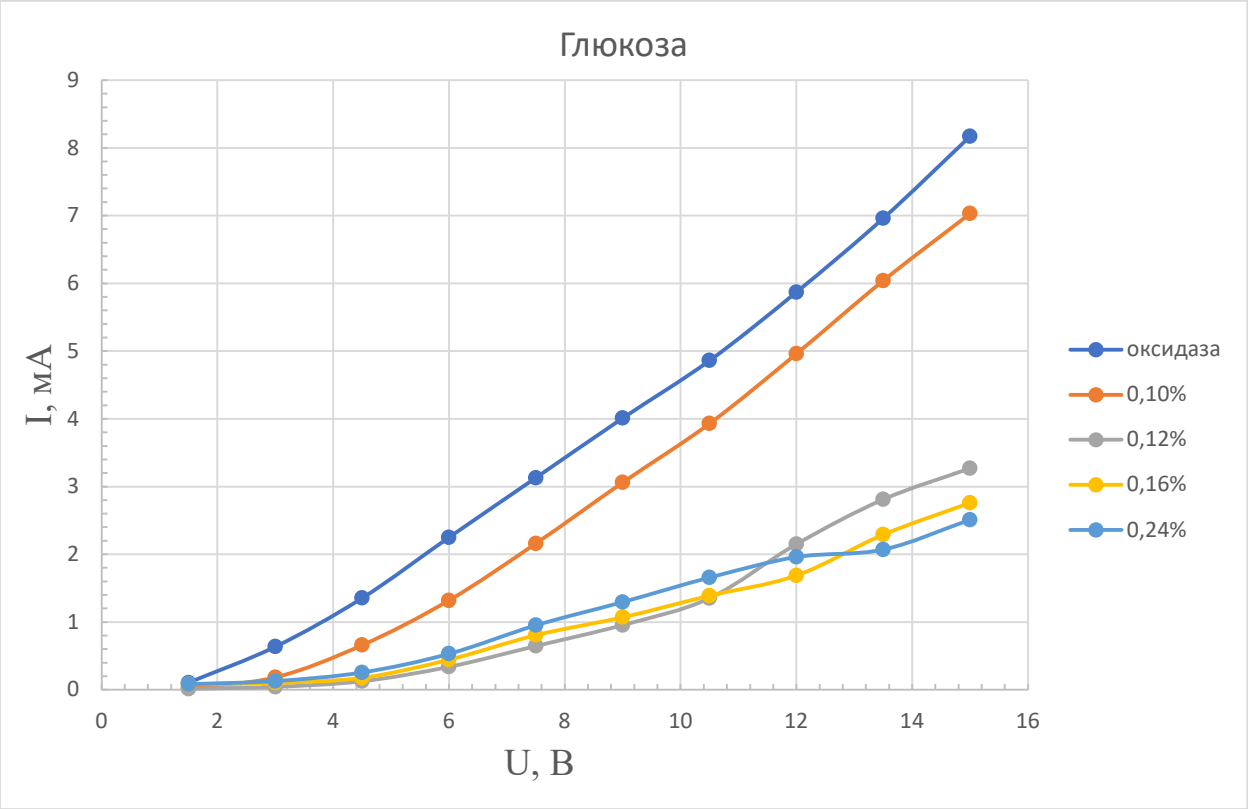

Рис.58. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Cu(30 хв. очистка) 40 хв.

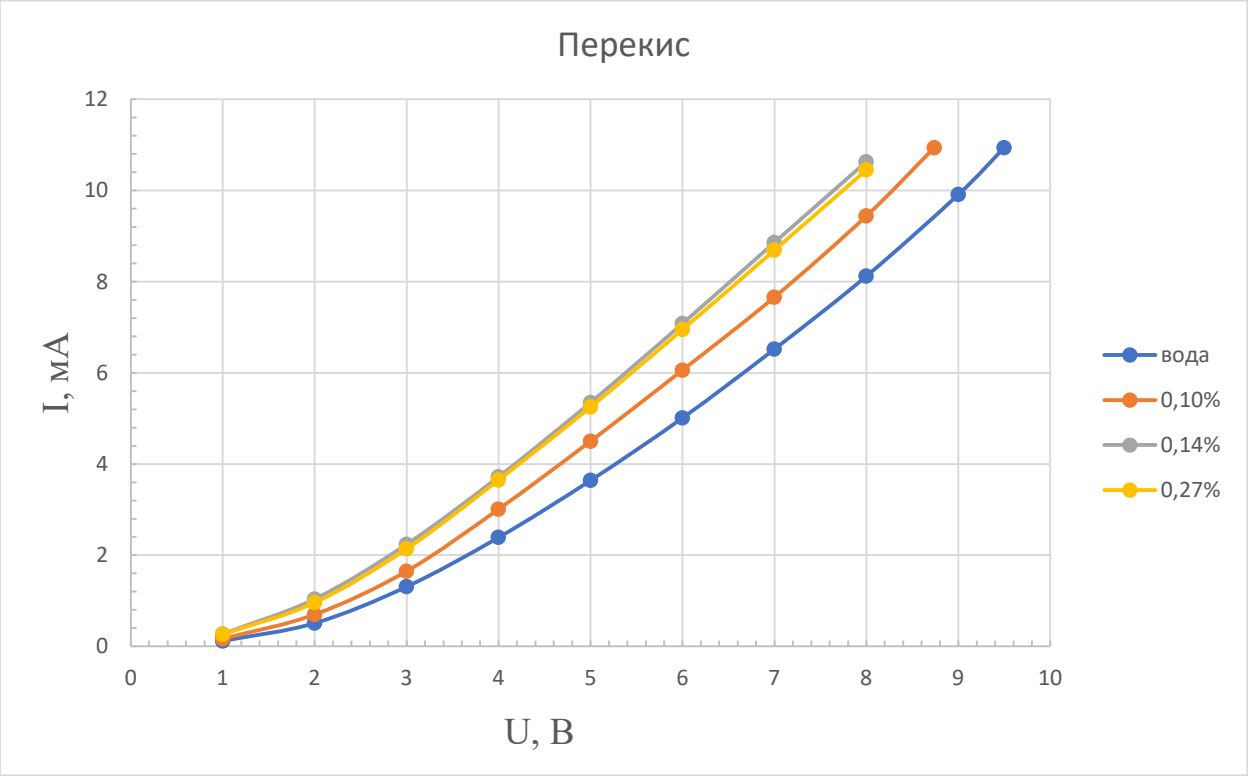

Рис.59. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Au(40-50нм) 40 хв.

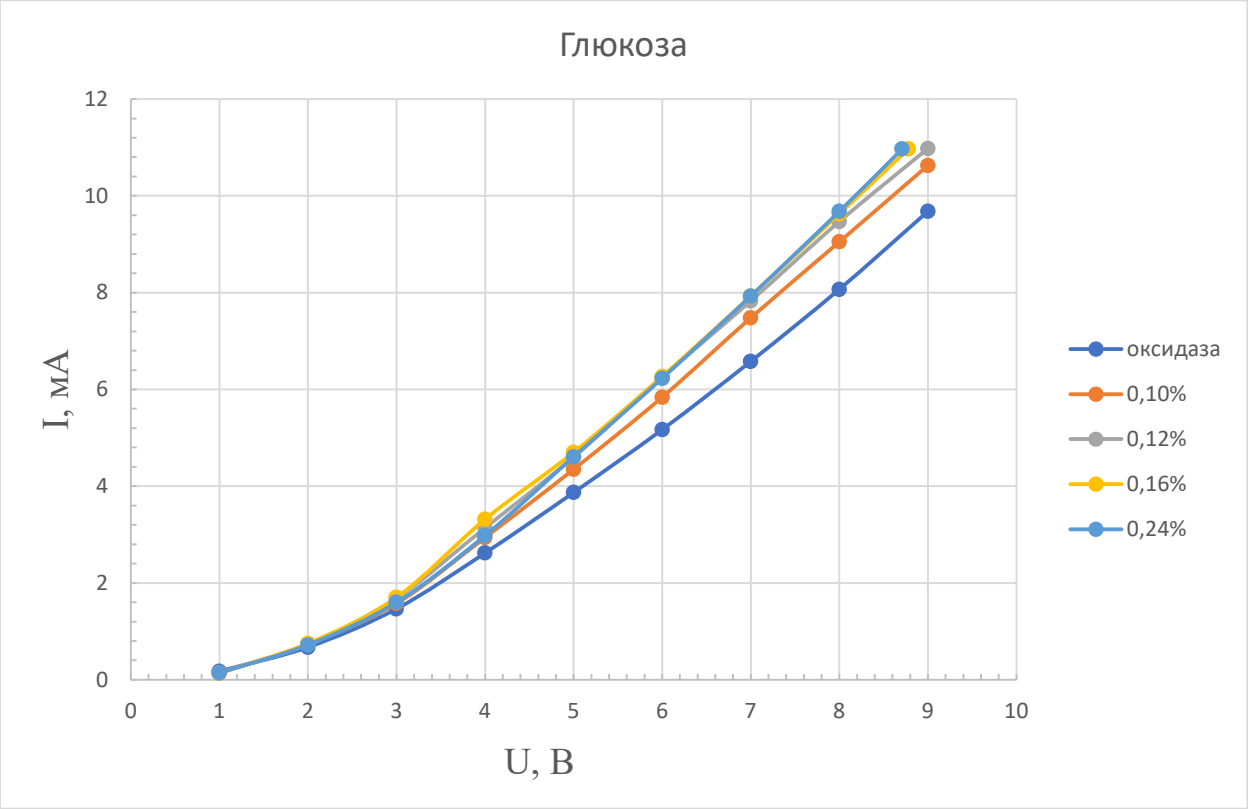

Рис.60. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Au(40-50нм) 40 хв.

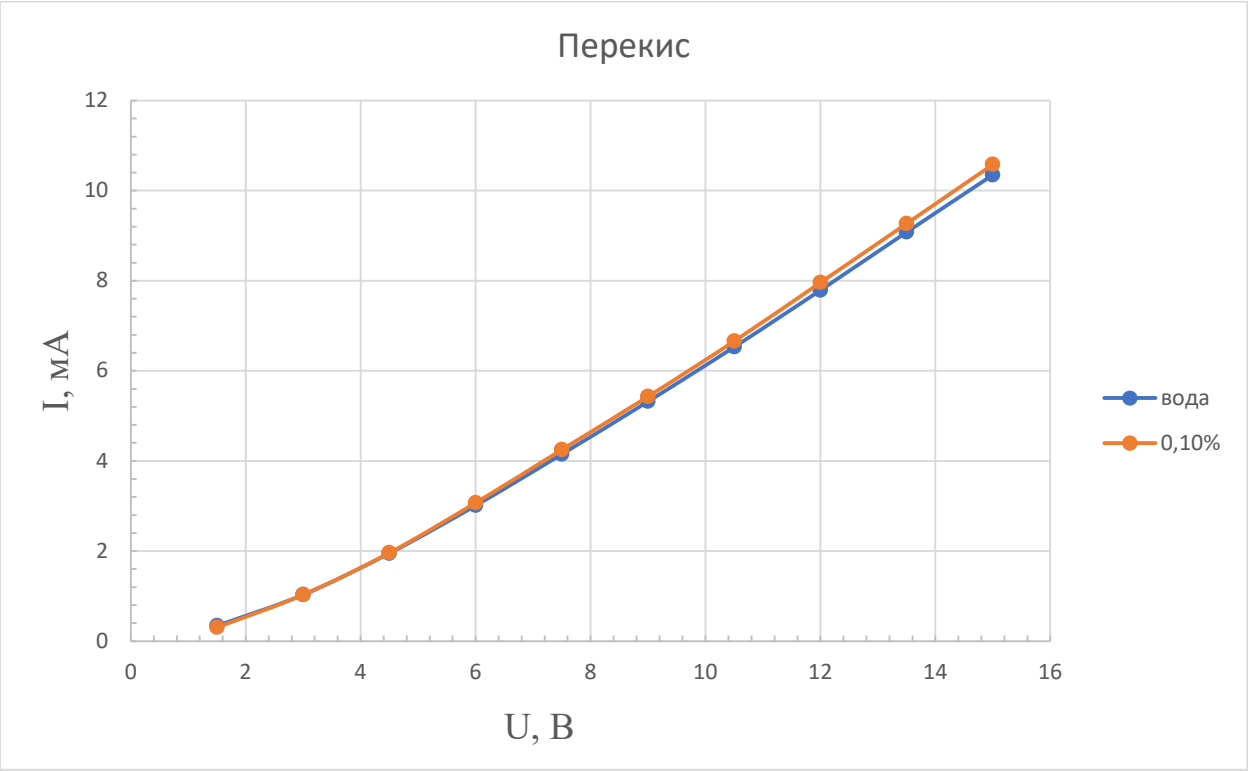

Рис.61. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка Au(n6) 60 хв.

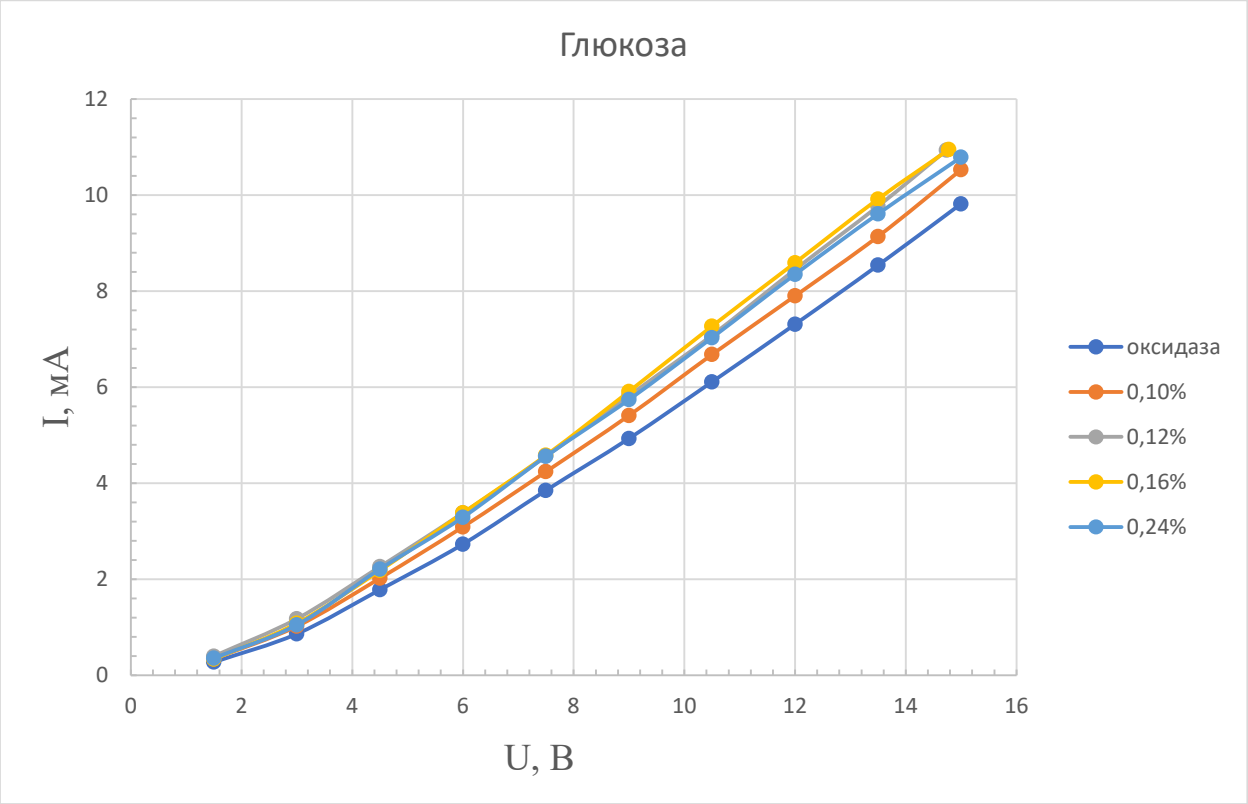

Рис.62. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка Au(n6) 60 хв.

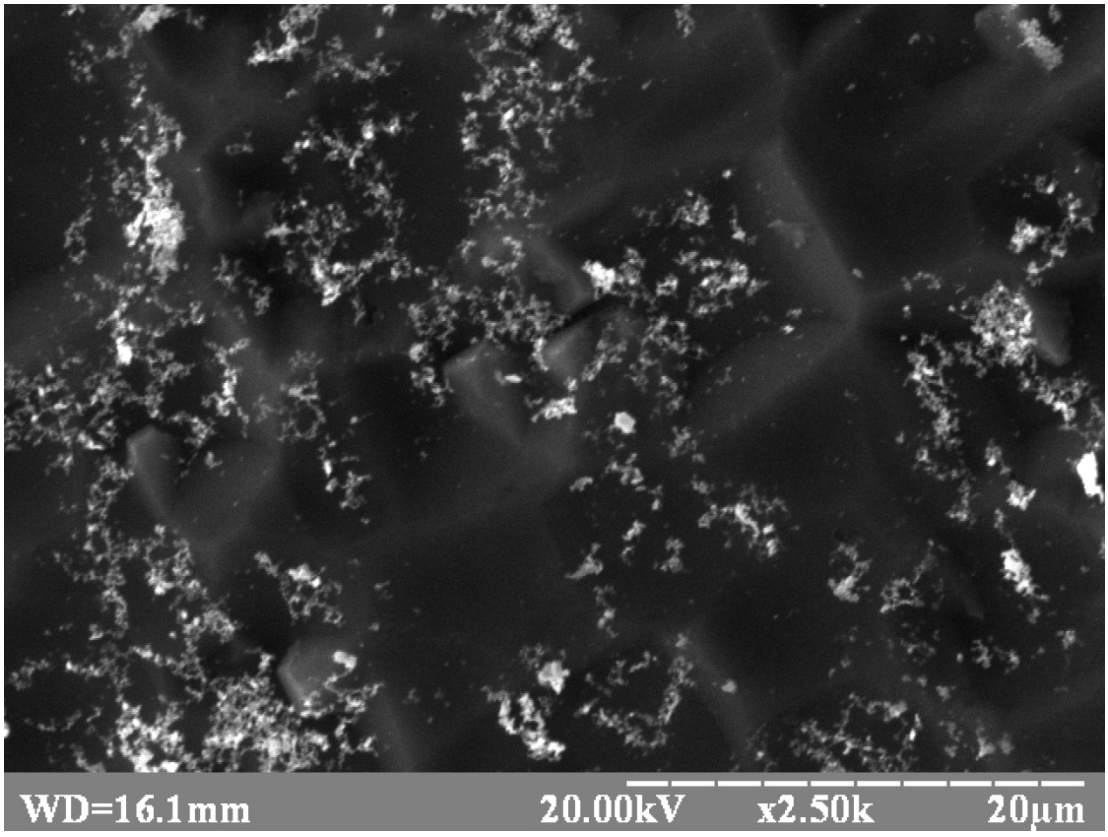

Рис. 63. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Au(N6) 60 хв.

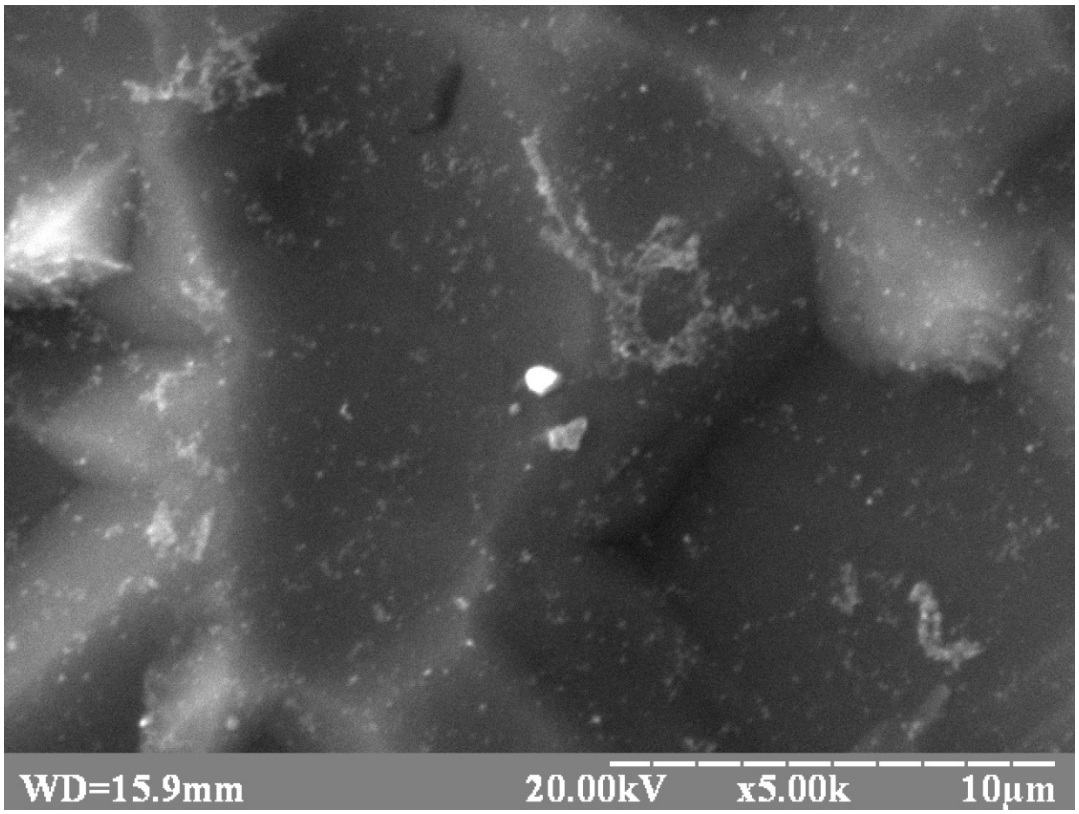

Рис. 64. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Au(40-50nm) 60 хв.

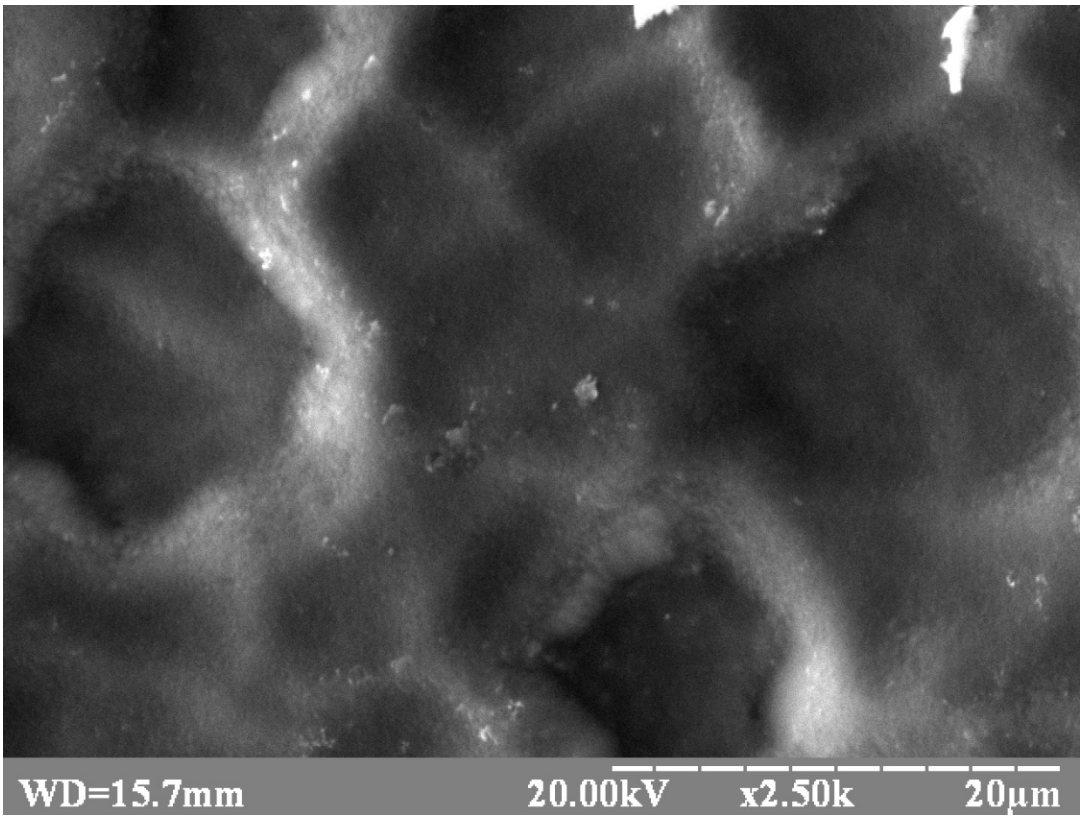

Рис. 65. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Cu(30 хв.очищ) 30хв.

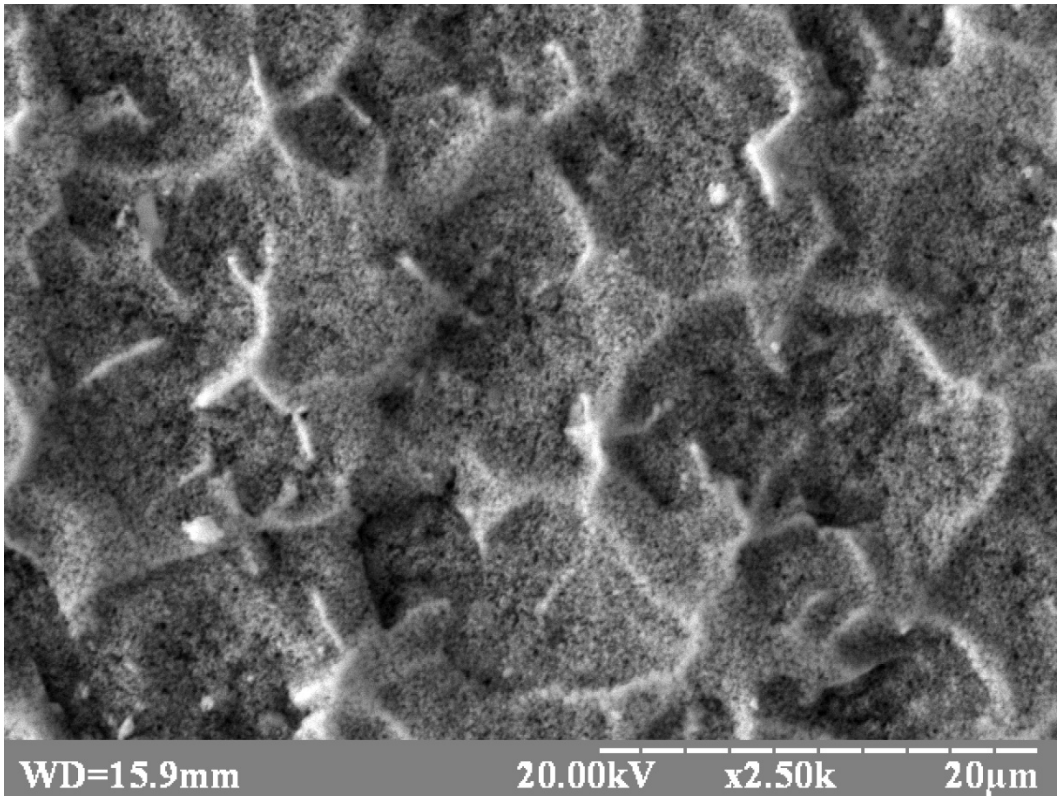

Рис. 66. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Cu(не очищ.) 50 хв.

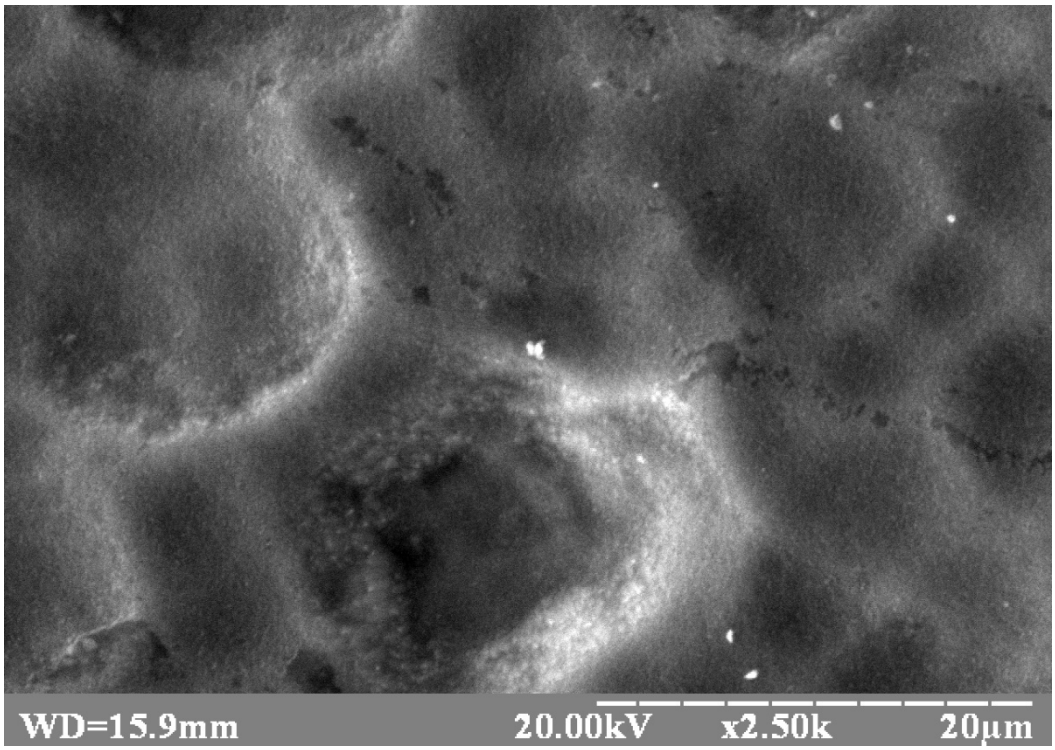

Рис. 67. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Cu(шв. очищ.) 50 хв.

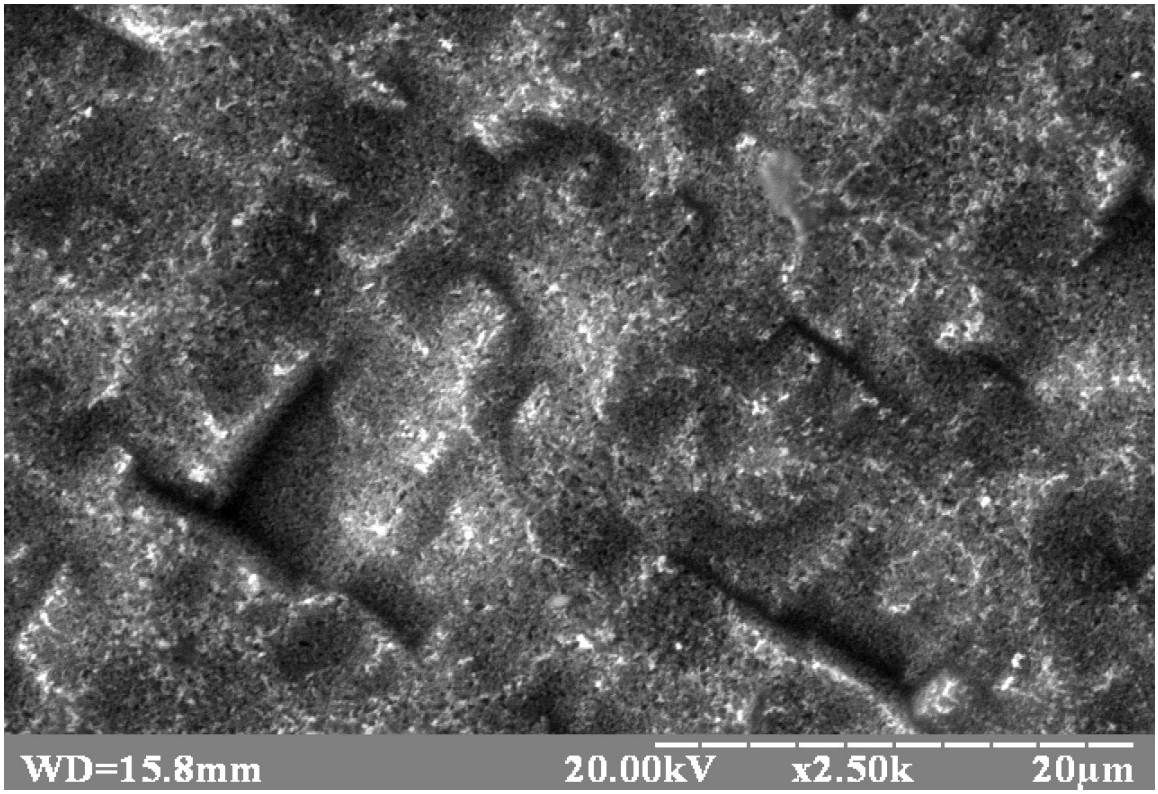

Рис. 68. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Ag(не очищ.) 15 с.- 50 хв.

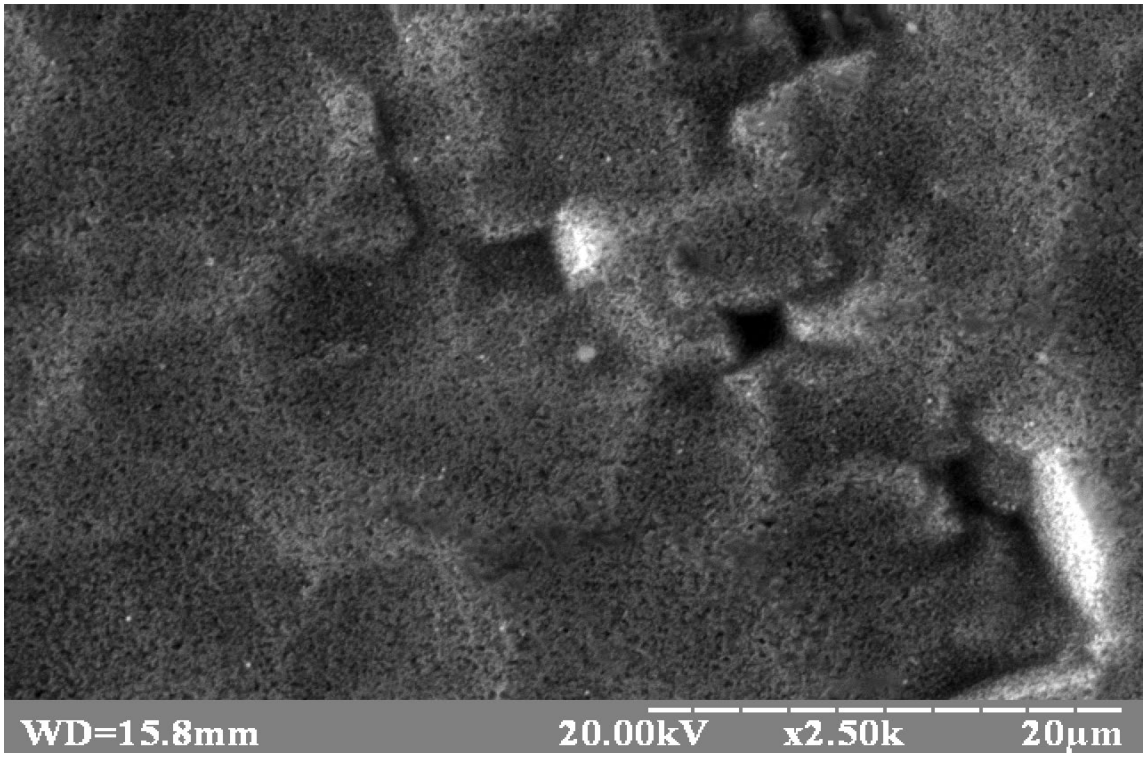

Рис. 69. Фотографія мікроскопії поверхні зразка Ag(очищ.) 15 с.- 50 хв.

Обробка результатів

Для порівняння ефективності детекції глюкози для різних металів використовуючи данні з цієї роботи, було вибрано 3 зразки з найкращими показниками кута ВАХ при збільшенні концентраціїї перекису та глюкози. Висновок що до кожного з металів можна зробити опираючись на такі характеристики і їх графіки:

1) Кут нахилу(tilt) який визначається як tilt = ΔI/ΔU, де ΔI та ΔU це загальна зміна току та напруги відповідно, протягом вимірювання за певної концентрації C.
2) Чутливість(a) яка визначається як a = Δtilt/ΔC, де Δtilt це загальна зміна куту нахилу ВАХ від базового виміру з водою при перекисі та глюкозооксидзою при глюкозі для певного зразка, ΔC це загальна зміна концентрації перекису та глюкози.

Приклад розрахунків:
Беремо значення з таблиці для Cu(30 хв. очищ.) 30 хв.:

1) Кут нахилу для концентрації рочзину перекису 0,1%, tilt = ΔI/ΔU, tilt = (9,04 - 0,126)/(7 - 1) = 1,485 мА/В.
   Δtilt - у таблиці позначено як зміна куту нахилу відносно води(порахованної таким самим чином), у цьому випадку визначається як Δtilt = 1,485 - 1,374 = 0,111 мА/В.
   Аналогічно розраховуються кути нахилу для інших концентрацій, а також для глюкози та різних зразків.
2) Чутливість зразка для концентрації рочзину перекису 0,1%, a = Δtilt/ΔC, a = (1,628 - 1,485)/(0,27 - 0,1) = 0,84.
   Якщо чутливічть виявляється від’ємною величиною то вона береться по модулю. Аналогічно визначається чутливість для інших зразків.

Таблиця 53. Tilt та a виміру перекису для кращих зразків

	Cu(30 хв. очищ) 30 хв.		Au(40-50нм) 40 хв.		Ag(очищ.)15 с.-40 хв.	
c, %	Δtilt	tilt	Δtilt	tilt	Δtilt	tilt
вода	0	1,374	0	1,143	0	0,105
0,1	0,111	1,485	0,182	1,324	0,043	0,149
0,14	0,181	1,556	0,336	1,479	0,245	0,351
0,27	0,254	1,628	0,312	1,455	0,277	0,383

Таблиця 54. Tilt та a виміру глюкози для кращих зразків

	Cu(30 хв. очищ) 30 хв.		Au(40-50нм) 40 хв.		Ag(очищ.)15 с.-40 хв.	
c, %	Δtilt	tilt	Δtilt	tilt	Δtilt	tilt
оксидаза	0	0,993	0	1,128	0	0,598
0,1	0,298	1,296	0,144	1,272	0,053	0,545
0,12	0,357	1,335	0,205	1,333	0,01	0,608
0,16	0,053	1,051	0,228	1,356	0,028	0,624
0,24	0,059	0,938	0,234	1,362	0,215	0,813

Таблиця 55. Чутловості кращих зразків на перекис водню

зразок	Cu(30 хв. очищ) 30 хв.	Au(40-50нм) 40 хв.	Ag(очищ.)15 с.-40 хв.
a, мА/В%	0,84	0,77	1,38

Таблиця 56. Чутливість кращих зразків на глюкозу

зразок	Cu(30 хв. очищ) 30 хв.	Au(40-50нм) 40 хв.	Ag(очищ.)15 с.-40 хв.	Au(n6) 60 хв.	Ag(не очищен) 10 с.-50 хв.	Cu(шв. очистка) 30 хв.
a, мА/В%	2,55	0,64	1,91	0,27	0,59	0,31

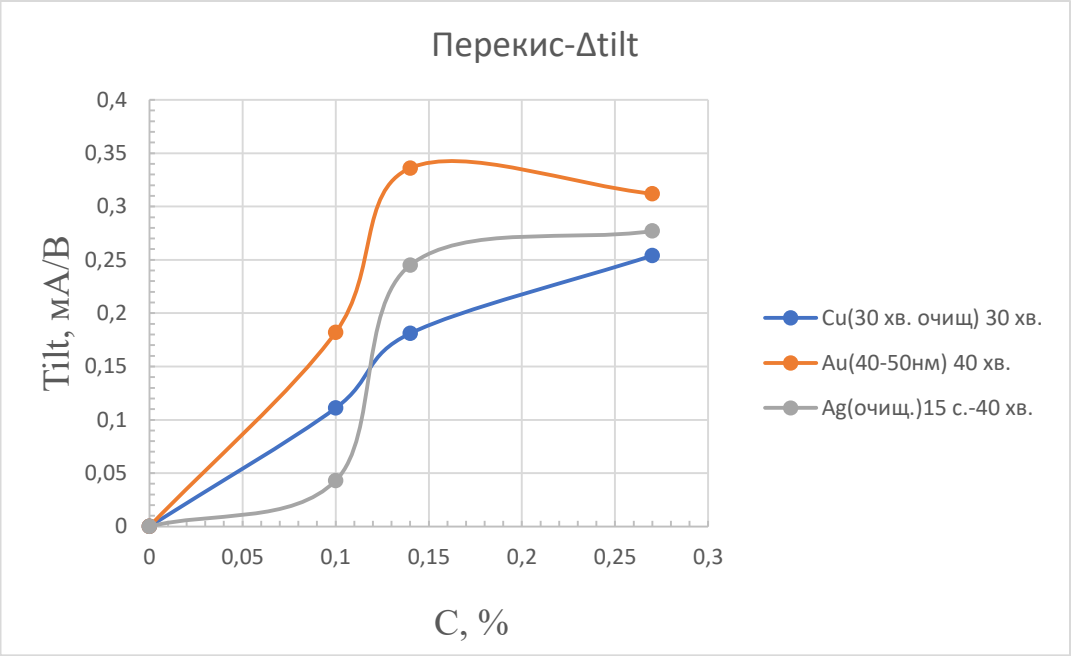

Рис.62. Зміна кута нахилу ВАХ відносно води кращих зразків, за різної концентраціїї перекису водню

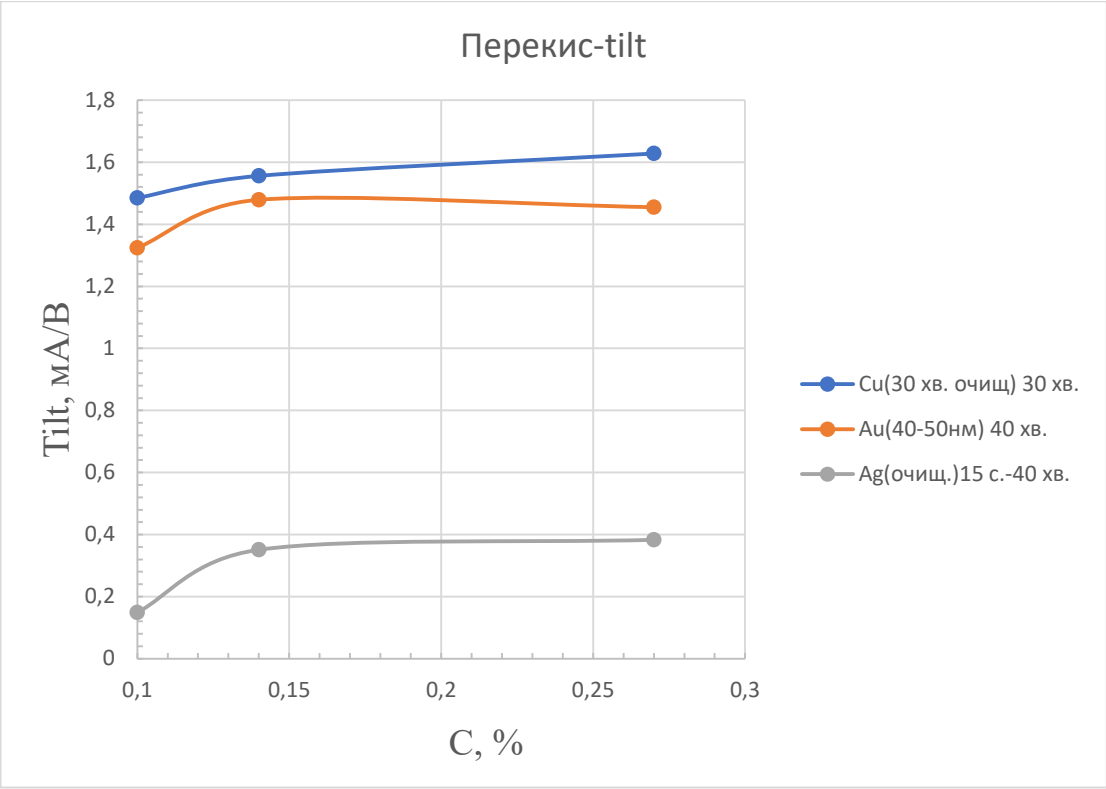

Рис.63. Зміна кута нахилу ВАХ кращих зразків, за різної концентраціїї перекису водню

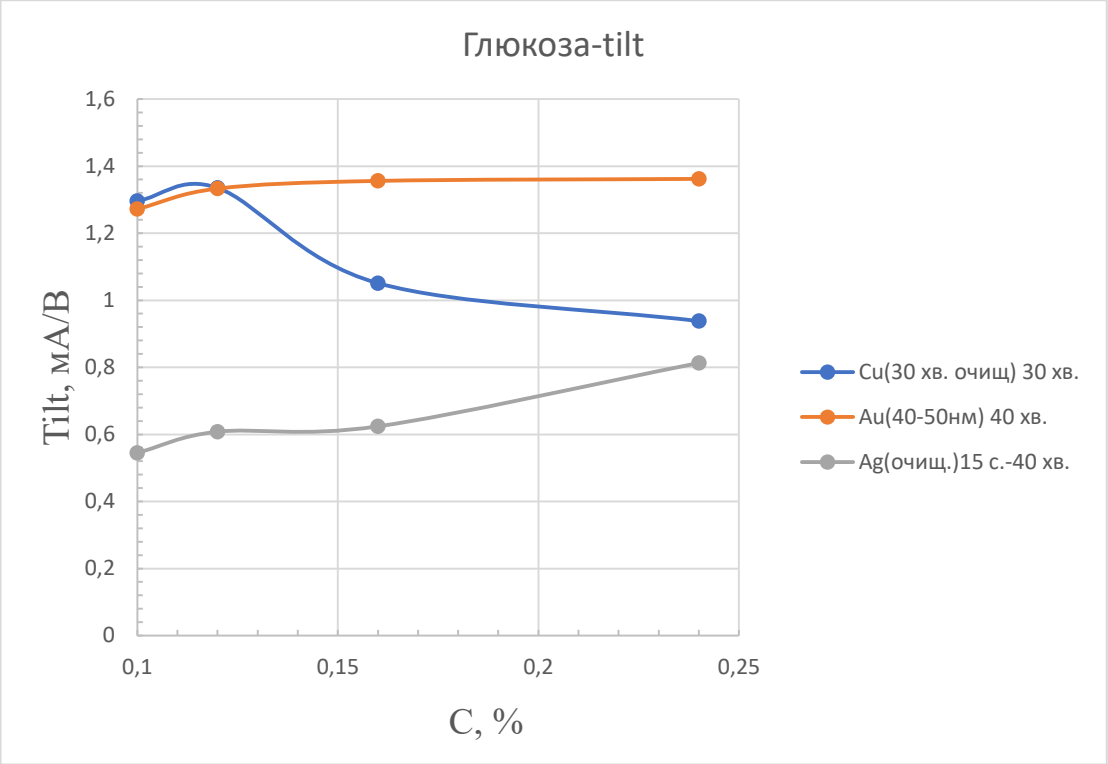

Рис.64. Зміна кута нахилу ВАХ кращих зразків за різної концентраціїї глюкози

Висновки

В роботі був досліджений вплив методу формування чутливого шару на ефективність детекції перкису водню та глюкози за допомогою структур пористий кремній-кремній з нанокристалітами металу (золото, слірбло, мідь). Детектування відбувається за рахунок утворення іонів в розчині аналіту внаслідок реакції розкладу перекису водню або глюкози та їх взаємодії з поверхнею сенсора. Оскільки сенсор мав резистивну структуру та близькі до лінійних ВАХ, у якості параметра за яким відбувалася детекція був обраний нахил вольт-амперної характеристики

За допомогою растрової електронної мікроскопії було показано що при використанні різних металів під час метал-стимульованого травлення утворюється кардинально різна структура поверхні. Відповідно до хімічного аналізу поверхні кількість металевих часток є переважно невисокою - від 0.1% для пластин після хімічної очистки від металу до 10% для пластин без очистки.

За результатами вимірювання було показано що найкращі результати були отримані для пластин очищених від металів (до 1%) та невисоким (30-40 хв) часом утворення пористого шару. Водночас необхідно відзначити що найвища чутливість до перекису водню (1.38 мА/В%) була отримана для пластини з слідами срібла, а найвища чутливість для глюкози (2.55 мА/В%) - для пластини з слідами міді, що корелює з властивістю цих металів каталізувати реакції розкладу відповідно перекису водню та глюкози. Також необхідно відмітити що у випадку міді з ростом концентрації глюкози нахил ВАХ зменшувався, а для срібла - зростав, що вказує на різний характер процесів перерозподілу заряду

Список використаної літератури

1. Mahbubur R., Ahammad S., Jin J. A Comprehensive Review of Glucose Biosensors Based on Nanostructured Metal-Oxides // Sensors. – 2010. – P. 2-5.
2. Amir A., Parvaneh N., Alireza A., Miguel G., Jafar E. Electrochemical biosensors for glucose based on metal nanoparticles // Trends in Analytical Chemistry. – 2012. – P. 6–10.
3. Oliver S., Toumazou C. Review Article Glucose sensors: a review of current and emerging technology // A. E. G. Cass and D. G. Johnston Institute of Biomedical Engineering and Department of Metabolic Medicine, 2008. – P. 3.
4. Tian K., Prestgard M., Tiwari A. A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors // University of Utah, Salt Lake City, 2014. – P. 15.
5. Huang Z., Geyer N., Werner P., Boor J., Gösele U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review – 2011. – P. 7.
6. Zhang X.G. Porous silicon: morphology and formation mechanisms // Modernaspects of electrochemistry – 2005. – No.39. – P. 65–133.
7. Горячев Д., Беляков, М. О механизме образования пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34, вып.9. С.1130 – 1134.
8. Cao D., Anh C. Formation of mosaic silicon oxide structureduring metal-assisted electrochemical etching of silicon at high current density // Journal of Electronic Materials. – 2016. – Vol 45, No5. – P. 2615–2620.
9. Формирование наноструктурных материалов. URL: http://www.studfiles.ru/preview/6059746/ (дата обращения 28.05.2019)
10. Evlashin S., Mankelevich Y., Borisov V. Emission properties of carbon nanowalls on porous silicon // Journal. – 2012. – P. 30–35.
11. Si при постепенном стравливании слоя пористого Si / Е.Ф. Венгер, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова и др.; – Физика и техника полупроводников, 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 349–354.

12..Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – С. 1130–1134.

13. Zaidi S., Shin J. Recent developments in nanostructure based electrochemical glucose sensors // Talanta. 2015. – P. 2–4.

14. Wang H., Lee A. Recent developments in blood glucose sensors // Journal of food and drug analysis. – 2014. – P. 8.

15. Bruno P., Lin Y., Avagyan A., Sivaguru M., Hsu K. Direct Imprinting of Porous Silicon via Metal-Assisted Chemical Etching // Advanced Functional Materials. – 2016. – P. 1–2.