

PACS numbers: 81.07.Bc, 82.47.Rs, 82.65.+r, 85.30.Tv, 87.80.Kc, 87.80.Qk, 87.85.fk

## Процессы взаимодействия биохимических комплексов с поверхностью пленки нанокристаллического оксида церия

Н. В. Максимчук

*Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

На основе теории связующих центров (site-binding theory) исследованы физико-химические процессы, которые происходят на поверхности пленки нанокристаллического оксида церия при взаимодействии с биохимическими комплексами. Проведены исследования ИСПТ (ионно-селективных полевых транзисторов) с диэлектриком на основе нанокристаллических пленок оксида церия для создания чувствительных, стабильных и надежных биосенсоров. Исследование проходных и выходных характеристик ИСПТ с разным типом диэлектрика ( $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  и нанокристаллический  $\text{CeO}_x$ ) показало увеличение рН-чувствительности по току стока ИСПТ с  $\text{CeO}_x$ -диэлектриком благодаря высокой плотности поверхностных чувствительных центров (до  $10^{20} \text{ м}^{-2}$ ), большому значению диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 26$ ) и ширины запрещенной зоны (3,6 эВ) оксида церия, что приводит к уменьшению токов потерь через диэлектрик. Показаны результаты применения ИСПТ с нанокристаллической пленкой  $\text{CeO}_x$  в высокоспецифических иммунных биосенсорах токсичности, принцип действия которых базируется на изменении рН в результате образования иммунного комплекса между антителом и микотоксином.

На основі теорії зв'язувальних центрів (site-binding theory) досліджено фізико-хімічні процеси, що відбуваються на поверхні плівки нанокристалічного оксиду церію при взаємодії з біохімічними комплексами. Виконано дослідження ІСПТ (йонно-селективних польових транзисторів) з діелектриком на основі нанокристалічних плівок оксиду церію для створення чутливих, стабільних і надійних біосенсорів. Дослідження прохідних та вихідних характеристик ІСПТ з різним типом діелектрика ( $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  та нанокристалічний  $\text{CeO}_x$ ) показало збільшення рН-чутливості за струмом стікання ІСПТ з  $\text{CeO}_x$ -діелектриком завдяки високій густині поверхневих чутливих центрів (до  $10^{20} \text{ м}^{-2}$ ), високим значенням діелектричної проникності ( $\epsilon = 26$ ) та ширини забороненої зони (3,6 еВ) оксиду церію, що призводить до зменшення струмів втрат через діелектрик. Пока-

зано результати застосування ІСПТ з нанокристалічною плівкою  $\text{CeO}_x$  у високоспецифічних імунних біосенсорах токсичності, принцип дії яких базується на зміні рН в результаті утворення імунного комплексу між антитілом та мікотоксином.

Physical and chemical processes, which take place on the surface of nanocrystalline cerium-oxide thin film during interaction with biochemical complexes, are studied using site-binding theory. Ion selective field effect transistors (ISFETs) with the nanocrystalline  $\text{CeO}_x$  dielectric layer are investigated for the creation of sensitive, stable, and reliable biosensors. Investigation of transfer and output parameters of ISFETs with different types of the dielectric layer ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{CeO}_x$ ) shows an increase in pH-sensitivity by drain current of ISFET with  $\text{CeO}_x$  dielectric layer caused by high density of the sensitive sites on the  $\text{CeO}_x$  surface (up to  $10^{20} \text{ m}^{-2}$ ), high dielectric constant ( $\epsilon = 26$ ) and energy gap (3.6 eV) of cerium oxide with a consequent reduction of loss current through dielectric. The results of application of the ISFETs with  $\text{CeO}_x$  nanocrystalline film in highly-specialized immune biosensors for toxicity determination are presented. Operating principle of such sensors is based on PH change as a result of formation of immune complex between antibody and micotoxin.

**Ключевые слова:** нанокристаллические пленки, оксид церия, биосенсоры, ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ), иммунный и ферментный анализ, токсины.

*(Получено 12 ноября 2008 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач нашего времени является изучение токсического действия различных веществ, в том числе и лекарственных препаратов, и продуктов питания, на биохимические процессы, происходящие в живом организме. Современные физико-химические методы (хроматография, спектроскопия, ЯМР), какими бы они ни были совершенными, не могут дать ответ на основной вопрос: насколько опасной является та или иная концентрация вещества в пробе или смесь часто неизвестных веществ?

Мощным инструментом для таких исследований являются биосенсоры на основе ионоселективных полевых транзисторов (ИСПТ). ИСПТ способны регистрировать сложные химические и биологические процессы — биохимические реакции, сопровождающиеся переносом зарядов или окислительно-восстановительными процессами (например, механизмы ионного обмена и транспорта через мембрану). Базируясь на функциональных принципах ИСПТ и численных предварительных исследованиях, вполне реально, что новое поколение биосенсоров на основе ИСПТ, способно непосредственно отслеживать такие внутриклеточные процессы как абсорбция, рас-

пространение, метаболизм, элиминация [1, 2]. Исследование всех этих процессов позволяет создавать инструменты для мониторинга химического и биологического загрязнения, изучения действия лекарственных препаратов, анализов геной инженерии и геномной медицины [1].

На основе ИСПТ разработано большое количество биосенсоров, биологическим распознавательным элементом которых служили иммобилизированные ферменты, нуклеиновые кислоты, антитела, живые клетки [1–3].

Современные ИСПТ в качестве чувствительного диэлектрика используют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и характеризуются недостаточной чувствительностью для обеспечения чувствительности на уровне стеклянных ионоселективных электродов [3]. Это объясняется тем, что в окисле и на границе раздела окисла с полупроводником существуют зарядовые состояния, которые ответственны за нестабильность и дрейф.

Получение качественных окислов  $\text{SiO}_2$ , имеющих малую концентрацию поверхностных состояний  $Q_{ss}$  (до  $10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ) и небольшое количество подвижных зарядов связано с большими техническими трудностями. Кроме того, поверхность  $\text{SiO}_2$  обладает сравнительно малой концентрацией ион-чувствительных центров (порядка  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ ). Нитрид кремния имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с двуокисью кремния: большую электрическую прочность, химическую стойкость в кислотно-щелочных средах и непроницаемость для подвижных ионов натрия, более высокую плотность поверхностных чувствительных центров (до  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), что приводит к высокой рН-чувствительности. Основным недостатком  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является большая плотность поверхностных состояний на границе с кремнием. Однако при использовании двухслойного диэлектрика (сэндвича  $\text{SiO}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$ ), в котором сохраняются преимущества обоих материалов, нестабильность структур значительно уменьшается.

В качестве чувствительного диэлектрического слоя можно использовать также пятиокись тантала. Этот материал имеет весьма высокую плотность поверхностных центров, в результате чего достигается высокая рН-чувствительность. Однако при исследованиях  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  было показано, что при катодной поляризации полупроводника относительно электролита в области напряжений  $-1\text{--}1,5 \text{ В}$  возникает резкий рост токи утечек через диэлектрик до значений более  $100 \text{ нА}$ . Для сравнения необходимо отметить, что в аналогичных условиях токи утечек для  $\text{SiO}_2$  составляют  $50\text{--}100 \text{ нА}$  при напряжениях  $-1\text{--}2 \text{ В}$ , для двухслойного диэлектрика  $\text{SiO}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$  токи утечек не превышают  $5\text{--}15 \text{ нА}$  [3], а для  $\text{CeO}_2$  токи утечек составляют  $10^{-12}\text{--}10^{-13} \text{ А}$  при тех же напряженностях электрического поля.

Оксид церия  $\text{CeO}_2$  имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с двуокисью кремния и нитридом кремния: высокая диэлек-

трическая проницаемость  $\varepsilon = 26$  и, соответственно, большая электрическая прочность, что позволяет использовать еще более тонкие диэлектрические слои; ширина запрещенной зоны  $E_g = 3,6$  эВ, что обуславливает лучшую диэлектрическую изоляцию структуры, и уменьшает токи утечки через диэлектрик; химическая стойкость в кислотнo-щелочных средах и непроницаемость для подвижных ионов натрия; более высокую плотность поверхностных чувствительных центров (до  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>), что приводит к высокой рН-чувствительности; параметр несовпадения постоянных решеток  $\text{CeO}_2$  и кремния —  $\Delta a/a = 0,35\%$ , что обеспечивает лучшую адгезию с Si и, как следствие, уменьшение плотности поверхностных состояний, увеличение крутизны ВАХ характеристик, а также повышение рН-чувствительности сенсоров на основе ИСПТ; высокая термическая стабильность; качественная иммобилизация биохимических элементов при создании биосенсоров.

В сенсорных устройствах диэлектрические пленки, нанесенные на полупроводник, играют как пассивную роль собственно диэлектрического слоя, так и роль химически чувствительной мембраны (рН-чувствительной). Это предъявляет достаточно жесткие условия по их качеству (толщине и однородности), учитывая, что площадь контакта с электролитом может быть относительно большой (от 0,1 до десятков мм<sup>2</sup>).

В данной работе были исследованы ИСПТ с нанокристаллическими диэлектрическими пленками  $\text{CeO}_x$  для создания биосенсоров токсичности высокой специфичности и чувствительности.

## **1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ — ИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ ИСПТ**

Технология изготовления ИСПТ аналогична технологии изготовления МДПТ. Расхождения касаются только затворной области: в ИСПТ отсутствует металлический затвор, а подзатворный диэлектрик погружен в исследуемый раствор. В качестве внешнего затворного диэлектрика ИСПТ использовались тонкие нанокристаллические пленки оксида церия, которые изготавливались методом «окисления металлического зеркала», при котором сначала электронно-лучевым испарением получали тонкие пленки церия. Данная технология позволяет получать качественные тонкие пленки диоксида церия. Преимуществом ее является то, что она проводится на стандартном оборудовании при относительно низких температурах, достаточно проста и не требует много времени. Пленки, полученные по данной технологии, отличаются равномерностью по толщине и однородностью параметров. Давление в камере составляло  $10^{-5}$  Па, ток эмиссии равнялся 140 мА, ускоряющее напряжение — 12 кВ, темпе-

ратура подложки находилась в пределах 170–180°C. После напыления пленки подложки выдерживалась при данной температуре 10 мин. С целью получения равномерной по толщине пленки церия напыление проводилось в два этапа, после первого этапа пластины поворачивались на 180°. Окисление церия проводилось в диффузионной печи при температуре 300°C в кислородной среде. Для стабилизации отклика ИСПТ пленка оксида церия изготавливалась на тонком слое оксида кремния, который предварительно выращивался на подложке термическим окислением.

В работе исследовались ИСПТ с двумя типами диэлектриков:  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 10$  нм,  $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 50$  нм и  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 10$  нм,  $d_{\text{CeO}_2} = 50$  нм. Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для измерения рН-чувствительности использовались стандартные буферные растворы с рН: 12,45, 9,18, 6,86, 4,01, 3,56, 1,68 (ГОСТ 8.135-2004).

## 2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ИСПТ

В основе работы различных химических и биологических сенсоров на основе ИСПТ лежит изменение поверхностного потенциала на границе электролит–диэлектрик. В зависимости от методов, позволяющих реализовать изменение поверхностного потенциала, сенсоры можно разделить на две категории: иммунные или аффинные и каталитические (ферментные). Работа иммунных сенсоров основана на специфической реакции между антителом и определяемым веществом, выступающим в роли антигена с образованием комплекса на поверхности диэлектрика, что в свою очередь приводит к изменению поверхностного потенциала на границе электролит–диэлектрик [1, 4]. В качестве антигена могут быть клетки микроорганизмов, вирусы, белки и полисахариды. Иммунные методы отличаются высокой специфичностью, чувствительностью и простотой исполнения. Антитело способно селективно связываться с анализом (антигеном), который находится в диапазоне концентраций от нМ до пМ в присутствии тысяч других веществ, даже если их концентрация превышает концентрацию анализа на 2–3 порядка [5]. Ферментные (каталитические) сенсоры используют каталитические реакции с участием ферментов, продукты которых (ионы водорода, гидроксила и т.д.) так же вызывают изменение рН, что, в свою очередь, влияет на зарядовое состояние на границе электролит–диэлектрик.

Принцип работы иммунных и ферментных сенсоров токсичности основан на ингибировании токсическими веществами биохимических реакций, что приводит к снижению первичного сигнала сенсора.

Процент ингибирования вычисляется следующим образом [6]:

$$I = 100 \times (E_0 - E_1) / E_0,$$

где  $E_0$  и  $E_1$  — сигнал до и после воздействия токсина.

В каталитических анализах на поверхности диэлектрика иммобилизируют вещество катализатора и вводят анализируемый раствор. Среда приготовлена таким образом, что субстрат вступает в химическую реакцию только при диффундировании к ферменту, при этом происходит окисление и образование дополнительных носителей заряда, которые детектируются с помощью ИСПТ.

Что касается определения в растворе ионов с большим ионным радиусом, которые, как правило, не могут приблизиться к поверхности диэлектрика на расстояние, при котором возможна химическая реакция, метод связующих центров здесь не работает. Однако, можно использовать такую реакционную среду на поверхности диэлектрика, что определяемые частички будут вступать в реакцию с образованием избыточной концентрации ионов водорода. Таким образом, анализируемые ионы будут косвенно определяться по из-

**ТАБЛИЦА.** ИСПТ-биосенсоры токсических веществ.

№	Область применения	Принцип работы биосенсора	Чувствительность	Ссылка
1	Микросхема для контроля клеточного метаболизма и электрической активности нейронов, может применяться для определения токсичности	Изменения pH в результате окисления среды, вызванного метаболической активностью клеточной популяции	56 мВ/pH	[7]
2	Определение органофосфорных и карбаматных пестицидов: параоксона карбофурана	Ингибирование токсином реакции образования $H^+$ в результате гидролиза ацетилхолина ферментом ацетилхолинэстеразой, иммобилизированной фотополимеризацией	$5 \cdot 10^{-9}$ М/л $10^{-8}$ М/л	[6]
3	Определение ионов тяжелых металлов	Ингибирование ферментативной реакции разложения мочевины с помощью уреазы с образованием продуктов $NH_3$ и $CO_2$ , изменяющих pH	$2 \cdot 10^{-6}$ – $10^{-4}$ М	[8]
4	Определение гликоалкалоидов в картошке	Ингибирование реакции, катализируемой бутирилхолинэстеразой	$10^{-6}$ М	[9]
5	Определение стафилококкового энтеротоксина Рицина <i>Y. pestis</i>	Изменение физических или спектроскопических свойств поверхности, на которой иммобилизованы антитела в результате образования комплекса антитело-антиген	5 нг/мл 25 нг/мл 15 нг/мл	[10]

менению концентрации протонов  $\text{H}^+$ .

В таблице представлены некоторые ИСПТ-биосенсоры токсических веществ.

### 2.1. Определение с помощью дистанционного эффекта поля

Как правило, данный метод применим для определения больших заряженных молекул и органических полимеров, которые не участвуют в простых реакциях. В основном такие макромолекулы имеют определенную структуру, которая характеризует их молекулярную активность. В таких случаях характеристика отдельных компонентов макромолекулы представляет больший интерес, чем определение ее существования (наличия). Таким образом, даже если существует простая реакция, которая влияет на pH раствора, определение кислотности с помощью ИСПТ не окажется полезным, поскольку ИСПТ не дают никакой информации о структуре. Несмотря на это, для детектирования таких макромолекул ИСПТ могут применяться другим способом. Основная идея заключается в использовании внутреннего заряда макромолекул, так как большинство биологических полимеров заряжены внутри. Если молекула подойдет достаточно близко к поверхности диэлектрика, ее заряды индуцируют в полупроводнике заряды противоположного знака благодаря эффекту поля (рис. 1).

Конечно, не следует ожидать, что при этом будет достигнута такая же чувствительность, как при определении pH, так как заряды не

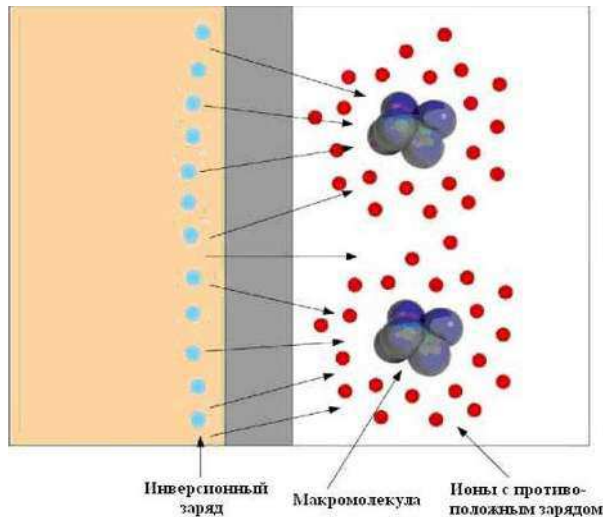


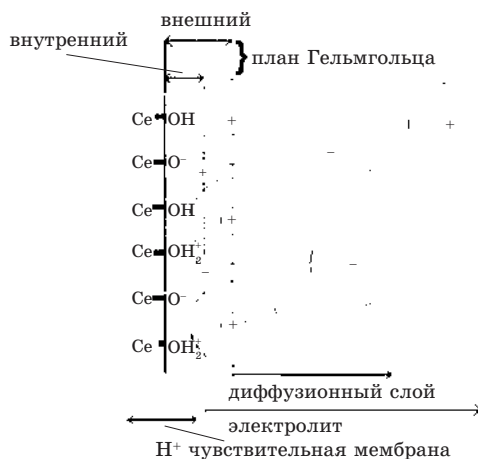
Рис. 1. Определение макромолекул с помощью эффекта поля.

будут находиться точно на поверхности, а на некотором расстоянии, по крайней мере, на расстоянии внешней плоскости Гельмгольца. К тому же многие эффекты, включая ионное взаимодействие вокруг молекулы, поверхностный заряд, могут экранировать заряды макромолекул [1].

### 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ

Физико-химические процессы, которые имеют место при наличии зарядов на поверхности диэлектрика, описываются с помощью теории связующих центров (site-binding theory) [1]. Как правило, эти явления возникают только в пределах молекулярных дистанций и не распространяются на большие расстояния подобно электростатическим силам. Следовательно, можно предположить, что возможны только те химические реакции, которые происходят внутри внешнего плана Гельмгольца (рис. 2). Очевидно, что ионы растворенных солей не могут присутствовать в этой малой области, и ни одна химическая реакция с участием этих ионов происходить не может. В этом случае можно пренебречь специфической абсорбцией ионов солей. Единственные частицы, которые попадают во внешний план Гельмгольца — это ионы водорода, так как они имеют малые размеры и не гидратированы, что способствует их приближению к поверхности, где происходит химическая реакция.

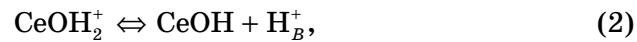
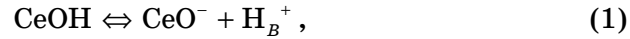
Поверхность любого оксида всегда содержит гидроксильные группы. В случае с оксидом церия это  $\text{CeOH}$  группы, благодаря ко-



**Рис. 2.** Взаимодействие ионов водорода с амфотерными группами на поверхности диэлектрика.



торым происходит изменение поверхностного заряда оксида при изменении рН. Эти группы могут отдавать или принимать протоны из раствора, оставляя негативно или позитивно заряженную группу на поверхности соответственно в зависимости от рН раствора [3]. Между протонами в растворе и гидроксильными группами, образованными на границе раздела CeO<sub>2</sub>–раствор происходят равновесные реакции:



где  $\text{H}_B^+$  — протоны в объеме раствора.

Согласно модели, основанной на теории связующих центров, основное выражение для рН чувствительности имеет вид:

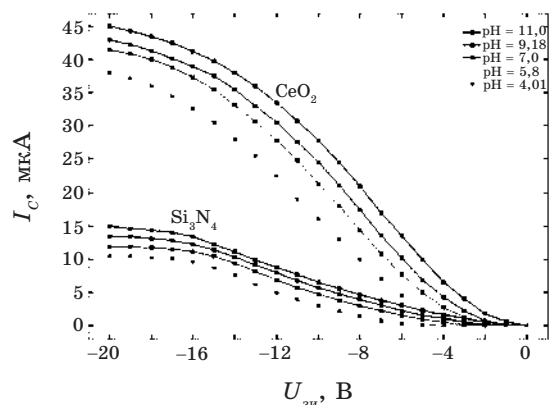
$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \text{pH}_{\text{bulk}}} = -2,3 \frac{kT}{q} \alpha, \quad \alpha = \frac{1}{(2,3kTC_{\text{dif}} / q^2 \beta_{\text{int}}) + 1}, \quad (3)$$

где  $\psi_0$  — поверхностный потенциал центров захвата на границе диэлектрик–раствор, основа рН-чувствительной природы ИСПТ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура,  $\text{pH}_{\text{bulk}}$  — рН раствора в объеме; величина  $\alpha$  — безразмерный параметр чувствительности, значение которого может изменяться от 0 до 1 и зависит от собственной буферной емкости поверхности диэлектрика  $\beta_{\text{int}}$  и дифференциальной емкости двойного слоя  $C_{\text{dif}}$ . Если значение  $\alpha$  приближается к 1, то ИСПТ демонстрирует так называемую Нернстовскую чувствительность 59 мВ/рН при 289 К. Из выражения (3) видно, что это случай большого значения собственной буферной емкости, которое зависит от трех параметров материала диэлектрика: константы равновесия диссоциации кислоты, константы равновесия диссоциации щелочи амфотерных групп на поверхности оксида, а также общей плотности доступных связующих центров.

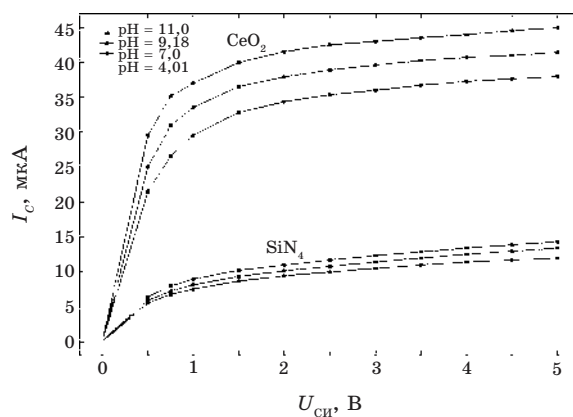
#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОХОДНЫХ И ВЫХОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСПТ

Концентрация ионов водорода в растворе может быть определена по смещению порогового напряжения ИСПТ или по изменению тока стока  $I_c$ , в канале транзистора. На рисунках 3, 4 представлены экспериментальные характеристики исследуемых ИСПТ.

При уменьшении рН раствора увеличивается величина положительного заряда на поверхности ион-чувствительного диэлектрика. Поскольку в работе использовались  $p$ -канальные ионоселективные полевые транзисторы, то увеличение положительного заряда на поверхности диэлектрика должно приводить к уменьшению проводимо-



**Рис. 3.** Влияние pH раствора на проходные характеристики ИСПТ при фиксированном напряжении  $U_{\text{си}} = 5$  В для диэлектрических структур  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ .



**Рис. 4.** Влияние pH раствора на выходные характеристики ИСПТ при фиксированном напряжении  $U_{\text{зи}}$  для диэлектрических структур  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ .

сти канала, а значит и к снижению тока стока, что и наблюдается как для структуры  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ , так и для  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ . Как показали эксперименты, наиболее линейный и стабильный отклик для проходных характеристик наблюдался при напряжении  $U_{\text{зи}} = 10$  В для обоих типов диэлектрических структур. Из этого следует, что целесообразно использовать это значение напряжения при создании сенсорной системы. Для выходных характеристик приложение большего по модулю значения напряжения на электроде сравнения должно приводить к увеличению проводимости канала ИСПТ, что и наблюдалось при экспериментальном исследовании обоих типов сенсоров.

Зависимости электрического потенциала на поверхности диэлектрика от значения pH раствора имеют линейный характер для обоих типов структур:  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ . Рассчитанная на основе экспериментальных данных pH-чувствительность для диэлектрической структуры  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  составляла 53 мВ/pH. Для структуры  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  она равнялась 58 мВ/pH, что близко к максимально возможной чувствительности для структуры полупроводник–диэлектрик–раствор, так называемой Нернстовской чувствительности, которая согласно теории связующих центров составляет 59 мВ/pH.

Исследование характеристик ИСПТ показало, что чувствительность по накопленному заряду для диэлектрической структуры  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  выросла на 6 мВ в сравнении с  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ , а чувствительность по току стока за счет большой диэлектрической проницаемости оксида церия ( $\epsilon = 26$ ) увеличилась более чем в два раза. Так по выходным характеристикам при  $U_{\text{си}} = 5$  В и  $U_{\text{зи}} = 18$  В чувствительность по току стока для  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  составляет 1,4 мкА/pH, тогда, как  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  эта величина равняется 0,6 мкА/pH.

## 5. ВЫВОДЫ

Для измерения концентрации токсических веществ, которые могут реагировать как с соответствующими ферментами, так и антителами с образованием протонов, целесообразно использовать ИСПТ с повышенной чувствительностью и стабильностью.

Современные ИСПТ в качестве чувствительного диэлектрика используют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и характеризуются недостаточной чувствительностью для обеспечения чувствительности на уровне стеклянных ионоселективных электродов. Это объясняется тем, что в окисле и на границе раздела окисла с полупроводником существуют зарядовые состояния, которые ответственны за нестабильность и дрейф характеристик, связанный с диффузией основных и возмущающих ионов таких, как ионы калия и натрия, внутрь диэлектрика.

pH-чувствительность для структуры  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  по сравнению с  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  увеличилась на 9,4% и составляет 58 мВ/pH, что близко к максимально возможной чувствительности для структуры полупроводник–диэлектрик–раствор, так называемой Нернстовской чувствительности, которая составляет 59 мВ/pH. Следовательно, учитывая высокую химическую стойкость и простоту получения тонких пленок  $\text{CeO}_2$ , можно считать их весьма перспективным для использования в качестве ион-чувствительного материала ионоселективных полевых транзисторов — основного элемента мультисенсорных систем биомедицинского назначения, в том числе для определения концентрации токсических веществ.

Работа выполнена в рамках государственной программы «Сенсорные системы». Авторы выражают благодарность М. Г. Душейко и

Ю. В. Ясиевичу за предоставление образцов вакуумных конденсатов.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Waleed Shinwari, M. Jamal Deen, and D. Landbeer, *Microelectronic Reliability* (2006).
2. Y. Fang and A. Offenhaeusser, *Med. Sci. Monit.*, **10**, No. 12: 127 (2004).
3. О. М. Шмирева, Д. О. Родак, *Наукові вісти КИТ*, № 4: 32 (2007).
4. Ю. М. Евдокимов, В. С. Бундин, М. А. Островский, *Сенсорные системы*, **11**, № 4: 374 (1997).
5. A. Ramanaviciene and A. Ramanavicius, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **32**, No. 3: 245 (2002).
6. F. Flores, J. Artigas, J.-L. Marty et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**: 476 (2003).
7. S. Martinoia, N. Rossoa, M. Grattarola et al. *Biosensors and Bioelectronics*, **16**, No. 9–12: 1043 (2001).
8. С. В. Дзядевич, О. П. Солдаткін, *Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів* (Київ: Наукова думка: 2006).
9. N. Arkhyrova, V. El'lskaya, J.-M. Gravouelle et al., *Sensors and Actuators B* (2004).
10. R. M. Wadkins, J. P. Golden, L. M. Pritsiolas, and F. S. Ligler, *Biosensors and Bioelectronics*, **3**, No. 3–4: 407 (1997).
11. C. Durrieu, C. Chouteau, L. Barthelet, J.-M. Chovelon et al., *Analytical Letters*, **12**, No. 8: 1589 (2004).