

PACS numbers: 07.07.Df, 61.46.-w, 81.05.Zx, 81.07.-b, 81.16.-c, 82.47.Rs, 87.85.Qr

Функциональные сенсорные наноструктуры (обзор)

Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Рассмотрены основные механизмы функционирования и моделирования перспективных сенсорных систем на основе наночастиц металлов, квантовых точек, нанопроводов, углеродных нанотрубок и металлооксидных наноструктур. Приводятся данные об особенностях строения, свойствах и способности к модифицированию наноструктур, которые позволяют обойти ограничения, возникающие при использовании «традиционных» сенсорных систем. Отмечается перспективность применения наносенсоров для ранней диагностики заболеваний, регистрации процессов, протекающих в живых системах, термометрии высокого пространственного разрешения, бесконтактного определения pH и измерения низких концентраций вредных примесей.

Розглянуто основні механізми функціонування та моделювання перспективних сенсорних систем на основі наночастинок металів, квантових точок, нанодротів, вуглецевих нанотрубок і металооксидних наноструктур. Наведено дані про особливості будови, властивості та здатність до модифікування наноструктур, які уможливають обійти обмеження, що виникають при використанні «традиційних» сенсорних систем. Відзначається перспективність застосування наносенсорів для ранньої діагностики захворювань, реєстрації процесів, що перебігають у живих системах, термометрії високого просторового розрізнення, безконтактного визначення pH і мірвання низьких концентрацій шкідливих домішок.

The main mechanisms of functioning and modelling of the perspective sensory systems based on metal nanoparticles, quantum dots, nanowires, carbon nanotubes and metallic-oxide nanostructures are considered. Data are presented on the features of the structure, properties and ability to modify the nanostructures, which allow circumventing restrictions occurring when ‘traditional’ sensory systems are used. The prospects of using the nanosensors for early diagnostics of diseases, registration of processes occurring in living systems, thermometry of high spatial resolution, contactless determination of pH, and measurement of low concentrations of harmful impurities are noted.

Ключевые слова: сенсорные системы, наночастицы металлов, квантовые точки, нанопровода, углеродные нанотрубки, наноструктуры, нанотехнологии.

Ключові слова: сенсорні системи, наночастинки металів, квантові точки, нанодроги, вуглецеві нанотрубки, наноструктури, нанотехнології.

Key words: sensory systems, metal nanoparticles, quantum dots, nanowires, carbon nanotubes, nanostructures, nanotechnologies.

(Получено 23 января 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытия последних лет в области нанотехнологий позволяют создавать принципиально новые типы чувствительных элементов — наносенсоры, активные элементы которых состоят из наноструктур. В связи с этим особенности современных технологий таковы, что существует объективная необходимость в уменьшения размеров сенсорных элементов, расширении диапазона чувствительности и качественном изменении их конструкций, позволяющих фиксировать и оценивать прежде недоступные параметры процессов. Уникальные свойства наноструктур позволяют обойти ограничения, которые возникали при использовании «традиционных» чувствительных элементов, а принцип их действия основан на особенностях строения и квантово-размерных эффектах, которые возникают при переходе на наноуровень [1].

На сегодняшний день существует два подхода к созданию наносенсоров — «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Подход «сверху-вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или ионной обработкой вплоть до получения объектов с нанометровыми параметрами, например, с помощью технологий литографии. Подход «снизу-вверх» заключается в сборке создаваемой структуры непосредственно из атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т.п., располагаемых в требуемом порядке. К ним относятся разнообразные методы газофазного синтеза, химического и физического осаждения, а также молекулярная самосборка [2].

Наносенсоры, так же как и обычные сенсоры, в зависимости от их рабочего режима разделяют на различные категории: *оптические, химические, электрохимические сенсоры, масс-чувствительные и биосенсоры*. Однако, в отличие от обычных сенсоров, наносенсоры имеют повышенную чувствительность, высокую скорость реакции, обладают малыми размерами и дешевле в производстве.

В обзоре рассмотрены основные механизмы функционирования и моделирования перспективных сенсорных систем на основе нано-

частиц металлов, квантовых точек, нанопроводов, углеродных нанотрубок и оксидных металлических наноструктур.

2. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Наночастицы металлов (НЧМ), как и все наноматериалы, обладают уникальными свойствами, обусловленными большой удельной площадью поверхности и, как следствие, большой реакционной способностью частиц и возникающими квантово-размерными эффектами.

Состав наночастиц металлов может быть любым и варьироваться от чистого металла, например, Au, Ag, Ni, Co, Pt, Pd, Cu, Al до сплавов металлов Au/Ag, Au/Cu, Au/Ag/Cu, Au/Pt, Au/Pd и Au/Ag/Cu/Pd, PtRh, Ni/Co, Pt/Ni/Fe [3, 4]. Кроме состава наночастиц в процессе синтеза может управляемо варьироваться их форма и размер [5–7], что также влияет на их физико-химические свойства [8]. Разнообразие форм доступных наночастиц обуславливает широкий спектр их практического применения, например, в области биомедицины наночастицы, обладающие необходимыми оптическими свойствами, используются для доставки лекарственных средств [9–13].

Одним из важных аспектов применения наночастиц в наномедицине является возможность модификации их поверхности широким спектром молекулярных лигандов, таких как алкатиолы, алкантиолаты, алкил-три-метилоксисиланы, диалкилдисульфиды, ксантогенаты, олигонуклеотиды, ДНК, белки, сахара, фосфолипиды, ферменты и многое другое.

Капсулирование наночастиц является чрезвычайно важным по целому ряду причин. Во-первых, поверхностные лиганды защищают наночастицы от агломерации. Отсутствие защиты приводит к тому, что наночастицы будут связываться друг с другом и образовывать более крупные образования, что приводит к потере их уникальных свойств. Кроме того, поверхностные лиганды позволяют функционализировать поверхность и получать наночастицы со специфическими свойствами. Например, при использовании лиганда увеличивается расстояние между наночастицами, способствуя увеличению объёма анализируемого вещества при его адсорбции между соседними наночастицами. Третья причина является естественным продолжением первых двух причин. Защитные лиганды позволяют достичь гибридной комбинации химических и физических свойств, что может оказывать значительное влияние на чувствительность и селективность сенсоров [14].

Молекулярно-модифицированные и чистые наночастицы подходят для сенсорных применений из-за следующих особенностей [15]:

- большая площадь поверхности, которая является полезной

для адсорбции аналитов или в каталитических процессах; простота синтеза наночастиц, что делает процесс изготовления рентабельным;

— возможность контроля распределения размеров наночастиц позволяет достичь низкого уровня шума в потенциальных датчиках;

— наночастицы металлов растворимы в органических растворителях, чем обеспечивают лёгкое применение на твердотельных поверхностях;

— наночастицы металлов устойчивы на воздухе, что может быть перспективным ввиду длительного времени хранения и срока эксплуатации;

— лиганды на наночастицах могут заменяться, что позволяет легко проводить инженерию поверхности наночастиц;

наночастицы можно легко детектировать;

— наночастицы с и без молекулярных поверхностных лигандов имеют ряд интересных электронных и оптических свойств, большинство из которых могут быть использованы для сенсорных приложений.

Сенсоры биомолекул и ДНК. Один из способов определения ДНК состоит в изменении оптических свойств растворов [16–20]. Для этой цели наночастицы модифицируются посредством тиоловой связи с одноцепочечной ДНК, которая комплементарна ДНК-мишени (рис. 1). Как видно на рисунке 1, *а*, модификация наночастиц влияет на количество света, поглощённого раствором, по сравнению с немодифицированными наночастицами, имеющими характерный пик около 560 нм. Когда ДНК-мишень добавляют к раствору, происходит агрегация — наночастицы сближаются и образуют нанокластеры. Это явление изменяет оптическую плотность раствора (рис. 1, *б*). Положение пика поглощения является показателем среднего размера наночастиц. Когда пик смещается в сторону больших длин волн от 560 нм до 600 нм, это означает, что средний размер частиц в растворе больше из-за агрегации. Кроме того, ширина пика значительно увеличивается после агрегации, что указывает на более высокое распределение размеров наночастиц по сравнению с чистыми наночастицами.

Следовательно, наличие аналита — целевого анализируемого вещества, (в данном случае ДНК) может быть определено путём мониторинга оптической плотности раствора. С учётом этого, мониторингом изменения оптических свойств при определённых длинах волн можно исследовать сенсорные характеристики с использованием следующих принципов — сигнал, полученный при 260 нм, относится к молекулам ДНК, а сигнал, полученный при приблизительно 700 нм, относится к агрегатам ДНК с наночастицами золота. Причём, как было показано [21, 22], при нагреве раствора до 80°C

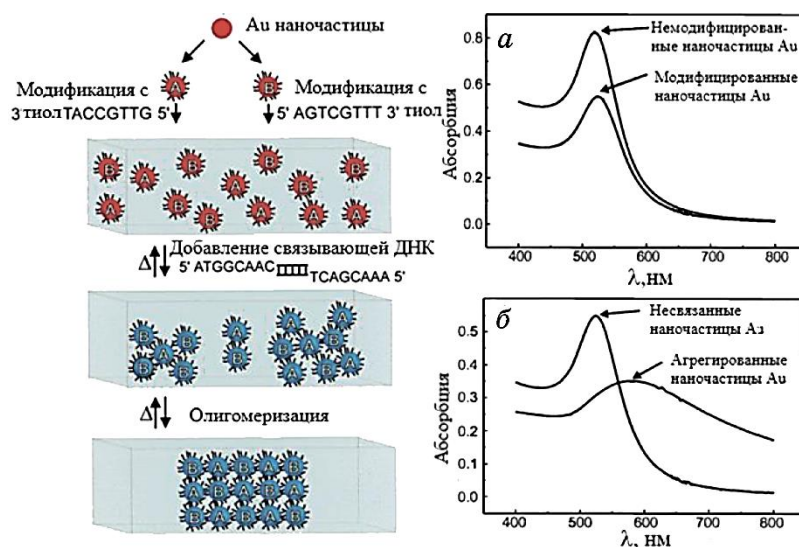


Рис. 1. Обнаружение специфической ДНК с помощью наночастиц. (а) Оптический спектр чистых наночастиц Au в водном растворе и функционализированных 5'-гексантиол-олигонуклеотидами; (б) Сравнение наночастиц Au, функционализированных 5'-гексантиол-олигонуклеотидами перед и после обработки комплементарными олигонуклеотидами [21].¹

ДНК-мишень растворяется в растворе и интенсивность сигнала при 260 нм увеличивается. Это приводит к уменьшению суммарного пика при 700 нм, т.к. ДНК/Au агрегаты диссоциируют на отдельные компоненты, при этом изменяется цветовая окраска раствора, что наблюдается невооружённым глазом. Этот процесс повторяется при нагревании и охлаждении системы. Поэтому использование реакции ДНК с наночастицами золота является перспективным подходом для обнаружения нитей ДНК путём регулирования температуры раствора.

Подобная концепция используется и для создания сенсоров в виде бумажных тест-полосок (рис. 2, а) [23–27]. Когда на сенсор попадает ДНК-аналит, цвет изменяется за счёт агрегации. Эта система не требует сложного оборудования для анализа и подходит в основном для определения присутствия анализируемого вещества, а не его концентрации. Обнаружение небольших концентраций ДНК-мишени является более сложной задачей.

Наночастицы золота, модифицированные одноцепочечными ДНК, используются и для выявления определённой последовательности ДНК (рис. 2, б) в формате сэндвич-анализа при их гибридизации на прозрачной подложке [28, 29]. При высокой концентрации ДНК-аналита, к поверхности прикрепляется много наночастиц.

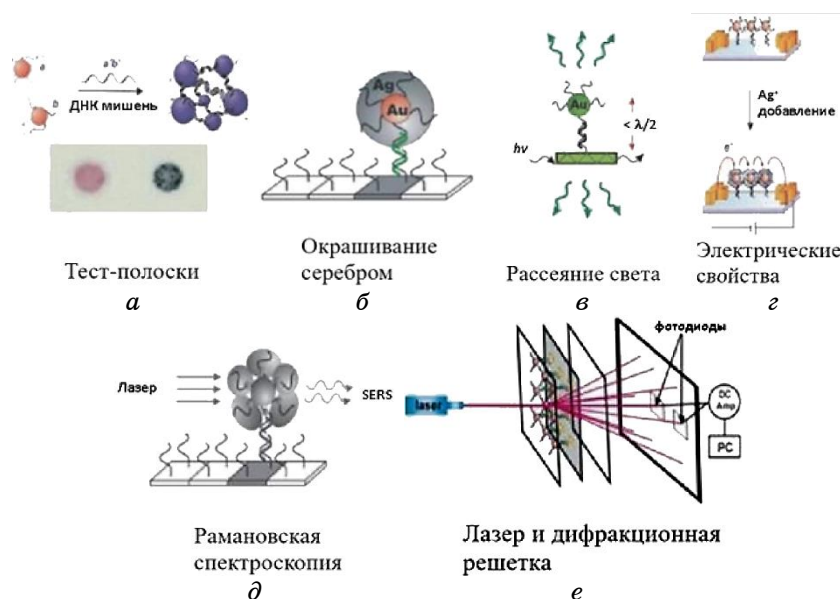


Рис. 2. (а) Добавление одноцепочечного целевого олигонуклеотида в раствор, содержащий модифицированные золотые наночастицы, приводит к образованию полимерной сети наночастиц с изменением цвета [23, 31, 32]. (б–в) Очень небольшие изменения температуры позволяют различать несоответствие пары оснований с помощью окрашивания серебром [33, 34] или рассеяния света [35] при сэндвич-анализе. (г) Детектирование изменения проводимости при взаимодействии ДНК с НЧ [33]. (д) Детектирование отдельного сигнала SERS от разных комплексов ДНК–AuНЧ с помощью Рамановской спектроскопии [33]. (е) Детектирование ДНК в режиме реального времени с помощью хемочувствительной дифракционной решётки и зонда из НЧ [36].²

Высокая концентрация наночастиц вызывает резкое изменение цвета, и подложка выглядит розовой. При более низких концентрациях изменения цвета не происходит. Для облегчения визуализации наночастиц-меток и усиления сигнала на наночастицы золота добавляются ионы серебра [30]. В сэндвич-анализе также используются явления изменения рассеянного света (рис. 2, в) и изменения электропроводимости сенсора (рис. 2, г), детектирование отдельного сигнала SERS, который получают рамановской спектроскопией (рис. 2, д), и использование хемочувствительной дифракционной решётки и зонда из НЧ для детектирования ДНК в режиме реального времени (рис. 2, е).

Весьма сложный, однако, чувствительный подход, который позволяет определять даже незначительное количество определённых молекул внутри человеческого тела или в сложных средах, разрабо-

тан с использованием магнитных наночастиц. Поверхность магнитных НЧ функционализируют для распознавания конкретных молекулярных мишеней. При этом используют такие явления как влияние магнитных частиц на скорость релаксации протонов воды, изменение релаксации магнитного момента внутри магнитной частицы или магниторезистивные механизмы, которые обнаруживают наличие магнитных частиц на поверхности электронных устройств, поверхность которых чувствительна к изменениям магнитных полей [37–42].

Хемирезисторы на основе наночастиц металлов. Рабочий принцип хемирезисторов основан на изменении электрического сопротивления сенсора при взаимодействии с анализируемым веществом. При использовании в качестве рабочего тела сенсора тонких плёнок из наночастиц, наночастицы, которые отвечают за электрическую проводимость, модифицируются органическими лигандами, отвечающими за взаимодействие с определёнными аналитами, и изменения электрических свойств из-за поглощения аналитов можно измерить [43].

Вообще говоря, изменение сопротивления плёнок из наночастиц может быть описано в рамках модели туннелирования [44, 45]:

$$\frac{\Delta R}{R_b} \propto \exp(\beta \Delta \delta) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) - 1, \quad (1)$$

$$E_a = \frac{e^2}{4p\epsilon_r\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где R — удельное сопротивление хемирезистора (R_b — базовое); β — константа затухания туннелирования (коэффициент электронного взаимодействия); δ — расстояние между центрами наночастиц; E_a — энергия активации переноса заряда; k_B — константа Больцмана; T — абсолютная температура; e — электронный заряд; ϵ_r — диэлектрическая проницаемость окружающей среды; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость свободного пространства, а r — радиус частицы.

Первый экспоненциальный член (1) является выражением для туннелирования заряда между соседними частицами и учитывает экспериментально наблюдаемую экспоненциальную зависимость сопротивления от расстояния между соседними наночастицами. Второй экспоненциальный член (1) рассматривает термическую активацию переноса заряда и базируется на коэффициенте Аррениуса. Экспериментальные значения для значения энергии активации хорошо согласуются с классической кулоновской энергией, необходимой для переноса электрона от одной электрически нейтральной частицы к другой (2).

Взаимодействие плёнок из наночастиц с аналитами может приводить к двум эффектам: I — набуханию плёнки, которое выражается в увеличении сопротивления из-за увеличения межчастичного туннельного расстояния; II — увеличению диэлектрической проницаемости органической матрицы вокруг наночастиц, которое может уменьшать сопротивление из-за уменьшения энергии активации E_a и из-за уменьшения высоты потенциального барьера между наночастицами, что, в свою очередь, уменьшает константу затухания туннелирования β .

Другой параметр, который оказывает критическое влияние на получаемые от сенсора характеристики, относится к морфологии плёнки. На сегодняшний день ведутся обширные исследования в этом направлении, но по известным данным можно разделить морфологические эффекты на три сценария протекания процесса.

В первом сценарии химический резистор на основе наночастиц состоит только из небольшого количества наночастиц (как показано на рис. 3, а). В этом случае нет прямой связи между соседними наночастицами и, следовательно, ток не проходит через наночастицы или от одного электрода к другому. Результат — отсутствие реакции на аналиты.

Во втором сценарии создаются некоторые островки из наночастиц (как показано на рисунке 3, б), но без прямой связи между ними. В этом случае реакция на аналит вызывает набухание островков и уменьшает расстояния между ними. В результате сопротивление, измеренное после взаимодействия с аналитом, уменьшается.

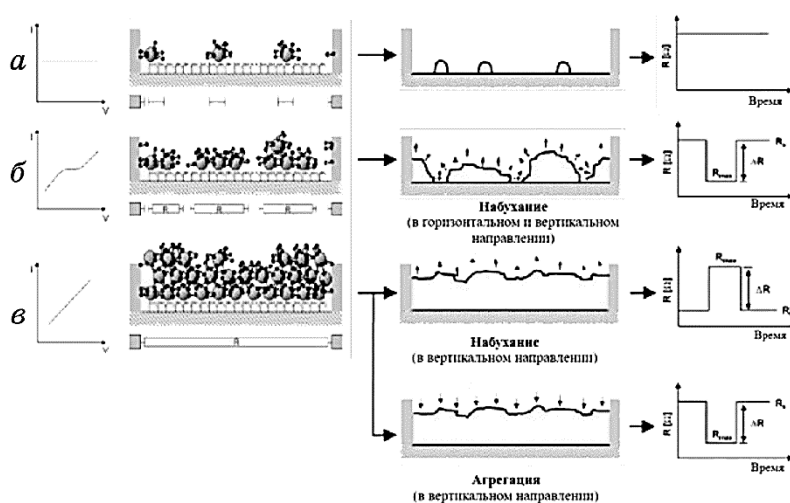


Рис. 3. Морфологические эффекты в плёнках из наночастиц: (а) отдельные наночастицы, (б) рост островков и проводимость плёнки при пороге перколяции и (в) рост плёнки после порога перколяции [46].³

В третьем сценарии в плёнке из наночастиц возникает перколяционный эффект (рис. 3, в). В этом случае взаимодействие с аналитом вызывает набухание плёнки и приводит к увеличению электрического сигнала. В некоторых случаях аналиты могут стимулировать агрегацию наночастиц и, как следствие, приводить к снижению электрического сопротивления.

3. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Квантовые точки (КТ) представляют собой небольшие полупроводниковые нанокристаллы с характерными размерами в диапазоне от 1 нм до 10 нм. Они являются промежуточными структурами между молекулярными кластерами и объёмными материалами. Границы между молекулярными, нанокристаллическими и объёмными материалами не определены с достаточной чёткостью; однако диапазон 100–10000 атомов на частицу можно ориентировочно считать «верхним пределом» нанокристаллов. Верхний предел соответствует размерам, для которых интервал между уровнями энергии превышает энергию тепловых колебаний $k_B T$, когда носители заряда становятся мобильными [47].

Естественный масштаб длины для электронных возбуждённых областей в «непрерывных» полупроводниках определяется радиусом экситона Бора a_x , который зависит от силы кулоновского взаимодействия между электроном (e) и дыркой (h). В нанокристаллах же величиной порядка a_x *сам размер* начинает влиять на конфигурацию пары $e-h$ и, следовательно, размер экситона. Получается, что в этом случае электронные энергии непосредственно определяются размером нанокристалла — это явление известно как «эффект квантового ограничения». Используя этот эффект, можно регулировать ширину запрещённой зоны нанокристалла (E_g), просто изменяя размер частицы. Чем меньше размер кристалла, тем больше расстояние между энергетическими уровнями. Например, при переходе электрона на энергетический уровень ниже, испускается фотон. Так как мы можем регулировать размер квантовой точки, то мы можем изменять энергию испускаемого фотона, а значит, мы можем изменять цвет испускаемого квантовой точкой света. Основное преимущество квантовой точки заключается в возможности высокоточного контроля над её размером, это делает возможным очень точный контроль над проводимостью.

Квантовые точки получают в основном из элементов второй и шестой групп периодической системы — кадмиевых халькогенидов (CdS, CdSe, CdTe), цинка (ZnSe, ZnS, ZnTe) и третьей и пятой групп, фосфидов и арсенида индия. Получение квантовых точек включает в себя реакцию соответствующего металлического или металлоорганического предшественника (цинк, кадмий или ртуть) с соответ-

ствующим халькогенидом (сера, селен или теллур) в координационном растворителе при высоких температурах. Растворитель должен быть стабильным при высоких температурах и действовать как молекулы поверхностно-активного вещества для стабилизации поверхности квантовой точки и предотвращения агрегации частиц. В период роста размер квантовой точки можно контролировать с помощью спектроскопического зонда в реакционной колбе или путём анализа фракций, отобранных в различные промежутки времени. После того как нужный размер получен, рост останавливают путём снижения температуры реакционной смеси. Таким образом, темпами роста и размером частиц можно манипулировать, контролируя начальную концентрацию реагентов, температуру и продолжительность реакции [48].

Для многих практических применений существует потребность в получении квантовых точек в виде гетероструктур ядро–оболочка (ядро из одного полупроводника, оболочка из другого). Такие гетероструктуры обладают оптическими свойствами, которыми можно управлять путём конкретной комбинации материалов [49].

Методы коллоидной химии позволяют синтезировать многокомпонентные квантовые точки из полупроводников с различными характеристиками, в первую очередь с различной шириной запрещённой зоны. Как правило, количество введённой примеси мало (1–10 атомов на квантовую точку при среднем количестве атомов в квантовой точке 300–1000). Электронная структура квантовой точки при этом не изменяется, взаимодействие между атомом примеси и возбуждённым состоянием квантовой точки носит дипольный характер и сводится к передаче возбуждения. В качестве основных легирующих примесей используются марганец и медь (люминесценция в видимом диапазоне) [50].

Ещё один способ создания квантовых точек состоит в использовании механизма самоорганизованного роста Странски–Крастанова. Рост по механизму Странски–Крастанова характерен для одинаковых по структуре, но решёточно-рассогласованных материалов, и состоит в спонтанном переходе к трёхмерному островковому росту, после достижения неблагоприятных условий для двумерного роста монослоёв [51].

Кроме возможности подбирать способы синтеза для получения КТ с заданными свойствами, широко применяется способность КТ к функционализации. Например, они могут быть покрыты монослоем гидрофильных тиолов (такие как меркаптоуксусная кислота), или диоксидом кремния для увеличения возможности взаимодействия с широким спектром биологически активных молекул, что обуславливает их применение в качестве биосенсоров [52].

Сенсоры температуры на основе КТ. Люминесцентная термометрия, которая базируется на изменениях температурозависимых ха-

рактических характеристик сенсора, представляет собой универсальный оптический метод для измерения локальной температуры [53–56]. Пример такой системы показан на рис. 4. В этой системе ультратонкая плёнка, состоящая из КТ CdTe и двойных гидроксидов, использована в качестве датчика температуры.

Как видно на графиках на рис. 4, датчик на основе КТ претерпевает значительные изменения как в интенсивности люминесценции, так и в положении пика после термообработки в течение короткого периода времени. При нагревании сенсора от 23 до 80°C, интенсивность люминесценции постепенно уменьшается с высокой чувствительностью реакции (1,47% на градус Цельсия). В то же время, положение пика демонстрирует красное смещение с температурной чувствительностью 0,193 нм/°C (график *а*). При нагревании визуально наблюдается изменение цвета от жёлто-зелёного до жёлтого наряду с уменьшением яркости (график *б*), а воспроиз-

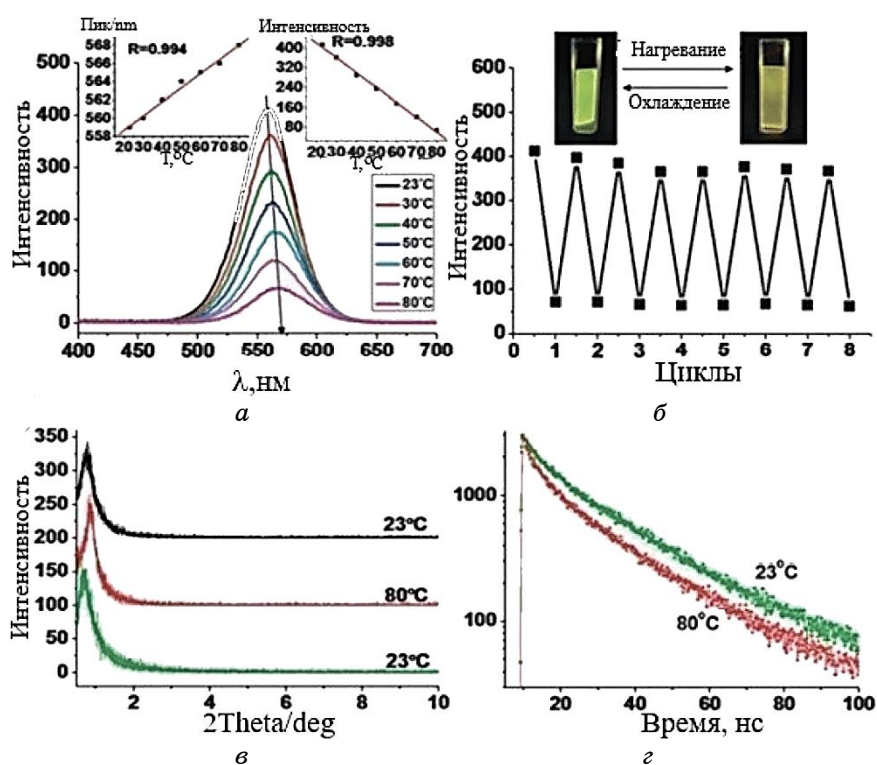


Рис. 4. Ответ температурных датчиков на основе КТ. (*а*) спектры люминесценции КТ в диапазоне температур 23–80°C; (*б*) обратимая реакция флуоресценции из восьми последовательных циклов; (*в*) дифрактограммы циклов нагрев/охлаждение; и (*г*) типичные кривые затухания флуоресценции [57].⁴

димось стабильна до восьми циклов (график б).

В качестве высокочувствительных сенсоров температуры также могут использоваться КТ состава $Zn_xAgInSe$ с различными соотношениями Zn/Ag , которые имеют зависимость энергии и ширины пика люминесценции от температуры [58]. Люминесцентный температурный сенсор на основе водного раствора КТ, инкапсулированных в фотонно-кристаллическое волокно, был исследован в [59]. Показано, что чувствительность составляет $130,9 \text{ пм}/^\circ\text{C}$, $67 \text{ пм}/^\circ\text{C}$ и $-0,008/^\circ\text{C}$ в диапазоне температур от -10°C до 120°C .

Для измерения внутриклеточной температуры в физиологических условиях необходимо использование наносенсоров нечувствительных к pH и ионной силе, так как от этого напрямую зависит точность и надёжность определяемых характеристик. В [60] разработан фотолюминесцентный нанотермометр, состоящий из квантовых точек в полимерной оболочке который обладает преимуществами нечувствительности к pH и ионной силе, а также высокой чувствительности к малым изменениям температуры, что позволяет прямое измерение термогенеза в отдельных клетках.

Химические и биологические сенсоры на основе КТ. Использование КТ в качестве сенсоров позволяет измерять параметры среды в локальных областях, размер которых сравним с размерами КТ [61]. В основу действия таких измерительных инструментов положено использование эффекта флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET), когда при сближении двух объектов (донора и акцептора) и перекрытии спектра флуоресценции первого со спектром поглощения второго, энергия передаётся безизлучательно, и, если акцептор может флуоресцировать, он засветится с удвоенной силой [62, 63].

Три параметра квантовых точек делают их привлекательными донорами в системах FRET-формата: во-первых, это возможность с высокой точностью подбирать длину волны эмиссии для получения максимального перекрытия спектров эмиссии донора и возбуждения акцептора, во-вторых, возможность возбуждения разных КТ одной длиной волны одного источника света и в-третьих, возможность возбуждения в спектральной области, далёкой от длины волны эмиссии (разница $> 100 \text{ нм}$). При этом существует две стратегии использования эффекта FRET: регистрация акта взаимодействия двух молекул за счёт конформационных изменений в системе донор–акцептор [64] и регистрация изменений оптических свойств донора или акцептора (например, спектра поглощения) [65].

В молекулярной диагностике используется «сэндвичевый» принцип регистрации, при котором регистрируемый объект выступает в качестве связующего звена («адаптера») между донором и акцептором [66–68].

Формирование конъюгата «жидкий микрочип»–регистрируемый

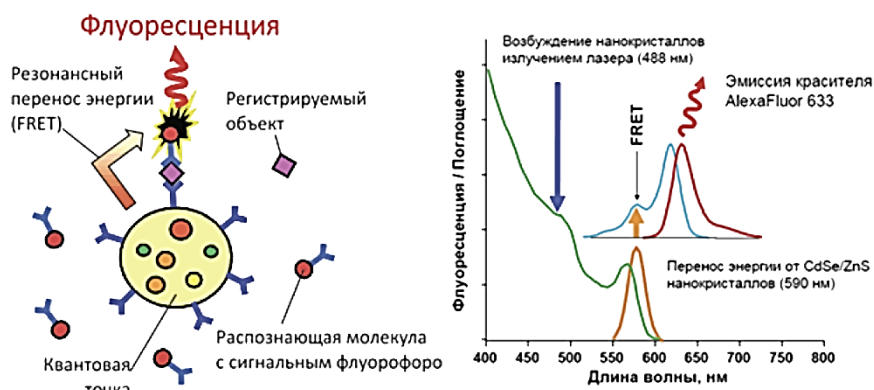


Рис. 5. Принцип регистрации с использованием FRET-формата. Слева: структура конъюгата с переносом энергии. Справа: спектральная схема возбуждения красителя [69].⁵

объект–сигнальный флуорофор приводит к сближению донора (нанокристалл) с акцептором (например, органический краситель AlexaFluor) (рис. 5).

Само по себе лазерное излучение не возбуждает флуоресценцию красителя; флуоресцентный сигнал появляется только за счёт резонансного переноса энергии от CdSe/ZnS нанокристалла. Такие сенсорные системы открывают путь к созданию нового типа клинических диагностических тестов, основанных на использовании квантовых точек.

4. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОПРОВОДОВ

Нанопровода — любой твёрдый материал в виде проволоки диаметром 1 до 100 нм, важным свойством которого является соотношение сторон — длина, разделённая на диаметр. Типичные нанопроволоки имеют соотношение 1000 или более, в этих условиях начинают проявляться квантово-размерные эффекты.

Существуют различные типы нанопроводов: металлические (Ni, Pt, Au), полупроводниковые (Si, InP, GaN и т.д.) и изоляционные (SiO₂, TiO₂). Молекулярные нанопровода состоят из органических или неорганических повторяющихся молекулярных единиц. Новые формы нанопроволок включают структуры ядро–оболочка и сверхрешётчатые НП [70].

Для получения НП используются подходы «сверху–вниз» или «снизу–вверх» [71]. Подход «сверху–вниз» использует традиционные технологии микрообработки на основе фотолитографии, что позволяет получать интегрированные наноустройства [72–74], травления [75] и процессов термического окисления [76]. Методы

«снизу–вверх» базируются на применении различных видов осаждения: пар–жидкость–твёрдое тело (vapour–liquid–solid—VLS), включая низкотемпературный VLS [77–79]; газовая среда–жидкость–твёрдое вещество (fluid–liquid–solid—FLS) [80–83]; раствор–жидкость–твёрдое тело (solution–liquid–solid—SLS) [84–86]; химическое осаждение из паровой фазы (chemical vapour deposition—CVD) [87–89]; каталитический рост с использованием лазерной абляции (laser ablation catalytic growth—LCG) [90, 91]; оксид-поддерживаемый рост (oxide assisted growth—OAG) [92, 93].

Нанопровода являются перспективными материалами для многих новых приложений благодаря своим уникальным электрическим, оптическим, тепловым и механическим свойствам. Большое соотношение поверхности нанопроволоки к объёму позволяет создавать чрезвычайно чувствительные сенсоры обнаружения заряженных частиц и молекул при низких концентрациях в химических и биологических системах [94, 95]. Важными факторами, которые определяют электронные транспортные свойства нанопроволок, являются диаметр проволоки, состав вещества, состояние поверхности, качество кристалла и кристаллографическая ориентация вдоль оси проволоки [96]. Помимо электрических свойств, нанопроволоки обладают уникальными оптическими свойствами. Поток оптически закодированной информации можно регулировать для структур нанопроводов с нанометровой точностью на расстояниях многих микрон [97, 98].

По термоэлектрическим свойствам нанопроволоки намного превосходят объёмные материалы, которые традиционно считаются плохими материалами для термоэлектрических преобразователей, так как их теплопроводность слишком высока и трудно создать необходимую разность температур. Термоэлектрические устройства на основе НП обладают такими отличительными характеристиками, как распространение сигнала напряжения перпендикулярно приложенному градиенту температур (рис. 6, *а, б*), отсутствие необходимости совмещать термоэлектрический материал *n*-типа и *p*-типа (рис. 6, *в*), регуляция макроскопических физических свойств многослойного материала путём изменения комбинации и периодичности наноразмерных составляющих, которые могут подавлять распространение фононов и сильно снижать их теплопроводность [99].

В дополнение к уникальным свойствам нанопроводов, изготовление устройств для термоэлектрических применений становится все более экономически эффективным [101–103].

Нанопроволоки также обладают улучшенными механическими свойствами, которые значительно структурозависимы [104]. Трение и прочность на сдвиг на границе раздела нанопроволоки–подложки критически влияют на электрические и механические характеристики и срок времени наноустройств на основе НП. Так

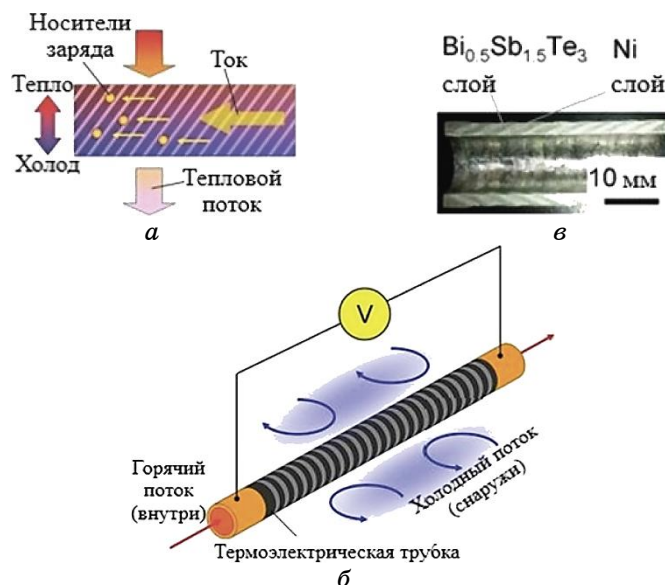


Рис. 6. Иллюстрация термоэлектрического устройства на основе НП [100].⁶

как нанопроволка — это монокристалл, в котором практически отсутствуют дефекты (дислокации), то отношение поверхности к объёму гораздо больше, чем для обычных образцов, поэтому поверхность легко «поглощает» выходящие наружу дислокации, не образуя микротрещин. Кроме того, поверхность НП, имеющая чрезвычайно малый радиус кривизны (около 10 нм), сильно сжата и поэтому препятствует движению дислокации наружу, т.е. образованию микротрещины. Всё это приводит к тому, что у нанопроволок почти отсутствуют пластические деформации, а предел прочности в десятки раз выше, чем у обычных образцов.

Увеличение деформации приводит к постепенному росту области утончения гексагональной структуры НП, как показано на рис. 7, 1, 2. После того как деформация достигает максимального значения, связи атомов нарушаются, и нанопроволока становится двухатомной в масштабах всей цепи в средней части, как показано на рис. 7, 3–6. После нагрузки 108%, двухатомная цепочка ломается (рис. 7, 7).

Электрический транспорт в Si-НП. Для того чтобы понять, как полупроводниковые нанопровода могут служить в качестве химических или электрических датчиков, нужно разобраться в физике контакта нанопроводов с двумя электродами и интегрировании в платформу полевых транзисторов. Ради ясности рассмотрим эти процессы на кремниевых НП [106].

На рисунке 8 *p*-тип нанопроводов (а) и *n*-тип нанопроводов (б)

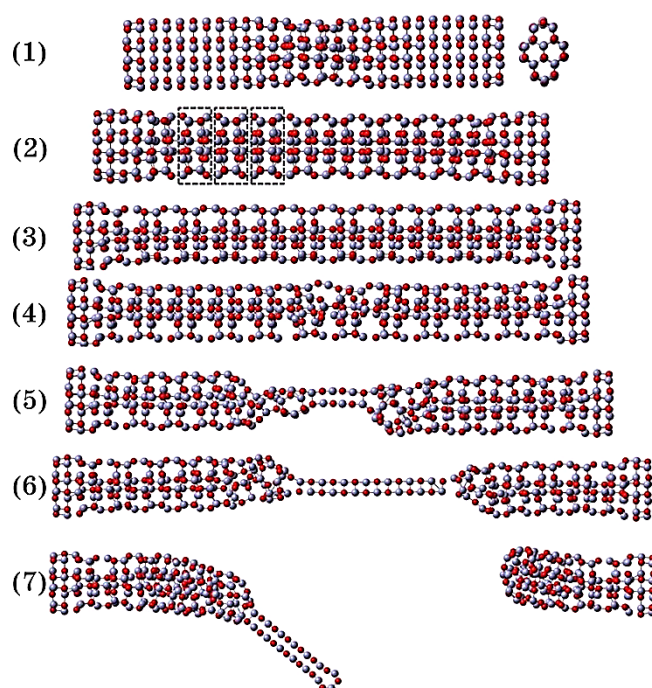


Рис. 7. Процесс удлинения нанопроволоки ZnO. (1)–(7) показаны соответствующие стадии деформации: 11,10%, 34,60%, 61,00%, 65,85%, 78,60%, 105,7% и 108,18% [105].⁷

контактируют с обоих концов с металлическими электродами. Подобно обычной металл-полупроводниковой границе раздела Si-НП полосы выгибаются для *p*-типа Si-НП и вгибаются для *n*-типа Si-НП, чтобы привести уровень Ферми нанопроволоки в соответствие с уровнем для металлических контактов. Когда напряжение затвора полевого транзистора положительно, полосы опускаются, что приводит к обеднению носителей заряда в Si-НП *p*-типа, и, как результат, подавлению проводимости. Для *n*-типа Si-НП, это понижение изгибающих полос приводит к накоплению электронов и усилению проводимости. И наоборот, когда полосы напряжения затвора поднимаются, проводимость увеличивается в Si-НП *p*-типа, и уменьшается в нанопроводах *n*-типа.

Повышение химической чувствительности наносенсоров может быть достигнуто модификацией нанопроводов различными молекулами, которые выступают как рецепторы распознавания. В этом случае специфическое связывание приведёт к изменению поверхностного заряда и изменению проводимости сенсора, что обеспечивает возможность мультикомплексного обнаружения маркеров-мишеней с высокой селективностью и чувствительностью [108].

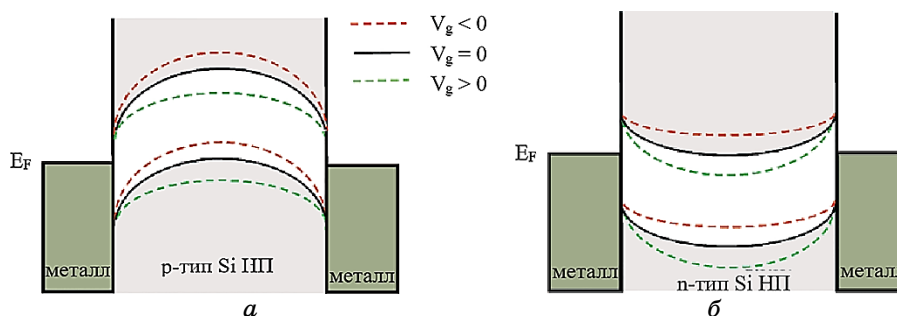


Рис. 8. Электронная проводимость в Si-НП. Диаграмма энергетических зон для *p*-типа (*a*) и *n*-типа Si-НП (*б*) [107].⁸

Молекулярный слой может быть использован как посредник для присоединения других функциональных групп, которые не могут связываться непосредственно с поверхностью Si-НП. В [109] альдегид-силан молекулы на поверхности используются в качестве посредника для соединения антител, которые служат для измерений целевой молекулы в жидкой фазе (антигена). При присоединении антигена к антителу заряд внутри нанопровода перераспределяется, подавляя электрическое поле, что приводит к изменению проводимости проволоки. Это изменение легко измеряется и может быть определена концентрация антигена.

Модификация пептидными рецепторами нуклеиновых кислот (ПНК) используется при разработке сверхчувствительных и селективных ДНК-наносенсоров (рис. 9). Измерения проводимости, сделанные при последовательном введении образцов ДНК, демонстрируют зависящее от времени увеличение проводимости в соответствии с гибридизацией ПНК–ДНК и позволяют идентифицировать комплементарные образцы ДНК.

Обнаружение может проводиться в десятках фемтомолярных диапазонов концентраций, что обеспечивает путь к интегрированному, высокопроизводительному, мультиплексированному обнаружению ДНК для генетического скрининга и обнаружения биологических угроз (рис. 9).

рН-сенсоры в виде полевых транзисторов на основе Si-НП могут быть образованы путём модификации поверхности оксида кремния 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) (рис. 10, *a*). Модификация обеспечивает создание поверхности, которая может претерпевать реакции протонирования и депротонирования. Изменения поверхностного заряда за счёт этих реакций приводит к изменению электрических свойств.

Измерения проводимости в зависимости от времени и рН раствора (рис. 10, *б*) показывают, что проводимость НП ступенчато увели-

чивается при ступенчатом изменении рН.

Кроме того, проводимость постоянна при заданном значении рН. Типичный вид зависимости проводимости от рН (рис. 10, в) показывает, что зависимость значения рН линейна в диапазоне от 2 до 9.

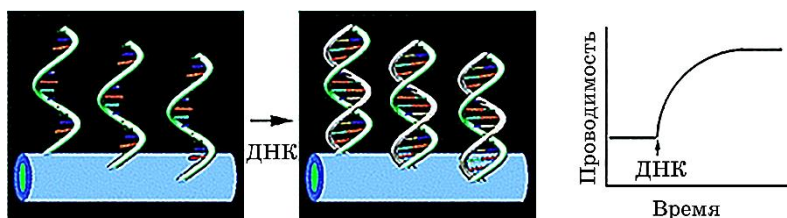


Рис. 9. ДНК-наносенсоры [110].⁹

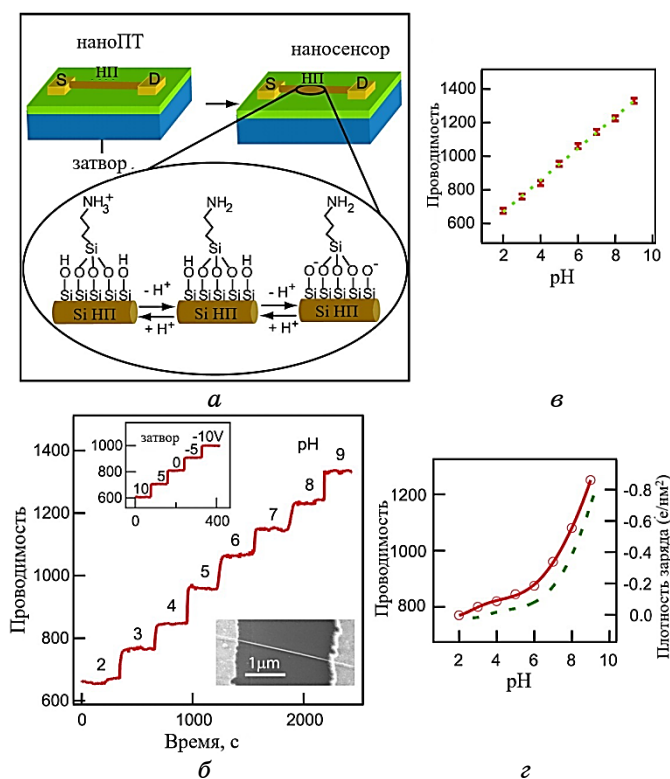


Рис. 10. Сенсор рН на основе Si-НП. (а) Схема, иллюстрирующая модификацию поверхности полевого транзистора на основе Si-НП для определения рН; (б) обнаружение в реальном времени проводимости для рН от 2 до 9; (в) зависимость проводимости от рН; (г) проводимость немодифицированной Si-НП [111].¹⁰

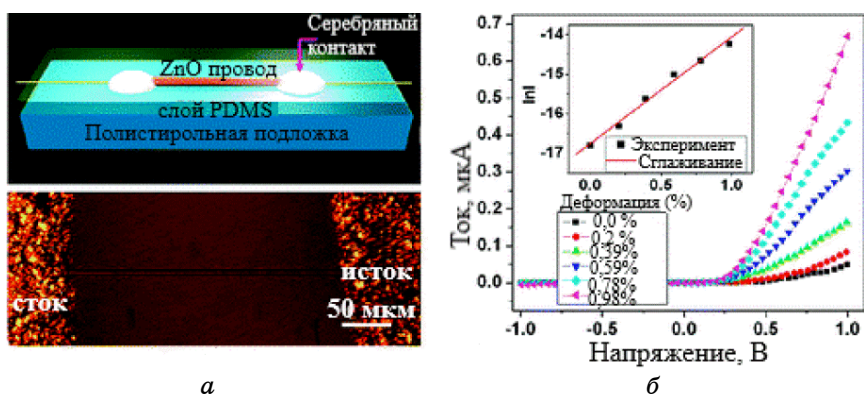


Рис. 11. Сенсор деформации на основе отдельных пьезоэлектрических тонких проволок ZnO [112].¹¹

Наблюдаемый линейный отклик можно отнести к приблизительно линейному изменению общей поверхностной плотности заряда. Измерения pH-зависимости на немодифицированных Si-НП (рис. 10, *з*) показали нелинейную pH зависимость: изменение проводимости мало при низких значениях pH (от 2 до 6), но велико при высоких значениях pH (от 6 до 9).

Сенсор деформации на основе отдельных пьезоэлектрических тонких проволок ZnO представляет собой электромеханическое сенсорное устройство, состоящее из одного электрически соединённого нанопровода, который размещён на внешней поверхности гибкой полистирольной подложки (рис. 11, *а*). Всё устройство полностью покрыто тонким слоем полидиметилсилоксана (PDMS). Нанопровод имеет контакты Шоттки на двух концах, но с разными высотами барьера. Вольт-амперная характеристика очень чувствительна к деформации, главным образом, из-за изменения высоты барьера Шоттки (SBH), которая при деформации изменяется линейно (рис. 11, *б*). Предполагается, что изменение SBH связано с изменением зонной структуры, вызванной деформацией, и пьезоэлектрическим эффектом. Экспериментальные данные хорошо описываются моделью термоэлектронной эмиссии-диффузии. Показатель калибровки достигает 1250, что на 25% выше, чем наилучший коэффициент калибровки, продемонстрированный для углеродных нанотрубок. Такие сенсоры деформации находят применение при измерениях деформации и напряжения в клеточной биологии, биомедицинских науках и других областях [112–113].

Оптический сенсор влажности может быть изготовлен с использованием полимерных нановолокон полиакриламида (ПАМ) (рис. 12, *а*). Для определения относительной влажности используется механизм монотонного уменьшения пропускания с увеличением отно-

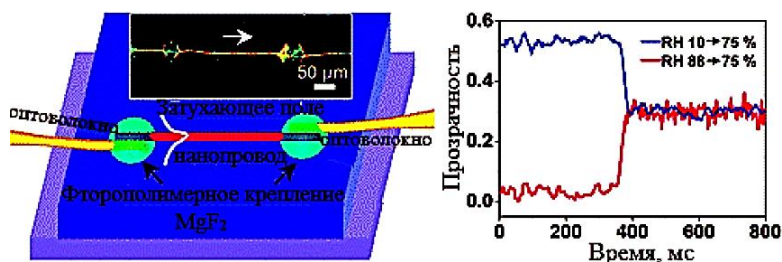


Рис. 12. Оптический датчик влажности. (а) Схематическое изображение сенсора влажности; (б) Типовая зависимость коэффициент пропускания сенсора от времени при изменении относительной влажности (RH) [114].¹²

сительной влажности (рис. 12, б). Эта зависимость объясняется тем, что при воздействии высокой влажности окружающей среды показатель преломления ПАМ-нановолокна уменьшается за счёт диффузии молекул воды и приводит к оптическому удержанию направляемого света. Установлено, что расчётное время отклика (насыщение сигнала базовой линии до 90%) сенсора на один или два порядка быстрее, чем у существующих сенсоров влажности. Такой удивительно быстрый отклик сенсора может быть связан с малым диаметром и большим отношением поверхности к объёму нанопроволоки, что позволяет происходить быстрой диффузии молекулы воды или испарению, а также быстрому определению оптического сигнала.

Газовые сенсоры на основе Si-НП. Успешное применение Si-НП в качестве газовых сенсоров сталкивается с рядом проблем, таких как высокие плотности поверхностных состояний на границе раздела SiO_2/Si и ионных ловушек на границе воздух/ SiO_2 . Присутствие природного SiO_2 на поверхности Si-НП отвечает за состояния интерфейсов, которые снижают чувствительность устройства полевого транзистора, приводя к ситуации, когда он не реагирует эффективно на управление напряжением на затворе. Природный SiO_2 на поверхности Si-НП также ответственен за состояния поверхностных ловушек (SiO^-), которые вызывают явление гистерезиса; отставание реакции достигается в токе утечки истока (I_{ds}) от напряжения затвора при прямом и обратном электрическом сканировании. Для удаления таких состояний и ограничения связанного гистерезисного эффекта применяется модификация оксидной оболочки Si-НП плотным гидрофобным органическим монослоем молекул гексилтрихлорсилана (HTS) посредством связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Такое модифицирование (рис. 13, а–в) обеспечивает чувствительность Si-НП к летучим органическим соединениям (ЛОС) (рис. 13, г, д). Процесс адсорбции ЛОС вызывает конформационные изменения в органическом монослое и влияет на диэлектрическую проницаемость, эффективный дипольный момент органического

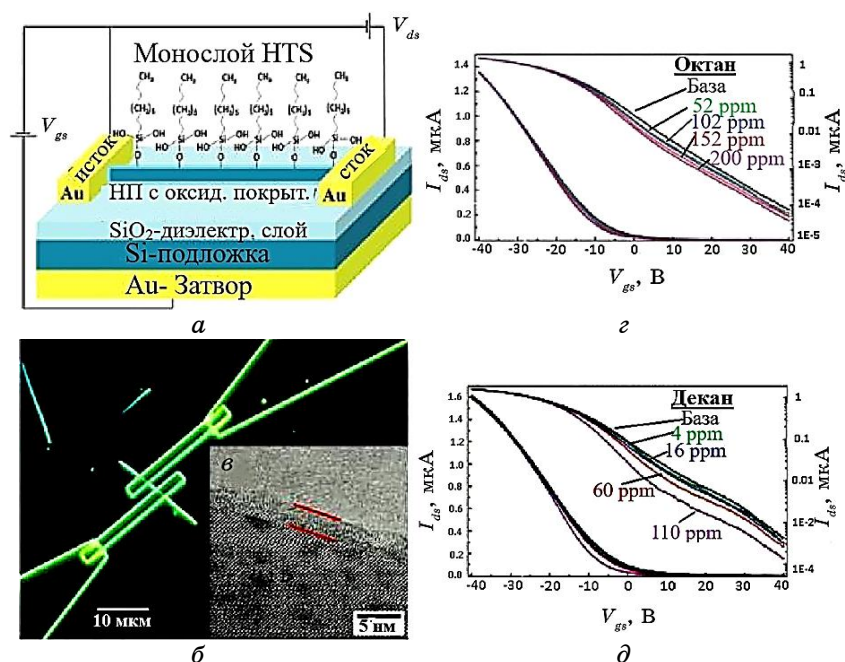


Рис. 13. Газовый сенсор на основе полевого транзистора с одиночным кремниевым нанопроводом. (а) Схематическое изображение сенсора, модифицированного монослоем молекул гексилтрихлорсилана; (б) изображение, полученное методом оптической микроскопии тёмного поля; (в) ТЭМ-изображение Si-НП; (г) и (д) линейный масштаб (левая ось y) и логарифмическая шкала (правая ось y) тока утечки истока (I_{ds}) по сравнению с изменениями напряжения обратного затвора (V_g) с различными концентрациями октана и декана, а также сухого воздуха (основания) [116].¹³

монослоя и/или плотность заряженного поверхностного состояния границы раздела SiO₂/монослой. Эти эффекты, в свою очередь, влияют на проводимость Si-НП [115].

5. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Углеродные нанотрубки (УНТ) — цилиндрические структуры диаметром порядка нескольких нанометров, состоящие из свёрнутых в трубку графитовых плоскостей. Графитовая плоскость представляет собой непрерывную гексагональную сетку с атомами углерода в вершинах шестиугольников [117]. Основная классификация УНТ происходит по способу сворачивания графитовой плоскости. Способ сворачивания обозначается двумя числами « m » и « n », которые задают направление сворачивания по векторам графитовой решётки.

От геометрии сворачивания графитовой плоскости зависят свойства нанотрубки; например, угол скручивания непосредственно влияет на их электрофизические свойства [118]. В зависимости от параметров (n , m) нанотрубки бывают прямые (ахиральные), зубчатые («кресло»), зигзагообразные и спиральные (хиральные). И хотя углеродные нанотрубки образованы, по сути, из плоскостей графита, в зависимости от структуры они могут обладать как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами [119, 120].

Нанотрубки получают высокотемпературным и низкотемпературным способами. К высокотемпературным можно отнести способы лазерной абляции и электродугового разряда. К низкотемпературным способам относятся химическое осаждение из паровой фазы с использованием каталитического разложения углеводородов, газофазное каталитическое выращивание из монооксида углерода, производство путём электролиза, термообработка полимера, местный низкотемпературный пиролиз или местный катализ [121, 122]. После синтеза УНТ могут быть функционализированы с использованием олигонуклеотидов, биомолекул, поверхностно-активных веществ и полимеров для улучшения их растворимости и биосовместимости и изменения характеристик их клеточного взаимодействия [123–125]. Все эти особенности позволяют использовать УНТ для создания чувствительных, компактных, недорогих, маломощных и портативных наносенсоров.

Электрические сенсоры на основе УНТ. Электронные свойства УНТ могут изменяться, когда (био)молекулы адсорбируются на их поверхности. Эти изменения могут быть обнаружены в резисторных, транзисторных или конденсаторных устройствах. Тонкоплёночные транзисторные одностенные нанотрубки могут реагировать на изменения покрытия поверхности аналита, которые зависят от концентрации анализируемого вещества. Преимущество этих детекторов состоит в том, что изменение проводимости легко измерить по сравнению с используемыми в настоящее время оптическими детекторами, для которых требуются дорогостоящие и громоздкие лазеры. В качестве сенсоров ДНК могут использоваться полевые транзисторы на основе массивов одностенных УНТ (ОУНТ). Сети ОУНТ диаметром от 1 до 3 нм и длиной от 5 до 10 мкм выращивались на $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}$ -пластинах с использованием методов химического осаждения из паровой фазы, из которых затем были изготовлены полевые транзисторы (рис. 14) [126].

Устройства погружали в синтетический олигонуклеотидный буфер в течение 16–24 часов. Для экспериментов по гибридизации комплементарные целевые аналиты пипетировали на иммобилизованное устройство и оставляли реагировать в течение 1 часа. Типичная зависимость напряжения затвора нормированного стокового тока (I_d) для устройств, иммобилизованных ДНК и гибридизо-

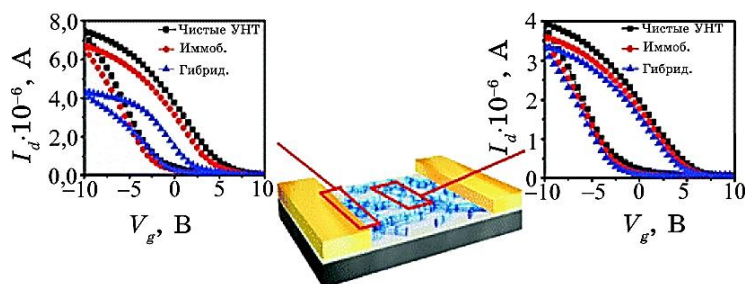


Рис. 14. Полевые транзисторы на основе сетей ОУНТ для зондирования ДНК. Схематическая иллюстрация сенсора (в центре); типичная зависимость напряжения затвора нормированного стокового тока (I_d) для устройств, иммобилизованных ДНК и гибридных комплементарными целевыми аналитами (слева) и некомплементарными аналитами (справа) [126].¹⁴

ванных комплементарными целевыми аналитами демонстрирует большое уменьшение стокового тока (I_d) после иммобилизации, что объясняется присоединением молекул ДНК на боковых стенках ОУНТ, приводящее к электронному легированию полупроводниковых каналов ОУНТ.

Вместо ДНК в сенсорах такого типа может использоваться ковалентная или нековалентная иммобилизация биологически активных молекул на внешней поверхности УНТ. При этом электрохимические сигналы для различных концентраций регистрируются с использованием дифференциальных импульсных вольтамперограмм. Небольшие дефекты монослоя, вызванные компактной упаковкой антитела на поверхности ОУНТ, вызывают очень высокую скорость переноса электронов вдоль электролита и УНТ. Таким образом, увеличение концентрации определяемого антигена вызывает увеличение тока, вызванное прикреплением антигена к антителу на поверхности ОУНТ [127, 128].

Электрические наносенсоры на основе углеродных нанотрубок могут быть изготовлены не только на твёрдых, но и на гибких подложках. Такие гибкие химические сенсоры можно использовать для обнаружения следов токсинов и взрывчатых веществ. Причём, устройство такого типа способно обнаруживать следовые концентрации взрывчатых веществ и химических токсинов [129]. Кроме того, такие сенсоры способны определять качество и безопасность пищевых продуктов [130]. Например, недорогие сенсоры на модифицированных УНТ способны выявлять молекулы биогенных аминов — кадаверина, путресцина и некоторых других, которые выделяются мясом при гниении, и могут существенно облегчить диагностику качества пищевых продуктов [131].

Высокая электропроводность биологически модифицированных

УНТ позволяет использовать их для создания электронных тканей, способных к непрерывному биомониторингу. Такие ткани из хлопка и УНТ могут использоваться для определения с высокой чувствительностью и селективностью белков и биомолекул, например, альбумина — ключевого белка крови [132].

Оптические сенсоры на основе УНТ. Одностенные углеродные нанотрубки могут использоваться и в качестве оптических сенсоров [133–135], например, при их модификации одноцепочечными ДНК с флуоресцентными красителями. При добавлении ОУНТ к раствору ДНК, меченных красителем, формируется гибридная структура ДНК/ОУНТ, в которой молекула красителя находится в непосредственной близости к нанотрубке и гасит флуоресценцию молекулы красителя (рис. 15, а). Меченая красителем ДНК может восстанавливать сигнал флуоресценции до исходного состояния в присутствии мишени. Рис. 15, б показывает, что нет существенных изменений интенсивности флуоресценции олигонуклеотидов с производными флуоресцеина (FAM) в отсутствие УНТ. При наличии ОУНТ в диапазоне концентраций ДНК 5,0–600 нМ наблюдается резкое увеличение интенсивности флуоресценции при 528 нм.

Похожий механизм реализуется и при детектировании ДНК с использованием вместо молекул красителя магнитных частиц [137]. В этом случае не требуется элемент визуального распознавания, т.к. образующиеся комплексы из ДНК, магнитных наночастиц и УНТ могут быть диспергированы в водной среде и имеют сильные светорассеивающие сигналы при возбуждении светового

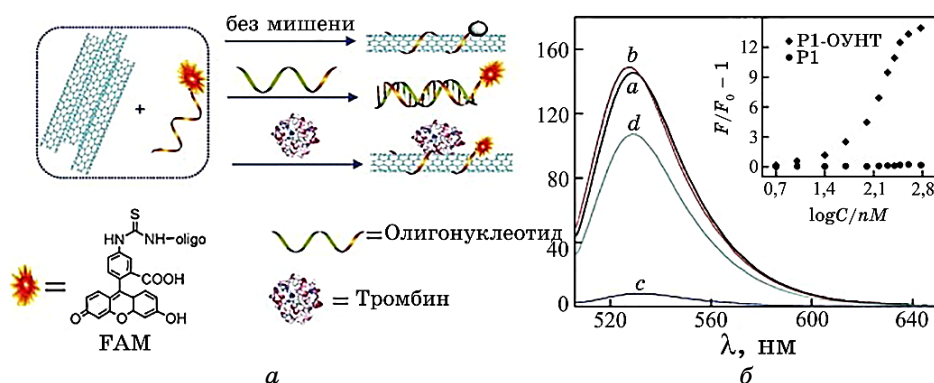


Рис. 15. Оптические датчики на основе УНТ. (а) Схема биомолекулярного взаимодействия одностенных УНТ и меченых красителем одноцепочечных ДНК. б) Спектры флуоресцентной эмиссии FAM-меченых олигонуклеотидов (P1) в (а') фосфатном буфере (PBS), (б') растворе одноцепочечных ДНК, (с') растворе ОУНТ и (д') растворе P1-ОУНТ. Вставка: отношение интенсивностей флуоресценции P1 и P1-ОУНТ от логарифма концентрации P1 [136].¹⁵

пучка в области UV-vis.

Таким образом, УНТ, модифицированные способными к биораспознаванию молекулами, такими как антитела, аптамеры или ДНК, позволяют успешно детектировать различные объекты, включая белки, вирусы, бактерии, ДНК/РНК и даже раковые клетки. Класс аналитов, играющий ключевые роли в области мониторинга окружающей среды и здравоохранения, широко представлен небольшими слабо заряженными и незаряженными молекулами, поэтому проблема их детектирования приобретает важное значение.

Наносенсоры массы на основе УНТ. Сенсор массы состоит из единственной углеродной нанотрубки, которая имеет двойную стенку для обеспечения однородных электрических свойств и повышенной жёсткости и источник напряжения постоянного тока, например, от батареи или солнечной батареи, подключаемый к электродам. Смещения постоянного тока создают отрицательный электрический заряд на свободном наконечнике нанотрубки, а дополнительная радиочастотная волна заставляет нанотрубку вибрировать с характерной резонансной частотой. Когда атом или молекула осаждаются на углеродную нанотрубку, резонансная частота трубки изменяется пропорционально массе атома или молекулы. Измерение этого изменения частоты показывает массу падающего атома или молекулы. С помощью такого сенсора, можно взвешивать отдельные атомы и измерять массы до $2/5$ массы атома золота при комнатной температуре [138–139].

В [140] сенсоры массы в виде наномеханических резонаторов использовались для взвешивания клеток, биомолекул и молекул газа, а также для изучения основных явлений в науке о поверхности, таких как фазовые переходы и диффузия. Резонатор представлял собой углеродную нанотрубку длиной $\cong 150$ нм, которая вибрирует с частотой почти 2 ГГц. Масса измерялась с разрешением 1,7 йоктограмм (1 йоктограмм = 10^{-24} г), что соответствует массе одного протона. Этот беспрецедентный уровень чувствительности позволяет изучать процессы адсорбции, десорбции и диффузии отдельных атомов и молекул, а также измерять энергию связи атомов на поверхности нанотрубок.

Газовые сенсоры на основе УНТ. Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, а также рекордная величина удельной поверхности, способствующая такой сорбции, делают углеродные нанотрубки перспективной основой для создания сверхминиатюрных сенсоров, определяющих содержание газовых примесей в атмосфере. Принцип работы таких сенсоров в случае одиночных УНТ основан на изменении вольт-амперных характеристик нанотрубки в результате сорбции газовых молекул определённого сорта на её поверхности.

При использовании массива УНТ информацию получают от целого массива. В любом случае улучшение чувствительности, селективности и обратимости сенсоров на УНТ может быть достигнуто путём создания дефектов вдоль боковых стенок УНТ, которые могут вводиться различными химическими и физическими способами. Например, кислотное окисление увеличивает площадь поверхности УНТ, создаёт дефекты боковой стенки и одновременно вводит функциональные группы в дефекты на поверхности нанотрубок.

В настоящее время разрабатываются несколько типов газовых наносенсоров на основе УНТ.

Газовые наносенсоры сорбционного типа (рис. 16), основным принципом действия которых является адсорбция, при которой адсорбирующаяся молекула газа отдаёт или забирает электрон у нанотрубки. Это приводит к изменениям электрических свойств УНТ,

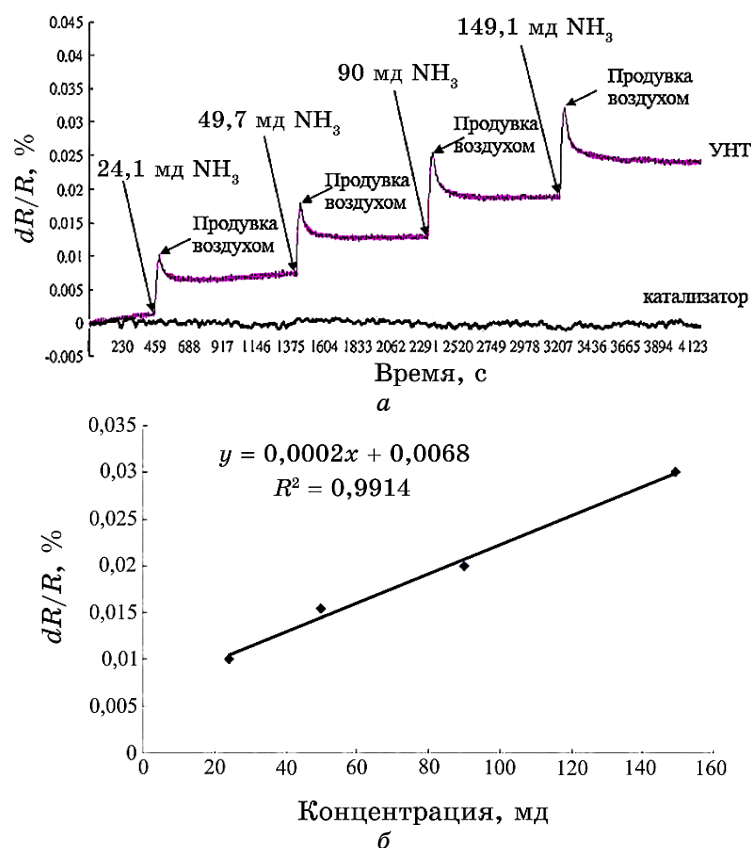


Рис. 16. Наносенсор на ОУНТ для обнаружения химических газов: а) показывает реакции датчика на различную концентрацию аммиака; б) калибровочная кривая [148].¹⁶

которые можно регистрировать. Существуют газовые сенсоры на основе чистых УНТ, включая однослойные и многослойные, а также на основе УНТ, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов [141–147].

Газовые наносенсоры ионизационного типа, принцип действия которых основан на определении характеристик ионизации газов, полученных при столкновении ускоренных электронов с газовыми молекулами. Из-за отсутствия адсорбции и химического взаимодействия между сенсорным элементом и исследуемым газом удаётся идентифицировать газы с низкой адсорбционной энергией [149].

Газовые наносенсоры ёмкостного типа, чувствительный элемент которого представляет собой массив разориентированных нанотрубок, выращенный на слое SiO_2 . Первая обкладка сенсора представляет массив УНТ, вторая — кремний. При подаче внешнего напряжения между двумя обкладками у вершин УНТ создаётся высокая напряжённость электрического поля. Это приводит к поляризации адсорбированных молекул и увеличению ёмкости. Такие сенсоры имеют высокую чувствительность к парам бензола, гексана, гептана, толуола, изопропилового спирта, этанола, хлорбензола, метилового спирта, ацетона, динитротолуола [150, 151].

Газовые наносенсоры на основе регистрации смещения резонансной частоты, в котором в качестве чувствительного элемента используется дисковый резонатор с нанотрубками, выращенными на его внешней поверхности. Когда УНТ, расположенные на резонаторе, подвергаются воздействию газов, происходит изменение диэлектрической проницаемости диска с нанотрубками и, как результат, сдвиг резонансной частоты. Поскольку разные газы вызывают различные по величине сдвиги частоты, сенсор демонстрирует хорошую чувствительность и селективность и позволяет обнаруживать широкий спектр газов при низких концентрациях, таких как NH_3 , CO , N_2 , He , O_2 и Ar [152, 153].

6. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Оксиды металлов стабильны при повышенных температурах в сотни градусов Цельсия, что делает их отличными кандидатами для сенсорных применений в средах с повышенными температурами, например, для контроля горения в автомобильных двигателях. Эти сенсоры работают при высоких температурах, при которых кислородный обмен между рабочей поверхностью сенсорного элемента и окружающей газовой атмосферой изменяет объёмную проводимость. Учитывая, что эти сенсоры диагностируют поверхностные процессы, их чувствительность резко увеличивается, когда размер частиц становится сравнимым с инверсным слоем. Следовательно, становятся чрезвычайно важными наноразмерные эффекты. Изме-

нение хемирезистивных свойств проводимости, связанное с адсорбцией и десорбцией молекул газа на поверхности наноплёнок оксида металла, обуславливает повышенную чувствительность и позволяет выявлять такие токсичные, горючие и опасные газы, как CO, CO₂, NO₂, SO₂, NH₃, H₂S и C₂H₅OH [154].

Типы металлооксидных сенсоров различаются по морфологии рабочих элементов: толстые плёнки, тонкие плёнки и нанопроволоки. Мезопористые сенсоры на основе толстых плёнок обычно получают трафаретной печатью. Этот тип сенсоров можно считать первым поколением, и они известны как газовые сенсоры Тагучи и обычно используют пористый рабочий элемент из поликристаллических частиц полупроводникового оксида [155].

Второе поколение сенсоров использует тонкие плёнки оксидных полупроводников и обычно изготавливается методом химического осаждения из паровой фазы или магнетронным напылением [156]. Однако эти сенсоры имеют относительно высокое энергопотребление, что препятствует их использованию в портативных и автономных системах. К тому же, плёнки оксидов металла имеют низкую стабильность, вызванную такими факторами как влияние границ зёрен наночастиц на чувствительность слоёв [157].

Третье поколение металлооксидных газовых сенсоров базируется на использовании нанопроводов или нановолокон. Нанопровода из оксида металла обладают уникальными свойствами, такими как чётко определённая геометрия, объём, хорошая кристалличность, возможность использования в качестве сенсорных элементов как отдельных нанопроводов, так и их массивов [158–160].

Существует несколько технологий, используемых для получения наноструктур оксидов металлов. Одним из распространённых методов является золь–гель-синтез — универсальный метод, используемый для получения широкого класса современных функциональных материалов, в том числе керамики и органических-неорганических гибридных структур. В общем, золь–гель-процесс включает в себя получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключённой в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. При дальнейшей сушке гель превращается в искомый материал. Если жидкость в мокром геле экстрагируется в сверхкритическом состоянии, получается сильно пористый материал с чрезвычайно низкой плотностью, называемый аэрогелем [161–163].

Относительно новый подход для получения наноксидов металлов опирается на процесс, который называется электроспиннинг. Электроспиннинг был признан эффективным и универсальным методом массового производства однородных, ультратонких и непрерывных волокон нанометрового масштаба. Для получения нановолокон достаточно подать жидкость в капилляр и приложить к ка-

пилляру высоковольтный потенциал, создаваемый источником питания высокого напряжения. Под воздействием сил электростатического поля высокого напряжения из жидкости на кончике капилляра происходит вытягивание тонкого волокна. Толщину этого волокна можно изменять, варьируя параметрами жидкости и поля. Используя электроспиннинг можно получать сверхтонкие волокна, трубки и т.п. из полимеров, композитов, полупроводников и металлов [164–166].

Значительный прогресс достигнут при применении различных способов осаждения оксидов металлов из газовой фазы (CVD) [167, 168], включая металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (MOCVD) [169] и физическое осаждение из паровой фазы (PVD) [170, 171].

Механизмы детекции в наносенсорах на основе оксидов металлов.

В настоящее время широко распространено мнение, что механизм обнаружения газа в полупроводниковых металлооксидных газовых датчиках основан на явлениях адсорбции газа, которые приводят к переносу заряда между чувствительным слоем и поверхностными адсорбентами, такими как кислородные ионы (рис. 17).

Когда поверхность подвергается воздействию воздуха, равномерное покрытие поверхности электроотрицательными кислородными ионами приводит к смещению уровня проводимости, т.е. смещению энергии зонной структуры полупроводника вблизи перехода из-за эффектов пространственного заряда и, следовательно, проводимость датчиков *n*-типа уменьшается. Этот уровень проводимости принимается за базовый уровень сенсора. Когда сенсор подвергается воздействию восстанавливающих газов, таких как водород или оксид углерода, эти газы взаимодействуют с кислородными ионами и удаляют их с поверхности. В результате смещение уровня проводимости становится меньше, а проводимость увеличивается. Ситуация меняется при воздействии сильных окисляющих газов, таких как диоксид азота (NO_2) или хлор, которые образуют глубокие акцепторные уровни на поверхности что приводит к увеличению смещения уровня проводимости и, как следствие, уменьшению проводимости.

Существует несколько способов усиления чувствительности металлооксидных структур. Один из подходов основан на добавлении небольшого количества благородного металла к металлооксидной структуре для стимулирования реакции взаимодействия [173]. В качестве благородного металла может выступать палладий или платина, а металлооксидной структуры — оксид олова (SnO_2) (рис. 18) [174]. В этом случае чувствительность улучшается за счёт электронного взаимодействия оксида палладия и оксида олова. Оксид палладия является сильным акцептором электронов и выделяет электроны из оксида, что приводит к увеличению электрического

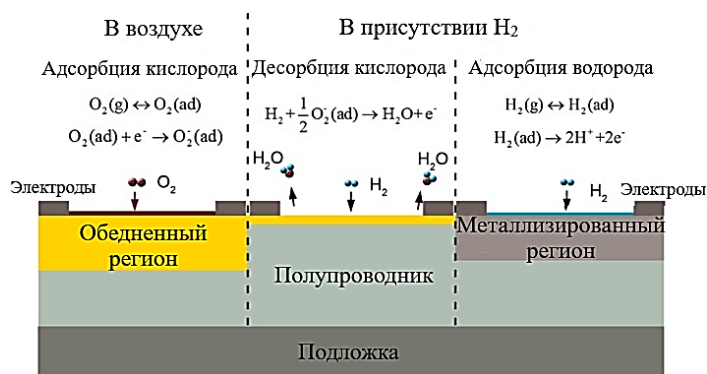


Рис. 17. Механизм обнаружения водорода на полупроводниковых металлооксидных сенсорных системах [172].¹⁷

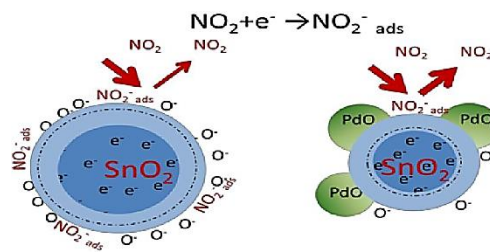


Рис. 18. Механизм реакции наносенсора с NO_2 [175].¹⁸

сопротивления. Однако когда окись палладия восстанавливается до палладия, сопротивление уменьшается за счёт обратного переноса электрона из оксида палладия в оксид олова.

Разница в электрическом сопротивлении оксида олова, вызванная изменением окислённых и восстановленных состояний палладия настолько велика, что приводит к увеличению сенсорной чувствительности.

В наносенсорах третьего поколения на нанопроводах и нановолокнах, металлооксидные нанопроволоки представляют собой наноразмерные кристаллические структуры с точным химическим составом и не имеющие дислокационных дефектов. Их свойства значительно отличаются от их крупнозернистого поликристаллического аналога. Поверхностные эффекты появляются из-за увеличения удельной площади поверхности наноструктуры, усиливая связанные свойства, такие как каталитическая активность и поверхностная адсорбция, что и используется в сенсорных приложениях. В частности, одномерные нанопроволоки ZnO показывают большие перспективы для сенсорных применений благодаря их замечательным физическим и химическим свойствам [176–179].

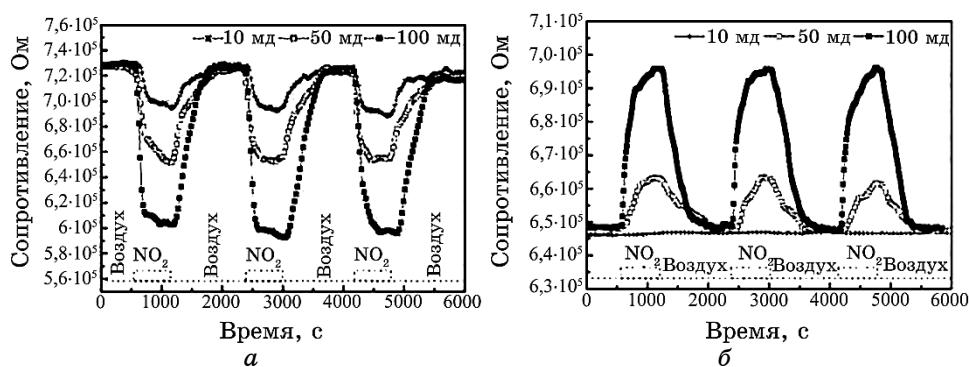


Рис. 19. (а) Реакция нанопроволоки TeO_2 p -типа на окисляющий газ NO_2 . (б) Реакция нанопроволоки TeO_2 p -типа на восстанавливающий газ газообразного H_2S [181].¹⁹

Другим перспективным материалом выступают нанопроволоки диоксида теллура [180]. Чувствительность нанопроволоки TeO_2 измеряли в виде изменения удельного сопротивления при комнатной температуре в воздухе, содержащем газообразный диоксид азота, при концентрациях 10, 50 и 100 мд. Поскольку TeO_2 является оксидом металла p -типа, сопротивление датчика уменьшалось при введении окисляющих газов (рис. 19, а) и увеличивалось после воздействия восстанавливающего газа, такого как сероводород (рис. 19, б). Время отклика нанопроволоки составляло около 2 минут.

7. ВЫВОДЫ

Рассмотрены основные механизмы функционирования наносенсорных систем на основе наночастиц металлов, квантовых точек, нанопроводов, углеродных нанотрубок и оксидных металлических наноструктур. Приводятся данные об особенностях строения, свойствах и способности к модификации наноструктур, которые позволяют обойти ограничения, возникающие при использовании «традиционных» сенсорных систем, а также описаны преимущества их использования, такие как повышенная чувствительность, высокая скорость реакции, наноразмеры и дешевизна производства.

Отмечается перспективность применения наносенсоров для регистрации процессов, протекающих в живых системах, как на уровне отдельной клетки, так и на уровне целого организма, термометрии высокого пространственного разрешения, бесконтактного определения pH, измерения низких концентраций вредных примесей, а также для ранней диагностики заболеваний и различных патологических состояний в организме.

Обзор выполнен в рамках ведомственной темы №6541230-1А.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S Chan, A. Dufresne, and M. K Danquah, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**: 1050 (2018); <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
2. G. Cao and Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications* (London: Imperial College Press: 2004); <https://doi.org/10.1142/7885>.
3. M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, *KONA Powder Part. J.*, **34**: 800 (2017); <http://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
4. H. Schmidt, *Appl. Organomet. Chem.*, **15**, No. 5: 331 (2001); <https://doi.org/10.1002/aoc.169>.
5. M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.*, **37**: 1783 (2008); <https://doi.org/10.1039/B711490G>.
6. J. D. Robertson, L. Rizzello, M. Avila-Olias, J. Gaitzsch, C. Contini, M. S. Magoñ, S. A. Renshaw, and G. Battaglia, *Sci. Rep.*, **6**: 27494 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep27494>.
7. Z. Wu, S. Yang, and W. Wu, *Nanoscale*, **8**: 1237 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5NR07681A>.
8. S. Szunerits, J. Spadavecchia, and R. Boukherroub, *Rev. Anal. Chem.*, **33**, No. 3: 153 (2014); <https://doi.org/10.1515/revac-2014-0011>.
9. L. Y. Chou, K. Ming, and W. C. Chan, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, No. 1: 233 (2011); <https://doi.org/10.1039/c0cs00003e>.
10. Y. Cheng, A. C. Samia, J. D. Meyers, I. Panagopoulos, B. Fei, and C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, No. 32: 10643 (2008); <https://doi.org/10.1021/ja801631c>.
11. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 2740 (2012); <https://doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
12. E. Blanco, H. Shen, and M. Ferrari, *Nat. Biotechnol.*, **33**: 941 (2015). <https://doi.org/10.1038/nbt.3330>.
13. N. Bertrand, J. Wu, X. Xu, N. Kamaly, and O. C. Farokhzad, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **66**: 2 (2014).
14. L. Guo, J. A. Jackman, H.-H. Yang, P. Chen, N.-J. Cho, and D.-H. Kim, *Nanotoday*, **10**, No. 2: 213 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.02.007>.
15. V. K. Khanna, *Def. Sci. J.*, **58**, No. 5: 608 (2008).
16. J. J. Storhoff, S. S. Marla, P. Bao, S. Hagenow, H. Mehta, A. Lucas, V. Garimella, T. Patno, W. Buckingham et al., *Biosens. Bioelectron.*, **19**: 875 (2004).
17. C. Sonnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphard, and A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.*, **23**: 741 (2005).
18. W. J. Qin and L. Y. Yung, *Nucleic Acids Res.*, **35**, No. 17: e111 (2007); <https://doi.org/10.1093/nar/gkm602>.
19. L. M. Zanolli, R. D'Agata, and G. Spoto, *Anal. Bioanal. Chem.*, **402**: 1759 (2012).
20. S. Vial, Y. Berrahal, M. Prado, and J. Wenger, *ACS Sens.*, **2**, No. 2: 251 (2017); <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00737>.
21. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic and J. J. Storhoff, *Nature*, **382**: 607 (1996); <https://doi.org/10.1038/382607a0>.

22. W. Lu, L. Wang, J. Li, Y. Zhao, Z. Zhou, J. Shi, X. Zuo, and D. Pan, *Sci. Rep.*, **5**: 10158 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep10158>.
23. R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, and C. A. Mirkin, *Science*, **277**: 1078 (1997); <https://doi.org/10.1126/science.277.5329.1078>.
24. F. Zarlaida and M. Adlim, *Microchim. Acta*, **184**, No. 1: 45 (2017).
25. X. Liu, J.-J. Xiang, Y. Tang, X.-L. Zhang, Q.-Q. Fu, J.-H. Zou, and Y. H. Lin, *Anal. Chim. Acta*, **745C**: 99 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.06.029>.
26. Z. Gao, H. Ye, D. Tang, J. Tao, S. Habibi, A. Minerick, D. Tang, and X. Xia, *Nano Lett.*, **17**, No. 9: 5572 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02385>.
27. N. Nagatani, R. Tanaka, T. Yuhi, T. Endo, K. Kerman, Y. Takamura, and E. Tamiya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**: 270 (2006).
28. J.-M. Nam, C. S. Thaxton, and C. A. Mirkin, *Science*, **301**, No. 5641: 1884 (2003); <https://doi.org/10.1126/science.1088755>.
29. C.-H. Yeh, H.-H. Huang, T.-C. Chang, H.-P. Lin, and Y.-C. Lin, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, No. 6: 1661 (2009).
30. Q. Yu, H. Li, C. Li, S. Zhang, J. Shen, and Z. Wang, *Food Control*, **54**: 347 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.02.019>.
31. J. J. Storhoff, A. D. Lucas, V. Garimella, Y. P. Bao, and U. R. Müller, *Nat. Biotechnol.*, **22**, No. 7: 883 (2004); <https://doi.org/10.1038/nbt977>.
32. M. Cordeiro, F. F. Carlos, P. Pedrosa, A. Lopez, and P. V. Baptista, *Diagnostics*, **6**, No. 4: 43 (2016); <https://doi.org/10.3390/diagnostics6040043>.
33. D.-K. Lim, A. Kumar, and J.-M. Nam, *Detection of Non-Amplified Genomic DNA* (Eds. G. Spoto and R. Corradini) (Berlin: Springer: 2012), p. 67; https://doi.org/10.1007/978-94-007-1226-3_3.
34. T. A. Taton, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, *Science*, **289**: 1757 (2000).
35. J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, and G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, No. 19: 4640 (2000); <https://doi.org/10.1021/ja993825l>.
36. R. C. Bailey, J.-M. Nam, C. A. Mirkin, and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, No. 44: 13541 (2003); <https://doi.org/10.1021/ja035479k>.
37. G. K. Kouassi and J. Irudayaraj, *Anal. Chem.*, **78**, No. 10: 3234 (2006); <https://doi.org/10.1021/ac051621j>.
38. S. C. McBain, H. H. Yiu, and J. Dobson, *Int. J. Nanomedicine*, **3**, No. 2: 169 (2008).
39. E. Ruiz-Hernández, A. Baeza, and M. Vallet-Regí, *ACS Nano*, **5**, No. 2: 1259 (2011); <https://doi.org/10.1021/nn1029229>.
40. N. Zhu, A. Zhang, P. He, and Y. Fang, *Electroanalysis*, **16**, No. 23: 1925 (2004); <https://doi.org/10.1002/elan.200303028>.
41. W. Shen, B. D. Schrag, M. J. Carter, J. Xie, C. Xu, S. Sun, and G. Xiao, *J. Appl. Phys.*, **103**: 07A306 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2832880>.
42. J. Kirsch, C. Siltanen, Q. Zhou, A. Revzin, and A. Simonian, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, No. 22: 8733 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3cs60141b>.
43. P. Podesva and F. Foret, *Curr. Anal. Chem.*, **9**: 642 (2013).
44. N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, and T. Vossmeier, *J. Mater. Chem. C*, **4**: 8214 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6TC02412B>.
45. F.-G. Banica, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*

- (Chichester, New Jersey: John Wiley & Sons: 2012);
<https://doi.org/10.1002/9781118354162>.
46. Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeier, and A. Yasuda, *J. Phys. Chem. C*, **112**, No. 32: 12507 (2008); <https://doi.org/10.1021/jp8013546>.
 47. T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride, and S. J. Rosenthal, *J. Solid State Sci. Technol.*, **5**, No. 1: R3019 (2016);
<https://doi.org/10.1149/2.0031601jss>.
 48. R. E. Bailey, A. M. Smith, and Sh. Nie, *Physica E*, **25**: 1 (2004).
 49. A. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications* (Berlin: Springer: 2008).
 50. Y. Pu, F. Cai, D. Wang, J.-X. Wang, and J.-F. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, No. 6: 1790 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04836>.
 51. C. Priester and M. Lannoo, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2**, No. 6: 716 (1997); [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80015-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80015-0).
 52. R. Freeman, T. I. Finder, L. Bahshi, and I. Willner, *Nano Lett.*, **9**, No. 5: 2073 (2009); <https://doi.org/10.1021/nl900470p>.
 53. A. Bueno, I. Suarez, R. Abargues, S. Sales, and J. P. Martínez-Pastor, *IEEE Sensors J.*, **12**, No. 10: 3069 (2012);
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2012.2210037>.
 54. G. de Bastida, F. J. Arregui, J. Goicoechea, and I. R. Matias, *IEEE Sensors J.*, **6**, No. 6: 1378 (2006). <https://doi.org/10.1109/JSEN.2006.884436>.
 55. B. Larriyn, M. Hernáez, F. J. Arregui, J. Goicoechea, J. Bravo, and I. R. Matias, *Journal of Sensors*, **2009**: 932471 (2009);
<http://dx.doi.org/10.1155/2009/932471>.
 56. J.-H. Yoo, S. J. Park, and J. S. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **519**, No. 1: 62 (2010); <https://doi.org/10.1080/15421401003598520>.
 57. R. Liang, R. Tian, W. Shi, Z. Liu, D. Yan, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, *Chem. Commun.*, **49**, No. 10: 969 (2013);
<https://doi.org/10.1039/C2CC37553B>.
 58. Q. Ding, X. Zhang, L. Li, X. Lou, J. Xu, P. Zhou, and M. Yan, *Opt. Express*, **25**, No. 16: 19065 (2017); <https://doi.org/10.1364/OE.25.019065>.
 59. X. Yin, W. Wang, Y. Yu, Y. Geng, and X. Li, *IEEE Sensors J.*, **15**, No. 5: 2810 (2015); <https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2380780>.
 60. H. Liu, Y. Fan, J. Wang, Z. Song, H. Shi, R. Han, Y. Sha, and Y. Jiang, *Sci. Rep.*, **5**: 14879 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep14879>.
 61. J. Callan and F. M. Raymo, *Quantum Dot Sensors: Technology and Commercial Applications* (Boca Raton, USA: CRC Press: 2013).
 62. J. Hu, Z. Y. Wang, C. C. Li, and C. Y. Zhang, *Chem. Commun.*, **53**, No. 100: 13284 (2017); <https://doi.org/10.1039/c7cc07752a>.
 63. Ch. Zhang, H. Yeh, M. T. Kuroki, and T. Wang, *Nat. Mater.*, **4**: 826 (2005).
 64. R. Freeman, X. Liu, and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, No. 30: 11597 (2011); <https://doi.org/10.1021/ja202639m>.
 65. R. Freeman and I. Willner, *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 4067 (2012);
<https://doi.org/10.1039/C2CS15357B>.
 66. Y. Zhang and T. H. Wang, *Theranostics*, **2**, No. 7: 631 (2012);
<https://doi.org/10.7150/thno.4308>.
 67. Z. Wang, L. Wang, Q. Zhang, B. Tang, and Ch. Zhang, *Chem. Sci.*, **9**: 1330 (2018); <https://doi.org/10.1039/C7SC04813K>.
 68. S. M. Sadeghi and S. M. Sadeghi, *Proc. SPIE*, **8570**: 85700J (2013);

- <https://doi.org/10.1117/12.2003079>.
69. A. Sukhanova, A. S. Susha, A. Bek, S. Mayilo, A. L. Rogach et al., *Nano Lett.*, **7**: 2322 (2007).
70. A. Zhang, G. Zheng, and Ch. Lieber, *Nanowires Building Blocks for Nanoscience and Nanotechnology* (Berlin: Springer: 2016); <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41981-7>.
71. D. J. Hill and J. F. Cahoon, *Material Matters*, **12**, No.1: 10 (2017).
72. N. M. Doan, L. Qiang, Z. Li, S. Vaddiraju, G. W. Bishop, J. F. Rusling, and F. Papadimitrakopoulos, *Sensors*, **15**, No. 3: 6091 (2015); <https://doi.org/10.3390/s150306091>.
73. A. Colli, A. Fasoli, S. Pisana, Y. Fu, P. Beecher, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.*, **8**, No. 5: 1358 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl080033t>.
74. Y. Ko, J. Kim, D. Kim, Y. Yamauchi, J. Kim, and J. You, *Sci. Rep.*, **7**: 2282 (2017).
75. D. Zhang, G. Cheng, J. Wang, Ch. Zhang, Z. Liu, Yu. Zuo, J. Zheng, Ch. Xue, Ch. Li, B. Cheng, and Q. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 661 (2014); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-661>.
76. S. Wu, Y. M. Shao, T. X. Nie, L. Xu, Z. M. Jiang, and X. J. Yang, *Nanoscale Res Lett.*, **10**: 325 (2015); <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1025-x>.
77. H.-J. Choi, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices, NanoScience and Technology* (Ed. G.-C. Yi) (Berlin: Springer: 2012), p. 338; <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22480-5>.
78. L. Ni, E. Jacques, R. Rogel, A. C. Salaün, L. Pichon, and G. Wenga, *Procedia Engineering*, **47**: 240 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.128>.
79. T. Ishiyama, S. Morishima, Y. Ishii, and M. Fukuda, *AIP Conf. Proc.*, **1585**: 171 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4866637>.
80. X. Lu, T. Hanrath, K. P. Johnston and B. A. Korgel, *Nano Lett.*, **3**, No.1: 93 (2003); <https://doi.org/10.1021/nl0202307>.
81. F. Cansell and C. Aymonier, *J. Supercrit. Fluids*, **47**, No. 3: 508 (2009).
82. S. Marre, F. Cansell, and C. Aymonier, *Nanotech.*, **17**: 4594 (2006).
83. A. Mao, H. T. Ng, P. Nguyen, M. McNeil, and M. Meyyappan, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, No. 5: 831 (2005).
84. F. Wang, A. Dong, and W. E. Buhro, *Chem. Rev.*, **116**: 10888 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00701>.
85. F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, and W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, **45**, No. 19: 7511 (2006); <https://doi.org/10.1021/ic060498r>.
86. R. Laocharoensuk, K. Palaniappan, N. A. Smith, R. M. Dickerson, D. J. Werder, J. K. Baldwin, and J. A. Hollingsworth, *Nat. Nanotech.*, **8**: 660 (2013).
87. S. Berrier, D. Li, V. Solomon, M. Bauer, and C. Li, *Microsc. Microanal.*, **20**: 1990 (2014); <https://doi.org/10.1017/S1431927614011684>.
88. H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa, and T. Noda, *Mater. Trans.*, **48**, No. 8: 2202 (2007).
89. Q. An, Y. Liu, R. Jiang, and X. Meng, *Nanoscale*, **10**, No. 31: 14976 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8nr04143a>.
90. Y.-H. Yang, S.-J. Wu, H.-S. Chiu, P.-I. Lin, and Y.-T. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 846 (2004).
91. N.-H. Saddiqi, H. Javed, M. Islam, and Kh. M. Ghauri, *Chem. Mat. Res.*, **6**, No. 1: 76 (2014).

92. S. N. Mohammada, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**: 1993 (2008); <https://doi.org/10.1116/1.3002486>.
93. S. L. Zhang and M. Ostling, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **28**: 1 (2003); <https://doi.org/10.1080/10408430390802431>.
94. N. Gao, T. Gao, X. Yang, X. Dai, W. Zhou, A. Zhang, and Ch. M. Lieber, *PNAS*, **113**, No. 51: 14633 (2016); <https://doi.org/10.1073/pnas.1625010114>.
95. K. Lee, I. Kim, S. Kim, D. Jeong, J. Kim, H. Rhim, J. Ahn, S. Park, and H. Choi, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 56 (2014); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-56>.
96. N. Yang, G. Zhang, and B. Li, *Nano Lett.*, **8**, No. 1: 276 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl0725998>.
97. L. Laffont, A. Lonjon, E. Dantras, Ph. Demont, and C. Lacabanne, *Mater. Lett.*, **65**, No. 23: 3411 (2011).
98. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Phys. Rev. B*, **81**, No. 15: 155404 (2010).
99. J. M. Weisse, A. M. Marconnet, D. R. Kim, P. M. Rao, M. A. Panzer, K. E. Goodson, and X. Zheng, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, No. 1: 554 (2012). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-554>.
100. K. Takahashi, T. Kanno, A. Sakai, H. Tamaki, H. Kusada, and Y. Yamada, *Sci. Rep.*, **3**: 1501 (2013).
101. Y. Yang, S. C. Kung, D. K. Taggart, C. Xiang, F. Yang, M. A. Brown et al., *Nano Lett.*, **8**, No. 8: 2447 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl801442c>.
102. Z. Xia and W. Wen, *Nanomaterials (Basel)*, **6**, No. 1: 19 (2016); <https://doi.org/10.3390/nano6010019>.
103. J. L. Cuya Huaman, I. Urushizaki, and B. Jeyadevan, *J. Nanomater.*, **2018**: 1698357 (2018); <https://doi.org/10.1155/2018/1698357>.
104. Sh. Wang, Zh. Shan and H. Huang, *Adv. Sci. (Weinh)*, **4**, No. 4: 1600332 (2017); <https://doi.org/10.1002/advs.201600332>.
105. W. Lee, J. Chang, S. Ju, M. Weng, and C. Lee, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**: 352 (2011); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-352>.
106. Y. Cui and Ch. M. Lieber, *Science*, **291**, No. 5505: 851 (2001); <https://doi.org/10.1126/science.291.5505.851>.
107. Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and Ch. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **104**, No. 22: 5213 (2000); <https://doi.org/10.1021/jp000930>.
108. L. de Smet, D. Ullien, M. Mescher, and E. J. Sudhölter, *Nanowires—Implementations and Applications* (Ed. A. Hashim) (IntechOpen: 2011); <https://doi.org/10.5772/23861>.
109. F. Patolsky, G. Zheng, and Ch. M. Lieber, *Protocols*, **1**: 1711 (2006).
110. J. Hahm and Ch. M. Lieber, *Nano Lett.*, **4**, No. 1: 51 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl034853b>.
111. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and Ch. M. Lieber, *Science*, **293**, No. 5533: 1289 (2001); <https://doi.org/10.1126/science.1062711>.
112. J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Zh. Wang, *Nano Lett.*, **8**, No. 9: 3035 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl802367t>.
113. J. Yao, H. Yan, and Ch. M. Lieber, *Nat. Nanotech.*, **8**: 329 (2013); <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.55>.
114. F. Gu, L. Zhang, X. Yin, and L. Tong, *Nano Lett.*, **8**, No. 9: 2757 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl8012314>.
115. B. Wang and H. Haick, *ACS App. Mater. Int.*, **5**, No. 6: 2289 (2013); <https://doi.org/10.1021/am4004649>.

116. Y. Paska, T. Stelzner, O. Assad, U. Tisch, S. Christiansen, and H. Haick, *ACS Nano*, **6**, No. 1: 335 (2011); <https://doi.org/10.1021/nn203653h>.
117. D. Tománek and R. J. Enbody, *Science and Application of Nanotubes* (Berlin: Springer: 2006).
118. S. V. Rotkin, *Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices* (Berlin: Springer: 2005).
119. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press: 1998).
120. M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications* (Boca Raton, USA: CRC Press: 2006).
121. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Berlin: Springer: 2001).
122. M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes Science and Applications* (Boca Raton, USA: CRC Press: 2004).
123. I.-Y. Jeon, D. W. Chang, N. A. Kumar, and J.-B. Baek, *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites. Pt. 2. Preparation and Characterization of Polymer Composites with CNTs. Ch. 5. Functionalization of Carbon Nanotubes* (Ed. S. Yellampalli) (Rijeka, Croatia: InTech: 2011), p. 91; <https://doi.org/10.5772/18396>.
124. Sh. Mallakpour and S. Soltanian, *RSC Advances*, **6**, No. 111: 109916 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA24522F>.
125. Y. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **35**, No. 12: 1096 (2002); <https://doi.org/10.1021/ar010160v>.
126. E. L. Gui, L.-J. Li, K. Zhang, Y. Xu, X. Dong, X. Ho, P.-S. Lee, J. Kasim, Z. X. Shen, and J. A. Roger, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, No. 46: 14427 (2007); <https://doi.org/10.1021/ja075176g>.
127. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**: 452 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0314-8>.
128. C.-M. Tolmaciu and M. C. Morris, *Front Chem.*, **3**: 59 (2015); <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00059>.
129. M. E. Roberts, M. C. LeMieux, and Zh. Bao, *ACS Nano*, **3**, No. 10: 3287 (2009); <https://doi.org/10.1021/nn900808b>.
130. B. Stephen and B. H. Chen, *J. Food Drug Anal.*, **24**, No. 1: 15 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.05.001>.
131. S. F. Liu, A. R. Petty, G. T. Sazama, and T. M. Swager, *Angew. Chem. Int.*, **54**, No. 22: 6554 (2015); <https://doi.org/10.1002/anie.201501434>.
132. B. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, and N. A. Kotov, *Nano Lett.*, **8**, No. 12: 4151 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl801495p>.
133. J. Stäb, D. Furin, P. Fechner, G. Proll, L. M. Soriano-Dotor, C. Ruiz-Palomero, M. Valcárcel, and G. Gauglitz, *Optical Sensors*, **10231**: 10231O (2017); <https://doi.org/10.1117/12.2267412>.
134. I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko, and L. V. Kozhitov, *Modern Electronic Materials*, **2**, Iss. 4: 95 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.02.002>.
135. C. Farrera, F. T. Andyn, and N. Feliu, *ACS Nano*, **11**, No. 11: 10637 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06701>.
136. S. Kruss, A. J. Hilmer, J. Zhang, N. F. Reuel, B. Mu, and M. S. Strano, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65**, No. 15: 1933 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.07.015>.

137. P. Hu, C. Z. Huang, Y. F. Li, J. Ling, Y. L. Liu, L. R. Fei, and J. P. Xie, *Anal. Chem.*, **80**, No. 5: 1819 (2008); <https://doi.org/10.1021/ac702187y>.
138. K. Jensen, K. Kim, and A. Zettl, *Nat. Nanotech.*, **3**: 533 (2008).
139. T. Natsuki, *Electronics*, **6**, No. 3: 56 (2017); <https://doi.org/10.3390/electronics6030056>.
140. J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, and A. Bachtold, *Nat. Nanotech.*, **7**, No. 5: 301 (2012); <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.42>.
141. W.-D. Zhang and W.-H. Zhang, *J. Sensors*, **2009**: 160698 (2009); <https://doi.org/10.1155/2009/160698>.
142. A. Boyd, I. Dube, G. Fedorov, M. Paranjape, and P. Barbara, *Carbon*, **69**: 417 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.044>.
143. T. Helbling, R. Pohle, L. Durrer, C. Stampfer, C. Romana, A. Jungena, M. Fleischer, and C. Hierolda, *Sens. Actuators B: Chem.*, **132**, No. 2: 491 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.11.036>.
144. C. Piloto, F. Mirri, E. A. Bengio, M. Notarianni, B. Gupta, M. Shafiei, and M. Pasquali, *Sens. Actuators B: Chem.*, **227**: 128 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.051>.
145. Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, and H. Tai, *Sens. Actuators B: Chem.*, **191**: 24 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.079>.
146. Y. J. Kwon, H. G. Na, S. Y. Kang, S.-W. Choi, S. S. Kim, and H. W. Kim, *Sens. Actuators B: Chem.*, **227**: 157 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.024>.
147. J. Kim, S.-W. Choi, J.-H. Lee, Y. Chung, and Y. T. Byun, *Sens. Actuators B: Chem.*, **228**: 688 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.094>.
148. L. C. Wang, K. T. Tang, I. J. Teng, C. T. Kuo, C. L. Ho, H. W. Kuo, T. H. Su, S. R. Yang, G. N. Shi, and C. P. Chang, *Sensors (Basel)*, **11**, No. 8: 7763 (2011); <https://doi.org/10.3390/s110807763>.
149. Z. Hou, D. Xu, and B. Cai, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, No. 21: 213502 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2392994>.
150. J. T. W. Yeow and J. P. M. She, *Nanotech.*, **17**, No. 21: 5441 (2006); doi:10.1088/0957-4484/17/21/026.
151. E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, and T. L. Reinecke, *Science*, **307**, No. 5717: 1942 (2005); <https://doi.org/10.1126/science.1109128>.
152. S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, and A. M. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, No. 24: 4632 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1486481>.
153. S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, No. 11: 2280 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1610251>.
154. P. Shankar, J. Bosco, and B. Rayappan, *ScienceJet*, **4**: 126 (2015).
155. R. Kumar, S. A. Imam, and M. R. Khan, *MAUSAM Journal*, **1**, No. 2: 177 (2009).
156. M. Suche, N. Katsarakis, S. Christoulakis, M. Katharakis, T. Kitsopoulos, and G. Kiriakidis, *Anal. Chim. Acta*, **573–574**, No. 28: 9 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.057>.
157. R. Deokate, K. Y. Rajpure, and C. D. Lokhande, *Metal Oxide Thin Films Gas Sensor* (Riga, Latvia: Scholars' Press: 2014).
158. Ch. M. Hung, D. Th. Le, and N. V. Hieu, *JSAMD*, **2**, No. 3: 263 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.07.009>.
159. E. Comini and G. Sberveglieri, *Materials Today*, **13**, Nos. 7–8: 36 (2010);

- https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70126-7.
160. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, and M. Ferroni, *J. Mater. Res.*, **28**, No. 21: 2911 (2013); https://doi.org/10.1557/jmr.2013.304.
161. A. Karakuscu and M. Ozenbas, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, No. 2: 901 (2008).
162. R. Sui and P. Charpentier, *Chem. Rev.*, **112**, No. 6: 3057 (2012); https://doi.org/10.1021/cr2000465.
163. M. Breedon, P. Spizzirri, M. Taylor, J. du Plessis, D. McCulloch, J. Zhu, L. Yu, Zh. Hu, C. Rix, W. Wlodarski, and K. Kalantarzadeh, *Cryst. Growth Des.*, **10**, No. 1: 430 (2010); https://doi.org/10.1021/cg9010295.
164. M. Imran, N. Motta, and M. Shafiei, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**: 2128 (2018); https://doi.org/10.3762/bjnano.9.202.
165. I. Kim and A. Rothschild, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, No. 3: 318 (2011); https://doi.org/10.1002/pat.1797.
166. K. Mondal and A. Sharma, *RSC Adv.*, **6**: 94595 (2016); https://doi.org/10.1039/C6RA21477K.
167. S. Vallejos, F. Di Maggio, T. Shujah, and C. Blackman, *Chemosensors*, **4**: 4 (2016); https://doi.org/10.3390/chemosensors4010004.
168. A. Karn, N. Kumar, and S. Aravindan, *J. Nanostruct.*, **7**, No. 1: 64 (2017); https://doi.org/10.22052/jns.2017.01.008.
169. F. Weiss, M. Audier, A. Bartasyte, D. Bellet, C. Girardot, C. Jimenez, J. Kreisel, S. Pignard, M. Salaun, and C. Ternon, *Pure Appl. Chem.*, **81**, No. 8: 1523 (2009); https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-08-10.
170. M. Horprathum, P. Eiamchai, J. Kaewkhao, C. Chananonawathorn, V. Patthanasettakul, S. Limwichean, N. Nuntawong, and P. Chindaudom, *AIP Conf. Proc.*, **1617**: 7 (2014); https://doi.org/10.1063/1.4897091.
171. F. Hamelmann, *J. Phys. Conf. Ser.*, **764**, No. 1: 012001 (2016). https://doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012001.
172. H. Gu, Z. Wang, and Y. Hu, *Sensors*, **12**: 5517 (2012); https://doi.org/10.3390/s120505517.
173. D.-F. Wang, J.-R. Liang, Ch.-Q. Li, W.-J. Yan, and M. Hu, *Chin. Phys. B*, **25**, No. 2: 028102 (2016).
174. K.-Ch. Lee, Y.-J. Chiang, Y.-C. Lin, and F.-M. Pan, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **26**: 457 (2016); https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.011.
175. A. K. Kaushik and Ch. K. Dixit, *Nanobiotechnology for Sensing Applications: From Lab to Field* (Boca Raton, USA: CRC Press: 2016).
176. T.-J. Hsueh, Y.-W. Chen, Sh.-J. Chang, and S.-F. Wang, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **125**, No. 2: 498 (2007); https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.059.
177. P. K. Guha, S. Santra, J. A. Covington, F. Udrea, and J. W. Gardner, *Procedia*, **25**: 1473 (2011); https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.364.
178. E. R. Wacławik, J. Chang, A. Ponzoni, I. Concina, D. Zappa, E. Comini, N. Motta, G. Faglia, and G. Sberveglieri, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **3**: 368 (2012); https://doi.org/10.3762/bjnano.3.43.
179. R. Wimmer-Teubenbacher, E. Lackner, J. Krainer, and S. Steinhauer, *Nanomaterials and Synthesis*, **1**, No. 13: 817 (2016); https://doi.org/10.1557/adv.2016.241.
180. M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, and A. S. M. A. Haseeb, *Sensors*, **12**, No. 6: 7207 (2012); https://doi.org/10.3390/s120607207.
181. Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, and T. Kawabat, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 173119 (2007).

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Detection of specific DNA using nanoparticles. (a) Optical spectrum of pure Au nanoparticles in aqueous solution and functionalized with 5'-hexanethiol-oligonucleotides. (b) Comparison of Au nanoparticles functionalized with 5'-hexanethiol-oligonucleotides before and after treatment with complementary oligonucleotides [21].

² **Fig. 2.** (a) Adding a single-stranded target oligonucleotide to a solution containing modified gold nanoparticles leads to the formation of a polymer network of nanoparticles with a colour change [23, 31, 32]. (b, c) Very small temperature changes make it possible to distinguish the mismatch of the base pair using silver staining [33, 34] or light scattering [35] during sandwich analysis. (z) Detection of changes in conductivity upon interaction of DNA with NPs [33]. (d) Detection of a separate SERS signal from different DNA-AuNPs complexes using Raman spectroscopy [33]. (e) DNA detection in real time using a chemosensitive diffraction grating and a NPs probe [36].

³ **Fig. 3.** Morphological effects in films of nanoparticles: (a) individual nanoparticles; (b) island growth and film conductivity at the percolation threshold, and (c) film growth after the percolation threshold [46].

⁴ **Fig. 4.** Response of temperature sensors based on QD. (a) Luminescence spectra of QD in the temperature range 23–80°C; (b) a reversible fluorescence reaction of eight consecutive cycles; (c) diffraction patterns of heating/cooling cycles; (z) typical fluorescence decay curves [57].

⁵ **Fig. 5.** The principle of registration using the FRET format. Left: conjugate structure with energy transfer. Right: spectral scheme of dye excitation [69].

⁶ **Fig. 6.** Illustration of a NW thermoelectric device [100].

⁷ **Fig. 7.** The process of lengthening the ZnO nanowires. (1)–(7) The corresponding deformation stages are shown: 11.10%, 34.60%, 61.00%, 65.85%, 78.60%, 105.7%, and 108.18% [105].

⁸ **Fig. 8.** Electronic conductivity in Si NW. Diagram of energy bands for *p*-type (a) and *n*-type Si NW (b) [107].

⁹ **Fig. 9.** DNA nanosensors [110].

¹⁰ **Fig. 10.** pH sensor based on Si NW. (a) A diagram illustrating the modification of the surface of a Si NW based field-effect transistor for pH determination; (b) real-time detection of conductivity for pH 2 to 9; (c) conductivity versus pH; (z) conductivity of unmodified Si NW [111].

¹¹ **Fig. 11.** A strain sensor based on individual ZnO piezoelectric thin wires [112].

¹² **Fig. 12.** Optical humidity sensor. (a) Schematic representation of the humidity sensor; (b) typical dependence of the transmittance of the sensor on time with changes in relative humidity (RH) [114].

¹³ **Fig. 13.** Gas sensor based on a field-effect transistor with a single silicon nanowire. (a) Schematic representation of a sensor modified by a monolayer of hexyltrichlorosilane molecules; (b) dark-field optical microscopy image; (c) Si NW TEM image; (z) and (d) linear scale (left *y*-axis) and logarithmic scale (right *y*-axis) source leakage current (I_{ds}) compared to changes in the back-gate voltage (V_g) with different concentrations of octane and decane, as well as dry air (base) [116].

¹⁴ **Fig. 14.** Field-effect transistors based on SWCNT networks for DNA sensing. Schematic illustration of the sensor (centre); typical dependence of the gate voltage of the normalized drain current (I_d) for devices immobilized with DNA and hybridized with complementary target analytes (left) and non-complementary analytes (right) [126].

¹⁵ **Fig. 15.** Optical sensors based on CNT. (a) Scheme of biomolecular interaction of single-walled CNT and dye-labelled single-stranded DNA; (b) fluorescence emission spectra of FAM-labelled oligonucleotides (P1) in (a') phosphate buffer (PBS); (b') single-stranded DNA solution, (c') solution of SWCNT and (d') solution of P1-SWCNT. Inset: the ratio of the fluorescence intensities P1 and P1-SWCNT versus the logarithm of the P1 concentration [136].

¹⁶ **Fig. 16.** Nanosensor on the SWCNT for detection of chemical gases. (a) Sensor response to different concentrations of ammonia; (b) calibration curve [148].

¹⁷ **Fig. 17.** The mechanism of hydrogen detection on semiconductor metal oxide sensor systems [172].

¹⁸ **Fig. 18.** The mechanism of the reaction nanosensor with NO_2 [175].

¹⁹ **Fig. 19.** (a) Reaction of *p*-type TeO_2 nanowires to oxidizing gas NO_2 ; (b) reaction of *p*-type TeO_2 nanowires to the reducing gas of gaseous H_2S [181].