

# НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

## «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки  
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»  
Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

## Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 Мікро та наносистемна техніка \_\_\_\_\_  
(код і назва)

на тему: Молекулярні антени на основі силікату кальцію для біотехніки \_\_\_\_\_

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-81мп \_\_\_\_\_  
(шифр групи)

Голяченко Дмитро Сергійович \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н., доц., Коваль В.М. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. \_\_\_\_\_

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. \_\_\_\_\_

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2019 року

## АНОТАЦІЯ

Роботу викладено на 93 сторінках, вона містить 5 розділів, 25 ілюстрацій, 26 таблиць і 70 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є пластини кремнія n-типу провідності для виготовлення композитної біосумісної структури.

Предметом дослідження є силікат кальцію на підкладинці кремнію для створення молекулярних антен.

Метою роботи є створення сенсорів біологічних речовин на основі кремнієвого польового транзистора (BioFET).

Отримана композитна структура  $\text{Si/SiO}_2/(\text{CaO-SiO}_2)$ , яка демонструє властивість біосумісності, що підтверджено утворенням гідроксиапатиту на поверхні Si після зберігання в розчині, що імітує плазму крові людини.

У першому інформаційно-аналітичному розділі роботи визначено необхідність вивчення та удосконалення комунікації і взаємодії на базі обмінюваної інформації елементів Інтернету біо- наноречей.

У другому інформаційно-аналітичному розділі роботи наведено сучасний стан розвитку біотехнології та зокрема біопольових транзисторів.

У третьому розділі наведена теоретична модель роботи молекулярної антени на основі біопольового транзистора.

У четвертому розділі вивчається композитна структура  $\text{Si/SiO}_2/(\text{CaOSiO}_2)$  на поверхні кремнію, яка була синтезована методом сонохімічного синтезу та подальшим утворенням гідроксиапатиту при вимочуванні зразка в рідині, що симулює плазму людської крові.

У п'ятому розділі представлений розроблений стартап-проект на основі досліджень по виконаній роботі.

## ABSTRACT

The work was found on 93 pages, it contained 5 sections, 25 images, 26 persons and 70 sources in translation.

The object of the study is n-type silicon wafers for the manufacture of composite biocompatible structures.

The subject of the study is calcium silicate on a silicon substrate to create molecular antennas.

The method of operation creates a sensitive biological potential on a large silicon transistor (BioFET).

The obtained Si/SiO<sub>2</sub>/(CaO-SiO<sub>2</sub>) composite structure demonstrates the power of biological ability, which confirms the formation of hydroxyapatite at the level of Si after being preserved in the section requiring human creep.

In the first information and analytical section of the work, the reliability and improvement of communications were achieved, and we see information from the Internet of bio-things on the basis of exchange data.

In another information and analytical section are the current state of development of biotechnology and such biofield transistors.

The third section deals with the analytical model of the operation of a molecular antenna on a biological transistor.

The fourth section examines the composite structure of Si/SiO<sub>2</sub>/(CaOSiO<sub>2</sub>) on the silicon surface, which was synthesized by sonochemical synthesis and the subsequent formation of hydroxyapatite when soaking the sample in a fluid simulating human blood plasma.

The fifth section presents a developed startup project based on research on the work done.

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

- IoT (Internet of Things) – Інтернет речей
- IoNT (Internet of NanoThings) – Інтернет нано речей
- IoBNT (Internet of Bio-NanoThings) – Інтернет біо- наноречей
- MC (Molecular communication) – Молекулярна комунікація
- АТФ – Аденозин трифосфат
- BJT (Bipolar junction transistor) – Біполярний транзистор
- FET (Field-effect transistor) – Польовий транзистор
- MOSFET (Metal–oxide–semiconductor field-effect transistor) – Метал-оксид-напівпровідник польовий транзистор
- OSFET (Oxide-semiconductor field-effect transistor) – Оксид-напівпровідник польовий транзистор
- ISFET (Ion-sensitive field-effect transistor) – Іонно-селективний польовий транзистор
- CHEMFET (Chemically-sensitive field-effect transistor) – Хімічно модифікований польовий транзистори
- CSSD (Chemically sensitive semiconductor device) – Хімічно чутливий напівпровідниковий прилад
- EOS (Electrolyte–oxide–silicon) – Електроліт-оксид-кремній
- CNT (Carbon nanotube) – карбонові нанотрубка
- CNF (Carbon nanofibers) – Вуглецеве нановолоко
- SiNW (Silicon Nanowire) – Кремнієва нанопроволока
- GFET (Graphene-based Bio-FET) – Польовий транзистор на базі графену
- CXC – Сонохімічний синтез
- SNR (Signal-to-Noise Ratio) – Співвідношення сигнал-шум
- CSK (C-terminal Src kinase) – Безрецепторна тирозинкіназа
- ЛМ – Ланцюг Маркова
- PSD (Power Spectral Density) – Спектральна щільність потужності
- SPV (Surface photovoltage) – Поверхнева фотонапруга

АСМ – Атомно-силовий мікроскоп

SBF (Simulated body fluid) – Рідина, що симулює плазму людської крові

$N_R$  – загальна концентрація рецепторів на поверхні bioFET

$c_{ion}$  – Іонна концентрація середовища

$N_e$  – Відносна концентрація електронів в ліганді

$L_R$  – Довжина рецептора

$k_+$  – внутрішня константа швидкості асоціації комплексу рецептор-ліганд

$k_-$  – внутрішня константа швидкості дисоціації комплексу рецептор-ліганд

$c_i$  – рівень концентрації ліганду в просторі прийому

$C_{mol}$  –молекулярна ємність

$R_{layer,i}$  – опір шару зв'язаних лігандів

$V_m$  – середнє відхилення напруги на затворі в результаті зв'язування одного ліганду

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1. ІНТЕРНЕТ БІО-НАНОРЕЧЕЙ.....	10
1.1. Основні положення та застосування.....	10
1.2. Основні елементи біо-наторечей.....	12
1.3. Комунікація біо-наторечей.....	14
2. ПОЛЬОВІ ТА БІО-ПОЛЬОВІ ТРАНЗИСТОРИ.....	20
2.1. Польові транзистори.....	20
2.2. Біопольові транзистори.....	22
2.2.1. Каталітичні біохімічні польові транзистори.....	26
2.2.2. Афінні біо-польові транзистори.....	28
2.2.3. Біохімічні польові транзистори на основі клітини.....	29
2.3. Біологічні польові транзистори на основі графену (GFET).....	34
2.4. Біологічні польові транзистори на основі нанодроту (SiNW).....	36
3. РОЗРОБКА МОЛЕКУЛЯРНИХ АНТЕН НА ОСНОВІ FET СТРУКТУРИ.....	39
3.1. Модель молекулярної антени на основі FET.....	43
3.1.1. Детермінована модель.....	43
3.1.2. Модель шуму.....	48
3.2. Оцінка ефективності.....	53
3.3. Характеристики молекулярних антен.....	57
4. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СИЛІКАТУ КРЕМНІЮ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В МОЛЕКУЛЯРНИХ АНТЕНАХ.....	59
4.1. Експериментальні методики, застосовані в роботі.....	59
4.2. Вивчення поверхневої морфології силікату кремнію.....	62
4.3. Дослідження біосумісності силікату кальцію методом ІЧ спектроскопії ..	64
4.4. Вивчення електричних властивостей структури Si/CaSiO <sub>3</sub> методом імпедансної спектроскопії.....	66
4.5. Вивчення перехідних процесів в структурі Si/CaSiO <sub>3</sub> методом спектроскопії поверхневої фотонапруги.....	68
4.6. Висновки досліджень.....	73

5. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ НА ОСНОВІ МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ.....	75
5.1. Опис ідеї стартап проекту.....	75
5.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....	76
5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап- проекту .....	76
5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту.....	80
5.5. Розробка маркетингової програми стартап-проекту .....	82
ВИСНОВКИ .....	84
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	87

## ВСТУП

Прилади інтерфейсу нано-мікро-середовища виконують задачу з накопичення інформації та передавання її на мікрорівень та в обернений напрямок. Тобто стає необхідним створення зв'язу між IoNT та IoT, наприклад, для переходу із людського тіла до звичайної мережі. Слід зауважити, що саме наноантени дозволяють використовувати не тільки радіочастотний діапазон, але і оптичний.

Передбачається, що безконтактний зв'язок молекулярних наномереж з макромасштабними кібер-мережами дозволить створити Інтернет біо- наноречей, в якому можливо буде реалізувати безліч корисних додатків, особливо в галузі медицини. Цей зв'язок вимагає розробки інтерфейсу між біохімічним доменом молекулярних наномереж і електричним доменом звичайних електромагнітних мереж.

З цією метою в цій роботі пропонується використовувати біодатчики на біопольових транзисторах для створення молекулярної антени, здатної перетворювати молекулярні повідомлення в електричні сигнали. Зокрема, фокусуючись на використанні біосенсорів на основі SiNW FET як молекулярних антен, ми розробляємо детерміновані і шумові моделі для роботи антени, забезпечуючи теоретичну конструкцію рами для оптимізації пристрою з точки зору зв'язку. Ми чисельно оцінюємо робочі характеристики антени з точки зору співвідношення сигнал-шум (SNR) на виході та синтезуємо матеріал (силікат кальцію) на базі якого можливо буде реалізувати цей проект.

**Мета** – розробити біосумісний матеріал на основі силікату кальцію для використання в молекулярних антенах.

Основні завдання, які необхідно було вирішити під час виконання магістерської дисертації:

1. Здійснити огляд літератури по основним розробкам функціональних елементів в біотехніці та способів комунікації між ними.



2. Провести моделювання передавальних та шумових характеристик молекулярних антен.

3. Синтезувати та дослідити електричні характеристики біосумісного матеріалу на основі силікату кальцію для застосування в молекулярних антенах.

# 1. ІНТЕРНЕТ БІО-НАНОРЕЧЕЙ

## 1.1. Основні положення та застосування

Інтернет речей (Internet of Things, IoT) став важливою темою досліджень в останнє десятиліття, де речі відносяться до взаємопов'язаних машин і об'єктів з вбудованими обчислювальними можливостями, використовуваними для розширення Інтернету на багато областей додатків. У той час як дослідження і розробки для загальних пристроїв IoT тривають, існує безліч областей застосування. Властивості недавно вивчених наноматеріалів, таких як графен, надихнули концепцію Інтернету наноречей (Internet of NanoThings, IoNT), засновану на взаємозв'язку нанорозмірних пристроїв. Незважаючи на те, що штучний характер пристроїв IoNT є засобом підтримки для багатьох додатків, він може бути шкідливим, якщо розвиток наноречей може привести до небажаних наслідків для здоров'я. Нова парадигма Інтернету біо-наноречей (Internet of Bio-NanoThings, IoBNT) на основі інструментів синтетичної біології і нанотехнологій, які дозволяє створювати біологічні вбудовані обчислювальні пристрої. Грунтуючись на біологічних клітинах і їх функціональних можливостях в біохімічній області, біо-наноречі обіцяють забезпечити такі додатки, як внутрішні сенсорні мережі виявлення і активації, а також екологічний контроль токсичних речовин та забруднення. IoBNT виступає в якості концепції зміни парадигми для зв'язку і мережевої інженерії, де новими завданням є розробка ефективних і безпечних методів обміну інформацією, взаємодії та мереж в межах біохімічної області, в той же час забезпечуючи інтерфейс до електричної області Інтернету.

Інтернет речей (IoT) визначає кіберфізичну парадигму, де всі типи фізичних елементів реального світу (датчики, виконавчі механізми, персональні електронні пристрої або побутові прилади) пов'язані і здатні автономно взаємодіяти один з одним. Ця нова форма безперервного підключення забезпечує можливості для багатьох додатків, таких як міжмашинна взаємодія, моніторинг промислових процесів в реальному часі, інтелектуальні міста, інтелектуальні мережі, які

керують інтелектуальним транспортом, моніторингом навколишнього середовища, управлінням інфраструктурою, системою охорони здоров'я, будівництвом та домашньою автоматизацією. Інтернет речей став центром досліджень і розробок за останні 15 років. Нещодавно концепція IoT була переглянута в світлі нових досягнень в галузі досліджень, досягнутих в області нанотехнологій і комунікаційної інженерії, які дозволяють розробляти мережі вбудованих обчислювальних пристроїв на основі наноматеріалів, таких як графен або метаматеріали, з масштабами від одного до декількох сотень нанометрів, які називають наноречами. IoNT, вперше представлений в [1], пропонується в якості основи для багатьох майбутніх додатків, таких як у військовій сфері, сфері охорони здоров'я і безпеки, де наноречі завдяки їх обмеженому розміру, можуть бути легко сховані, імплантовані і розкидані в середовищі, де вони можуть спільно виконувати зондування, приведення в дію, обробку та мережеву взаємодію. Подібно до інших пристроїв, вони мають штучну природу, оскільки засновані на синтезованих матеріалах, електронних схемах і взаємодіють за допомогою електромагнітних (ЕМ) комунікацій [1].

Ці характеристики можуть бути згубними для деяких середовищ, наприклад, всередині тіла або в природних екосистемах, де застосування наноречей та їх ЕМ-випромінювання може призвести до небажаного впливу на здоров'я чи забруднення.

Новий напрямок досліджень в області розробки нанорозмірних пристроїв і систем здійснюється в області біології шляхом об'єднання нанотехнологій з інструментами з синтетичної біології для контролю, повторного використання, модифікації та реінжинірингу біологічних клітин [2]. Виходячи з аналогії між біологічною клітиною і типовим вбудованим обчислювальним пристроєм IoT, клітина може бути ефективно використана в якості субстрату для реалізації так званих біо-наноречей за допомогою контролю, повторного використання та реінжинірингу функцій біологічних клітин, таких як зондування, приведення в дію, обробка і зв'язок. Оскільки клітини засновані на біологічних молекулах і біохімічних реакціях, а не на електроніці, концепція Інтернету біо-наноречей

(IoBNT), буде представлена , як очікується, зміщенням парадигми для багатьох суміжних дисциплін, таких як комунікація і мережева інженерія. Виконання інструкцій на основі ДНК, біохімічна обробка даних, перетворення хімічної енергії та обмін інформацією за допомогою передачі та прийому молекул, що називається молекулярною комунікацією (Molecular communication, MC) [3], лежать в основі безлічі програм, які будуть включені в IoBNT, таких як:

- Внутрішнє зондування і приведення в дію, де біо-нано-речі всередині людського тіла будуть спільно збирати пов'язану зі здоров'ям інформацію, передавати її зовнішньому постачальнику медичних послуг через Інтернет і виконувати команди від того ж постачальника, такі як синтез і випуск ліків.

- Контроль зв'язку всередині тіла, де IoBNT буде відновлювати або запобігати збої в комунікації між нашими внутрішніми органами, наприклад, засновані на ендокринній та нервовій системах, які лежать в основі багатьох захворювань.

- Екологічний контроль і очищення, при яких біо-наноречі, розміщені в навколишньому середовищі, наприклад в природній екосистемі, будуть перевіряти наявність токсичних і забруднюючих речовин і спільно перетворювати ці речовини за допомогою біоремедіації, наприклад, бактерії, що використовуються для очищення розливів нафти.

## **1.2. Основні елементи біо-наноречей**

Біологічна клітина –це основна одиниця життя, що складається з мембрани, яка містить суміш високоспеціалізованих молекул з певним хімічним складом і функцією, які також можуть бути організовані у функціональні структури [4]. Відображення між компонентами типового вбудованого обчислювального пристрою IoT і елементами клітини стає очевидним, якщо ми порівняємо поширення електронів в напівпровідниках з функціонально подібними, хоча і набагато більш складними, біохімічними реакціями.

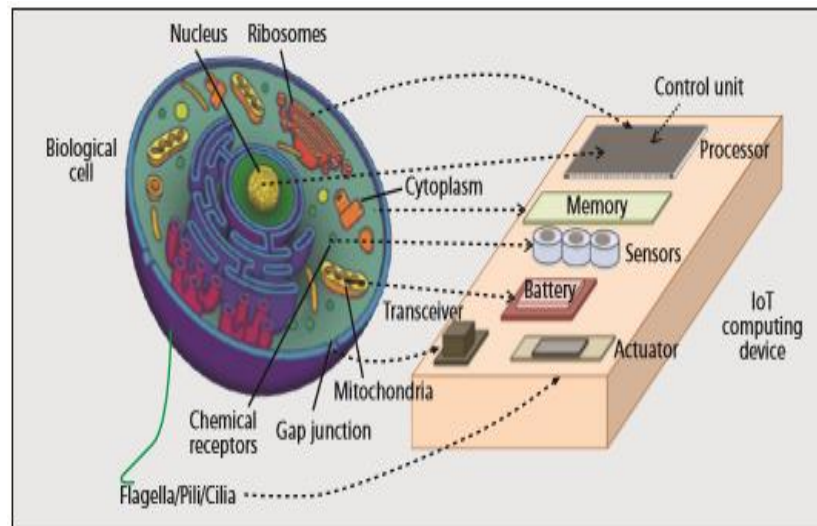


Рисунок 1.1 – Елементи біологічної клітини та компоненти типового пристрою IoT [5]

Блок управління, який містить вбудоване програмне забезпечення пристрою, буде відповідати генетичним інструкціям, щільно упакованим в молекули ДНК клітин, які кодують білкові структури, «одиниці даних» клітини і регуляторні послідовності, аналогічно умовним виразами програмного забезпечення. Блок пам'яті, який містить значення даних вбудованої системи, буде схожим хімічним складом на цитоплазму, тобто внутрішню частину клітини, що складається з молекул, синтезованих клітиною в результаті інструкцій ДНК, і інших молекул або структур наприклад, везикули. Блок обробки, який виконує інструкції програмного забезпечення і управляє пам'яттю і периферією, буде відповідати молекулярному механізму, який з молекул ДНК за допомогою так званої транскрипції і трансляції генерує білкові молекули з типами і концентраціями, залежними від інструкцій. Блок живлення, який постачає енергію для підтримки електричних струмів в схемах вбудованої системи, буде відповідати резервуару в осередку молекули трифосфата аденозину (АТФ), яка синтезується клітиною з енергії, що надходить із зовнішнього середовища в різні форми і забезпечує енергію, необхідну для біохімічних реакцій клітини. Приймач, який дозволяє вбудованим системам обмінюватися інформацією, буде відповідати конкретним ланцюжкам хімічних реакцій, тобто сигнальним шляхам, через які

клітини обмінюються молекулами, які несуть інформацію. Сенсори, які дозволяють вбудованим системам отримувати дані і взаємодіяти з навколишнім середовищем, будуть відповідати здатності клітини хімічно розпізнавати зовнішні молекули або фізичні подразники, наприклад, легкі або механічні навантаження, а також для зміни хімічних характеристик навколишнього середовища або механічної взаємодії за допомогою рухомих елементів, таких як джгутики або вії.

### 1.3. Комунікація біо-наноречей

Існує необхідність в тому, щоб біо-наноречі могли спілкуватися один з одним і взаємодіяти на основі обмінюваної інформації. Оскільки біо-наноречі впливають з інженерії біологічних клітин, природне середовище є основним джерелом для вивчення комунікаційних методів для ІoBNT.

**Молекулярна комунікація у природі.** У природі обмін інформацією між клітинами заснований на синтезі, трансформації, емісії, поширенні і прийомі молекул за допомогою біохімічних і фізичних процесів. Цей обмін інформацією, нещодавно класифікований в телекомунікаційній інженерії як МС [1], забезпечує взаємодію клітин і координацію одноклітинних і багатоклітинних організмів, популяцій і мультивидових консорціумів і бере участь у більшості основних клітинних функцій, таких як ріст клітин і проліферація.

МС в клітинах заснована на вищезазначених сигнальних шляхах, які представляють собою ланцюжки хімічних реакцій, які обробляють інформаційні сигнали, модульовані в хімічні характеристики, такі як концентрація молекули, тип і енергетичний стан, і поширюють їх від джерела або передавача до місця призначення, або одержувача [4]. Клітинні сигнальні шляхи можуть бути класифіковані на основі відстані між джерелом і пунктом призначення на внутрішньокринні (джерело і пункт призначення знаходяться в одній і тій же клітині), юкстракринні (джерелом і пунктом призначення є клітини, які контактують), паракринні (джерело і пункт призначення знаходяться в близько

один до одного, але не в контакт), або ендокринна (джерело і пункт призначення знаходяться далеко один від одного).

Прикладом внутрішньокринної комунікації є внутрішньоклітинний рух молекул або структур молекул, які керуються цитоскелетними молекулярними двигунами. Молекулярні двигуни – це внутрішньоклітинні спеціалізовані білки, здатні перетворювати вищезгадані молекули АТФ в механічну енергію. Молекулярні двигуни цитоскелета здатні зв'язуватися з конкретним вантажем, таким як везикули, що містять набори молекул, або цілі клітинні органели, прикріплюватися до структур мікрофіламентів, які складають кістяк клітини, і пересуваються по ним, транспортуючи вантаж від ядра до мембрани клітини і навпаки.

Обмін молекулами, такими як іони кальцію  $Ca^{2+}$ , між двома клітинами, з'єднаними за допомогою з'єднання в їх мембрані, є прикладом юкстакринної комунікації. Кілька прикладів в природі, таких як передача сигналів під час скорочення серця, що відбувається між м'язовими клітинами або міоцитами, показують, як невелика кількість молекул може текти шляхом дифузії між сусідніми клітинами, і відповідають за синхронізацію скоординованих дій.

Бактерії демонструють у природі декілька засобів зв'язку, наприклад паракринну комунікацію, що лежить в основі випромінювання сигнальних молекул, що називаються автоіндукторами. У цьому процесі, що називається бактеріальним зондуванням кворуму, автоіндуктори розсіюються у міжклітинному просторі і після прийому дозволяють бактеріям оцінити щільність популяції та мати корельовану відповідь, таку як вироблення конкретних типів білків. Бактерії також можуть обмінюватися специфічними молекулами ДНК, тобто плазмідами, шляхом прямого контакту, через процес, який називається кон'югацією, і переносити плазміди на інші віддалені бактерії у міжклітинний простір, плаваючи по хімічним шляхам, з процесом, який називається хемотаксисом.

У багатоклітинних організмах приклад ендокринної комунікації реалізується через сигнальні молекули, які називаються гормонами, які

викидаються з клітин, що складаються із залоз, поширюються через кровоносну систему і приймаються клітинами віддалених органів, де вони викликають специфічні реакції, такі як збільшення клітинного зростання та розмноження.

В межах IoBNT очікується, що біо-наноматеріали взаємодіють між собою, обмінюючись різними типами інформації, наприклад сигнали синхронізації, значення чутливих хімічних / фізичних параметрів, результати логічних операцій та набори інструкцій та команд. Інженерія комунікаційних методів підтримки цих взаємодій у біологічному середовищі повинна впливати з рішень, знайдених у природі, таких як описані вище. Однією з найважливіших проблем є розуміння того, як ці природні рішення можна контролювати, змінювати або реінжинірувати для передачі інформації, яка може відрізнятись від природної. Виходячи з вищезгаданих інструментів, які розробляються в синтетичній біології та нанотехнології, недавно інженери почали аналізувати декілька різних можливостей для реалізації систем МС, або шляхом генетичного перепрограмування поведінки клітин у межах їх природних комунікацій [6], або шляхом розробки абсолютно нових штучних систем зв'язку шляхом збирання природних біологічних компонентів [7]

Приклади систем МС, які були розроблені дотепер, можна класифікувати на основі діапазону відстаней, які вони повинні охопити від передачі до прийому. Наприклад, контроль юкстракринних комунікацій за допомогою генетичного програмування біологічних клітин може забезпечити інженерію мереж, де біо-наноматеріали контактують між собою, наприклад при організації в тканині або біоплівці [8]. Ця методика МС, як правило, називається вищезгаданим обміном  $Ca^{2+}$ , показана на рис. 2а, охоплює відстані, пропорційні товщині клітинних мембран, і її можна розглядати як дуже короткий діапазон (10-100нм) МС. Вищезазначені молекулярні двигуни цитоскелету можна розглядати для реалізації МС в короткому діапазоні (нм-мм) [9], як показано на рис. 1.2, б, для покриття внутрішньокринних комунікацій біо-наноматеріалу. Інженери також комбінували описані вище моделі процесів кон'югації бактерій та хемотаксису для теоретичного вивчення можливої штучної системи МС, яка, згідно з відомими



характеристиками хемотаксису, може вважатися покриттям середнього діапазону (μм-мм) [10]. Зокрема інформація представлена в молекулах ДНК, тобто плазмідах, які завантажуються в місці передавача в бактерії і витягуються з тих самих бактерій у приймачі шляхом процесу кон'югації. Ці бактерії здатні плавати хіміотаксисом до реципієнта, слідуючи за вивільненням реципієнта певних молекул, тобто хіміоактивних речовин, як показано на рис. 2, в. Приклад довгого діапазону (мм-м) системи МС був розроблений на основі гормонального зв'язку в ендокринній системі людини [7], як показано на рис. 2, г.

З точки зору інженерії телекомунікацій, однією з головних проблем є перетворення МС на класичні елементи інженерної системи зв'язку та використання інструментів систем та теорії інформації з кінцевими цілями моделювання та аналізу основних характеристик та ефективності телекомунікацій, таких як діапазон, затримка, ємність, пропускна здатність та швидкість помилок бітів [11]. Знання цих характеристик дозволить потім порівняти та класифікувати можливі різні методи реалізації МС для різних сценаріїв застосування ІоВНТ та оптимізувати їх розробку та реалізацію.

Основні процеси, що беруть участь у кожній описаній вище системі МС, поділяються на елементи зв'язку наступним чином. Кодування та декодування пов'язані з тим, як інформація, що передається, представлена однією або кількома характеристиками молекули, такими як набори певних типів і чисел молекул (молекулярні двигуни і гормональна комунікація), склад біологічних макромолекул, таких як плазміди ДНК (кон'югація бактерій, хемотаксис), або концентрація вивільненої молекули (обмін  $Ca^{2+}$ ). Передача та прийом передбачають хімічні та фізичні процеси для ініціювання розмноження молекул, наприклад інкапсуляція у везикули для молекулярно-рухового транспортування, вивільнення молекул у рідині, такої як кровотік, або через стик між двома сусідніми клітинами, або вивільнення бактерій при наявності молекул хемоаттрактантів у навколишньому середовищі. Нарешті, розповсюдження стосується мобілізації інформаційно несучих молекул від місця розташування передавача до приймача, таких як молекулярний двигун, переміщуючись по

мікрофіламентних структурах, дифузія через мембранні з'єднання, дифузія та адвекція в потоці крові та бактеріальні хемотаксис до джерела (приймача) хіміоатрактанту.

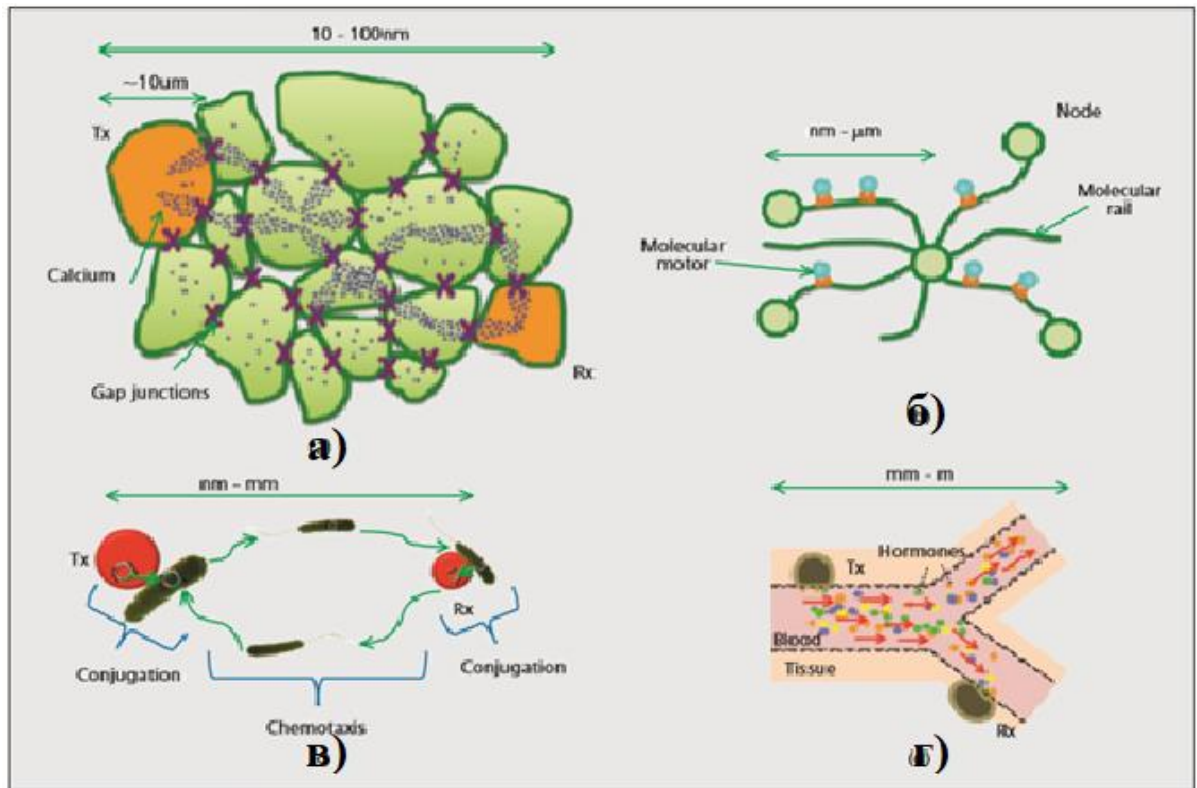


Рисунок 1.2 – Приклади молекулярної комунікації: зв'язок  $\text{Ca}^{2+}$  (а); молекулярні двигуни (б); кон'югація бактерій-хемотаксис (в); гормональна комунікація (г) [5]

У той час як велика кількість літератури в області МС була присвячена моделюванню і аналізу вищезазначених систем за допомогою спрощених припущень, які збільшують математичну здатність основних фізичних і хімічних явищ, ще належить пройти довгий шлях для інженера зв'язку, щоб повністю зрозуміти, як проектувати реалістичні системи МС для зв'язку ІоВНТ. Основні проблеми пов'язані з перетворенням цих спрощених моделей в більш реалістичні сценарії. Наприклад, моделі вільної дифузії, розглянуті до сих пір в техніці МС для поширення і реакції молекул у внутрішньоклітинному середовищі, наприклад у зв'язку  $\text{Ca}^{2+}$  необхідно переглянути, щоб включити більш реалістичні явища, такі як вплив високих концентрацій макромолекул, наприклад, білків, які

називають макромолекулярною скупченістю. Іншим прикладом є ендокринне поширення, яке до сих пір розглядалося для невеликої підмножини чітко визначених кровоносних судин, де моделі повинні враховувати не тільки всю середню фізіологію серцево-судинної системи людини, але також і те, що специфічні характеристики кожної людини можуть привести до дуже різної динаміки поширення. Інші проблеми для розробки надійних аналітичних інструментів для інженерії МС пов'язані з нелінійним характером багатьох біохімічних явищ і наявністю дуже різних джерел шуму, таких як генетичні мутації, в порівнянні з класичними системами.

## 2. ПОЛЬОВІ ТА БІО-ПОЛЬОВІ ТРАНЗИСТОРИ

### 2.1. Польові транзистори

Сучасна електроніка заснована майже виключно на транзисторах. Транзистори – це напівпровідникові пристрої, які бувають двох основних типів: біполярний транзистор (Bipolar junction transistor, BJT) і польовий транзистор (Field-effect transistor, FET). У цьому розділі ми будемо мати справу виключно з біосенсорами і хімічними сенсорами, заснованими на польових транзисторах. Ми знаємо, що транзистори як пристрої здатні посилювати невеликий електричний сигнал в сотні або тисячі разів від його початкового значення. Іншими словами, транзистор є дуже чутливим пристроєм для введення сигналів.

Польовий транзистор – це підсилювальний прилад, принцип дії якого полягає в керуванні вихідним струмом за рахунок змінювання внутрішньої провідності каналу під впливом керувального електричного поля. Звідси назва транзистора – польовий.

Важливим елементом польового транзистора є затвор, який заснований на провідному шарі, з'єднаному з зовнішнім ланцюгом управління. У робочих умовах існує потенціал, прикладений між джерелом і стоком, і цей потенціал називається напругою стоку джерела, тобто  $V_{ds}$ . Ця напруга може варіюватися від 2 до 30В і може точно контролюватися зовнішніми ланцюгами. Іншим параметром, який керує роботою польового транзистора, є струм між затвором і джерелом. Таким чином, існують три параметри, які впливають на роботу польового транзистора:  $V_{ds}$ ,  $I_{ds}$  і  $V_{gs}$ . Змінюючи один з цих параметрів, інші два будуть коригувати свої значення відповідно. Зазвичай  $I_{gs}$  є вхідним сигналом, а  $I_{ds}$  є вихідним сигналом.

Для кожної  $V_{ds}$  існують дві різні області роботи польового транзистора: лінійна і насичена. Область насичення вказує, що будь-яке подальше збільшення  $V_{ds}$  не вплине на значення  $I_{ds}$ . З іншого боку, якщо в цій області  $V_{gs}$  зростає навіть

на невелику величину,  $I_{ds}$  значно зросте. Виходячи з цих умов роботи,  $V_{gs}$  є вхідним сигналом, який посилюється польовим транзистором. Наприклад, антена, яка безпосередньо підключена до затвору, приймає радіосигнал, який є дуже слабким, що проходить через польовий транзистор, і він значно посилюється і відтворюється динаміками.

Затвор польового транзистора зроблений з напівпровідника, який в вимкненому стані збіднений, і в результаті провідність каналу низька. Немає струму, що протікає від джерела до електроду стоку. З іншого боку, коли потенціал затвору збільшується, відбувається накопичення рухомих носіїв заряду в області каналу. Це призводить до різкого зниження опору з одночасним збільшенням струму, який проходить через канал, що виникає через різницю потенціалів між електродом витоку і стоку. Будь-яка фізична активність або хімічні речовини, які можуть змінити цей опір, можуть бути безпосередньо виявлені за допомогою цього пристрою FET.

Контролювати провідність можна дуже точно, контролюючи потенціал затвора. Цей пристрій працює у двох основних режимах. У лінійному режимі (або резистивному), де  $V_{gs} > V_T$  (порогова напруга  $V_T$ ) і невелика напруга  $V_{ds}$  ( $V_{ds} < V_{gs} - V_T$ ) прикладається між стоком і витоком FET. В цьому режимі польовий транзистор працює як змінний резистор, оскільки він перемикається між провідним і непровідними станами. В іншому режимі, де значення напруги стоку до джерела додатково збільшується ( $V_{ds} > V_{gs} - V_T$ ),  $I_{ds}$  струму стоку слабо залежить від напруги стоку і управляється, головним чином, затвором – напругою джерела. Це називається режимом насичення. В цьому випадку польовий транзистор є джерелом постійного струму і може використовуватися в якості ефективного підсилювача напруги. Дуже малі потенційні зміни, які накладаються на затвор, призводять до значних змін значень струму від джерела до стоку. Цей режим кращий для слабких сигналів з високим опором, таких як сигнали, розроблені біосенсорами і хімічними сенсорами. З цієї причини всі біохімічні польові транзистори і хімічні польові транзистори працюють в режимі насичення [12] (рис. 2.1).

Теорія, що описує роботу польового транзистора, узагальнюється в наступному рівнянні:

$$I_{ds} = \mu C_{ox} (V_{gs} - V_T)^2 \frac{W}{2L} \quad (2.1)$$

де  $I_{ds}$  – струм стоку;  $\mu$  – поверхнева рухливість електронів;  $C_{ox}$  – бар’єрна ємність;  $V_{gs}$  – напруга джерела стоку;  $V_T$  – порогова напруга;  $W$  – ширина каналу;  $L$  – довжина каналу.

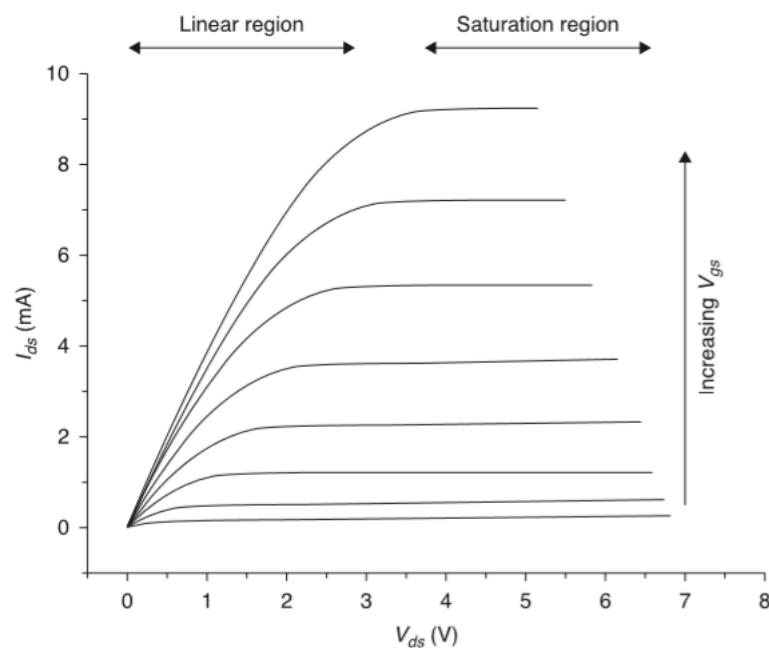


Рисунок 2.1 – Вихідні характеристики польового транзисторах [13]

## 2.2. Біопольові транзистори

Раніше було встановлено, що всі металооксидні напівпровідникові конденсатори, керовані затвором діоди і металооксидні напівпровідникові польові транзистори (Metal–oxide–semiconductor field-effect transistor, MOSFET) чутливі до зовнішнього поля, яке може передаватися через ізолюючий затвор. У разі MOSFET поле створюється шляхом подачі напруги на металевий затвор. Коли метал видаляється (Oxide–semiconductor field-effect transistor, OSFET), поле може бути створене будь-яким з декількох процесів іонного обміну, включаючи

іонізацію нейтральних груп, таких як SiOH, електронний обмін, адсорбцію заряджених частинок або вирівнювання диполів на зовнішній поверхні затвору. Ці процеси можна покращити, контролювати або змусити їх відбуватися, піддаючи OSFET впливу газів, розчинників і електролітів і покриваючи OSFET хімічно активними матеріалами, такими як іонообмінники і окислювально-відновні шари.

В середині 1960-х років був підготовлений фундамент для впровадження нової сенсорної технології, заснованої на поєднанні зрілої транзисторної технології в якості перетворювача і хімічних чутливих властивостей неорганічних (таких, як SiO<sub>2</sub>) і органічних (такі, як нонактин) видів. Бергвельд, вчений з великим досвідом в області фізики і напівпровідників, показав, що Si FET з відкритим затвором володіє винятковою чутливістю до змін рН. Оксид кремнію, який знаходився на поверхні польового транзистора, мав ті ж хімічні характеристики, що й скляний рН-електрод, який з'явився майже 60 років тому [1], і, таким чином, з'явилися транзистори з іонно-селективним польовим ефектом (Ion-sensitive field-effect transistor, ISFET). Незабаром після цього концепція ISFET розширилася і тепер включає датчики для незаряджених хімічних речовин. Вони були описані як хімічно модифіковані польові транзистори (Chemically-sensitive field-effect transistor, CHEMFET), схематично показані на рис. 2.2, в якому також описаний основний принцип рН Chem-FET. Ці технології були засновані на тому факті, що поверхневий електронний (або дірковий) обмін або адсорбція може відбуватися в більш широкій категорії хімічно чутливих напівпровідникових приладів (Chemically-sensitive field-effect transistor, CSSD).

Порівнюючи це з польовим транзистором, показаним на рис. 2.2, ясно, що єдиною принциповою відмінністю є відсутність металевого контакту з затвором, і на його місці знаходиться хімічно чутливий шар. Пристрій і електронна схема, таким чином, ідентичні, за винятком того, що тепер існує хімічний засіб, тобто рішення, за допомогою якого ми можемо змінити потенціал затвору SiO<sub>2</sub>. У чутливому до рН пристрої цей потенціал пропорційний рН розчину відповідно до рівняння Нернста і збільшується на 59,2 мВ на кожен одиницю зниження рН.

Якщо польовий транзистор працює в області, де ця відносно невелика потенційна зміна може впливати на струм витік-стік, то пристрій стає чутливим до рН польовим транзистором. Незабаром ця ідея стала корисним мініатюрним датчиком рН, який знаходить все більше і більше застосувань з кожним днем.

РН-FET був фундаментальним будівельним блоком, на якому був розроблений широкий спектр біохімічно чутливих FET. За допомогою роботи рН-FET було показано, що необхідний потенціал для різкого впливу на поле може бути дуже невеликим, і, таким чином, він може бути отриманий з використанням безлічі різних біохімічних процесів. Можна легко використовувати не тільки напівпровідникові мембрани, такі як оксид кремнію, але також органічні, полімерні і біологічні мембрани. Для цієї мети може бути використана тонка мембрана або шар матеріалу, який може генерувати потенціал на його межі розділу. Те ж саме відноситься і до інших унікальних матеріалів і систем, таким як білки, ферменти і навіть цілі частини тварин. Єдина вимога полягає в тому, щоб поверхня, що контактує з матеріалом затвора, могла заряджатися селективно і обернено на етапі біохімічного розпізнавання.

Тепер ми побачили, як цей «простий» пристрій здатний «перетворювати» або конвертувати відгук, генерований шаром або мембраною будь-якого типу, в кількісний електричний сигнал. Ми можемо уявити, як електричне поле, створюване живою клітиною, може впливати на концентрацію електронів і, отже, на провідність напівпровідникового затвору. Знання того, що численні біологічні системи демонструють сильну генерацію заряду при взаємодії з лікарськими засобами, гормонами, електролітами, ендобіотиками і ксенобіотиками, відкриває нові горизонти і широкий спектр можливостей для зондування і моніторингу в клінічній і медичній науці. Це так само просто, як розміщення окремих клітин або будь-якої іншої біологічно активної речовини в безпосередній близькості від затвору FET.

Як детально пояснювалося вище, відкриття біо-польових транзисторів виникло через зростання потреби в мініатюрних сенсорах, які можна було б імплантувати в організм для фізіологічних вимірів. Успіх цих пристроїв був



заснований на тому факті, що ISFET були дуже чутливі до електричної взаємодії на кордоні між ізолятором затвору і електролітом або поруч з ним. Таким чином, Біо-FET може виміряти будь-яку біохімічну реакцію / процес, що приводить до хімічних або електричних змін на цій межі розподілу. Матеріал біологічного розпізнавання, іммобілізований на затворі FET, використовується для розпізнавання і взаємодії з аналітом в тестовому розчині (рис.2.2). Іммобілізація біологічного компоненту є критичним етапом для створення біосенсорів, в тому числі біохімічних польових транзисторів.

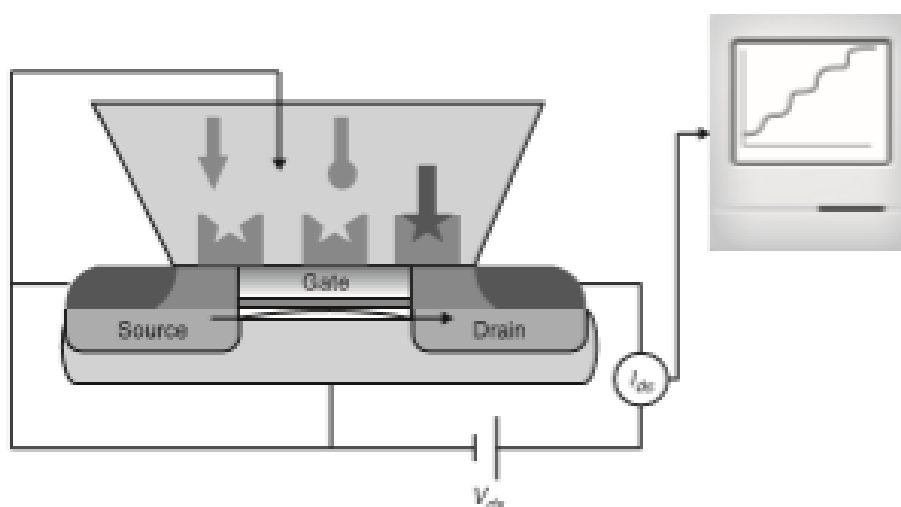


Рисунок 2.2 – Загальна принципова схема біохімічного польового транзистора з використанням селективного хімічного або біологічного елементу розпізнавання. Елемент розпізнавання розміщується на затворі FET, генеруючи сигнал для передачі за допомогою FET [13]

Було запропоновано ряд методів іммобілізації, таких як фізична або хімічна адсорбція, зшивання, ковалентний зв'язок; однак при практичному застосуванні кілька методів іммобілізації біологічних компонентів іноді комбінують для отримання задовільної іммобілізації. Біорозпізнавачим матеріалом може бути фермент, антитіло, клітина, зріз тканини, рецептор, нуклеїнова кислота або орган. Основний механізм реагування всіх цих систем залишається незмінним. Існує або індукована зміна потенціалу, викликана каталітичною генерацією або елімінацією  $H^+$  або іншого іона, поверхневою поляризацією напівпровідника або зміною

дипольного моменту через адсорбцію заряджених макромолекул (наприклад, поліелектролітів, білків, ДНК) або зв'язування молекули (наприклад, реакція «антиген антитіло» або гібридизація ДНК) або, нарешті, потенційні зміни, які генеруються активними біологічними системами (наприклад, потенціал дії нервових клітин, метаболічні процеси бактерій або клітин, взаємодії ліганд-рецептор) [14]. Виходячи з природи використовуваного біологічного компонента та отриманого в результаті процесу біологічного розпізнавання, Віо-FET можна розділити на три основні категорії: ферментний або каталітичний Віо-FET (використовуються ферменти або тканини як іммобілізовані біокомпоненти), афінні Віо-FET (засновані на антитілах, білкових рецепторах або ДНК) та біо-FET на основі клітини.

**2.2.1. Каталітичні біохімічні польові транзистори.** Каталітичні біохімічні польові транзистори засновані на ферментах, іммобілізованих на ізоляторі затвора ISFET. Їх принцип роботи заснований на розпізнаванні ферментів, специфічному зв'язуванні і хімічному перетворенні речовини в продукт, кожний з яких може представляти аналітичний інтерес. Зміни концентрації утворених продуктів або споживаних реагентів під час ферментативної реакції перетворюються в сигнал базовим ISFET.

Ідея заснованих на ISFET ензимних сенсорів була вперше запропонована Джанатою і Моссом в 1976 році; однак, перше практичне застосування ферментних ISFET було описано Карасом і Джанатою в 1980 році для прямого визначення пеніциліну. У цьому пристрої використовувалися два рН-чутливих ISFET, один з яких мав мембрану, що містить зшити альбумін-пеніцилліназу, а інший мав тільки зшити альбумінову мембрану. Пеніцилліназа в мембрані каталізує гідроліз пеніциліну, що призводить до вироблення пенициллінової кислоти, отже, до локального зниження рН в області затвора, зареєстрованого рН-чутливим ISFET. Основною перевагою цього пристрою було швидке виявлення невеликої кількості аналізованого матеріалу, а також можливість багаторазового використання. Виходячи з цього, пристрій було запропоновано для аналізу більш складних зразків.

З тих пір велика кількість біохімічних польових транзисторів на основі ферментів, що розрізняються за складом чутливої мембрани і способу іммобілізації ферментів, було зареєстровано для безлічі цільових аналізованих матеріалів. Одними з найбільш важливих з них є глюкоза, сечовина, пеніцилін, пестициди, фенольні сполуки, стероїдні глікоалкалоїди і креатинін [15-20]. Багато з цих датчиків зазвичай використовують диференціальну пару ISFET, один з яких покритий ферментовмісною мембраною, а інший – порожній, неферментативною мембраною, яка є системою відліку [19]. У цьому випадку загальні перешкоди, такі як зміна загального рН і температури, чутливість до світла, зміщення датчика і т.д., можуть бути значно зменшені. Більшість каталітичних біохімічних польових транзисторів складаються з рН-ISFET, які вимірюють зміни рН, викликані ферментативно-каталітичними реакціями на поверхні затвора. Тому реакція цих біохімічних польових транзисторів на основі рН-ISFET сильно залежить від буферної ємності зразка, що призводить до вузького динамічного діапазону і низької чутливості одержуваних датчиків. Той факт, що викликане зміна рН знижує ферментативну активність, також сприяє нелінійному відгуку сенсора. Щоб подолати цю проблему, було запропоновано кілька підходів, таких як додаткові заряджені полімерні мембрани, буферні розчини з низькою ємністю або включення інших ISFET замість рН-ISFET. В останньому випадку біохімічні польові транзистори виявляють зміни концентрації іншого іона, що виділяється ферментативною реакцією, і вважається, що реакція не впливає на буферну ємність. Повідомлялося про велику кількість таких біохімічних польових транзисторів, більшість з яких використовують  $\text{NH}_4^+$ -ISFET, оскільки відомо, що іон амонію продукується в багатьох фермент-субстратних реакціях, включаючи уреазу-сечовину, креатиніназу-креатинін і оксидази амінокислот-амінокислоти [21,22]. Альтернативний підхід до розробки ферментних біохімічних польових транзисторів заснований на вимірюванні змін окисно-відновного потенціалу, отриманих в результаті реакції, що каталізується ферментом [23]. Чутливість датчиків ферментів на основі ISFET сильно залежить від умов буфера; проте на датчик не впливали зміна рН або буферна ємність.

Незважаючи на чудові переваги каталітичних біохімічних польових транзисторів, властиві їм недоліки, такі як обмежені проблеми зі стабільністю і обмежена відтворюваність, ускладнюють їх широке комерційне застосування. Багато вчених вже багато років працюють над поліпшенням аналітичних характеристик біохімічних польових транзисторів на основі ферментів і розширенням їх можливих застосувань. Ці зусилля включають поліпшення використовуваного електрода порівняння, оскільки звичайний електрод порівняння незручний через його великий об'єм, особливо для мініатюрних систем виявлення. Для цього були запропоновані різні підходи. Проектування і розробка надійних мініатюрних електродів порівняння, [24] використання псевдо-електрода порівняння, і їх застосування в диференціальній вимірювальній системі [25], є одними з підходів, які використовуються. Іншим способом поліпшити завантаження ферменту і стабільність біохімічних польових транзисторів є оптимізація іммобілізації ферменту на затворах ISFET. Ферментативна мембранна адгезія до затвору і виготовлення мультиферментних мембран, які забезпечують розвиток мультисенсорів і інших пристроїв.

Таким чином, такі пристрої можуть бути використані для секвенування ДНК. Ці електричні детекції реакцій включення ферментативних основ ДНК дійсно можуть бути кращими, ніж існуючі методи флуоресценції і хемілюмінесценції.

**2.2.2. Афінні біо-польові транзистори.** Пристрої з польовим ефектом є високочутливими приладами для вимірювання поверхневого заряду (потенціалу). Вони здатні вимірювати невеликі зміни заряду, що відбуваються на поверхні їх затвора. Оскільки більшість біологічних систем, таких як антитіла і антигени, несуть високо заряджені області на своїй поверхні, очікується, що утворення комплексу антитіло-антиген буде впливати на цей розподіл заряду. Такі зміни розподілу заряду можуть бути легко виявлені поверхнею затвору ISFET і можуть привести до розпізнавання сигналу. Таким чином, афінні біохімічні польові транзистори засновані на взаємодії молекул рецепторів, таких як антитіла (імунно біохімічні польові транзистори) і ДНК (ДНК-біо-польові транзистори) з лігандом.

Крім того, деякі біологічні органи, які містять рецепторні молекули, які зв'язують молекули необернено і не каталітично, також можуть бути використані для цієї мети.

Оскільки антитіла і антигени в основному являють собою електрично заряджені молекули, очікується, що утворення комплексу антитіло-антиген на поверхні затвору ISFET призведе до помітних змін в розподілі заряду і, таким чином, модулює струм витоку ISFET. Хоча на практиці, пряме виявлення імунологічних реакцій за допомогою імунних FET було незадовільним через складність процесу перетворення при розпізнаванні антитіло-антиген в вимірювальний сигнал [26].

У разі ISFET на основі ДНК сигнал генерується, коли поодинокі нитки ДНК, які іммобілізовані на поверхні затвору ISFET і які мають конкретний розподіл заряду, координують свою комплементарну ss-ДНК. Координація викликає зміни в поверхневому потенціалі, тим самим забезпечуючи відмінну продуктивність в сприйнятті ДНК. Виявлення ДНК з використанням FET є реальною дуже швидкою електричною системою зчитування, досить економічною і відносно простою у виготовленні.

**2.2.3. Біохімічні польові транзистори на основі клітини.** Біохімічні польові транзистори на основі клітин є унікальними пристроями в тому сенсі, що вони можуть контролювати активність живої клітини двома способами: шляхом моніторингу метаболічної активності клітини і шляхом моніторингу накопичення заряду на поверхні клітини. Комірка-транзистор розробляється шляхом розміщення комірки на затвор біо-польового транзистора. Це дійсно гібридний пристрій, оскільки він об'єднує одну комірку з перетворювачем мікроелектронного пристрою, як показано на рис. 2.3 [27]. Виявлення клітинної активності може бути досягнуто двома способами, які іноді важко помітні. Причина цього полягає в тому, що поверхня польового транзистора чутлива до змін рН, а також до будь-якого потенціалу, що розвивається в безпосередній близькості.

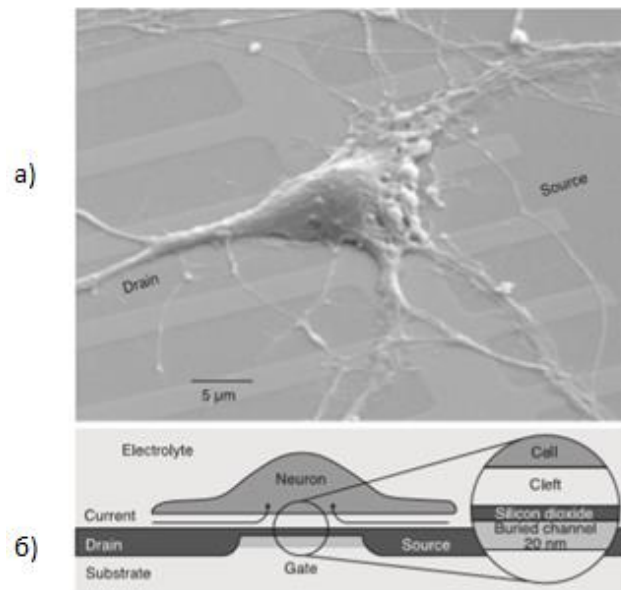


Рисунок 2.3 – Нейрон щура на EOS-транзисторі (електроліт-оксид-кремній): Електронна мікрографія нейрона на кремнієвій мікросхемі (а); схематичний поперечний переріз нейрона на транзисторі з контактною областю (б) [13]

Основною причиною розробки Біо-FET на клітинній основі є той факт, що вплив на клітину можна безпосередньо контролювати. У той же час ми можемо передбачити управління активністю комірки за допомогою системи зворотного зв'язку через мікроелектронний пристрій FET [28,29]. Біохімічні польові транзистори також можуть бути використані для моніторингу хімічних речовин, що беруть участь в діяльності клітин (такі, як рН, калій, кальцій, вуглекислий газ, хлорид-іон і т.д.).

Біохімічні польові транзистори на клітинній основі можуть надати нам велику інформацію і, таким чином, можуть бути використані в різних середовищах, що охоплюють широкий спектр сенсорних додатків. Клінічна діагностика, ефективність ліків і токсикологія, якість харчових продуктів і екологічний моніторинг – ось деякі важливі області застосування. З іншого боку, є багато труднощів, які ще належить подолати для цих пристроїв, щоб знайти широке застосування. Імобілізовані клітини на неорганічну підкладку мають

обмежений час життя, в той час як хімічний процес іммобілізації і адгезії іноді буває коротким і невідтворюваним.

Нанотехнології є відносно новою сферою науки, що мають широке застосування в багатьох дисциплінах. Їх істотні переваги перед звичайними макросистемами вже зробили сильний вплив на розробку біохімічних польових транзисторів. Працюючи на нанорівні, механізм виявлення, аналітичні характеристики і загальна поведінка сенсора кардинально змінюються.

Суть полягає в тому, що електрохімічні властивості металевго провідника або електрода не залежить від розміру. Однак, як тільки активний розмір цього електроду досягає мікророзміру і нижче, його властивості та поведінка починають істотно змінюватися. Ситуація стає ще більш драматичною, коли розмір наближається до атомного або нанорозмірного. У цей момент всі загальні знання про властивості сипучих матеріалів стають недійсними. Навіть знайомий закон Ома не працює. Нанорозмірні електроди можна розглядати не як 2D, а як 1D пристрої. Оскільки відстань, яку електрон проходить між двома точками розсіювання, зазвичай набагато більше атомного розміру, опір, наприклад, стає незалежним від довжини електроду. Насправді характер опору змінюється таким чином, що стає необхідним використовувати хвильову природу електронів в провіднику для правильного опису. Рівні енергії такі, що квантові ефекти спостерігаються навіть при кімнатній температурі. Точний хімічний склад і природа електроду перетворювача тепер грають нову вирішальну роль. Ці 1D металеві дроти діють як «гнучкі» електронні канали. Внутрішньомолекулярні або міжмолекулярні атомні напрути призводять до змін електрохімічної поведінки на порядок більше, ніж для об'ємних матеріалів. Експериментальне дослідження цих явищ стало можливим завдяки впровадженню нанонауки, особливо технології скануючої зондової мікроскопії, розроблені Гердом Біннігом і Генріхом Рорером, за які вони були удостоєні Нобелівської премії в 1986 році. Очевидно, що нанотехнології за самою своєю природою в значній мірі усунули кордон між хімією, біологією, матеріалознавством і фізикою. Нанотехнології дозволяють нам тепер управляти і контролювати функції і властивості окремих біомолекулярних

будівельних блоків [30,31] з використанням наймовірно простого скануючого тунельного потенціометра з металевим зондом або, електрохімічного нано-перетворювача.

Одним з найбільш перспективних наноматеріалів для створення біохімічних польових транзисторів є графен. Цей матеріал складається з одного шару атомів вуглецю, гібридизованого в формі  $sp^2$ , до будь-якого окислення, за винятком країв. З цієї причини він добре проводить струм і при невеликому окисленні схильний до функціоналізації. Цей матеріал вже використовувався для зондування в польових транзисторах (рис. 2.4) [32]. Було показано, наприклад, що графен є каналним матеріалом, що перевершує інші наноматеріали, такі як вуглецеві нанотрубки (Carbon nanotubes, CNT) або нановолокна (Carbon nanofibers, CNF), в польових транзисторах на основі графену в порівнянні з польовими транзисторами з вуглецевих нанотрубок. У той час як CNT дуже корисні для біорозпізнавання без міток через високе співвідношення сторін і виняткові електричні характеристики, їх точний контроль якості залишається серйозною проблемою для вчених. З іншого боку, графен дуже стабільний, і його набагато легше контролювати завдяки його 1D структурі. Біохімічні польові транзистори на основі графену (Graphene-based Bio-FET, GFET) вже показали свою корисність завдяки надзвичайно низьким межах виявлення в порівнянні з іншими наноструктурами. Такі пристрої можуть бути використані в якості перетворювачів для прямого виявлення білків і ДНК при адсорбції або гібридизації відповідно. Виявлення позитивно заряджених білків, наприклад, після адсорбції викликає різке зниження  $I_{ds}$ .

У міру розвитку нанотехнологій розробляються нові методи проектування наноструктур, які все більше і більше підходять для проектування Bio-FET. Покращення в виявленні ДНК і нуклеїнових кислот в цілому можуть бути досягнуті за допомогою кремнієвих нанодротів на основі Bio-FET (рис. 2.5) [33]. Такі напівпровідникові нанопроволоки можуть бути виготовлені методом зверху вниз, даючи трикутні SiNW з гладкими поверхнями і впорядковану кристалічну структуру, яка забезпечує функціоналізацію поверхні. Такі кремнієві



нанопроволочні Біо-FET дозволяють розробляти датчики, які показують надвисоку чутливість, відносно недорогі у виготовленні, забезпечують пряме електричне зчитування і мають здатність до мультиплексного виявлення.

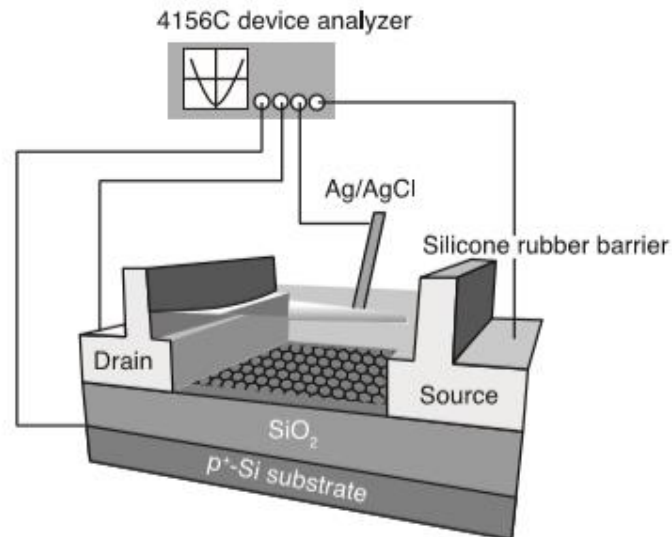


Рисунок 2.4 – Ілюстрація експериментальної установки з G-FET [13]

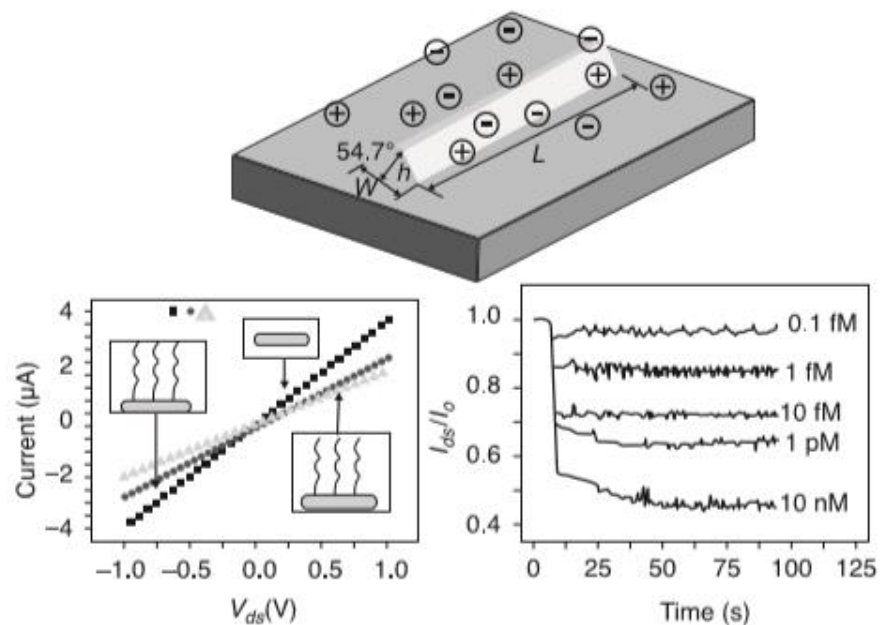


Рисунок 2.5 – Кремнієві нанодроти (Silicon Nanowire, SiNW) на основі польового транзистора (FET) для надчутливого, прямого біологічного / хімічного виявлення. Трикутник SiNW-FET з надвисокою чутливістю для швидкого і надійного виявлення ДНК-мішені [13]

Біохімічні польові транзистори грають унікальну роль в області прямого, локального та імплантуючого біорозпізнавання ліків, ДНК, білків, ферментів, вірусів та цілих клітин. Для досягнення цих цілей та розробок надійного, стабільного та селективного біо-польового транзистора потрібні інтенсивні та міждисциплінарні наукові зусилля, включаючи хімію, біологію та мікронаноелектроніку. Такі зусилля дуже важливі, так як майбутнє біо-польових транзисторів у біологічному зондуванні все ще широко відкрите для нових застосувань, особливо в області медицини та охорони здоров'я. У довгостроковій перспективі є багато можливостей для наукових і технологічних досягнень, враховуючи той факт, що нанонаука буде грати вирішальну роль в цій технології. Нанотехнології, особливо нанодроти, та квантові точки, дозволяють легко зібрати багатоеlementні та багатофункціональні пристрої виявлення. Таким чином, передбачається, що впровадження цих пристроїв в нанорозмірні електронні пристрої стане реальністю в майбутньому, забезпечуючи довгоочікувану безперервну персоналізовану медицину. Біо-польові транзистори – це пристрої, які можуть розпізнавати біохімічний сигнал, перетворювати його в електричний сигнал і перетворювати його в фізичну дію, що робить їх ідеальними пристроями для прямої інтеграції наноелектроніки і біологічних систем, які стануть будівельним матеріалом для майбутніх біосумісних електронних систем.

### **2.3. Біологічні польові транзистори на основі графену (GFET)**

Використання матеріалу 2D-каналу, такого як графен, в біо-транзисторах з зворотним або рідким затвором має кілька переваг у порівнянні з класичною технологією FET. Для більшості транзисторних датчиків на основі напівпровідників локальні зміни електричного поля на поверхні каналу мають незначний вплив на глибину каналу пристрою, обмежуючи чутливість відгуку. При використанні GFET (рис. 2.6, а) канал з графену має товщину всього в один атом, що означає, що весь канал ефективно знаходиться на поверхні і безпосередньо піддається впливу навколишнього середовища. Будь-яка молекула,

прикріплена до поверхні каналу, впливає на електронний перехід по всій глибині пристрою і може бути виявлена. Коли молекули-мішені зв'язуються з рецепторами на поверхні графену, перерозподіл електричного заряду генерує зміну електричного поля в області каналу GFET, яке змінює електронну провідність в каналі і загальну реакцію пристрою, як видно на кривій передачі рідинний GFET для аналізу подій гібридизації ДНК (рис. 2.6, б). Що найбільш важливо, для сенсорних додатків, що використовують GFET, точка Дірака вразлива щодо присутності іммобілізованих зондів ДНК, а також до гібридизації комплементарної ДНК-мішені [34].

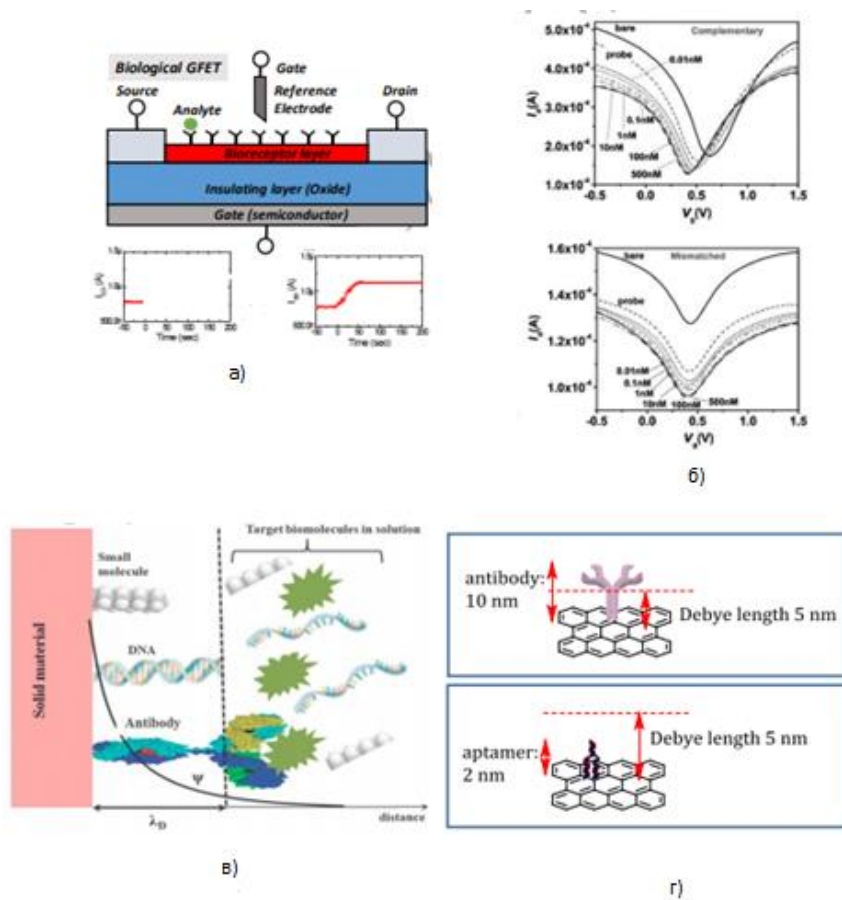


Рисунок 2.6 – Зображення GFET з рідинним управлінням разом зі зміною струму стоку-витоку при зв'язуванні (а); Перенесення характеристик GFET до додавання ДНК, після іммобілізації ДНК-зонду і після реакції з комплементарними або одноосновними незбіжними молекулами ДНК з концентрацією в діапазоні від 0,01 до 500 нМ (б); Довжина електричного подвійного шару при наявності різних цілей (в); Вплив розміру ліганда на основі FET (г) [35]

Основною проблемою, пов'язаною з біологічними GFET, залишається ефект іонного (двошарового) екранування (рис. 2.6, в). Цей ефект екранування залежить від відстані між чутливою поверхнею FET і точкою спостереження і характеризується довжиною екранування Дебая ( $\lambda_D$ ), яка визначається відстанню, на якому електричний сигнал зменшується до  $1/e$  від його початкового значення. Якщо не розглядати дуже розбавлені розчини або розчини, що не містять солі, типові довжини екранування становлять близько 1 нм з більш сильними ефектами екранування для більших молекул. Таким чином, використання низькомолекулярних лігандів в даний час збуджує класичні імуно-сенсори на основі FET (рис. 2.6, г) [36].

#### 2.4. Біологічні польові транзистори на основі нанодроту (SiNW)

В останні роки напівпровідникові нанодроту та польові транзистори привертають велику увагу як ідеальні біосенсори.

SiNW-FET – польові транзистори, в яких канал представлений безпосередньо з SiNW (рис.2.7). Ці пристрої показують суттєві переваги в порівнянні з сучасними системами. Рухливість носіїв на порядок більше, ніж у плоских Si-пристроїв зі схожою концентрацією легуючої домішки. Крім того, струм включення ( $I_{on}$ ) для SiNW-FET більший, ніж у сучасних Si-FET; середній підпороговий нахил наближається до теоретичної межі, а середня міжелектродна провідність приблизно в 10 разів більше. Ці покращення призводять до суттєвих переваг для високошвидкісних пристроїв і пристроїв з високим коефіцієнтом підсилення, але також покращують зворотній зв'язок при вимірюванні на основі SiNW-FET [37].

SiNW-FETs стають біосенсорами завдяки інтеграції груп біологічного розпізнавання на поверхню NW. Коли функціоналізований сенсорний пристрій піддається впливу розчину, що містить біологічні речовини, такі як білок, який має негативний (позитивний) заряд у водному розчині, специфічне зв'язування призводить до збільшення (зменшення) поверхневого негативного заряду і

збільшення (зменшення) провідності для пристрою NW р-типу (рис. 2.8). Цей метод виявлення працює в режимі реального часу, і процес прив'язки можна буквально спостерігати .

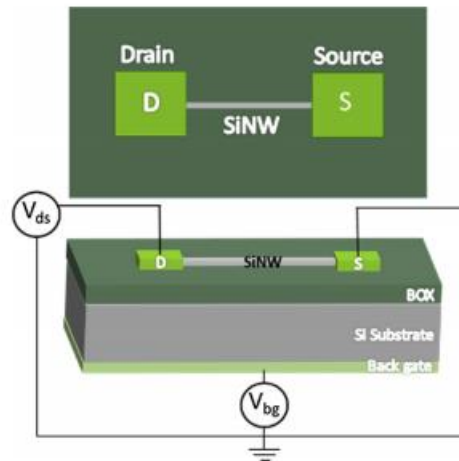


Рисунок 2.7 – Схематичний опис типової структури SiNW-FET. Вид зверху та поперечний переріз SiNW-FET.[38]

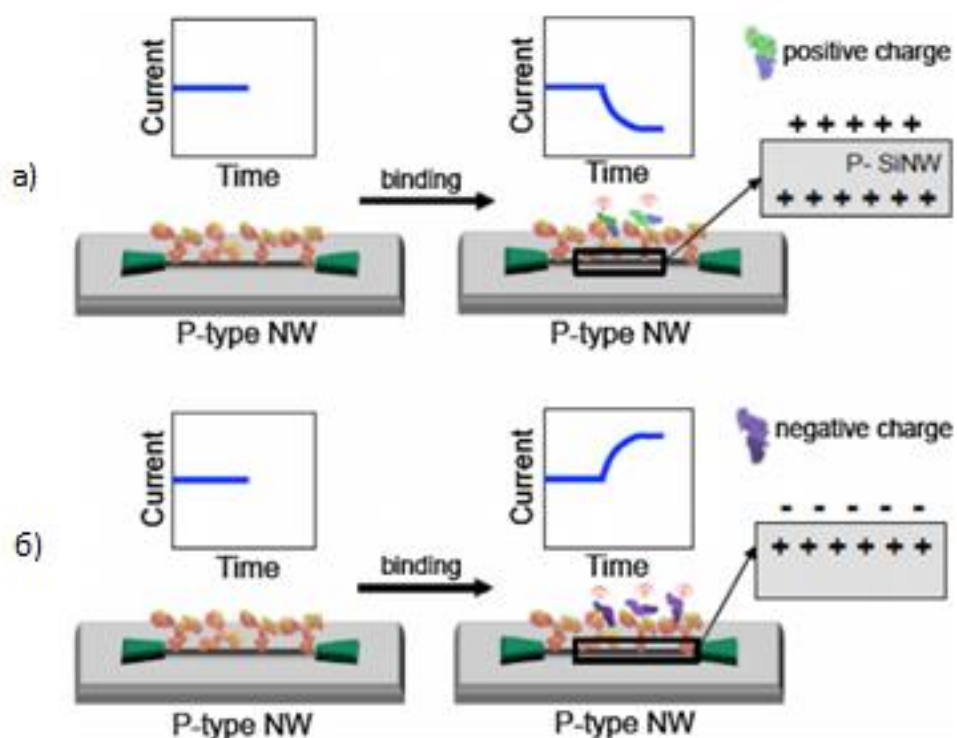


Рисунок 2.8 – Позитивно заряджений ліганд буде виснажувати NW р-типу, що призведе до зниження провідності (а); негативно заряджений ліганд буде накопичувати NW р-типу, що призведе до збільшення провідності (б) [38]

Незважаючи на те, що SiNW-FET забезпечують надзвичайно низьку межу виявлення при низькій концентрації, проблеми залишаються в виявленні безпосередньо зі зразка крові пацієнта або екстрактів пухлинної тканини без будь-якої додаткової попередньої обробки на рівні чіпа, де існують різні проблеми, такі як неспецифічне зв'язування, висока концентрація солі і низька іонна сила в зразку крові може знизити продуктивність датчика SiNW-FET.

Існує альтернативний спосіб зондування з використанням високоякісного SiNW-FET на основі вимірів біосенсору в повітрі. Повітряні електричні вимірювання явищ взаємодії, що відбуваються між іммобілізованими антитілами і специфічними антигенами в рідині, показали перевагу збільшеної довжини екранування Дебая в нерозчинних розчинах (рис. 2.9) і дозволили проводити високоспецифічні вимірювання не тільки в ідеальних умовах, тобто в сольових розчинах з фосфатним буфером, а також в реальних зразках людини, таких як екстракт пухлини молочної залози [37].

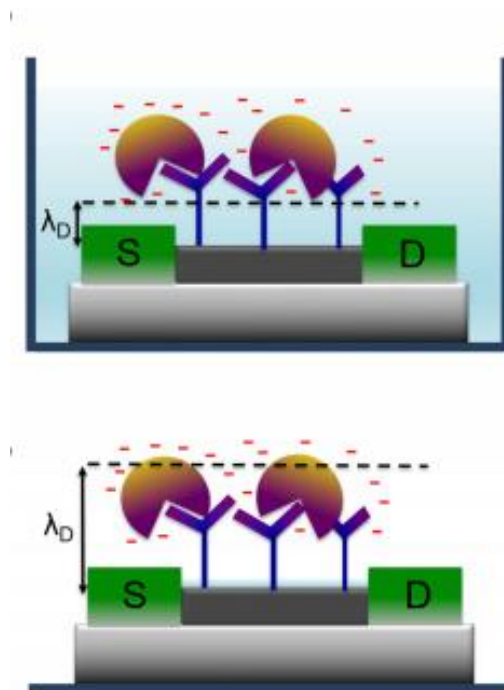


Рисунок 2.9 – Збільшення довжини Дебая в результаті виснаження іонів після видалення рідкої маси [38]

### 3. РОЗРОБКА МОЛЕКУЛЯРНИХ АНТЕН НА ОСНОВІ FET СТРУКТУРИ

Загальна фундаментальна наукова проблема полягає в розробці методу та встановленні механізмів наноструктурування та функціоналізації поверхні елементарного напівпровідника (Si) внаслідок його кавітаційної обробки в криогенній рідині. Експериментальні та теоретичні дослідження будуть спрямовані на отримання вираженого та контрольованого відгуку напівпровідника на кавітаційну обробку та на встановлення основних механізмів, які відповідають за утворення структурованої, оптичноактивної, біосумісної поверхні Si внаслідок комплексної дії акустичних хвиль.

Проблемі гетероінтерфейсів між органічною і неорганічною речовиною приділяють значну увагу при створенні гібридних структур для застосування в різноманітних областях таких як фотоелектроніка, обчислювальна техніка, електрохімія, протеоміка, або біосенсорика. Очікується, що гібриди на основі поєднання органічного і неорганічного матеріалу зможуть краще виконувати деякі специфічні функції, ніж чисто органічні або чисто неорганічні системи. Прикладом можуть служити нові біосенсори на основі функціоналізованих білками напівпровідникових приладів.

З метою створення гібридних структур типу органічна/неорганічна сполука застосовують метод прямої функціоналізації шляхом ковалентної іммобілізації біомолекул на чистій поверхні напівпровідників, вкритій біолінкерами. Ключовою реакцією отримання кремнійорганічних сполук є технологія гідросилірування. Відповідні методики біофункціоналізації поверхні, доповнені етапом термо-, фото- або хімічної активації, розроблені для Ge, SiC, TiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,9</sub> - (SnO<sub>2</sub>)<sub>0,1</sub> [39]. В основі функціоналізації матеріалу затвора кремнієвого транзистора запропоновано процес силанізації/ амінсиланізації, а саме обробка поверхні диметил-хлорсиланом, який реагує з гідроксильними групами SiO<sub>2</sub> шляхом заміщення (ОН) метиловими (CH<sub>3</sub>) або аміновими (NH, NH<sub>2</sub>) групами у випадку амінсиланізації відповідно. Для самоорганізації наноструктур на

поверхні напівпровідника також застосовують хімічні технології, що базуються на гідросиліруванні [40-42].

Метод сонохімічного синтезу (СХС), який базується на застосуванні явища акустичної кавітації, дозволяє створення наноструктурованих нанорозмірних неорганічних сполук, успішно конкурує з названими вище методами та уникає використання витратних та довготривалих процесів з високими температурами та тиском [43]. Досягнення в області СХС наночасток, поруватих та наноструктурованих матеріалів обумовлені можливістю прискорення або ініціювання альтернативного ходу хімічних реакцій в присутності УЗ, застосуванням менш агресивних умов та зменшенням кількості стадій синтезу в порівнянні зі звичайними методами. На сьогодні успішно синтезовано халькогеніди групи II-VI (CdS, ZnS, PbS, CdSe, ZnSe, PbSe) та оксиди металів з напівпровідниковими властивостями (TiO<sub>2</sub>, NiO, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Встановлено, що форма наноструктур залежить від тривалості УЗ навантаження та відновлювального агенту, варіювання якого впливає на морфологію продуктів сонохімічної реакції. Спільна дія факторів, які супроводжують явище акустичної кавітації, дозволяє її застосовувати для структурування поверхні та навіть утворення нової фази. Зокрема, виявлено ефективне гідратування/дейтерування, а також імплантація іонами N<sup>+</sup> і Ar<sup>+</sup> металевих порошків (Pd, Ag, Ta, Pt, Au) розчинених у H<sub>2</sub>O або D<sub>2</sub>O. Комбінація УЗ кавітації з НВЧ опроміненням (2,45 ГГц) ініціює процес осадження алмазоподібної плівки вуглецю на підкладку Si, занурену до *n*-додекан (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>). Відомі також результати успішного СХС мікрокристалів алмазу з суспензії порошкового графіту у C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>x</sub> та СХС графену.

Метою проекту є створення сенсорів біологічних речовин на основі кремнієвого польового транзистора (BioFET), принцип дії якого оснований на електростатичному зв'язуванні зарядженого аналіту біофункціональним фрагментом молекули-лінкера на поверхні затвору транзистора для отримання зміни провідності, в результаті чого вимірюваний електричний сигнал ставлять у відповідність наявності зазначеного аналіту.



Основний підхід полягає в сонохімічній функціоналізації матеріалу затвора кремнієвого транзистора із застосуванням принципу компліментарності (наприклад, компліментарність антитіло-антиген, аденін-тимін, гуанін-цитозін), що дозволяє створювати специфічні селективні біосенсори мультипараметричних систем розпізнавання/експрес діагностики біологічних рідин.

Як було зазначено у вступі до роботи, інтернет біо-наноречей (IoBNT) описує бачення з'єднання мереж біологічних нанорозмірних функціональних об'єктів, наприклад, бактеріальних колоній, синтетичних і природних клітин, штучних імплантатів, один з одним і з кібер-мережами, наприклад, Інтернетом [44, 45]. Очікується, що IoBNT значно розширить охоплення Інтернету речей (IoT) і дозволить реалізувати перспективні програми, такі як безперервний моніторинг здоров'я та бактеріальні сенсорні мережі в тілі людини.

Біологічні об'єкти природно комунікують один з одним, використовуючи молекули для кодування, передачі і отримання інформації. Ця парадигма Молекулярної комунікації (MC) була ретельно вивчена в літературі з теоретичної точки зору комунікації, щоб дозволити використовувати цей метод також синтетичними клітинами і нанорозмірними пристроями і розробляти майбутні наномережеві додатки [46]. Для з'єднання цих мереж зі звичайними макромасштабних мережами, таким чином, для реалізації IoBNT, потрібна реалізація безшовних інтерфейсів між молекулярним і кібер-доменом [44]. Це вказує на необхідність створення мікро / нанорозмірних біо-кібер-шлюзів, які можуть декодувати молекулярні повідомлення, кодуватися у вигляді концентрації або типу молекул, обробляти і відправляти декодовану інформацію в вузол мережі макромасштабного рівня по бездротовій лінії зв'язку.

У [47] всебічно розглянуто сучасні підходи до електричного біосенсорювання в літературі, щоб визначити найбільш перспективні підходи для конструювання молекулярного комунікаційного приймача в нанорозмірному масштабі. Грунтуючись на цьому дослідженні, можна зробити перший крок до реалізації біо-кібер-інтерфейсів і пропонуємо використовувати біосенсори на основі польових транзисторів (FET) на основі кремнієвого нанодроту (SiNW),

тобто SiNW bioFET, як молекулярні антени, які можуть визначити концентрацію отриманих молекул і перетворити молекулярні сигнали в електричну форму.

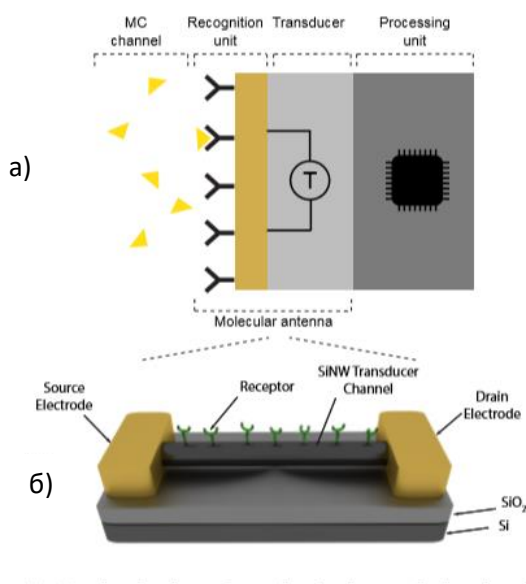


Рисунок 3.1 – функціональні одиниці на передньому молекулярному кінці інтерфейсу (а); молекулярна антена на основі SiNW FET (б) [48]

Перетворення біохімічних сигналів в електричні сигнали за допомогою молекулярної антени, концептуально зображеної на рис. 3.1, а, надало б шлюзу можливості швидкої обробки сигналів і підключення до кібер-мереж за допомогою електромагнітних бездротових комунікацій, ймовірно, що працюють в ТГц-діапазоні.

BioFET аналогічні звичайним FET за винятком додаткового шару біорозпізнавання, який здатний вибірково зв'язувати молекули [49]. Цей шар складається з молекул рецептора, прив'язаних до поверхні каналу FET, і замінює електрод затвора звичайних FET, як показано на рис. 3.1, б. Зв'язування лігандів з власними зарядами на поверхневих рецепторах призводить до накопичення або виснаження носіїв в напівпровідниковому каналі і модулює провідність каналу і струм. Отже, вихідний струм стає функцією щільності ліганду і кількості зарядів ліганду. Безперервне зчитування молекул на місці, що не потребує будь-яких складних процесів, таких як використання макромасштабного обладнання для

операцій зчитування і обробки, робить BioFET кандидатом на молекулярну лінію з'єднання для кіберінтерфейсу.

Кілька пар ліганд-рецептор, наприклад антитіло-антиген, аптамери-природний ліганд, природний ліганд / рецептори, виявилися придатними для роботи біо-польових транзисторів [50]. Різні типи напівпровідників, такі як SiNW, карбонові нанотрубки (CNT) і графен, можуть використовуватися в якості затвору FET, тобто каналу перетворювача [49]. Проте, в літературі в даний час переважають SiNW BioFET через більш легку і керовану конструкцію SiNW [51].

Незважаючи на те, що існує величезна кількість експериментальних робіт з SiNW bioFETs і кілька теоретичних досліджень, присвячених джерелам шуму, для bioFET [52] [53], в літературі відсутня екомплексна модель, яка може дозволити теоретичний аналіз і оптимізацію цих ефективних пристроїв з точки зору зв'язку. У цьому дослідженні ми розробляємо детерміновані і шумові моделі для операцій біорозпізнавання і перенесення bioFET SiNW при використанні в якості молекулярних антен, що піддаються впливу молекулярних повідомлень, закодованих концентрацією. Модель дозволяє аналітично вивести співвідношення сигнал-шум (Signal to Noise Ratio, SNR) електричного сигналу на виході антени і проаналізувати вплив різних параметрів системи на продуктивність антени.

### **3.1. Модель молекулярної антени на основі FET**

У цьому розділі розроблено детерміністичну модель для проходження сигналу від захоплення молекул шаром біологічного розпізнавання до вихідного струму в каналі перетворювача. Також надано моделі для основних джерел шуму для отримання SNR вихідного струму антени.

**3.1.1. Детермінована модель.** Ми почнемо з динаміки між молекулами ліганду, що несуть інформацію, і молекулами рецептора, прив'язаними до поверхні затвору NW-перетворювача. Щоб отримати аналітичні вирази, ми робимо такі припущення.

Передбачається, що дифузія лігандів є досить швидкою, щоб прийом не обмежувався перенесенням маси. Це має на увазі, що ліганди гомогенно розподілені в просторі прийому, тобто поблизу поверхневих рецепторів, і кожен з рецепторів піддається впливу однаковою концентрацією лігандів.

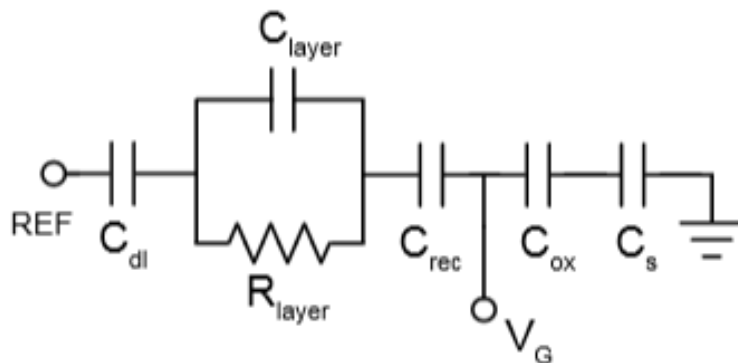


Рисунок 3.2 – Модель еквівалентної схеми для перетворювача на основі SiNW FET [48]

Ці припущення переважають в дослідженнях молекулярних комунікацій [46] і призводять до динаміки ліганд-рецептор псевдо першого порядку, де перша похідна за часом це концентрація пов'язаних рецепторів  $dN_B(t) / dt$  може бути виражена через наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{dN_B(t)}{dt} = k_+ c_L^R(t) (N_R - N_B(t)) - k_- N_B(t), \quad (3.1)$$

де  $k_+$  і  $k_-$  – внутрішні константи швидкості асоціації і дисоціації комплексу рецептор-ліганд, відповідно.  $N_R$  – загальна кількість рецепторів на поверхні bioFET, а  $c_L^R(t)$  – концентрація ліганду в зоні прийому.

Оскільки впливом масопереносу на динаміку реакції нехтують, можна припустити, що зміна концентрації в об'ємі через послідовно передані повідомлення від джерела інформації негайно відбивається на концентрацію в приймальному просторі. Тому ми можемо знехтувати перехідною фазою між різними рівнями концентрації ліганду, так що  $c_L^R(t) = c_i$  для  $t \in [t_i, t_i + 1/B]$ , де  $c_i$

– рівень концентрації ліганду в просторі прийому, відповідне  $i$ -те повідомлення,  $t_i$  – це час переходу від  $(i-1)$ -го повідомлення до  $i$ -го повідомлення в просторі прийому, а  $1/B$  – це тривалість символу, де  $B$  – це швидкість передачі символу. Іншими словами, передбачається, що шар біорозпізнавання піддається постійній концентрації  $c_i$ , що представляє  $i$ -й символ для  $t \in [t_i, t_i + 1/B]$ .

З огляду на початкову умову  $N_B(t_i - \epsilon) = N_{B,i-1}$  при  $\epsilon \rightarrow 0$ , розв'язок диференціального рівняння (3.1) можна подати як [59]

$$N_B(t) = N_{B,i}^{SS} + (N_{B,i-1} - N_{B,i}^{SS})e^{-(k_+c_i+k_-)(t-t_i)}$$

Для  $t \in [t_i, t_i + \frac{1}{B}]$  (3.2)

де  $N_{B,i}^{SS}$ ,  $i$  – концентрація рецепторів в стаціонарному стані, тобто коли  $dN_B(t)/dt = 0$ . З цього рівняння ми робимо висновок, що, хоча рівень концентрації ліганду швидко змінюється в просторі прийому, він займає певний час для рецепторів, щоб адаптувати рівень концентрації нового повідомлення. Час досягнення стаціонарного стану визначається шкалою часу реакції  $\tau_B = (k_+c_i + k_-)^{-1}$ ; таким чином, для більш високих концентрацій ліганду час адаптації шару розпізнавання зменшується.

Концентрація зайнятих рецепторів в стаціонарному стані визначається як:

$$N_{B,i}^{SS} = \frac{k_+c_i}{k_+c_i+k_-} N_R = \frac{c_i}{c_i+K_D} N_R \quad (3.3)$$

Ми припускаємо, що шлюз виробляє вибірку станів рецептора в стаціонарному стані; таким чином, концентрація зайнятих рецепторів, що відповідають  $i$ -му повідомленню, може бути задано як  $N_{B,i} = N_{B,i}^{SS}$ .

Заряджені ліганди, пов'язані з поверхневими рецепторами, викликають протилежні заряди на затворі bioFET. Середня кількість заряду, що генерується для  $i$ -го повідомлення, визначається як  $Q_i = N_{B,i} N_e q_{\text{eff}}$ , де  $N_e$  – концентрація вільних електронів на молекулу ліганду.  $q_{\text{eff}}$  – середній ефективний заряд, який

можна відобразити на елементі за допомогою одного електронного індикатора і молекули. Середній ефективний заряд електрон-ліганд, який спостерігається при перетворенні, зменшується зі збільшенням відстані між електронним лігандом і перетворювачем. Співвідношення визначається як  $q_{\text{eff}} = q \times \exp(-r / \lambda_D)$ , де  $q$  – елементарний заряд, а  $r$  – середня відстань електронів-лігандів в зв'язаному стані до поверхні перетворювача [53], яка рівна середній довжині рецепторної молекули,  $r = L_R$ .  $\lambda_D$  – довжина Дебая, яка кількісно визначає іонну силу розчину у відповідності з наступним співвідношенням:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_R k_B T}{2 N_A q^2 c_{\text{ion}}}} \quad (3.4)$$

де  $\epsilon_R$  – діелектрична проникність рідкого середовища,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура, а  $N_A$  – число Авогадро,  $c_{\text{ion}}$  – іонна концентрація середовища [53].

Індуковані заряди на затворі перетворюються в напругу затвора через еквівалентну схему перетворювача [52,54], що показано на рис.3.2. При нехтуванні струмом через  $R_{\text{layer}}$ , тобто опором шару пов'язаних лігандів, що становить близько десятків ГОм [54,55], напруга затвора, отримана від зв'язаних лігандів, може бути записана як  $V_{G,i} = Q_i / C_{\text{eq},i}$ , де загальна ємність еквівалентної схеми  $C_{\text{eq},i}$  виражається:

$$C_{\text{eq}} = ((C_{\text{ox}}WL)^{-1} + (C_sWL)^{-1})^{-1} + (C_{\text{rec}}^{-1} + C_{\text{layer},i}^{-1} + (C_{\text{dl}}WL)^{-1})^{-1} \quad (3.5)$$

де  $C_{\text{ox}}$ ,  $C_s$  і  $C_{\text{dl}}$  – ємність оксиду, напівпровідника (SiNW), і ємності подвійного шару на одиницю площі відповідно;  $C_{\text{rec}}$  і  $C_{\text{layer},i}$  – ємності шару рецептора і шару пов'язаних лігандів при отриманні і-го повідомлення відповідно;  $W$  і  $L$  – ширина і довжина активної області перетворювача.

$$C_{\text{ox}} = \frac{\epsilon_{\text{ox}}}{t_{\text{ox}}} \quad (3.6)$$

де  $\epsilon_{ox}$  і  $t_{ox}$  – діелектрична проникність і товщина оксидного шару.  
 $C_{rec} = N_R \times C_{mol, R}$ ,  $C_{layer, i} = N_{B, i} \times C_{mol, L}$  з  $C_{mol, R}$  та  $C_{mol, L}$  – ємність одного рецептора і однієї молекули ліганду відповідно.

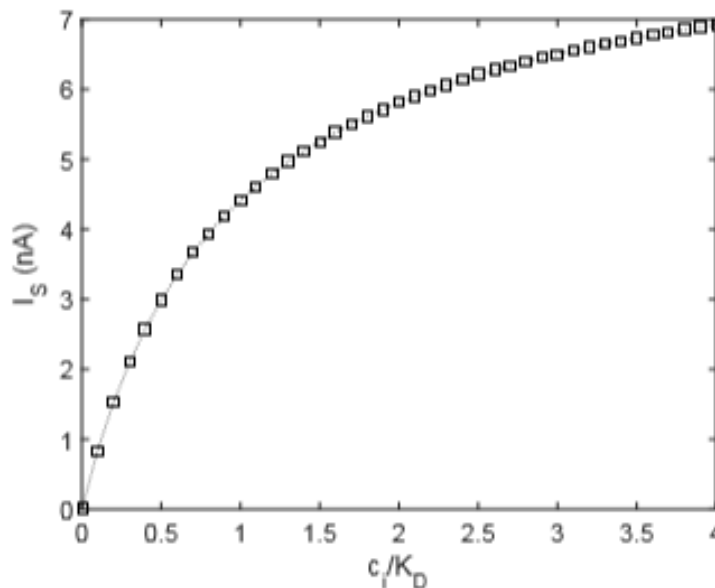


Рисунок 3.3 – Середній вихідний струм  $I_S$  молекулярної антени для змінного  $c_i$ , змодельований з використанням параметрів в табл.3.1 [48]

Індукована напруга затвора відображається в зміні струму, що протікає через канал перетворювача  $I_{M,i} = I_{S,i} + I_0$ , де  $I_0$  – струм зміщення, який передбачається постійним і незалежним від напруги затвора  $V_{G, i}$  [56]; і  $I_{S, i}$  – поточний результат від зв'язаних лігандів під час прийому  $i$ -го повідомлення. Нас цікавить  $I_{S, i}$ , оскільки він модулюється концентрацією ліганду:  $I_{S, i} = V_{G, i} g_m$ , де  $g_m$  – транскондуктивність NW-каналу, виражена як

$$g_m = \left(\frac{W}{L}\right) \mu_{eff} C_{ox} V_{DS} \quad (3.7)$$

де  $\mu_{eff}$  – ефективна рухливість в каналі перетворювача, а  $V_{DS}$  – напруга стік-витік, яка передбачається постійною [56]. Процесорний блок в приймальнику використовує сигнал  $I_{S, i}$ , який представлений на рис. 3.3 для параметрів в табл.3.1,

щоб вивести концентрацію ліганду  $c_i$ ;  $i$ , таким чином, молекулярне повідомлення  $i$ , засноване на заздалегідь визначеною схемою C-terminal Src kinase (CSK) .

**3.1.2. Модель шуму.** Ми досліджуємо внесок трьох основних джерел шуму, який показує нульову середню аддитивну поведінку на результуючому струмовому сигналі:

1. рецепторний шум, що виникає через стохастичні зв'язки ліганд-рецептор на біорозпізнаваючому шарі.
2. тепловий шум, що виникає в результаті стохастичного руху вільних електронів на пов'язаних лігандах.
3.  $1/f$  шум перетворювача, який притаманний усім електронним пристроям і викликаний дефектами і пастками в каналі перетворювача.

**Рецепторний шум:** кількість зайнятих рецепторів коливається в будь-який час, навіть в стаціонарному стані, завдяки динаміці зв'язування стохастичного рецептора з лігандом. Щоб отримати результуючий поточний шум, пов'язаний з коливаннями зв'язків, ми мусимо описати динаміку стохастичною моделлю. Стохастична динаміка псевдо першого порядку добре описується наступним Ланцюгом Маркова (ЛМ):

$$0 \xrightarrow[\beta_1]{\alpha_0} 1 \xrightarrow[\beta_2]{\alpha_1} 2 \dots N_R - 1 \xrightarrow[\beta_N]{\alpha_{N_R-1}} N_R \quad (3.8)$$

де стан ЛМ позначає кількість зайнятих рецепторів. Залежать від стану швидкості переходу і задаються як  $\alpha_n = (N_R - n) k_+ c_i$  та  $\beta_n = nk_-$ . Відповідні прямі рівняння можна записати у вигляді [57]

$$\begin{aligned} \frac{dP_0(t)}{dt} &= -\alpha_0 P_0(t) + \beta_1 P_1(t), \\ \frac{dP_n(t)}{dt} &= -\alpha_{n-1} P_{n-1}(t) + (\alpha_n + \beta_n) P_n(t) + \beta_{n+1} P_{n+1}(t), \\ \frac{dP_{N_R}(t)}{dt} &= -\alpha_{N_R-1} P_{N_R-1}(t) + \beta_N P_N(t), \end{aligned} \quad (3.9)$$



де  $P_n(t)$  – ймовірність знаходження в стані  $n$  в момент часу  $t$ . Оскільки приймач проводить вибірку станів рецептора в стаціонарному стані, нас цікавить стаціонарний розподіл  $P_n^{SS}$ , який можна розрахувати, встановивши всі похідні за часом на нуль:

$$P_n^{SS} = \frac{N_R!}{n!(N_R-n)!} \frac{(k_+c_i)^n k_-^{N_R-n}}{(k_+c_i+k_-)^{N_R}} \quad (3.10)$$

Середнє значення і дисперсія концентрації зайнятих рецепторів в стаціонарному стані визначаються як [57]:

$$\bar{N}_{B,i} = \sum_{N_{B,i}=0}^{N_R} N_{B,i} P_{N_{B,i}}^{SS} = \frac{k_+c_i}{k_+c_i+k_-} N_R, \quad (3.11)$$

$$Var(N_{B,i}) = \overline{N_{B,i}^2} - (\overline{N_{B,i}})^2 = \frac{k_-k_+c_i}{(k_+c_i+k_-)^2} N_R \quad (3.12)$$

Рівняння (3.11) точно таке ж, як і стаціонарне рішення (3.3) детермінованого диференціального рівняння (3.1). Автокореляційна функція для стаціонарних коливань в стаціонарному стані може бути апроксимована однією експонентою [58]:

$$R(\tau) = Var(N_{B,i}) e^{-\frac{\tau}{\tau_B}} \quad (3.13)$$

де характерна тимчасова шкала зв'язування ліганд-рецептор  $\tau_B = (k_+c_i + k_-)^{-1}$  також є часом кореляції шуму зв'язування. Перетворення Фур'є (3.13) дає спектральну щільність потужності (Power Spectral Density, PSD) коливань:

$$S_{\Delta N_B}(f) = Var(N_{B,i}) \frac{2\tau_B}{1+(2\pi f\tau_B)^2}, \quad (3.14)$$

З огляду на PSD шуму для концентрації зв'язаних рецепторів, PSD коливань напруги  $V_g$  можна записати у вигляді:

$$S_{\Delta V_G^B}(f) = S_{\Delta N_B}(f)V_m^2, \quad (3.15)$$

де  $V_m = (N_{eq,eff}) / C_{eq,i}$  – середнє відхилення напруги на затворі в результаті зв'язування одного ліганду. Як можна зробити висновок з рівнянь (3.14) і (3.15), шум PSD напруги затвора, пов'язаний з коливаннями прив'язки, є лоренцевим з критичної частотою  $f_B = \tau_B^{-1}$ .

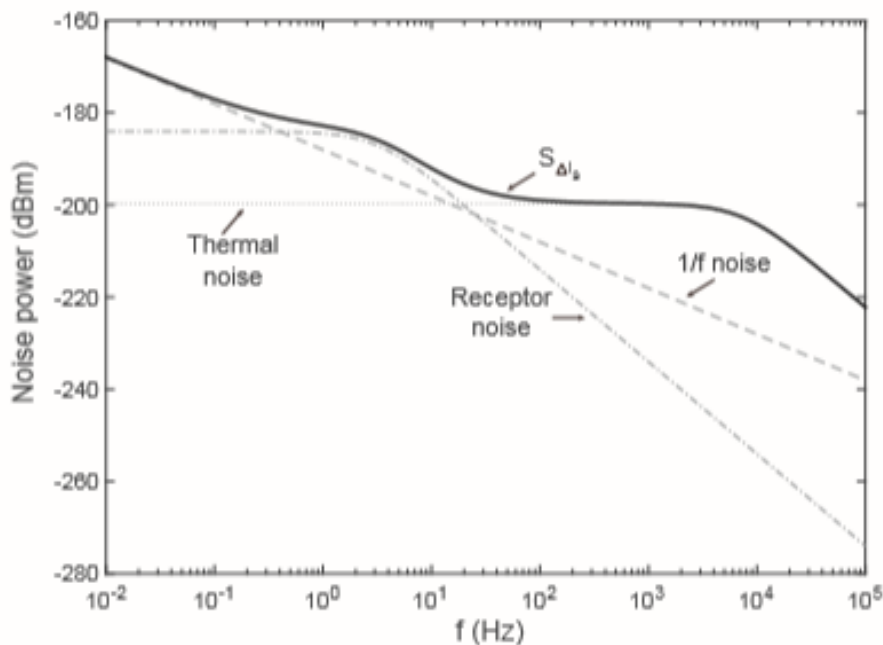


Рисунок 3.4 – Шум PSD для молекулярної антени на основі польового транзистора SiNW, включаючи вклади різних типів джерел шуму [48]

**Тепловий шум:** випадкова дифузія вільних електронів призводить до теплового шуму на резистивному шарі зв'язаних лігандів. Оскільки ступінь ефекту поля сильно залежить від відстані електронів до поверхні NW внаслідок екранування Дебая електролітом, невизначеність в розташуванні електронів відбивається на коливаннях напруги на затворі bioFET.

Використовуючи модель теплового шуму, отриману в [54], PSD коливань напруги на шарі пов'язаних лігандів можна виразити як  $S_{\Delta V_{R_{layer,i}}^T} = 4kTR_{layer,i}$ , де  $R_{layer,i}$  – опір шару зв'язаних лігандів при отриманні і-го повідомлення,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура. Коливання напруги на  $R_{layer,i}$  відображаються в нарузі затвору через RC-мережу, показану на рис 3.2. Використовуючи функцію передачі в мережі RC, PSD результуючого вкладу теплового шуму в нарузу затвора можна записати як [54]

$$S_{\Delta V_G^T}(f) = \frac{S_{\Delta V_{R_{layer,i}}^T}}{1+(2\pi R_{layer,1}(C_{layer,1}+C'_{eq})f)^2}, \quad (3.16)$$

$$C'_{eq} = ((C_{dl}WL)^{-1} + C_{rec}^{-1} + (C_{oz}WL)^{-1} + (C_sWL)^{-1})^{-1} \quad (3.17)$$

Тепловий шум, пов'язаний з електронами-лігандами, який представляє собою PSD білого шуму, передавальної функції RC-мережі, також має PSD Лоренца з критичною частотою  $f_T = (R_{layer,i}(C_{layer,i} + C_{eq}))^{-1}$ .

**1 / f шум:** Як і у всіх транзисторних пристроях, низькочастотна робота молекулярної антени на основі біо-транзистора має перебої через шум 1 / f. Хоча походження цього шуму і його повна аналітична модель як і раніше залишаються відкритими питаннями, існує кілька моделей, включаючи добре відому модель Хуга, які апроксимують потужність шуму в частотній області [56].

Використовуємо модель чисельної флуктуації, яка забезпечує більш точне значення в порівнянні з моделлю Хуга. Коливання через випадкові генерації і рекомбінації окремих носіїв заряду, які слідують за спектром Лоренца, підштовхують, до побудови моделі шуму 1 / f. Модель описує результуюче PSD, пов'язане з нарузою на затворі, в такий спосіб:

$$S_{\Delta V_G^T}(f) = \frac{\lambda k T q^2 N_t}{W L C_{ox}^2 f} \quad (3.18)$$

де  $\lambda$  – характерна відстань тунелювання, а  $N_t$  – щільність пасток каналу NW. Шум  $1/f$  не залежить від сигналів і демонструє адитивну поведінку по відношенню до загальних коливань напруги на затворі [54]. Теоретично, шум  $1/f$  не має низькочастотного відсічення і має нескінченну потужність на нульовій частоті.

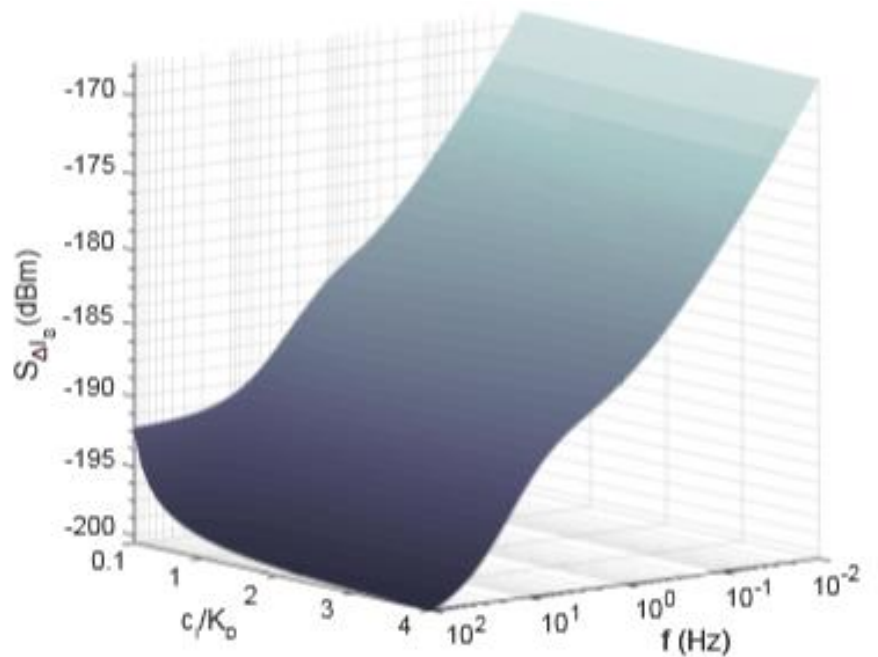


Рисунок 3.5 – PSD шуму з різною концентрацією ліганду  $c_i$  [48]

Однак в експериментальних дослідженнях з кінцевим часом вимірювання спостерігається кінцева дисперсія для  $1/f$  шуму. Причина пов'язана з низькою частотою зрізу, встановленої часом спостереження Тобса. З огляду на те, що прийняті молекулярні сигнали знаходяться в основній смузі частот, щоб мати можливість розрахувати загальну потужність шуму, припускаємо, що антенний час роботи становить один рік, так що низька частота зрізу  $f_L = 1 / T_{\text{obs}} \approx 3 \times 10^{-8}$  Гц. На частотах нижче, ніж  $f_L$ , передбачається, що шум демонструє поведінку білого шуму, тобто  $S_{\Delta V_G^F}(f) = S_{\Delta V_G^F}(f_L)$  для  $f < f_L$ .

**Сумарна потужність шуму і SNR:** рецесорний шум, що виникає в результаті повільної динаміки рецептор-ліганд, і тепловий шум, що виникає в результаті швидкої дифузії електронів, можна вважати некорельованими один з одним, оскільки вони в значній мірі розділені в частотній області [54]. Тому,

включаючи  $1/f$  шум, загальна PSD згаданого шуму затвору може бути виражена як:

$$S_{\Delta V_g}(f) = S_{\Delta V_g^B}(f) + S_{\Delta V_g^T}(f) + S_{\Delta V_g^F}(f) \quad (3.19)$$

Коливання напруги на затворі відображаються в струмовому шумі каналу як  $S_{\Delta I_s}(f) = S_{\Delta V_g}(f) g_m^2$ , де в (3.6) наведена провідність  $g_m^2$ . Припускаючи опір  $1 \Omega$  для каналу, SNR для виходу антени можна розрахувати як

$$SNR = \frac{I_S^2}{\int_{-\infty}^{\infty} S_{\Delta I_s}(f) df} \quad (3.20)$$

### 3.2. Оцінка ефективності

У цьому розділі ми надаємо результати моделювання для детермінованої і шумової моделі при різних налаштуваннях. Значення за замовчуванням для основних параметрів системи, використаних при моделюванні, перераховані в табл 3.1, де також вказані джерела даних. Значення параметрів вибираються в припущенні, що МС піддається впливу фізіологічних умов, а пари рецептор-ліганд відповідають парам антиген-антитіло, аптамер-ДНК або аптамери-білок.

Спочатку ми оцінимо PSD результуючого струмового шуму, приведенного на рис. 3.4. Як видно, частотна область фактично розділена на три області, в кожній з яких переважає один з трьох джерел шуму. На низьких частотах  $f \ll f_B \sim 2 \text{ Гц}$  шум домінує над рецепторним і тепловим шумом. Коли частота стає вищою, шум рецептора стає домінуючим навколо  $f_B$ . Критична частота теплового шуму  $f_T$  буде порядку  $10 \text{ кГц}$  для налаштувань, зазначених в табл 3.1. На частотах вище  $10 \text{ Гц}$  потужність рецептора і шум  $1/f$  істотно слабшають, і шум домінує за рахунок вкладу теплового шуму.

Оскільки очікується, що ширина смуги прийнятого сигналу буде не більше порядку  $\text{Гц}$  [46], цього буде достатньо для шлюзу, де вибірка рецепторів не

перевищує 10 Гц. У цьому діапазоні частот можна очікувати, що ефективно впливати на продуктивність антени будуть тільки  $1/f$  шум рецептора.

PSD шуму також аналізується на предмет зміни концентрації ліганду (нормалізованої по константі дисоціації  $K_D$ ), що відповідає різним символам в схемі CSK. Як видно з рис. 3.5, внесок  $1/f$ -шуму, домінуючого в області МГц, не змінюється помітно при зміні вхідної концентрації; проте, внесок шуму рецептора стає більш переважним в більш низьких концентраціях. Це відбувається через факт, того що дисперсія концентрації зайнятих рецепторів в стаціонарному стані збільшується для більш низьких концентрацій ліганду, як можна зробити висновок з (3.12). Модель також ясно демонструє, що критична частота шуму рецептора  $f_B$  збільшується при більш високих концентраціях, як і очікувалося. Незначний внесок теплового шуму не очевидний в цьому діапазоні частот.

Далі ми дослідимо вплив різних параметрів на SNR антенного виходу, який визначений в (3.20). Для SNR змінюється концентрації ліганду, відповідної різним символам, зображених на рис. 3.6, а, який ясно показує, що SNR значно покращується зі збільшенням концентрації. Проте, він починає насичуватися на рівні близько 25 дБ через насичення поверхневих рецепторів для високих концентрацій ліганду.

Вплив іонної сили рідкого середовища на вихідне SNR наведений на рис. 3.6, б. Коли концентрація іонів збільшується вище 100 моль / м<sup>3</sup>, довжина Дебая зменшується нижче 1 нм, що призводить до істотного екрануванню заряду ліганду. Отже, SNR значно зменшується зі збільшенням іонної сили. Фізіологічні умови мають на увазі концентрацію іонів вище 100 моль / м<sup>3</sup>. Нарешті, можна проаналізувати величину щільності SNR, яка обернено пропорційна чистоті каналу перетворювача. Щільність пастки збільшує шум  $1/f$ , що дуже ефективно в частотному діапазоні роботи антени. Як показано на рис. 3.6, г, вплив щільності пасток на шум  $1/f$  і, отже, на SNR, особливо помітно при  $Nt > 10^{24} \text{ eV}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . На щастя, експериментально повідомлені щільності пасток для біо-транзисторів SiNW мають порядок  $10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ м}^{-3}$  [59].

Таблиця 3.1 – Параметри моделювання

Ширина та довжина активної області (W × L)	0.1 × 5 (мкм × мкм)
Відстань тунелювання ( $\lambda$ )	0,05 (нм)
Температура (T)	300 (К)
Відносна діелектрична проникність оксидного шару ( $\epsilon_{ox}/\epsilon_0$ )	3,9
Товщина оксидного шару ( $t_{ox}$ )	17.5 (нм)
Щільність пасток каналу	$2.3 \times 10^{24}$ (eV <sup>-1</sup> м <sup>-3</sup> )
Ефективна рухливість ( $\mu_{eff}$ )	$16 \times 10^{-3}$ (м <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )
Напруга джерела ( $V_{DS}$ )	0.1 (В)
Відносна діелектрична проникність середовища ( $\epsilon_R/\epsilon_0$ )	78
Іонна концентрація середовища ( $c_{ion}$ )	70 (моль/м <sup>3</sup> )
Відносна концентрація електронів в ліганді ( $N_e$ )	3
Довжина рецептора ( $L_R$ )	4 (нм)
Швидкість асоціації ( $k_+$ )	$0.2 \times 10^{-18}$ (м <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> )
Швидкість дисоціації ( $k_-$ )	10 (с <sup>-1</sup> )
Рівень концентрації ліганду в просторі прийому ( $c_i$ )	$K_D$
Концентрація рецепторів на поверхні ( $c_R$ )	$10^{16}$ (м <sup>-2</sup> )
Молекулярний опір ( $R_{mol, L}, R_{mol, R}$ )	$4 \times 10^{14}$ (Ω)
Молекулярна ємність ( $C_{mol, L}, C_{mol, R}$ )	$2 \times 10^{-20}$ (Ф)
Ємність діелектричного шару ( $C_{dl}$ )	$5 \times 10^{-2}$ (Ф/м <sup>2</sup> )
Ємність кремнію ( $C_s$ )	$2 \times 10^{-3}$ (Ф / м <sup>2</sup> )

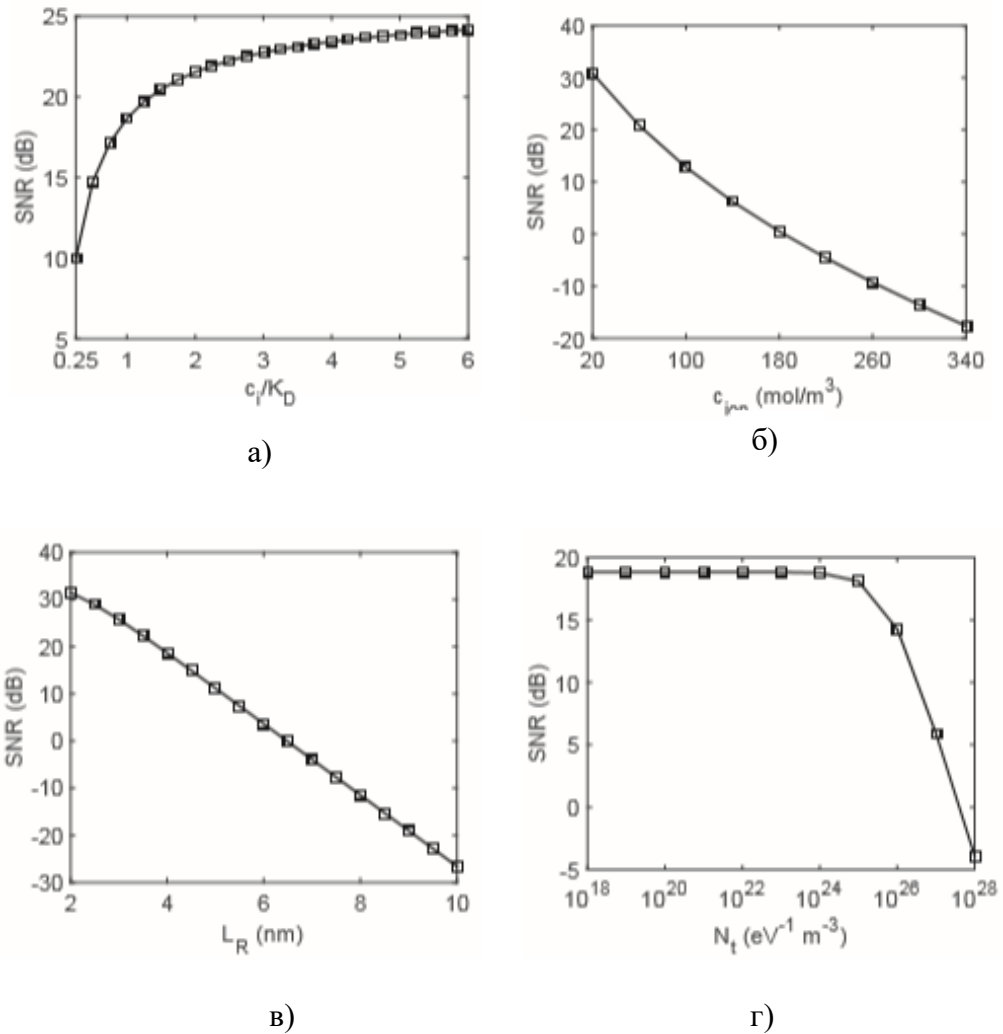


Рисунок 3.6 – SNR з: різною концентрацією  $c_i$  в інформаційних лігандах (а); змінюється іонною силою  $c_{ion}$  (б); змінюється довжина рецептора  $L_R$  (в); змінюється щільність пастки  $N_t$  в каналі перетворювачах (г) [48]

У цьому розділі було запропоновано використовувати bioFET SiNW як молекулярні антени для реалізації біо-кіберінтерфейсів між молекулярними та макромасштабними мережами для досягнення остаточної мети забезпечення можливості ІоNBT. Були розроблені детерміновані та шумові моделі для молекулярних антен на основі SiNW FET, щоб забезпечити теоретичну основу оптимізації. Результати оцінки працездатності виявили високі значення SNR на виході антени для загальних системних налаштувань і обґрунтували пропозицію щодо використання bioFET SiNW як молекулярних антен.



### 3.3. Характеристики молекулярних антен

Прилади інтерфейсу нано-мікро- середовища виконують задачу з накопичення інформації та передавання її на мікрорівень та в обернений напрямок. Тобто стає необхідним створення зв'язу між IoNT та IoT наприклад для переходу із людського тіла до звичайної мережі. Слід зауважити, що саме наноантени дозволяють використовувати не тільки радіочастотний діапазон, але і оптичний.

Розглянемо навколишній простір антени, зазвичай він підрозділяється на три теоретичних поля: ближнє реактивне поле; випромінююче (Френельська область) поле; далеке поле (Фраунгофера). Відповідно, фактор радіанної довжини  $k = \lambda_0/2\pi$  антени визначає електричний розмір антени. У разі, коли максимальний лінійний розмір антени  $a <$  за радіан довжини  $k$  – антена є електрично малою. У цьому випадку до уваги приймається лише ближній регіон з квазістатичним та випромінюючим полем. Квазістатичне поле має осцилюючу природу та реактивну складову, вектор Пойтинга в цій області має уявний характер, тобто енергія електромагнітної хвилі в цій області накопичується у вигляді електричного або магнітного поля. Довжиною радіану  $k$  окреслюється саме теоретична межа між ближньою та дальньою зоною електричного поля. Саме розмірний фактор є базовим конструктивним параметром, як для малих антен, так і для метаповерхонь який накладає жорсткі обмеження на роботу антени, як частотної системи. Такий фундаментальний принцип (функціональна межа Чу-Харрінгтона) був сформульований у 1948 р. і він накладає обмеження на мініатюризацію антен. Граничне значення Чу-Харрінгтона забезпечує зв'язок між  $a$  та  $Q$  (добротність) антени, яке визначається [60] за співвідношенням:

$$Q = \frac{1}{(k^3 + a^3)} + \frac{1}{(ka)}. \quad (3.21)$$

Міра резонансних властивостей антени найпростіше визначається по смузі пропускання  $\Delta f$  антени та її узгодженням з приймачем значенням добротності

$$Q = f_0/2\Delta f, \quad (3.22)$$

де  $f_0$  – резонансна частота,  $\Delta f$  – частота, при якій напруга сигналу з антени падає до 0,7, а потужність до 0,5 відносно значення при резонансі. Параметр  $Q$  є пропорційний до третього ступеня оберненої величини електричного розміру антени. Це означає, досить високу добротність  $Q$  антени у ближньому полі [61]. Однак резонансний об'єм поля малої антени не досягає необхідного для забезпечення відбору теоретично можливої потужності. Відповідно, за рахунок домінанти реактивної складової ближнього поля втрати енергії, зводять нанівець роль такої антени, як пристрою. Зазвичай такі антени мають ефективність меншу за 1%. Проте, існує можливість зменшити  $Q$  за рахунок розмірного фактору [62-64], використовуючи зосереджені елементи, або матеріали з відповідними значеннями діелектричної проникливості. Але тут, виходячи із фундаментальних обмежень Боде та Фано, виникають ускладнення, що пов'язані із неможливістю узгодження такої антени звичайними, тобто пасивними колами. Згідно з теоремою Фостера пасивні індуктивні і ємнісні елементи можуть приймати тільки позитивні значення, а імпеданс і провідність пасивного реактивного двополюсника монотонно зростають зі збільшенням частоти. В останні роки спостерігається підвищений інтерес до застосування активних "нефостеровських" негативних індуктивностей і ємностей для узгодження електрично малих антен [65]. Нефостеровські елементи з негативними значеннями індуктивності або ємності реалізуються за допомогою від'ємного конвертеру імпедансу.

## 4. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СИЛКАТУ КРЕМНІЮ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В МОЛЕКУЛЯРНИХ АНТЕНАХ

### 4.1. Експериментальні методики, застосовані в роботі

**Підготовка зразків.** У цьому дослідженні були використані леговані бором (100) орієнтовані кремнієві пластини р-типу з діаметром близько 76,2 мм, вирощені методом Чохральського. Зразки нарізали пластинами по 5 мм × 10 мм і очищали протягом 10 хв у етанолі, а потім у ddH<sub>2</sub>O (вода для аналітичного лабораторного використання). Дослідження зразків у вихідному стані методом рентгенівської дифракції показали існування невеликої кількості аморфної фази на досліджуваній поверхні підкладки Si. Ймовірно, що цей шар видалиться під час обробки ультразвуком, так що структурована область повністю вбудована в область кристалічного кремнію.

Перший етап обробки кавітацією виконували в криогенній рідині протягом 30-35 хв, перший набір зразків (позначених SiN5 і SiN6 в табл. 4.1). Ще два набору зразків (2 і 3 в табл. 4.1), які позначені нижче як Si-26-06 і Si-24-12, були отримані в рідкому азоті шляхом додавання значної кількості кальцію в реакторну посудину. В цій роботі представлено результати, отримані додаванням порошку кальцієвої солі глюконової кислоти (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>CaO<sub>14</sub>), поміщеним в посудину. При розкладанні солі при кавітаційній обробці утворюються оксид кальцію (CaO), вуглець (C), діоксид вуглецю (CO<sub>2</sub>) і вода (H<sub>2</sub>O). Після обробки ультразвуком частину зразків відпалювали в атмосфері при температурі 980 °C протягом 1 год. Інші зразки відпалювали в парах азоту при 1100 °C протягом 2 год. Після обробок зразки охолоджували до кімнатної температури в печі.

Таблиця 4.1 – Етапи підготовки досліджуваних зразків

Номер вибірки	1		2	3
Назва зразка	SiN5	SiN6	Si-26-06	Si-24-12
Час процесу кавітації в рідкому азоті	30 хв	2 рази по 30 хв	30 хв +Ca	30 хв +Ca
Час відпалу	-	-	60хв	120 хв
температура	-	-	980 °С	1100 °С
навколишнє середовище	-	-	повітря	N <sub>2</sub> пара

**Методика кавітаційної обробки напівпровідникової підкладки.** Ультразвукова обробка зразків легованого бором (100) p-Si проводилася у спеціальному низькотемпературному кріореакторі (рис. 4.1), конструкція якого забезпечувала введення ультразвуку в кріогенну рідину. Вихідна УЗ інтенсивність не перевищувала 1 Вт/см<sup>2</sup>, що недостатньо для збудження кавітації в рідкому азоті. Для підвищення УЗ потужності була застосована система фокусування з коефіцієнтом підсилення ~ 60. Узгодження акустичної системи (перетворювач-лінза) складало 98%, проте при переході до рідкого середовища відбувалася часткова втрата потужності. З урахуванням акустичних втрат максимальна УЗ інтенсивність у фокусі склала величину ~ 15 Вт/см<sup>2</sup>.

**Дослідження рівноважного перенесення заряду методом імпедансної спектроскопії.**

Імпедансні характеристики зразків були досліджені за допомогою точного імпедансометра Z-3000X в діапазоні частот від 1 Гц до 3·10<sup>6</sup> Гц з амплітудою високочастотного сигналу 120 мВ.



Рисунок 4.1 – Схематичний вигляд кріореактора (вигляд зверху): зовнішня сталева ємність (1) та внутрішня мідна ємність (2) з налаштованою акустичною системою – п’єзоперетворювач (3) та мідна лінза (4);  $AO = R_{cu}$  - радіус кривизни,  $AF = F$  – фокусна відстань,  $\angle AOB = \beta$ ,  $\angle AFB = \gamma$  (а); Зображення розрахованого акустичного поля в зоні фокусування (б)

Зона фокусування  $2r$  (рис. 4.1, б) акустичної системи становила згідно виразу  $0.61\lambda / \gamma$  0.5 мм, де  $\lambda$  – довжина акустичної хвилі,  $\gamma$  – відкритий кут хвильового фронту ( $\angle AFB$  на рис. 4.1). Акустичний тиск в зоні фокусування ( $\gamma = 0$ ) був визначений як

$$p_F = p_0 \sqrt{\frac{4F}{\lambda}} \gamma \quad (4.1)$$

де  $F$  ( $\sim 9$  мм) – фокальна відстань,  $p_0$  – тиск, який створює п’єзоперетворювач. Його величина складає  $\sim 8$  бар.

**Дослідження нерівноважного переносу заряду методом спектроскопії поверхневої фотонапруги.** SPV-перехідні процеси були виміряні в конденсаторній схемі з використанням червоного світлодіода з тривалістю імпульсу 100 нс в якості джерела збудження. Деталі нашої установки наведені в [66]. Ємність паралельної пластини була сформована між металевим сітчастим електродом з прозорістю близько 30% і структурою, розділеної слюдяною

ізолюючої фольгою товщиною близько 20 мкм. У вимірах використовувалися: навантажувальний резистор 1-ГГц, буферний каскад з високим опором (вхідний опір  $10^{13}$  Ом, вихідний опір 50 Ом) на основі польового транзистора і дискретний осцилограф. Вимірювальна схема була ретельно екранована, щоб гарантувати, що експериментальна система не чутлива до електронних датчиків або ефектів контуру заземлення. Скануючий SPV-пристрій забезпечив карту поверхні як величини фотонапруги і часу загасання з просторовою роздільною здатністю 100 мкм [67].

**Температурні залежності SPV.** Зміна температури SPV також вимірювалась в конденсаторній установці. Був змонтований вимірювальний конденсатор р-Si-слюда, на тильну сторону якого було нанесений напівпрозорий провідний шар з оксиду олова, легованого сурмою  $\text{SnO}_2: \text{Sb}$ . Омічний контакт на р-Si був сформований шляхом плавлення індію. SPV-сигнал реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографа. Джерелом світла служила імпульсна лампа, яка генерує імпульс шириною 10 мкс з інтенсивністю  $10^{21}$  фотон / ( $\text{см}^2 \text{с}$ ) в режимі одиночних імпульсів або їх серій з частотою 1 Гц. Температурні залежності SPV вимірювалися при зниженні температури від 300 до 100 К, коли вимірювальний конденсатор поміщали в кріостат, який підтримує тиск в вакуумі  $10^{-3}$  Па. Температуру конденсатора підвищували за допомогою електричного нагрівача, встановленого в кріостаті.

#### **4.2. Вивчення поверхневої морфології силікату кремнію**

В роботі було виявлено, що вихідна поверхня була по суті плоскою і мала шорсткість менше 1 нм, що було виміряно за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) в декількох випадково обраних областях розміром  $40 \times 40$  мкм<sup>2</sup>. Через 10 хв обробки середньоквадратична шорсткість поверхні і середнє відхилення по висоті (Ra) виявилися рівними 5 нм і 3,8 нм відповідно. Шорсткість поверхні збільшується до середньоквадратичного значення  $\geq 33$  нм і Ra  $\geq 27$  нм після 20-хвилинного часу обробки, в той час як значення RMS  $\leq 98$  нм і Ra  $\geq 79$

нм отримані для поверхонь, оброблених протягом 35 хв. Аналіз гістограм висоти поверхні можна розділити на кілька груп структур з типовими висотами  $\sim 30$  нм і  $\sim 70$  нм після 35 хв обробки (рис. 4.2).

Необхідно відзначити, що зразки, оброблені ультразвуком в кріореакторі при досить високих акустичних потужностях з додаванням значної кількості кальцію, демонструють дендронізовані структури (рис. 4.3, а). Збільшення часу обробки призводить до появи елементів з кристалічною симетрією, як показано на рис. 4.3, б. На рис. 4.3, в показані зміни поверхні кремнію після відпалу після обробки ультразвуком. Видно, що більш щільні характеристики шорсткості поверхні вводяться за допомогою обробки ультразвуком. Поверхня об'ємного кремнію ефективно функціоналізована, і на Si виникають особливості композитної структури, такі як CaO-SiO<sub>2</sub> [68].

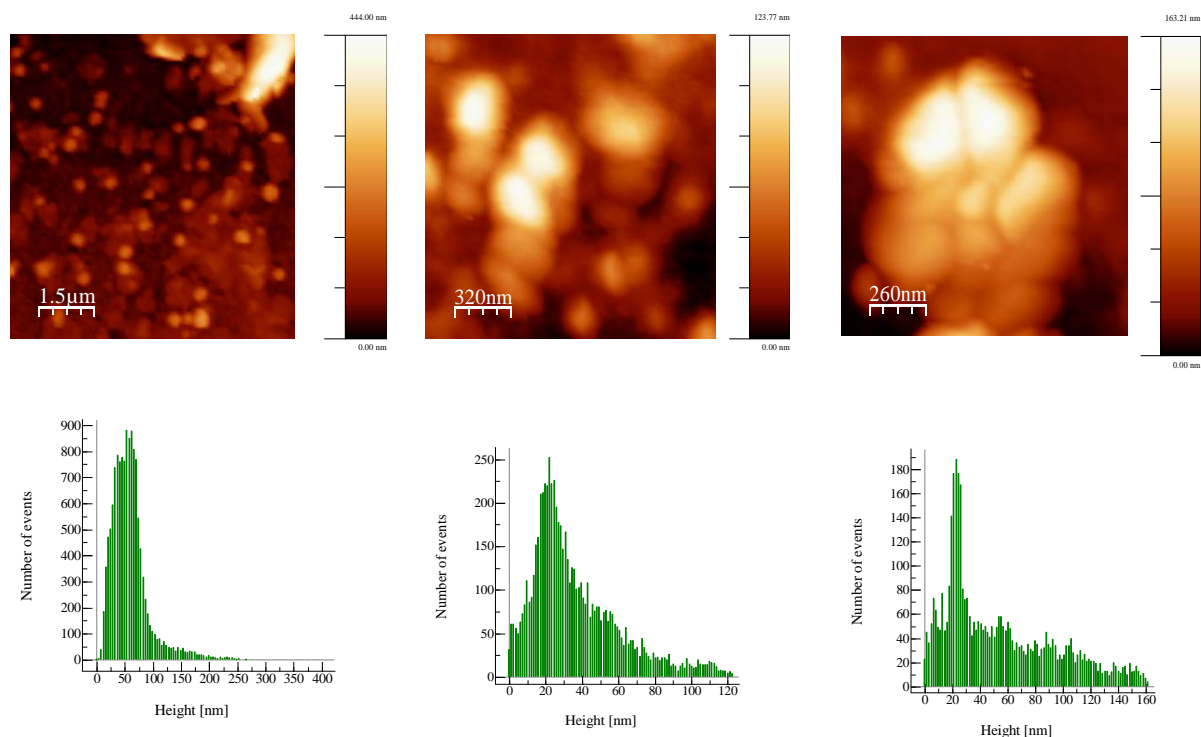


Рисунок 4.2– Типові зображення АСМ наноструктурованої поверхні після ультразвуку (1-6) МГц (15 Вт / см<sup>2</sup>) з відповідними гістограмами для зразків Si. Зображення оброблялися за допомогою програмного забезпечення WSxM

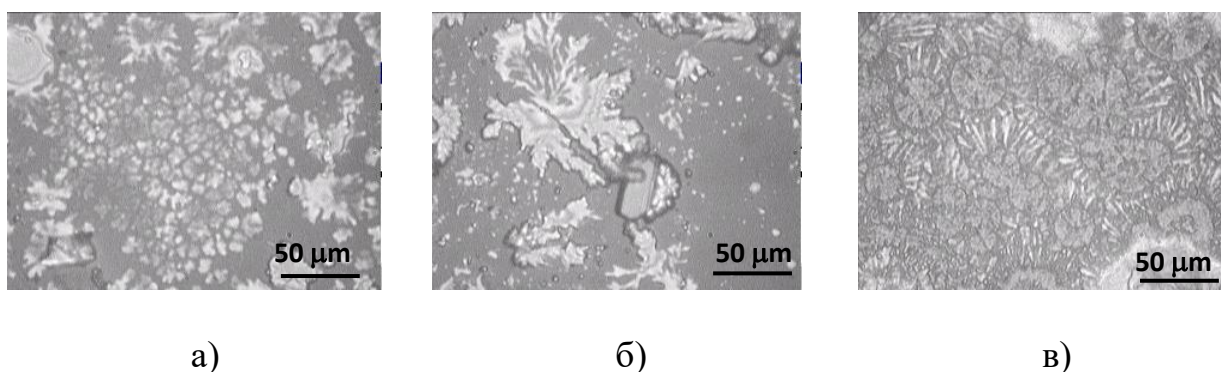


Рисунок 4.3 – Оптичні мікрофотографії зразків поверхонь (набір №2), що піддаються акустичній кавітації (при 3 МГц) в криореакторі з додаванням Са протягом : 15 хв (а); 30 хв (б). Панель (в) – відображає поверхню в (б), відпалену протягом 1 год при температурі 980 °С (зразок Si-26-06)

#### 4.3. Дослідження біосумісності силікату кальцію методом ІЧ спектроскопії

Оцінка на біосумісність проводилась шляхом вивчення здатності утворення гідроксиapatиту при вимочуванні в рідині, що симулює плазму людської крові (Simulated body fluid, SBF). Були досліджені ІЧ-спектри пропускання кремнієвих підкладок до та після обробки ультразвуком та після зберігання в SBF. ІЧ-спектри зразків, нормалізовані на спектральний розподіл пропускання зразка в початковому стані для області від 400 до 1400  $\text{cm}^{-1}$ , представлені на рис. 4.4.

ІЧ - спектри зразків кремнію, що зберігалися в розчині SBF на протязі місяця показують появу двох оптичних смуг, які пов'язані з утворенням гідроксиapatиту на поверхні матеріалу обробленого акустичною кавітацією. Смуга поблизу 550  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням гідрофосфатної групи, а характерні піки поблизу 960  $\text{cm}^{-1}$  та 1030  $\text{cm}^{-1}$  відповідають фононним частотам асиметричних валентних коливань (рис 4.4). Також потрібно відзначити, що контрольний зразок кремнію, який що був підданий обробці кавітацією, не утворив гідроксиapatиту при замочуванні його в розчині SBF.

Таким чином, кавітаційна обробка зразків Si, не тільки структурує напівпровідникову поверхню, а і призводить до утворення функціональних



оксидних шарів, що складаються з наступних матеріалів:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$  і  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Отримана композитна структура  $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$  демонструє властивість біосумісності, яка підтверджена утворенням гідроксиапатиту на поверхні Si після зберігання в розчині, що імітує плазму крові людини.

Також потрібно зауважити, що для отриманих структур при накачці Ar-Kr лазером (488 нм) спостерігається світлове випромінювання з інтенсивним піком приблизно 565 нм (2,2 еВ) і 750 нм (1,65 еВ) після відпалу при 980 °C [59]. Зразки (рис 4.4, крива 2) та при 2,2 еВ після відпалу при 1100 °C в інертній атмосфері, що може бути пов'язане з радіаційними процесами в оксиді кремнію.

Отже, використання кавітаційної обробки для керування властивостями поверхні дозволило отримати кремній з унікальною комбінацією світлового випромінювання та біосумісністю.

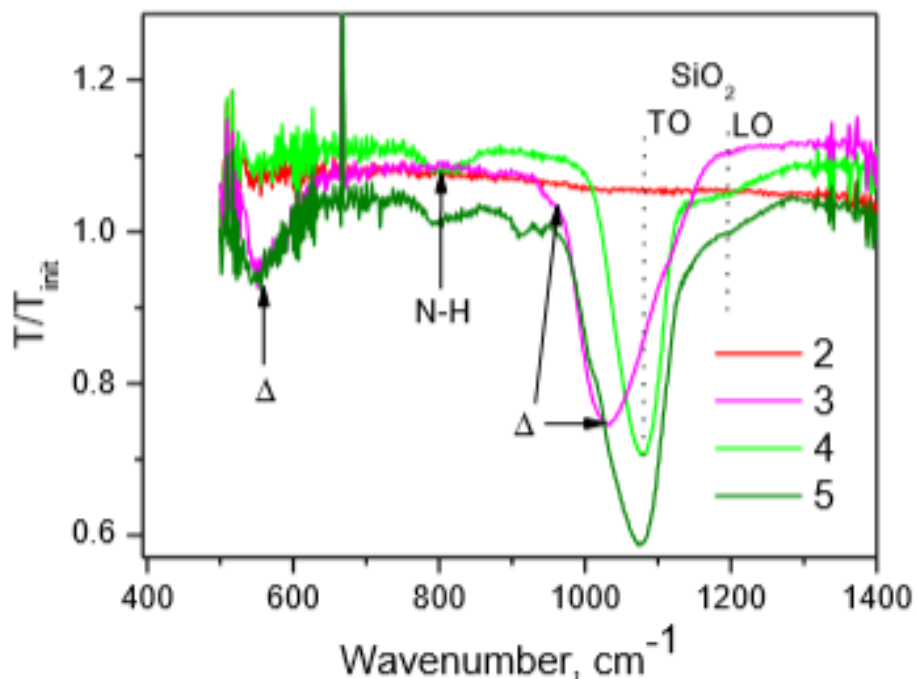


Рисунок 4.4 – Спектри інфрачервоного пропускання кремнієвих підкладок до та після обробки ультразвуком та після зберігання в SBF: крива 1 – зразок Si після кавітаційної обробки, крива 2 – той же зразок після вимочування в розчині SBF, крива 3 - зразок Si після кавітаційної обробки та відпалу при 1100° C на протязі 2 годин, крива 4 - той же зразок після вимочування в розчині SBF. Оптичні зони пов'язані з ГА позначені як  $\Delta$

#### 4.4. Вивчення електричних властивостей структури Si/CaSiO<sub>3</sub> методом імпедансної спектроскопії

На рис. 4.5, а показані графіки комплексного повного опору наших зразків. Вони мають форму півкола. Стрілка показує напрямок збільшення частоти. Символи це експериментальні дані, а суцільні лінії – найбільш підходящі криві для вимірних спектрів з використанням модифікованих еквівалентних схем на рис. 4.5, б і в, які отримані за допомогою аналізатора спектра EIS. Підгонка проводилася з використанням значень елементів схеми, наведених в табл 4.2. Традиційні еквівалентні схеми, які використовуються для наших зразків, мають послідовний опір R1, за яким слідує паралельно ланцюг CPE1, серії R2-C1 і паралельно ланцюг R3-C1.

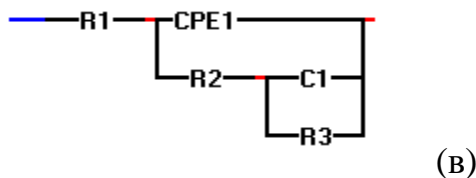
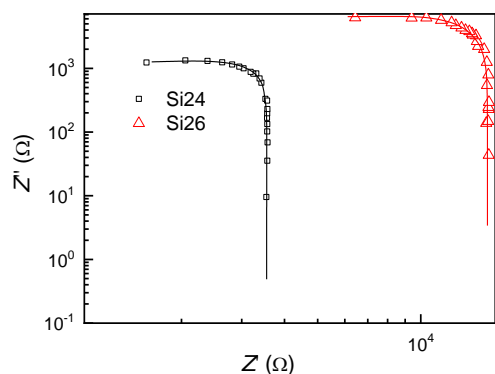
Опір R1 зазвичай пов'язаний з контактним опором. Однак, оскільки в нашому випадку  $R1 \gg 1$  Ом, ми вважаємо, що R1 поєднує в собі як контактний, так і об'ємний опір матеріалу. CPE - постійний фазовий елемент з опором, який використовується для обліку неідеальної поведінки ємності, яка може виникати при наявності понад одного процесу релаксації з однаковими часом релаксації [69].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^n} \quad , \quad (4.2)$$

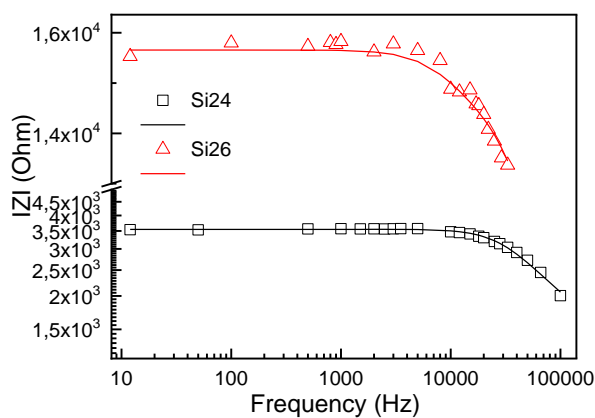
Таблиця 4.2 – Значення еквівалентних параметрів електричного ланцюга, на рис. 4, б та в

Зразки	R1,Ohm	R2,kOhm	R3,kOhm	C1, F	CPE:		$\tau_1=R2C1$	$\tau_2=R3C1$
					$Z_{CPE}=A^{-1}(i\omega)^n$			
					A	n		
Si-26-06	200	2.1	1.2	$2.4 \times 10^{-9}$	$5.7 \times 10^{10}$	0.98	$\sim 5 \mu s$	$\sim 3 \mu s$
Si-24-12	1700	14	-	$10^{-4}$	$4 \times 10^{-10}$	0.93	$\sim 1.4 s$	-

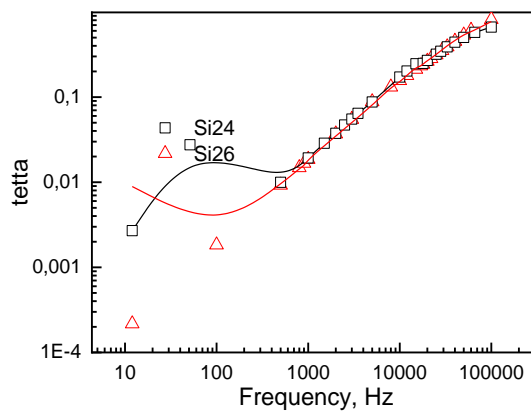
Параметр  $n$  оцінює неідеальну поведінку зі значенням нуль для суто резистивної поведінки і дорівнює одиниці для ємнісної поведінки. У нашому випадку  $n$  дещо менше, ніж одиниця (див. Таблицю 4.2), тоді як серія R2-C1 і паралельна ланцюг R3-C1 відповідають переносу заряду в області просторового заряду сонохімічно структурованого приповерхневого шару.



(а)



(г)



(д)

Рисунок 4.5 – Діаграми Найквіста, що показують комплексний опір, зразків Si-26-06 (трикутники) і Si-24-12 (кола) (а); еквівалентні електричні ланцюги, що представляють поведінку інтерфейсу між частинками CaO-SiO<sub>2</sub> і пластиною Si для зразків Si-24-12 і Si-26-06 відповідно (б), (в); зміни в частотно-залежному імпедансі  $|Z|$  і зсуву фази  $\theta$  відповідно в зразках Si-24-12 і Si-26-06 (г), (д)

Частотна залежність імпедансу  $|Z|$  і зсуву фаз  $\theta$  в наших зразках показаний на рис. 4.4, г і д відповідно. Дисперсія частоти не спостерігається в діапазоні від

10 Гц до 10 кГц (рис. 4.5, г). Експериментальні дані дають частоту зрізу (частоту, яка характеризує межу між смугою пропускання і смугою затримки) близько 8,5 кГц в Si-26-06, що відповідає постійній часу близько 0,1 мс. Частота зрізу  $\sim 18$  кГц (з постійною часу  $\sim 56$  мкс) виходить в Si-24-12.

Грунтуючись на вимірах імпедансу, ми робимо висновок, що набори № 2 і № 3 мають імпеданс ємнісного типу, який може бути пов'язаний з декількома процесами релаксації носіїв заряду. Принаймні два з них можуть бути виявлені за допомогою двох різних частот зрізу, показаних на рис. 4.4, г.

#### 4.5. Вивчення перехідних процесів в структурі Si/CaSiO<sub>3</sub> методом спектроскопії поверхневої фотонапруги

Широко відомо, що SPV-сигнал, що утворюється в результаті поділу зарядів в поверхневому просторовому зарядовому шарі p-Si, є негативним [70], як і в випадку наших вимірів. Температурні залежності SPV, взяті в зразках № 2 і № 3, наведені на рис. 4.6,а. Виміряна величина SPV  $U$  може бути безпосередньо пов'язана з протилежним по знаку інтерфейсним потенціалом p-Si,  $U = -\Pi_s$ . Як видно з даних рис. 4.6,а, інтерфейсний потенціал збільшується з пониженням температури у всіх зразках, що може бути пов'язано з зарядкою швидких електронних станів інтерфейсу дірками, оскільки рівень Фермі в об'ємному p-Si зміщується в бік валентної зони зі зниження температури.

Позитивний інтерфейсний потенціал  $-\Pi_s$  означає, що електрони накопичуються поблизу поверхні пластини Si, утворюючи збіднений шар в області просторового заряду при обробці ультразвуком зразків, що, в свою чергу, згинає приповерхневі енергетичні зони вниз (вставка на рис. 4.6, а). На підставі температурної залежності потенціалу кордону розділу  $-\Pi_s(T)$  можна розрахувати температурну залежність приповерхневого заряду в області просторового заряду.

$$Q_{sv}(T) = \sqrt{2}qn_iL \left[ \frac{n}{n_i} \left( e^{\frac{q\Pi_s(T)}{kT}} - 1 \right) + \frac{n_i}{n} \left( e^{-\frac{q\Pi_s(T)}{kT}} - 1 \right) + \frac{q\Pi_s(T)}{kT} \left( \frac{n_i}{n} - \frac{n}{n_i} \right) \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$\text{де } L = \sqrt{\frac{(\epsilon k T)}{q^2 n_i}}, \text{ n – концентрація носіїв в Si при певній температурі T,}$$

яка визначається вимірами Холла;  $n_i$  – власна концентрація носіїв заряду;  $q$  – заряд електрона;  $k$  – постійна Больцмана;  $\epsilon$  – діелектрична проникність Si. Характер температурної залежності приповерхневого заряду в області об'ємного заряду такий же, як і температурна залежність потенціалу межі розділу  $-I_s$  (Т), тобто заряд в області об'ємного заряду зростає зі зменшенням температури у всіх зразках.

Побудувавши залежність  $Q_{sv}(\psi_s)$ , де  $\psi_s = I_s + I_b$ , ми можемо визначити щільність швидких міжфазних електронних станів поблизу кордону розділу  $N_s$  в областях зростання негативного заряду при  $N_s = |\Delta Q_s| / \Delta(q\psi_s)$ . Тут  $qI_b$  і  $q\psi_s$  – відстань між середньої щільною кремнію  $E_g$  і рівнем Фермі  $E_F$  в об'ємі і на поверхні відповідно. Результати розрахунків показані на рис. 4.6, б, де показані майже однакові пікові значення  $N_s$  у всіх зразках, які знаходяться в діапазоні від  $5.6$  до  $6.3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ .

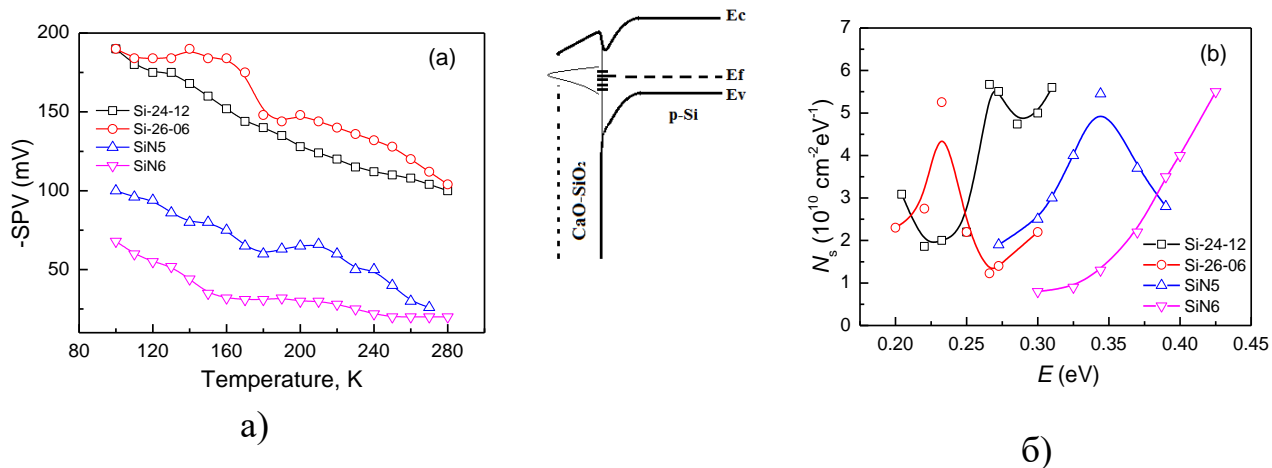


Рисунок 4.6 – Температурні залежності величини SPV зразків (а); Розподіл щільності швидких електронних станів інтерфейсу по енергії (б)

Таким чином, можна зробити висновок, що інтерфейсний потенціал набагато більший в зразках Si з сонохімічною структурою, оброблених в середовищах з високим вмістом Ca. Крім того, пікові щільності швидких

міжфазних електронних станів в обробленому Si, збагаченому Ca, зсуваються в бік енергії середньої щільності в порівнянні з такою ж, відтвореною в зразках, сонохімічно структурованих пластин без доданого Ca. Це, в свою чергу, призводить до збільшення швидкості рекомбінації в швидких міжфазних електронних станах.

Типові перехідні процеси SPV, які показані перевернутими в знаку на рис. 4.6 демонструють прямі докази участі пасток і центрів рекомбінації. Виявлено, що криві розпаду можуть бути добре пристосовані до форми потрібної експоненти вказуючи на участь декількох механізмів центрів рекомбінації і захоплення, що призводять до ефективного часу життя, заданому  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  і  $\tau_3$ . Ці часи життя зібрані в табл 4.3.

$$U = U_1 e^{-t/\tau_1} + U_2 e^{-t/\tau_2} + U_3 e^{-t/\tau_3} \quad (4.4)$$

Перехідним процесам можна дати чітку фізичну інтерпретацію, яка полягає в наступному. Початкове загасання в пластині Si, коли концентрації інжекттованих носіїв заряду великі в порівнянні з щільністю центрів захоплення  $N_t$ , являють собою майже прості експоненти з домінуючою постійної часу  $\tau_1$  в табл 4.2. Остаточне загасання в моменти часу, що перевищує  $\approx 0,2$  мс (крива 1 на рис. 4.7), коли вводиться концентрація мала в порівнянні з  $N_t$ , також є прості експоненти з більшою постійної часу  $\tau_2$ , яка визначається  $Nt$ .

Послідовна кавітаційна обробка, яка використовується тут, призводить до значного скорочення спаду SPV (криві 2-5 на рис. 4.7). Очевидно, що загасання прискорюється на кривих 2 і 3, знятих з поверхонь, оброблених ультразвуком протягом 30 (крива 2) і 60 (крива 3) хв. Таку поведінку можна пояснити активацією обірваних зв'язків на поверхні пластини, оскільки кавітуючі бульбашки здатні локально видаляти поверхневий оксидний шар, утворюючи обірвані зв'язки на поверхні чистого Si. Це збільшує число центрів швидкої рекомбінації, тим самим прискорюючи розпади SPV.

Обробка в середовищі  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$  додатково прискорює розпади, як видно на кривих 4 і 5 на рис. 4.7. Також очевидно, що сигнал SPV, взятий в зразку Si-24-12, який відпалюється при підвищених температурах ( $1100^{\circ}C$ ) в атмосфері азоту стає менше за величиною і спочатку згасає повільніше (крива 5 в порівнянні з кривою 4 у верхній вставці на рис. 4.7). Крім того, в моменти часу, що перевищують  $t = t^* \approx 0.01$  мс, знак SPV змінюється на позитивний в зразку Si-24-12 (нижня вставка на рис. 4.7). Тому спад SPV, відтворений в цьому зразку, може бути розкладений на три перехідні процеси з позитивними і негативними значеннями коефіцієнтів часткової амплітуди  $U_1$ ,  $U_2$  і  $U_3$  в рівнянні (4.4). Це говорить про те, що в зразку, відпаленому при підвищених температурах в атмосфері азоту, існує конкурентний шлях поділу фотозбуджених електронів і дірок, що вказує на необхідність подальшого вивчення. Прискорення загасання після обробки в середовищі  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$  може бути пов'язано з вищевказаним середнім зазором зсуву пікових щільностей швидких міжфазних електронних станів. Відповідно, обробка в середовищі  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$  і відпал при підвищених температурах ( $1100^{\circ}C$ ) в атмосфері азоту призводять до дещо менших значень зсуву для пікової щільності, що наведені на вставці до рис. 4.6. Швидкість рекомбінації при швидких міжфазних електронних станах одночасно зменшується, що проявляється в більш повільному розпаді в зразку Si-24-12 (див. табл. 4.3).

Поверхнєве відображення сигналу SPV показує, що як до, так і після кавітаційної обробки величина фотонапруги помітно неоднорідна по поверхні пластини (рис. 4.8). Порівняння панелей (б) і (г) з панеллю (а) показує, що кавітаційна обробка викликає повне гасіння сигналу SPV. Структурування поверхні пластини зменшує величину SPV від приблизно 1 до 10 мВ на панелі (а) до приблизно 0,1-1 мВ на панелі (б), що можна розглядати як результат збільшення числа центрів швидкої рекомбінації, запропонованого вище. Обробка кавітації в середовищі з високим вмістом Ca, мабуть, не гасить загальну величину SPV, а розширює розподіл ймовірності до менших величин, про що свідчать вузькі сплески в функціях розподілу, показані на панелях (в) і (г) на рис. 4.8. Цей

результат має на увазі наявність розподілених поверхневих ділянок внаслідок утворення дендронізованих частинок  $\text{CaSiO}_3$ , які впливають на розподіл фотозбуджених носіїв заряду.

Таблиця 4.3 – Значення  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  та  $\tau_3$ , отримані при встановленні кривих 1-5 на рис. 4.6 до рівняння. 4.3

Зразки	$\tau_1$ (мс)	$\tau_2$ (мс)	$\tau_3$ (мс)
Пластина-Si(крива 1)	$11.10 \pm 0.04$	$45.45 \pm 0.04$	$300 \pm 3$
SiN5 (крива 2)	$0.210 \pm 0.001$	$1.520 \pm 0.009$	$10.66 \pm 0.05$
SiN6 (крива 3)	$0.500 \pm 0.002$	$2.85 \pm 0.01$	$22.55 \pm 0.06$
Si-26-06 (крива 4)	$0.180 \pm 0.001$	$0.810 \pm 0.002$	$4.23 \pm 0.03$
Si-24-12 (крива 5)	$0.350 \pm 0.001$	$2.420 \pm 0.001$	$133 \pm 3$

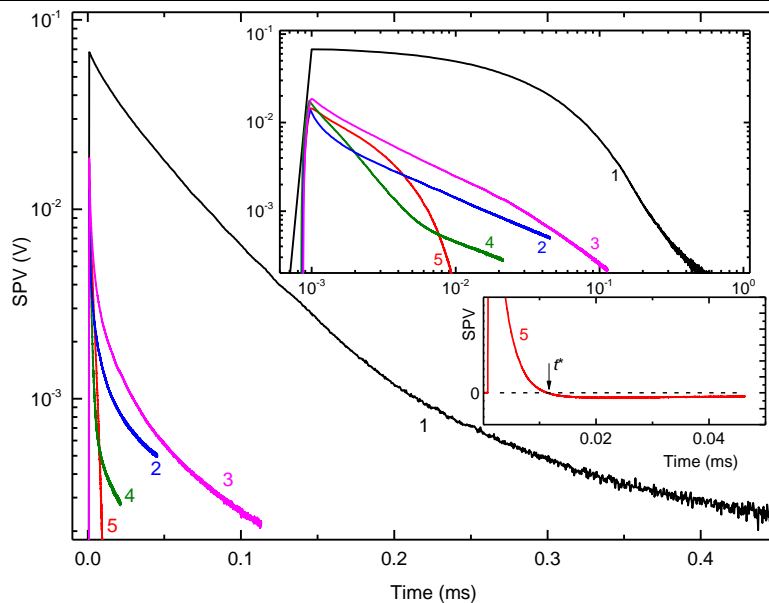


Рисунок. 4.7 – Залежність від часу SPV пластини Si (1), зразків SiN5 (2), SiN6 (3), Si-26-06 (4) і Si-24-12 (5) в логарифмічному представленні. Верхня вставка показує ті ж криві загасання, побудовані в логарифмічному масштабі, нижня вставка збільшує криву 5 в лінійному масштабі. Розпад знімають за допомогою несфокусованого світлодіодного світла 640 нм, що падає на поверхню зразка діаметром близько 5 мм



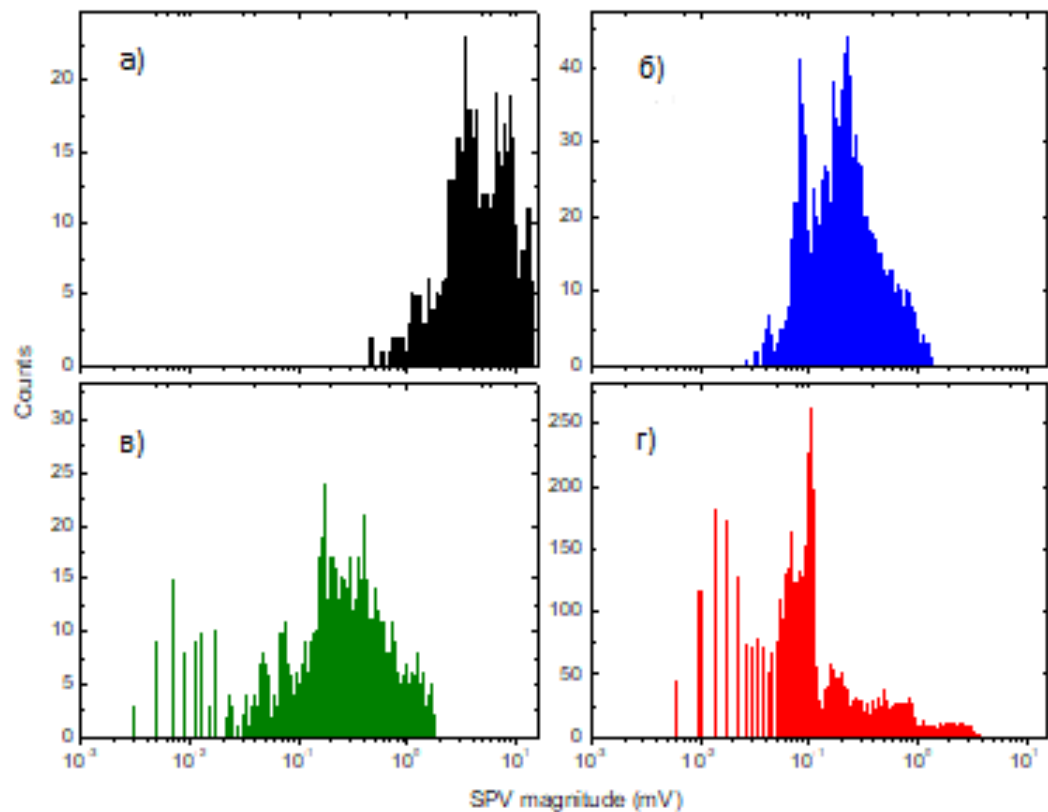


Рисунок 4.8 – Імовірність появи певного значення величини SPV в: пластинах Si (а); зразках SiN5 (б); Si-26-06 (в); Si-24-12 (г), які вимірюються за допомогою відображень поверхні SPV. Розпад знімається за допомогою світлодіодного світла, сфокусованого до плями діаметром 100 мкм

#### 4.6. Висновки досліджень

Проведено систематичне дослідження процесів релаксації носіїв заряду в сонохімічно наноструктурованих кремнієвих пластинах. Застосовані методи імпедансної спектроскопії та спектроскопії поверхневої фотонапруги. Було виявлено, що зразки сонохімічно структурованого кремнію характеризуються опором ємнісного типу і демонструють більше одного процесу релаксації носіїв заряду після обробки в кріореакторі і відпалу після обробки ультразвуком. Частота зрізу, що характеризує відгук отриманої композитної структури, знаходиться в діапазоні десятків кГц і залежить від умов відпалу. Досліджено

електронні властивості межі розділу шар-підкладка в композитній структурі на основі Si і оцінена щільність станів, що зв'язують основні носії на кордоні розділу шар-підкладка. Було виявлено, що потенціал розділу для зразків Si, оброблених ультразвуком з наступним відпалом, помітно вище, ніж для зразків Si, оброблених ультразвуком без відпалу, в той час як щільності швидких електронних станів інтерфейсу в них практично ідентичні. Пікові щільності швидких міжфазних електронних станів в оброблених зразках, збагачених Ca, зсуваються в бік енергії середньої щільності з появою на їх поверхні більш щільних елементів шорсткості.

Виявлено, що початковий спад фотоелектричної напруги, взятий до ультразвукової обробки, виявляє участь більш коротких і більш тривалих центрів рекомбінації і захоплення. Розпад помітно прискорюється завдяки кавітаційній обробці, яка супроводжується значним гасінням величини фотонапруги. Прискорення розпадів після кавітаційної обробки в середовищі  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$  і наступного відпалу може бути пояснено збільшенням швидкості рекомбінації в швидких міжфазних електронних станах через зсунуті піки щільності енергії середньої щільності. Важливо відзначити, що відпал в середовищі парів  $N_2$  призводить до менших значень зсуву для пікової щільності, що призводить до менших швидкостей рекомбінації носіїв при швидких міжфазних електронних станах. Також виявлено, що перед обробкою величина фотонапруги помітно неоднорідна по поверхні пластини, що має на увазі наявність розподілених ділянок, що впливають на розподіл фотозбуджених носіїв. Обробка викликає загальне розширення розподілу фотоелектричної напруги.

Ми вважаємо, що більш щільні характеристики шорсткості поверхні, створювані обробкою ультразвуком в середовищах  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ , разом з підвищеним потенціалом інтерфейсу можуть розглядатися як важлива перевага цього методу для виробництва молекулярних антен. Гасіння швидкості рекомбінації в швидких інтерфейсних електронних станах набуває особливого значення.

## 5. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ НА ОСНОВІ МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

### 5.1. Опис ідеї стартап проекту

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Виготовлення молекулярних антен на базі біопольових транзисторів	1. Акустична кавітація	Покращення стандартного хімічного процесу
	2. Зменшення витрат сировини	Контроль росту наноструктур
	3 Біотехніка	Біосумісний пристрій

Таблиця 5.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент 1	Конкурент 2	Конкурент 3			
1.	Економічні	200 у.о.	152 у.о.	-	-	-		
2.	Технологія	Метод акустичної кавітації	Метод травлення кремнію з високим аспектним співвідношенням	-	-		+	
3.	Надійності	Висока якість продукту	Метод містить дрібні недоліки	-	-			+
4.	Технологічні	Не потребує спеціальних умов проведення	Потребує середовище з чітко фіксованою температурою та тиском	-	-			+
5.	Ергономічні	Метод дуже простий в реалізації	Метод середньої важкості реалізації	-	-	+		
7.	Естетичні	Зручна	Зручна та	-	-		+	

		інструкція виготовлення	зрозуміла послідовність дій					
8.	Екологічності	Потребує утилізації хімічних речовин після процесу травлення	Потребує утилізації хімічних речовин після процесу травлення	-	-		+	
9.	Біосумісність	Безпечно	Небезпечно	-	-	+		

## 5.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Виготовлення молекулярних антен на базі біопольових транзисторів	Акустична кавітація	Наявна	Доступна.
		Відпал	Наявна	Доступна.
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: обробка ультразвуком в середовищі $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ ,				

## 5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап- проекту

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	1
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	15000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Робота з хімічним обладнанням
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	175

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Контроль якості проукту	Державні установи мікро-електронних виробів, приватні підприємства.	Поведінку клієнта формує ринок та витрати на матеріали для їх синтезу, особливості купівлі та експлуатації товару полягають у техніці безпеки та продажу суб'єктам промислової діяльності.	Товар має застосовуватися в фабричному виробництві та бути економічно вигідним.

Таблиця 5.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Продукт є наукоємким тому потрібні люди з певними навичками та використанням хім. захисту	Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Для створення продукту потрібне хіміко-технічне забезпечення та наявність доступу до хімічних речовин	Укладання договорів з державними структурами для фінансування та надання можливостей для тестування продукту

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Спонукає розробляти і виробляти нові продукти, знижувати витрати їх виробництва і вартість, розширення області покращення СЕ	Використання з іншими продуктами даної області та ускладнення функціональної наповненості товару
2.	Попит	Існування стійкого попиту означає, що більшість клієнтів зацікавлені у введенні інновацій у сфері ІоBNT	Рекламна діяльність, просування товару у тендерних закупівлях та міжнародних грантах

Таблиця 5.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції олігополія, нецінова	На ринку присутня невелика кількість фірм, які займаються виробництвом схожих пристроїв, але аналогічних немає.	Підвищувати якість товару за рахунок використання передових розробок і досліджень хім. реакцій з кремнієвим матеріалом та залучення кваліфікованого персоналу при появі конкурентів
2. За рівнем конкурентної боротьби інтернаціональний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально; лабораторії та офіси розміщено у різних країнах в залежності від поставок	Створювати інтернет ресурс компанії, укласти договори поставок хім. реагентів більш економічно дешевших виробників.
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Економічна боротьба між різними виробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	Слідкувати за продуктом конкурентів
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість товару, зменшувати собівартість
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Передбачає продаж продукції за більш низькими цінами, ніж конкуренти.	Продавати товар за низькою ціною.
6. За інтенсивністю - не марочна	Боротьба носить не марочний характер так як в першу чергу клієнт цінує функціональність та якість продукту	Підтримання високої якості та функціональності продукту

Таблиця 5.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Немає	Є	Товар продається безпосередньо розробниками	Вимоги до якості	Замінників немає
Висновки	Інтенсивність низька, бо продукт є наукоємким і тому не кожна фірма здатна розробити такий продукт.	Є	Постачальники не диктують умови роботи на ринку	Товар має бути якісним та дешевим	Обмежень немає

Для того, щоб бути конкурентоспроможним на ринку для розробки товару потрібно залучати висококваліфікованих спеціалістів у галузі науки та програмування.

Таблиця 5.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь задоволення потреб користувача.	Продукт має мати інтуїтивно зрозумілу інструкцію для використання та утилізації, щоб персонал міг без зайвих зусиль та загроз використовувати хімікати.
2.	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	Продукт має видавати стабільно високий якісну характеристики.
3.	Наявність наукових ресурсів	Для створення високоякісного та стабільно працюючого процесу травлення потрібні науковці, які здатні технічно грамотно поставити задачу, описати хіміко-фізично процеси та моделювати процес.
4.	Економічний (ціна товару)	Ціна товару не має бути занадто висока, щоб знайти потенційних покупців та забезпечувати майбутню конкурентоспроможність.

Таблиця 5.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з “ STmicroelectronics ”						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ступінь задоволення потреб користувача.	15						+	
2.	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	19							+
3.	Наявність наукових ресурсів	15						+	
4.	Економічний (ціна товару)	10		+					

Таблиця 5.12 – SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: економічна (ціна товару).	Слабкі сторони: відсутні.
Можливості: знижувати витрати на виробництво продукції, покращувати якість продукту.	Загрози: Знаходження висококваліфікованих спеціалістів та забезпечення достойних умов праці; технічне забезпечення та певні умови для тестування в працездатності продукту.

Таблиця 5.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Дослідження поведінки споживачів, пошук наукових ресурсів, розробка програмного забезпечення, створення реклами, взаємодія з органами інтернаціонального менеджменту та ринку збуту для перевірки працездатності хімічного реагенту	70%	4 роки
2.	Дослідження поведінки споживачів, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, створення лабораторного обладнання та його закупівля, тестування	95%	5 роки

Обрано альтернативу № 2.

#### 5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 5.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Державні фабрики, світові компанії	Готові	Високий	Низька	Середня
2.	Приватні підприємства	Готові	Високий	Низька	Низька
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1					

Таблиця 5.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1.	1	За рахунок великих можливостей по об'ємах збуту	Витрати на виробництво та закупівлю продуктів	Стратегія лідерства на



		товарів і продуктивності підприємство може добитися менших витрат		витратах
2.	2	Надання товару важливих з точки зору споживача відмінних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів. Така відмінність може базуватися на об'єктивних або суб'єктивних, відчутних і невідчутних властивостях товару бути реальною або уявною.	Формування попиту у користувачів за рахунок спеціальної вузько-запатентованої функціональності та високої якості товару	Стратегія диференціації

Обрано стратегію лідерства на витратах.

Таблиця 5.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
1.	Так	Так	Ні	Становлення лідером ринку

Таблиця 5.17 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформулювати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Відсоток відворюваності у партійному виробництві 99, високий відсоток при роботі з різними типами кремнію	Лідерства на витратах.	Низька ціна, біосумісність та інноваційність	Оптимальне співвідношення ціна/якість, наукоємність, інноваційність .

## 5.5. Розробка маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 5.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Дешева та проста технологія вироблення	Сонохімічна функціоналізація матеріалу затвора кремнієвого транзистора із застосуванням принципу компліментарності	Відсутність технології
2.	Біосумісність	Можливість імплантування в людській організм	Інноваційність, тобто відсутність подібної технології в конкурентів

Таблиця 5.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Виготовлення молекулярних антен на базі біопольових транзисторів		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Виготовлення матеріалу методом сонохімічного синтезу	М	
	2. Ціна 200 у.о.	М	
	3. Використання алгоритмів корекції результату.	М	
	4. Хімікати зручні у використанні не потребують додаткових процедур окрім розчинення.	М	
5. Безпечно для використання але при дотриманні умов техніки безпеки для хім. матеріалів	М		
	Якість: відсоток відворюваності високоякісної структури 98		
	Марка: "Dr.Silver"		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія, навчання, можливість оплати частинами, технічна підтримка.		
	Після продажу: доставка, обслуговування, утилізація, технічна підтримка.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: закодований програмний ключ, захист інтелектуальної власності, засекречення технології.			

Таблиця 5.20 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
-	-	152 – 1100 у.о.	300000 у.о. і вище	200 – 1000 у.о.

Таблиця 5.21 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Гуртове замовлення товару безпосередньо з вирибництва	Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування	Канал нульового рівня	Виробник безпосередньо збуває продукцію покупцям

Таблиця 5.22 – Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання товару у масових виробничих процесах	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи	Проста та зрозуміла інструкція використання. Використання та утилізація не спричиняє летальної загрози для людського організму	Поширення знань про підприємство, демонстрація солідарності підприємств, безумовного виконання взятих на себе зобов'язань; інформація про випробування товару і поліпшення його задля споживача.	Звернення засноване на новизні та індивідуальності продукту

## ВИСНОВКИ

У роботі було наведено сучасний стан розвитку біотехнології та зокрема обґрунтовано використання біопольових кремнієвих (BioFE) транзисторів.

Проведено дослідження  $\text{Si/SiO}_2/(\text{CaO-SiO}_2)$  структури та технології виготовлення композитної біосумісної структури.

Визначено питання комунікації та обміну інформацією композитної біосумісної структури, як елемента інтефейсу Інтернету біо- наноречей.

Наведено теоретична модель роботи молекулярної антени на основі біопольового транзистора.

Представлено розроблений стартап-проект на основі досліджень по виконаній роботі.

Було запропоновано використовувати bioFET як молекулярні антени для реалізації біо-кіберінтерфейсів між молекулярними та макромасштабними мережами для досягнення остаточної мети забезпечення можливості IoNBT.

Були розроблені детерміновані та шумові моделі для молекулярних антен на основі FET, щоб забезпечити теоретичну основу їх оптимізації. Результати оцінки працездатності виявили високі значення SNR на виході антени для загальних системних налаштувань і обґрунтували пропозицію щодо використання bioFET як молекулярних антен.

Для використання в молекулярних антенах було синтезовано та досліджено силікат кальцію.

На результатах АСМ видно, що оброблені ультразвуком в кріореакторі зразки, продемонстрували дендронізовані структури. Поверхня об'ємного кремнію ефективно функціоналізована, і на Si присутні особливості композитної структури, такі як  $\text{CaO-SiO}_2$ .

Застосовані методи імпедансної спектроскопії та спектроскопії поверхневої фотонапруги. Було виявлено, що зразки сонохімічно структурованого кремнію характеризуються опором ємнісного типу і демонструють більше одного процесу

релаксації носіїв заряду після обробки в кріореакторі і відпалу після обробки ультразвуком. Частота зрізу, що характеризує відгук отриманої композитної структури, знаходиться в діапазоні десятків кГц і залежить від умов відпалу. Досліджено електронні властивості межі розділу шар-підкладка в композитній структурі на основі Si і оцінена щільність станів, що зв'язують основні носії на кордоні розділу шар-підкладка. Було виявлено, що потенціал розділу для зразків Si, оброблених ультразвуком з наступним відпалом, помітно вище, ніж для зразків Si, оброблених ультразвуком без відпалу, в той час як щільності швидких електронних станів інтерфейсу в них практично ідентичні. Пікові щільності швидких міжфазних електронних станів в оброблених зразках, збагачених Ca, зсуваються в бік енергії середньої щільності з появою на їх поверхні більш щільних елементів шорсткості.

Виявлено, що початковий спад фотоелектричної напруги, взятий до ультразвукової обробки, виявляє участь більш коротких і більш тривалих центрів рекомбінації і захоплення. Розпад помітно прискорюється завдяки кавітаційній обробці, яка супроводжується значним гасінням величини фотонапруги. Прискорення розпадів після кавітаційної обробки в середовищі  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$  і наступного відпалу може бути пояснено збільшенням швидкості рекомбінації в швидких міжфазних електронних станах через зсунуті піки щільності енергії середньої щільності. Важливо відзначити, що відпал в середовищі парів  $N_2$  призводить до менших значень зсуву для пікової щільності, що призводить до менших швидкостей рекомбінації носіїв при швидких міжфазних електронних станах. Також виявлено, що перед обробкою величина фотонапруги помітно неоднорідна по поверхні пластини, що має на увазі наявність розподілених ділянок, що впливають на розподіл фотозбуджених носіїв. Обробка викликає загальне розширення розподілу фотоелектричної напруги.

Ми вважаємо, що більш щільні характеристики шорсткості поверхні, створювані обробкою ультразвуком в середовищах  $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ , разом з підвищеним потенціалом інтерфейсу можуть розглядатися як важлива перевага цього методу для виробництва молекулярних антен. Гасіння швидкості

рекомбінації в швидких інтерфейсних електронних станах набуває особливого значення.

Отримана композитна структура Si/SiO<sub>2</sub>/(CaO-SiO<sub>2</sub>), демонструє властивість біосумісності, що підтверджено утворенням гідроксиapatиту на поверхні Si після зберігання в розчині, що імітує плазму крові людини підтверджує її можливість використання в побудові молекулярних антен.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. I. F. Akyildiz and J. M. Jornet, "The Internet of Nano-Things," *IEEE Wireless Commun.* – 2010. – vol. 17, № 6. – p. 58–63.
2. L. J. Kahl and D. Endy, "A Survey of Enabling Technologies in Synthetic Biology," *J. Biological Engineering.* – 2013. – vol. 7, № 1. – p. 13.
3. I. F. Akyildiz, F. Brunetti, and C. Blazquez, "Nanonetworks: A New Communication Paradigm," *Computer Networks.* – 2008. – vol. 52, №. 12. – p. 60–79.
4. D. L. Nelson and M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, W. H. Freeman. – 2005. – p. 25–29.
5. Akyildiz, Ian F., et al. "The internet of bio-nano things." *IEEE Communications Magazine* 53.3 – 2015. – p. 32-40.
6. M. Pierobon, "A Systems-Theoretic Model of a Biological Circuit for Molecular Communication in Nanonetworks," *Nano Communication Networks* (Elsevier). – 2014. – vol. 5, №. 1–2. – p. 25–34.
7. M. Gregori and I. F. Akyildiz, "A New NanoNetwork Architecture using Flagellated Bacteria and Catalytic Nanomotors," *IEEE JSAC.* – 2010. – vol. 28, №. 4. – p. 12–19.
8. M. Barros et al., "Transmission Protocols for Calcium-Signaling-based Molecular Communications in Deformable Cellular Tissue," *IEEE Trans. Nanotechnology*, – 2014 – vol. 13, №. 4. – p. 79–88.
9. M. J. Moore, T. Suda, and K. Oiwa, "Molecular Communication: Modeling noise Effects on Information Rate," *IEEE Trans. Nanobioscience.* – 2009. – vol. 8, №. 2. – p. 169–80.
10. Y. Chahibi et al., "A Molecular Communication System Model for Particulate Drug Delivery Systems," *IEEE Trans. Biomedical Engineering.* – 2013. – vol. 60, №. 12. – p. 68–83.
11. M. Pierobon and I. F. Akyildiz, "Fundamentals of Diffusion-Based Molecular Communication in Nanonetworks". – 2014. – p.164.

12. Horenstein, M., *Microelectronic Circuits and Devices*, Prentice-Hall , Englewood Cliffs. – 1990.
13. Chaniotakis, N., and M. Fouskaki. "Bio-chem-FETs: field effect transistors for biological sensing." *Biological Identification*. Woodhead Publishing. – 2014. – p. 194-219.
14. Schoning, M. J. and Poghossian, A., 'Bio FEDs (Field-Effect Devices): State- of-the-Art and New Directions', *Electroanalysis*. – 2006. – p. 1893 – 1900.
15. Poghossian, A. , Schöning, M. J. , Schrot, P. , Simonis, A. and Lüth , H. 'An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long lifetime ', *Sens Actuators B*. – 2001. – p. 519 – 526.
16. Kharitonov, A. B. , Zayats, M. , Lichtenstein, A. , Katz, E. and Willner, I. , 'Enzyme monolayer- functionalized field-effect transistors for biosensor applications', *Sens Actuators B*. – 2000 – vol. 70. – p. 222 – 231.
17. Soldatkin, A. , Montoriol, J. , Sant, W. , Martelet, C. and Jaffrezic-Renault, N. , 'A novel urea sensitive biosensor with extended dynamic range based on recombinant urease and ISFETs', *Biosens Bioelectron*. – 2003. – vol.19. – p. 131 – 135.
18. Soldatkin, A. , Montoriol, P. J. , Sant, W. , Martelet, C. and Jaffrezic-Renault, N. , 'Development of potentiometric creatinine-sensitive biosensor based on ISFET and creatinine deiminase immobilized in PVA/SbQ photopolymeric membrane', *Mater Sci Eng C*. – 2002. – vol. 21. – p. 75 – 79.
19. Sant, W. , Pourciel-Gouzy, M. , Launay, J. , Do Conto , T. , Colin , R. , 'Development of a creatinine- sensitive sensor for medical analysis', *Sens Actuat B*. – 2004. – vol. 103. – p. 260 – 264 .
20. Simonian, A. , Flounders, A. and Wild, J. , 'FET-based biosensors for the direct detection of organophosphate neurotoxins', *Electroanalysis*. – 2004. – vol.16. – p. 1896 – 1906.
21. Miyahara, Y. , Tsukada, K. , Hiroyuki, M. and Simon, W. , 'Urea sensor based on an ammonium- ion-sensitive field- effect transistor', *Sens Actuat B*. – 1991. – vol.3. – p. 287 – 293.



22. Senillou, A. , Jaffrezic-Renault, N. , Martelet, C. and Cosnier, S. , ‘A miniaturized urea sensor based on the integration of both ammonium based urea enzyme field effect transistor and a reference field effect transistor in a single chip ’, *Talanta*. – 1999. – vol. 50. – p. 219 – 226.
23. Ishige, Y. , Shimoda, M. and Kamahori, M. , ‘Extended- gate FET-based enzyme sensor with ferrocenyl- alkanethiol modified gold sensing electrode ’, *Biosens Bioelectron*. – 2009. – vol. 24. –p. 1096 – 1102.
24. Huang, I. Y. , Huang, R. S. and Lo, L. H. , ‘Improvement of integrated Ag/AgCl thin-film electrodes by KCl-gel coating for ISFET applications’ , *Sens Actuators B*. – 2003. – vol. 94. – p. 53 – 64.
25. Korpan, Y. I. , Gonchar, M. V. , Sibirny, A. A. , Martelet, C. , El'skaya, A. V. , ‘Development of highly selective and stable potentiometric sensors for formaldehyde determination’, *Biosens Bioelectron*. – 2000. – vol.15. – p. 77 – 83.
26. Wang, L. , Estrela, P. , Huq, E. , Li, P. , Thomas, S. , ‘Fabrication of BioFET linear array for detection of protein interactions’, *Microelectron Eng*. – 2010. – vol.87. – p. 753 – 755.
27. Moritz, V. and Fromherz, P. , ‘Signal transmission from individual mammalian nerve cell to field- effect transistor’, *Small*. – 2005. – vol.1, № 2. –p. 206 – 210.
28. Offenhäusser, A. and Knoll, W. , ‘Cell- transistor hybrid systems and their potential applications’, *Trends BiotechNol*. – 2001. – vol.19. – p. 62 – 66.
29. Wolf, B. , Brischwein, M. , Baumann, W. , Ehret, R. and Kraus, M. , ‘Monitoring of cellular signalling and metabolism with modular sensor- technique: The PhysioControl-Microsystem (PCM®)’, *Biosens Bioelectron*. – 1998. – vol.13. – p. 501 – 509.
30. Wiesendanger, R., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge. –1994.
31. Rief, M. , Gautel, M. , Oesterhelt, F. , Fernandez, J. M. and Gaub, H. E. , ‘Reversible unfolding of individual titin immunoglobulin domains by AFM’, *Science*. – 1997. – vol.276. – p. 1109 – 1112.

32. Ohno, Y. , Maehashi, K. and Matsumoto, K. , ‘Chemical and biological sensing applications based on graphene field-effect transistors’, *Biosens Bioelectron.* – 2010. – vol.26. – p. 1727 – 1730.
33. Gao, A. , Lu, N. , Wang, Y. , Dai, P. , Li, T. , ‘Enhanced sensing of nucleic acids with silicon nanowire field effect transistor biosensors’, *Nano Lett.* – 2012. – vol.12. – p. 5262 – 5268.
34. Dong X, Shi Y, Huang W, Chen P, Li LJ: Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets. *Advanced Materials.* – 2010. – vol. 22. – p. 1649-1653.
35. Szunerits, Sabine; Boukherroub, Rabah. Graphene-based bioelectrochemistry and bioelectronics: A concept for the future?. *Current Opinion in Electrochemistry.* – 2018. – vol. 12: – p. 141-147.
36. Cheng S, Hotani K, Hideshima S, Kuroiwa S, Nakanishi T, Hashimoto M, Mori Y, Osaka T: Field Effect Transistor Biosensor Using Antigen Binding Fragment for Detecting Tumor Marker in Human Serum. *Materials.* – 2014. – vol. 7. – p. 2490-2500.
37. Chen, K.-I.; Li, B.-R.; Chen, Y. Silicon Nanowire Field-Effect Transistors-Based Biosensors for Biomedical Diagnosis and Cellular Recording Investigation. *Nano Today.* – 2011. –vol.6, №2. – p. 131–154.
38. Pupo, Francesca, et al. Femto-molar sensitive field effect transistor biosensors based on silicon nanowires and antibodies. In: *SENSORS, IEEE.* – 2013. – p. 1-4.
39. Teplyakov AV, Bent SF *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* – 2013.
40. Wang QH, and Hersam MC *J.Am.Chem.Soc.* – 2008.
41. Scheres L, Arafat A, and Zuilhof H *Langmuir.* – 2007.
42. Scheres L, Giesbers M, and Zuilhof H *Langmuir.* – 2010.
43. Bang JH, Suslick K *Adv Mater.* – 2010. – vol.22. – p. 1039-1059.

44. I. F. Akyildiz, M. Pierobon, S. Balasubramaniam, and Y. Koucheryavy, "The Internet of bio-nano things," *IEEE Commun. Mag.* – 2015. – vol. 53, №. 3. – p. 32-40.
45. M. Kuscü and O. B. Akan, "The Internet of molecular things based on FRET," *IEEE Internet Things J.*, to be published.
46. M. Pierobon and I. F. Akyildiz, "Capacity of a diffusion-based molecular communication system with channel memory and molecular noise," *IEEE Trans. Inf. Theory.* – 2013. – vol. 59, №. 2. – p. 942-954.
47. M. Kuscü and O. B. Akan. On the physical design of receiver for molecular communications. –2015.
48. Kuscü, M., & Akan, O. B. Modeling and analysis of SiNW bioFET as molecular antenna for bio-cyber interfaces towards the Internet of bio-nanotechnology. In: 2015 IEEE 2nd World Forum on Internet of Things (WF-IoT). IEEE. – 2015. – p. 669-674.
49. A. Poghossian and M. J. Schoning, "Label-free sensing of biomolecules with field-effect devices for clinical applications," *Electroanalysis.* – 2014. – vol. 26, №. 6. – p. 1197-1213.
50. K. R. Rogers, "Principles of affinity-based biosensors," *Mol. Biotechnol.* – 2000. – vol. 14, №. 2. – p. 109-129.
51. P. R. Nair and M. A. Alam, "Design considerations of silicon nanowire biosensors," *IEEE Trans. on Electron Devices.* – 2007. – vol. 54, №. 12. – p. 3400 – 3408.
52. M. J. Deen, M. W. Shinwari, J. C. Ranuarez and D. Landheer, "Noise considerations in field-effect biosensors," *J. Apl. Phys.* – 2006. – vol. 100. – p. 74.
53. N. K. Rajan, X. Duan and M. A. Reed, "Performance limitations for nanowire/nanoribbon biosensors," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* – 2013. – vol. 5, №. 6. – p. 629-645.
54. K. Georgakopoulou, A. Birbas and C. Spathis, "Modeling of fluctuation processes on the biochemically sensorial surface of silicon nanowire field-effect transistors," *J. Apl. Phys.* – 2015. – vol. 117. – p. 104 – 105.

55. G. S. Bang, H. Chang, J.-R. Koo, T. Lee, R. C. Advincula and H. Lee, "High-fidelity formation of a molecular-junction device using a thickness-controlled bilayer architecture," *Small*. – 2008. – vol. 4, №. 9. – p. 1399 – 1405.
56. N. K. Rajan, "Limit of detection of silicon bioFETs," Ph.D. dissertation, Yale Univ., New Haven, CT, USA. – 2013.
57. A. M. Berezhkovskii and A. Szabo, "Effect of ligand diffusion on occupancy fluctuations of cell-surface receptors," *J. Chem. Phys.* – 2013. – vol. 139. – p. 12-19.
58. W. Bialek and S. Setayeshgar, "Physical limits to biochemical signaling," *P. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2005. – vol. 102, №. 29. – p. 10040-10045.
59. N. K. Rajan, D. A. Routenberg and M. A. Reed, "Optimal signal-to-noise ratio for silicon nanowire biochemical sensors," *Apl. Phys. Lett.* – 2011. – vol. 98, №. 26. – p. 26-41.
60. McLean J. S. A Re-Examination of the Fundamental Limits on the Radiation Q of Electrically Small Antennas – *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 1996. – vol. 44, №. 5. – p. 672-676.
61. Balanis C. A. *Antenna Theory: Analysis and Design*, 3rd edition – John Wiley & Sons, Inc. – 2005 – p. 228.
62. J. Rashed and C.-T. Tai, "A new class of resonant antennas / Rashed J., Tai C.T. – *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 1991. – vol. 39, №. 9. – p. 1428-1430.
63. Baliarda C. P. The Koch monopole: a small fractal antenna / C. P. Baliarda, J. Romeu, A. Cardama, – *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 2000. – vol. 48, №. 11. – p. 1773- 1781.
64. Wonbin Hong Low-Profile, Multi-Element, Miniaturized Monopole Antenna / Wonbin Hong, K. Sarabandi – *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 2009. – vol. 57, №. 1. – p. 72- 80.
65. Sussman-Fort, S. E. Non-Foster impedance matching of electrically-small antennas / S. E. Sussman-Fort, R. M. Rudish // *IEEE Trans. Antennas and Propagation*. – 2009. – vol.57, №.8. – p.2230-2241.

66. Podolian A, Kozachenko V, Nadtochiy A, Borovoy N, Korotchenkov O Photovoltage transients at fullerene-metal interfaces. *J Apl Phys.* – 2010.
67. Nadtochiy A, Podolian A, Korotchenkov O, Schmid J, Kancsar E, Schlosser V Water-based sonochemical cleaning in the manufacturing of high-efficiency photovoltaic silicon wafers. *Phys Stat Sol C8.* – 2011. – p.27-30.
68. Savkina RK, Gudymenko AI, Kladko VP, Korchovyi AA, Nikolenko AS, Smirnov AB, Stara TR, Strelchuk VV Silicon substrate strained and structured via cavitation effect for photovoltaic and biomedical application. *Nanoscale research letters.* – 2016. – vol.11. – p.183.
69. Bisquert J, & Fabregat-Santiago F Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells. CRC Press, Boca Raton, Lausanne. – 2010.
70. Mandelis A Theory of space-charge layer dynamics at oxide-semiconductor interfaces under optical modulation and detection by laser photocarrier radiometry. *J Apl Phys.* –2005.