

13
Микрооптопара ($\lambda = 3.4 \mu\text{m}$) на основе двойной гетероструктуры InAsSbP/InAs для измерения концентрации этанола в водном растворе методом МНПВО

© С.А. Карандашев, А.А. Климов, Т.С. Лухмырина, Б.А. Матвеев[¶], М.А. Ременный, А.А. Усикова

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[¶] e-mail: bmat@iropt3.ioffe.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

В окончательной редакции 22.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

Рассмотрены фотоэлектрические свойства микрооптопары, предлагаемой для применения в качестве датчика концентрации этанола в водном растворе, использующего метод многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Микрооптопара представляет собой микрочип из монокристаллической двойной гетероструктуры $p\text{-InAsSbP}/n\text{-InAs}$ с тремя мезами/индивидуальными диодами, выращенными на общей подложке $n^+\text{-InAs}$, которая выполняла также и роль волновода. Два диода использовались в качестве фотодиодов, один — как светодиод. Для определения концентрации этанола в водном растворе были использованы алгоритмы калибровки и обработки данных, основанные на измерении и учете параметров вольт-амперных характеристик фотодиодов и ватт-амперных характеристик светодиода.

Ключевые слова: фотодиоды среднего ИК диапазона, светодиоды среднего ИК диапазона, микрооптопара, оптические датчики, датчик МНПВО.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52909.3236-22

Введение

Датчики химического состава жидкостей, использующие оптические методы измерения, находят широкое применение в медицине, промышленности и в быту благодаря своей надежности и воспроизводимости результатов измерений [1–4]. Расширению областей их применения способствует в том числе и использование полупроводниковой технологии, позволяющей создавать миниатюрные датчики, в которых активные элементы интегрированы в едином монокристаллическом чипе (англ. термин „on-chip sensor“, русскоязычный аналог этого термина — „система на кристалле“, СНК). В одном из вариантов такой интеграции на единой монокристаллической полупроводниковой подложке создают микрооптопару, состоящую из оптически связанных диодных источника и приемника излучения с характерными размерами активных областей от 20 до 300 μm [5–8]. Под оптической связью при этом подразумевается доставка в приемник излучения источника, вышедшего из полупроводника [5,6], либо доставка излучения, не покидающего монокристаллический чип, т.е. излучения, распространяющегося внутри прозрачной подложки [7–9]. В последнем случае монокристаллическую микрооптопару светодиод (СД)–фотодиод (ФД) можно использовать как датчик многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), поскольку величина фототока в ФД зависит от показателя преломления и коэффициента поглощения вещества (аналита), имеющего оптический контакт с подложкой. В таком датчике подложка, изготовленная, например, из InAs, выполняет

функцию кристалла МНПВО (англ. термин — ATR crystal) [7,8]. Применение полупроводников A_3B_5 как в качестве основы кристалла МНПВО, так и в качестве активных элементов (т.е. СД и ФД) представляется нам перспективным по ряду причин, включая отсутствие ограничений на их использование в ЕС, налагаемых директивой RoHS (директива по ограничению использования опасных веществ, в том числе Cd и Hg) [10].

Одним из преимуществ монокристаллического исполнения микрооптопары является возможность пропорционального уменьшения ее физических размеров, поскольку при этом количество отражений от границы раздела кристалл МНПВО/аналит остается постоянным, следовательно, при прочих равных условиях остается постоянным и полезный сигнал в ФД. Уменьшение размеров ФД и соответственно увеличение его динамического сопротивления весьма актуально при поиске решения, обеспечивающего получение максимального отношения сигнал/шум при работе с современными операционными усилителями электрических сигналов [11].

В настоящей работе, являющейся продолжением наших исследований по использованию монокристаллических микрооптопар в качестве датчиков МНПВО, показаны перспективы их применения для измерения концентрации этанола в водном растворе, которое включает алгоритм калибровки, основанный на определении параметров вольт-амперных характеристик (ВАХ) активных элементов микрооптопары на основе двойной гетероструктуры (ДГС) $p\text{-InAsSbP}/n\text{-InAs}$ ($\lambda = 3.4 \mu\text{m}$, 300 K) с уменьшенной в 4 раза по сравнению с образцами в [7,8] площадью активных областей элементов.

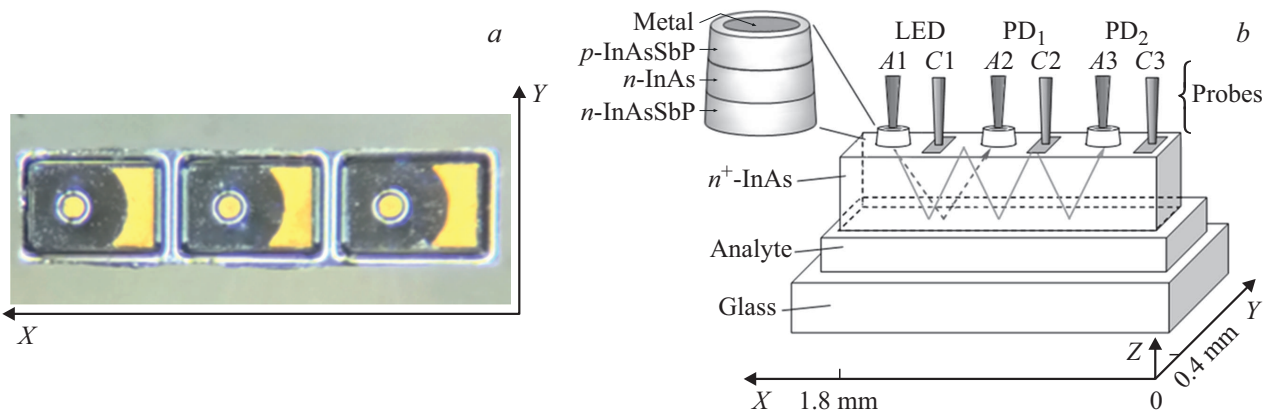


Рис. 1. (а) Фотография поверхности датчика со стороны контактов. (б) Схема датчика. Линиями со стрелками показаны примеры хода лучей от СД (LED) к ФД₁ (PD₁) и ФД₂ (PD₂). A1, A2, A3 — аноды, C1, C2, C3 — катоды. На вставке изображена схема ДГС. Metal — металлический анод, probes — щупы, analyte — анализируемое вещество (аналит), glass — стеклянная пластина.

Образцы и методы исследования

Микрооптопара (рис. 1) была изготовлена на основе ДГС InAsSbP/InAs; ее зонная диаграмма, а также способность работы как в качестве ФД, так и в качестве СД были ранее описаны в [12]. Схема расположения слоев в ДГС приведена на вставке в левом верхнем углу рис. 1, б: на сильнолегированной проводящей подложке n^+ -InAs, утоненной до $150 \mu\text{m}$, методом жидкофазной эпитаксии были выращены широкозонный слой N -InAsSbP толщиной $3 \mu\text{m}$, активный слой n -InAs толщиной $7 \mu\text{m}$ и контактный слой p -InAsSbP толщиной $3 \mu\text{m}$.

Диоды были изготовлены с использованием стандартных процессов фотолитографии: каждый диод размером $0.4 \times 0.55 \text{ mm}$ состоял из круглой мезы ($\Phi_m = 95 \mu\text{m}$) с круглым металлическим анодом ($\Phi_A = 72 \mu\text{m}$) и металлического катода, размещенного сбоку от анода, как показано на рис. 1. Микрочип датчика размером $0.4 \times 1.8 \text{ mm}$ (см. фотографию на рис. 1, а) состоял из трех описанных выше диодов, имеющих общую подложку InAs, разделенных канавками травления и расположенных с периодом $580 \mu\text{m}$ (в направлении X на рис. 1). Боковые поверхности чипа были получены скалыванием подложки по плоскостям $\{110\}$ (направления $\langle 110 \rangle$ совпадают с осями X и Y соответственно, а направление $[001]$ совпадает с осью Z , как показано на рис. 1, б). Подобные образцы в литературе именуют также „диодными линейками“ [13]; в рамках этой терминологии в нашем исследовании мы имели дело с „монокристаллической диодной линейкой 1×3 “.

Линейка диодов размещалась на полированной стеклянной пластине (glass) с механической фиксацией и электрическим соединением, обеспеченными золочеными щупами с диаметром острия $30 \mu\text{m}$, прижатыми к контактным площадкам, как показано на рис. 1, б (A1–A3, C1–C3). В серии экспериментов между стеклом и подложкой n^+ -InAs был введен слой жидкости (аналита, analyte) толщиной $1\text{--}2 \mu\text{m}$. В качестве аналитов были выбраны этанол технический (96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),

дистиллированная вода и водно-спиртовая смесь (40% этанола, 60% дистиллированной воды: „водка“).

ВАХ ФД измерялись в непрерывном режиме в диапазоне токов $|I| = 10^{-8}\text{--}10^{-4} \text{ A}$ с помощью измерителя SourceMeter Keithley 6430. Производная зависимости тока от напряжения вблизи нуля смещения ($1/R_0$) была получена путем обработки данных при $|U| < 10 \text{ mV}$. ВАХ СД измерялись в импульсном режиме ($\tau = 10 \mu\text{s}$, $f = 2 \text{ kHz}$) в диапазоне $I = 10^{-8}\text{--}1 \text{ A}$. Фототок I_{ph} принимался как разность между значениями тока ФД при активированном СД и его темновым значением при $U = 0$. Спектр электролюминесценции (ЭЛ) и токовая фоточувствительность (S_I) диодов представлены на рис. 2. Там же приведен спектр пропускания подложки n^+ -InAs; положение максимума ее пропускания на длине волны $3.4 \mu\text{m}$ соответствует длине волны максимума произведения спектров ЭЛ и S_I .

Температурная зависимость сопротивления в нуле смещения (R_0) в диапазоне $280\text{--}340 \text{ K}$ описывалась стандартным выражением для тока, ограниченного диффузией в диодах из InAs:

$$R_0 \sim \exp(E_a/(kT)), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, $\beta \approx 1$, $E_a = 0.35 \text{ eV}$.

ВАХ СД при прямом смещении ($U_{fb} < 0.35 \text{ V}$) следовала модифицированной формуле Шокли:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{eU}{\beta kT}\right) - 1 \right) \quad (2)$$

с коэффициентом идеальности $\beta = 1.25$ и током насыщения $I_0 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ A}$. При больших прямых смещениях и токах накачки $I_{fb} = 120\text{--}1000 \text{ mA}$ экспоненциальная зависимость ($I = I_0 \cdot \exp(eU/\beta kT)$) сменялась линейной ($I_{fb} \sim U_{fb}/R_s$), определяемой последовательным сопротивлением СД $R_s = 0.27 \Omega$.

При измерениях фототока диод № 1 (крайний левый диод на рис. 1) работал как СД, оставшиеся два диода

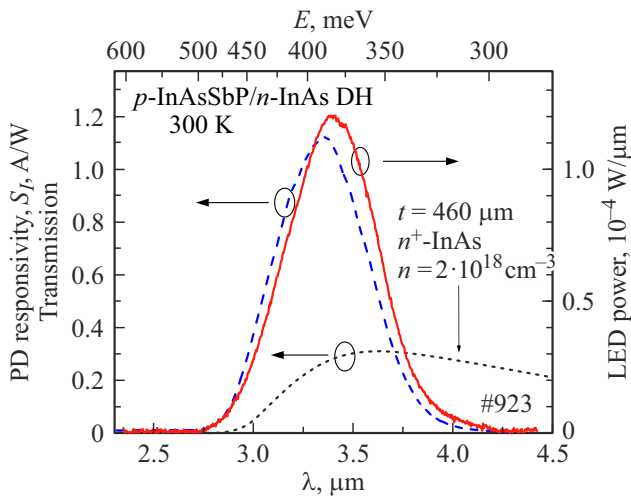


Рис. 2. Чувствительность ФД $U_{\text{PD}} = 0 \text{ V}$ (синяя штриховая кривая) и спектр ЭЛ СД при $I_{\text{LED}} = 100 \text{ mA}$ (красная кривая) в составе датчика. Оптическое пропускание подложки $n^+\text{-InAs}$ толщиной $460 \mu\text{m}$ (черная пунктирная кривая).

работали в качестве фотоприемников. Были проведены измерения нескольких однотипных образцов, в каждом из которых наблюдались описанные ниже закономерности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены ВАХ ФД₁ при различных токах накачки СД. В обоих ФД (ФД₁ и ФД₂) было зафиксировано появление фототоков (I_{ph}) при активации СД, при этом фототок в ближнем к СД фотодиоде (I_{ph1}) был почти на порядок больше, чем в дальнем от СД фотодиоде (I_{ph2}).

Различие в значениях I_{ph1} и I_{ph2} связано, вероятно, как с разницей в оптическом пути от СД до ФД (рис. 1) (т.е. вкладом поглощения подложки), так и с тем, что значительная часть излучения, исходящего из СД, после отражения от границы раздела $n^+\text{-InAs}/\text{воздух}$ поглощалась в ближайшем к нему ФД₁. Как видно из рис. 3, а, ВАХ ФД₁ при различных токах накачки СД пересекались при $U_{\text{ФД1}} \approx 20 \text{ mV}$, что было вызвано разогревом ФД₁ вследствие тепла, выделяемого работающим СД и передающимся через подложку к ФД₁. Разогрев, индуцированный током СД, влиял также и на наклон ВАХ в линейном масштабе, как это видно из данных на рис. 3, б. При увеличении тока СД от 0 до 110 мА наклон ВАХ ФД₁ увеличивался с $9.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ до $1.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$, что соответствовало уменьшению значения R_0 с 10200 Ω до 6630 Ω . Уменьшение R_0 в ФД₂ при увеличении тока СД также имело место. С учетом выражения (1) указанные изменения R_0 свидетельствовали об увеличении температуры ФД₁ на $\Delta T = 8 \text{ K}$ и ФД₂ на $\Delta T = 7 \text{ K}$ при протекании в СД тока $I_{\text{fb}} = 110 \text{ mA}$. Данные значения ΔT сопоставимы с экспериментальными данными в аналогичных структурах в [12].

При использовании микрооптопары в качестве контактного датчика жидкостей или твердых тел изменение ее температуры будет обусловлено не только токовым разогревом СД, но и температурой и теплопроводностью анализатора, что может явиться источником больших погрешностей измерений.

Действительно, при проведении измерений с изменяющейся во времени температурой микрооптопары коэффициент передачи тока (КПТ = $I_{\text{ph}}/I_{\text{LED}}$), т.е. полезный сигнал датчика, в силу температурной зависимости мощности СД и чувствительности ФД будет также изменяться [4,8,12,14]. Для устранения влияния этой зависимости на результат измерения обычно используют калибровочные алгоритмы, позволяющие анализировать КПТ оптопары, полученные при различной температуре.

В рамках калибровочного алгоритма, использованного также в работе [8], эффект токового нагрева СД используется для нагрева микрооптопары в целом, что позволяет для всех исследуемых веществ получить значения КПТ при одинаковой температуре T_m , но при разных токах накачки в СД. Зная, что чувствительность ФД не зависит от мощности падающего на него излучения, можем считать, что КПТ при T_m зависит только от внутренней квантовой эффективности СД (IQE), чаще всего описываемой с помощью АВС-модели [15]:

$$IQE = \frac{Bn_{inj}}{A + Bn_{inj} + Cn_{inj}^2}, \quad (3)$$

где n_{inj} — концентрация неравновесных („инжектированных“) носителей заряда, A, B, C — экспериментально определяемые коэффициенты, отвечающие механизмам рекомбинации Шокли–Рида–Холла, излучательной и оже-рекомбинации соответственно. Параметры $A-B-C$ при выбранной температуре являются фундаментальной характеристикой СД, которая была исследована во многих светодиодах видимого [14] и среднего ИК диапазона [16]. Из АВС-модели следует, что при постоянной температуре IQE зависит только от n_{inj} . Следовательно, для сравнения КПТ ($I_{\text{ph}}/I_{\text{LED}}$), полученных при T_m , но при разных токах накачки в СД, необходимо проводить нормировку значений КПТ ($I_{\text{ph}}/I_{\text{LED}}$) на значения КПТ ($(I_{\text{ph}}/I_{\text{LED}})_{\text{ABC}}$) оптопары „СД-внешний фотоприемник“ при температуре СД, равной T_m .

На рис. 4 черными точками, соединенными пунктирной линией, представлена зависимость КПТ ($I_{\text{ph}}/I_{\text{LED}}$) микрооптопары СД–ФД₁ от тока в СД, работавшего в непрерывном режиме, т.е. при разогреве. Сплошной линией там же показана зависимость КПТ немонолитной („дискретной“) оптопары ($(I_{\text{ph}}/I_{\text{LED}})_{\text{ABC}}$) от тока накачки СД, работавшего в импульсном режиме (10 μs , 2 kHz). Дискретная оптопара состояла из пространственно разнесенных ФД на основе твердого раствора CdHgTe и СД, аналогичного использовавшемуся в микрооптопаре. Последний был помещен на теплоотводящий корпус, т.е. можно считать, что СД не нагревался, так как за время длительности импульса успевало выделиться незначительное количество тепла, которое эффективно

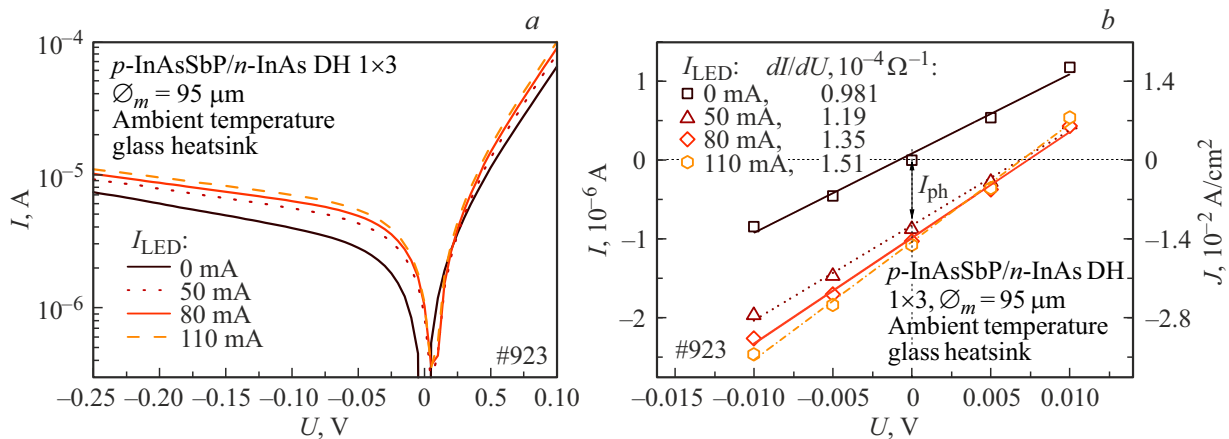


Рис. 3. ВАХ ФД₁ (используемые контакты: А2, С2) с последовательным сопротивлением $R_s = 0.27 \Omega$ в микрооптопаре на стеклянной пластине (без анализта), при нескольких токах накачки СД (используемые контакты: А1, С1).

отводилось на корпус и рассеивалось. Для удобства дальнейшего использования зависимость $(I_{ph}/I_{LED})_{ABC}$ была нормирована, так чтобы ее значение при $I_{LED} = 50 \text{ mA}$ совпало со значением (I_{ph}/I_{LED}) при $I_{LED} = 50 \text{ mA}$. Видно, что при отсутствии нагрева КПТ падает медленнее, и зависимость КПТ от тока в СД имеет вид, отличающийся от зависимости, полученной при наличии нагрева.

На рис. 5 приведена зависимость R_0 ФД₁ от КПТ микрооптопары СД–ФД₁. Введение слоя жидкости толщиной $1\text{--}2 \mu\text{m}$ между подложкой InAs и стеклом приводило к росту R_0 (снижению температуры $p\text{--}n$ -перехода) из-за охлаждения датчика при испарении анализируемой жидкости. Стоит отметить, что значения R_0 при нулевом токе СД также зависели от скорости испарения анализта, так, при внесении этанола R_0 увеличилось на 1900Ω , т.е. датчик охладился на 3.5 K относительно комнатной температуры.

Для анализа было выбрано значение $T_m = 299 \text{ K}$, соответствующее 8400Ω при этой температуре КПТ принимал значения $0.96 \cdot 10^{-5}$, $1.25 \cdot 10^{-5}$, $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.7 \cdot 10^{-5}$, для этанола, „водки“, воды и случая без анализта соответственно (таблица). Эти значения были получены при различных токах накачки СД (I_{LED}), и их необходимо было нормировать. В качестве калибровочной кривой при нормировке удобно использовать зависимость $(I_{ph}/I_{LED})_{ABC}$, полученную при $T_m = 299 \text{ K}$, однако в настоящей работе нами было принято решение использовать данные (рис. 4, $(I_{ph}/I_{LED})_{ABC}$), полученные при комнатной температуре. Это допустимо, так как на рис. 5 рассматриваются значения при температуре, превышающей комнатную всего на 4 K .

В таблице указан ток накачки СД (I_{LED}), при котором были получены значения КПТ, и плотность этого тока (J_{LED}), понимаемая как отношение тока накачки СД к площади мезы. Там же приведены значения КПТ, полученные в импульсном режиме ($(I_{ph}/I_{LED})_{ABC}$, рис. 4, полые точки), и значения КПТ, полученные с различными анализтами (I_{ph}/I_{LED} , рис. 4). Последние две величины использовались для описанного процес-

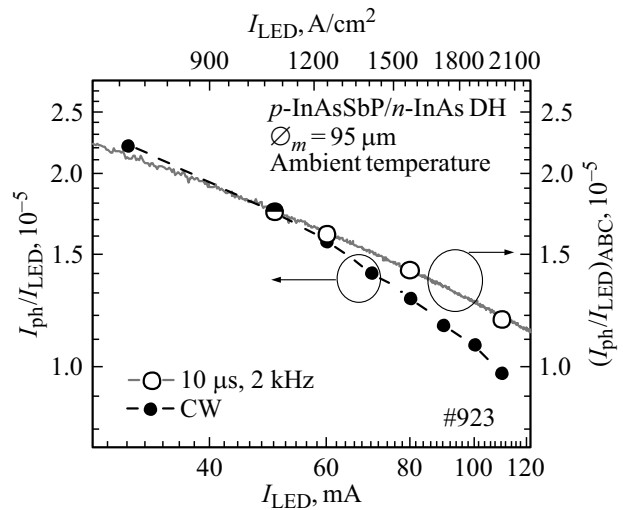


Рис. 4. Сплошная линия — зависимость $(I_{ph}/I_{LED})_{ABC}$ от тока накачки СД, работающего в импульсном режиме, полыми точками отмечены значения, использующиеся в таблице. Прерывистая линия — I_{ph}/I_{LED} микрооптопары СД–ФД₁ от тока накачки СД, закрашенные точки соответствуют экспериментальным значениям.

са нормировки. Полученные в результате нормировки значения отражают прозрачность оптического пути СД–ФД₁ (нормированную прозрачность оптической системы). Изменение прозрачности при смене анализта связано как с изменением угла полного внутреннего отражения, так и с поглощением исчезающей волны на границе раздела InAs/аналит. Из таблицы видно, что нормированная прозрачность оптической системы постепенно увеличивается с уменьшением концентрации этанола. При этом значение прозрачности для случая с „водкой“ близко к сумме значений для чистого этанола и воды с коэффициентами, равными содержанию спирта в растворе.

В работе [8] было проведено аналогичное измерение нормированной прозрачности оптической системы в

Значения, использовавшиеся для процедуры калибровки, и полученная в результате нормированная прозрачность оптической системы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Условия		InAs/воздух	InAs/жидкость				InAs/жидкость	
I_{LED} , mA	$J_{LED} \times 10^{-3}$, A/cm ²	$(I_{ph}/I_{LED})_{ABC} \times 10^3$ (рис. 4)	Аналит	Этанол, %	$I_{ph}/I_{LED} \times 10^5$ (рис. 5)	Прозрачность col(6)/col(3)	$J_{LED} \times 10^{-3}$, A/cm ² в [8]	Прозрачность в [8]
110	1.94	1.18	Спирт	96	0.98	0.83	0.45	0.70
80	1.41	1.41	„Водка“	40	1.28	0.91	0.45	0.82
60	1.06	1.61	Вода	0	1.57	0.98	0.26	0.88
InAs/воздух							InAs/воздух	
50	0.88	1.75	Нет аналита	–	1.75	1.0	–	–

датчике с диаметром мез в два раза большим, чем в настоящей работе. Данное различие привело к тому, что значения тока СД, аналогичные работе [8], в настоящей работе соответствуют в несколько раз большей плотности тока СД, как это показано в таблице. Другими словами, в настоящей работе для проведения процедуры калибровки использовался участок зависимости $(I_{ph}/I_{LED})_{ABC}$ с большей концентрацией инжектированных носителей и меньшей квантовой эффективностью. Несмотря на использование несколько отличающегося от оптимального метода калибровки, а также уменьшенной по сравнению с работой [8] площадью активных элементов, относительные изменения нормированных прозрачностей для каждого аналита, полученные в настоящей работе, близки к полученным в нашей предыдущей статье [8], как показано на рис. 6.

Как следует из сравнения данных настоящей работы и данных в [8], приведенных в таблице, двукратное уменьшение диаметра мез активных элементов привело к четырехкратному возрастанию динамического

сопротивления в нуле смещения R_0 . С другой стороны, КПТ датчика при сопоставимых уровнях накачки СД составляет всего $\sim 25\%$ от заявленного ранее в [8]; это вполне объяснимо, учитывая небольшую площадь сбора излучения, составляющую $\sim 25\%$ от использованной ранее. Указанный недостаток легко устранить, увеличив отношение площади ФД к площади СД, что и планируется сделать в самое ближайшее время.

Схема электрических измерений, использованная в настоящей работе, не является оптимальной: измерение фототока I_{ph} и динамического сопротивления в нуле смещения R_0 в одном и том же ФД затрудняет схемотехнику при конструировании анализатора жидкости. Перспективным является разделение функций ФД₁ и ФД₂, а именно использование ФД₁ для измерения фототока, а ФД₂ — для контроля температуры датчика.

Нельзя не отметить и то, что используемый в датчике МНПВО материал волновода — InAs имеет высокий показатель преломления ($\tilde{n} = 3.4$), что позволяет измерять широкий класс веществ, например полимеры ($\tilde{n} = 1.4 - 1.6$).

Заключение

Таким образом, в работе продемонстрировано, что фототок в активированной монолитной микрооптопаре светодиод-фотодиод на основе двойной гетероструктуры $p\text{-InAsSbP}/n\text{-InAs}$ с несколькими мезами/диодами диаметром 0.1 mm, полученными на общей прозрачной подложке $n^+\text{-InAs}$, зависит от состава жидкости, имеющей контакт с поверхностью $n^+\text{-InAs}$. Такая микрооптопара при условии проведения ее предварительной калибровки (измерения коэффициента передачи тока при разных величинах температуры и тока накачки светодиода) может быть использована в качестве датчика МНПВО для определения химического состава жидкостей. Использование значений динамического сопротивления в нуле смещения (R_0) и фототока фотодиода (I_{ph}), а также данных, полученных при предварительной калибровке,

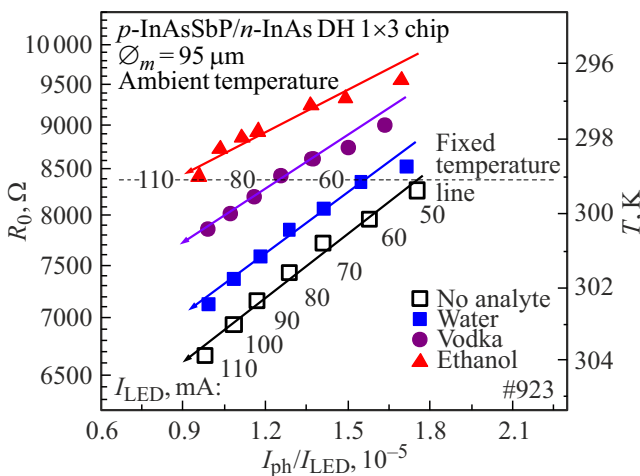


Рис. 5. Зависимость сопротивления ФД₁ в нуле смещения от КПТ датчика при использовании различных аналитов. Стрелками обозначены трековые линии наборов данных.

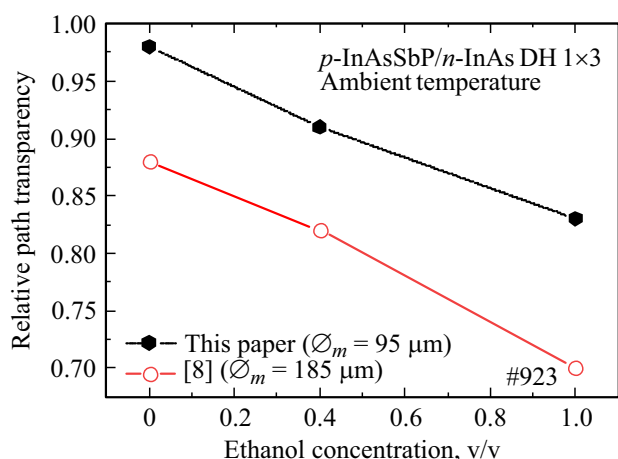


Рис. 6. Нормированная прозрачность (Relative path transparency) для 2 оптических систем (1×3) на длине волны $\lambda = 3.4 \mu\text{m}$, полученная в настоящей работе (This paper) и в работе [8], в зависимости от объемного содержания этилового спирта в водном растворе (Ethanol concentration).



Рис. 7. Логотип проекта „Embedded Electronic solutions for Polymer Innovative Scanning Methods using Light Emitting devices for diagnostic Routines“ #945320.

позволяют провести количественную оценку концентрации растворенного вещества, например оценить содержание спирта в водно-спиртовом растворе, что открывает возможность в будущем создать ультраминиатюрные спиртометры. Полученные в работе подходы и алгоритмы могут быть полезны также и для создания датчиков для исследования твердых тел, например полимеров.

Благодарности

Авторы выражают признательность Н.Д. Ильинской, А.А. Лаврову, а также сотрудникам ООО „ИоффеЛЕД“ за помощь, оказанную ими при проведении исследований.

Финансирование работы

Часть работы, выполненная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, была инициирована началом совместных исследований по проекту El Peacetolero (#945320) в рамках программы ЕС „ГОРИЗОНТ-2020“ (рис. 7) и имела финансовую поддержку Министерства науки и высшего образования РФ для реализации проекта „Встроенные Электронные Решения для Инновационных Сканирующих Устройств Диагностики Полимеров на Основе Ис-

точников Излучения“ (№ 13.2251.21.0001, соглашение № 075-15-2021-936).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Hodgkinson, R.P. Tatam. Meas. Sci. Technol., **24** (1), 012004 (2012). DOI: 10.1088/0957-0233/24/1/012004
- [2] F. Seichter, J. Vogt, E. Tütüncü, L.T. Hagemann, U. Wachter, M. Gröger, S. Kress, P. Radermacher, B. Mizaikoff. J. Breath Res., **15** (2), 026013 (2021). DOI: 10.1088/1752-7163/ab8ded/
- [3] C.S. Huertas, O. Calvo-Lozano, A. Mitchell, L.M. Lechuga. Front. Chem., **7**, 724 (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00724
- [4] Б.А. Матвеев, Г.Ю. Сотникова. Опт. и спектр., **127** (8), 300 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.08.48046.357-18 [B.A. Matveev, G.Yu. Sotnikova. Opt. Spectrosc., **127** (2), 322 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19080198].
- [5] В.Н. Тарасов. Патент РФ № RU 2112228 C1, (1998).
- [6] Н.В. Крыжановская, Э.И. Моисеев, А.М. Надточий, А.М. Харченко, М.М. Кулагина, С.А. Минтаиров, Н.А. Карложный, М.В. Максимов, А.Е. Жуков. Письма в ЖТФ, **46** (13), (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.13.49582.18301
- [7] С.А. Карандашев, Т.С. Лухмырина, Б.А. Матвеев, М.А. Ременный, А.А. Усикова. Опт. и спектр., **129** (9), 2599 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.09.51350.1961-21 [S.A. Karandashev, T.S. Lukhmyrina, B.A. Matveev, M.A. Remennyi, A.A. Usikova. Opt. Spectrosc., **129** (9), 1333 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21090101].
- [8] S.A. Karandashev, T.S. Lukhmyrina, B.A. Matveev, M.A. Remennyi, A.A. Usikova. Phys. Status Sol. (a), **219** (2), 2100456 (2022). DOI: 10.1002/pssa.202100456
- [9] L. Chen, X. An, J. Jing, H. Jin, Z. Chu, K.H. Li. ACS Appl. Materials & Interfaces, **12** (44), 49748 (2020). DOI: 10.1021/acsami.0c13144
- [10] Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Text with EEA relevance.
- [11] Г.А. Гаврилов, Б.А. Матвеев, Г.Ю. Сотникова. Письма в ЖТФ, **37** (18), 50 (2011). [G.A. Gavrilov, B.A. Matveev, G.Yu. Sotnikova. Tech. Phys. Lett., **37** (9), 866 (2011). DOI: 10.1134/S1063785011090197].
- [12] С.А. Карандашев, Б.А. Матвеев, М.А. Ременный. ФТП, **53** (2), 147 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47090.8799 [S.A. Karandashev, B.A. Matveev, M.A. Remennyi, Semiconductors, **53** (2), 139 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619020131].
- [13] I.C. Sandall, S. Zhang, C.H. Tan. Opt. Express, **21** (22), 25780 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.025780
- [14] X. Jia, J. Roels, R. Baets, G. Roelkens. Sensors, **21** (16), 5347 (2021). DOI: 10.3390/s21165347
- [15] S. Karpov. Opt. Quantum Electron., **47** (6), 1293 (2015). DOI: 10.1007/s11082-014-0042-9
- [16] A. Krier, E. Repiso, F. Al-Saymari, P. Carrington, A. Marshall, L. Qi, S. Krier, K. Lulla, M. Steer, C. MacGregor et al. *Mid-Infrared Optoelectronics* (Elsevier, 2020), p. 59–90. DOI: 10.1016/B978-0-08-102709-7.00002-4