

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE
Odesa I. I. Mechnykov National University

**СЕНСОРНА
ЕЛЕКТРОНІКА
І МІКРОСИСТЕМНІ
ТЕХНОЛОГІЇ
2022 – Т. 19, № 1/2**

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського фізичного
товариства

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 8131

Журнал входить до переліку фахових видань
ВАК України з фізико-математичних,
технічних та біологічних наук

Журнал реферується РЖ «Джерело»
включено в міжнародні бази
Index Copernicus, наукова електронна
бібліотека Cross Ref. Elibrary, Directory of
Research Journal Indexing, General Impact
Factor EBSCO

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 12 від 28.06.2022 р.

Адреса редакції:
вул. Дворянська, 2, МННФТЦ (НДЛІ-3),
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, Одеса, 65082, Україна.
Тел./Факс: +38(048)723-34-61

**SENSOR
ELECTRONICS
AND MICROSYSTEM
TECHNOLOGIES
2022 – VOL. 19, No. 1/2**

Scientific and Technical Journal

It is based 13.11.2003 року
The Journal issue four times a year

UDC 681.586

Founded by Odesa I. I. Mechnykov
National University

At support of the Ukrainian Physical
Society

Certificate of State Registration
KB № 8131

The Journal is a part of list of the issues
recommended by SAK of Ukraine on physical
and mathematical, engineering and biological
sciences

The Journal is reviewed by RJ “Djerele»
is included in the International Base Index
Copernicus, Cross Ref. Elibrary,
Directory of Research
Journal Indexing, General Impact Factor
EBSCO

Publishes on the resolution of Odesa
I. I. Mechnykov National University
Scientific Council
Transaction No. 12, 28.06.2022

Editorial address:
2, Dvoryanskaya Str., ISEPTC (RL-3),
Odesa I. I. Mechnykov National University,
Odesa, 65082, Ukraine.
Ph./Fax: +38(048)723-34-61

Редакційна колегія

Головний редактор – **В. А. Сминтина**
Заступник головного редактора – **Я. І. Лепіх**
А. П. Балабан (Одеса, Україна) –
відповідальний секретар

О. Є. Беляєв (Київ, Україна)
І. В. Блонський (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Джаффрезік Рене (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
О. В. Коваленко (Дніпро, Україна)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
С. В. Ленков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
А. Медвідь (Ріга, Латвія)
А. С. Опанасюк (Суми, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
В. А. Скришевський (Київ, Україна)
О. П. Солдаткін (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
М. В. Ткач (Чернівці, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)
Є. М. Шерегій (Жешув, Польща)

Editorial Board

Editor-in-Chief – **V. A. Smyntyna**
Vice Editor-in-Chief – **Ya. I. Lepikh**
A. P. Balaban (Odesa, Ukraine) –
responsible editor

A. E. Belyaev (Kyiv, Ukraine)
I. V. Blonskii (Kyiv, Ukraine)
V. G. Verbitsky (Kyiv, Ukraine)
B. M. Galkin (Odesa, Ukraine)
Yu. O. Gunchenko (Odesa, Ukraine)
A. D'Amiko (Rome, Italy)
N. Jaffrezik Renault (Lyon, France)
S. V. Dzyadevych (Kyiv, Ukraine)
G. V. Elskaya (Kyiv, Ukraine)
V. O. Ivanytsia (Odesa, Ukraine)
O. M. Kalashnikov (Nottingham, United Kingdom)
O. V. Kovalenko (Dnipro, Ukraine)
I. A. Kravchenko (Odesa, Ukraine)
S. V. Lenkov (Kyiv, Ukraine)
E. V. Malakhov (Odesa, Ukraine)
Arturs Medvids (Riga, Latvia)
A. S. Opanasyuk (Sumy, Ukraine)
S. M. Ryabchenko (Kyiv, Ukraine)
V. A. Skryshevsky (Kyiv, Ukraine)
A. P. Soldatkin (Kyiv, Ukraine)
N. F. Starodub (Kyiv, Ukraine)
M. V. Strikha (Kyiv, Ukraine)
M. V. Tkach (Chernivtsi, Ukraine)
A. Chaundhri (Chandigarh, India)
E. M. Sheregii (Rzeszow, Poland)

Науковий редактор випуску
та відповідальний за випуск – **Я. І. Лепіх**

ЗМІСТ CONTENTS

Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors

M. V. Strikha, K. O. Korzh
FUNDAMENTAL LIMITS FOR THE LENGTH OF CONDUCTION CHANNEL IN THE FET ON TRANSITION METALS DICHALCOGENIDE SINGLE LAYER BASE..... 4

M. B. Strіxa, K. O. Корж
ФУНДАМЕНТАЛЬНІ МЕЖІ ДОВЖИН КАНАЛІВ ПРОВІДНОСТІ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ НА МОНОШАРАХ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

M. V. Strikha, A. M. Morozovska
ON THE IMPOSSIBILITY OF A STABLE NEGATIVE CAPACITANCE REALIZATION IN MOSFET TRANSISTORS WITH INSULATORS BASED ON THIN LAYERS OF DIELECTRIC AND FERROELECTRIC . 19

M. B. Strіxa, Г. М. Морозовська
ПРО НЕМОЖЛИВІСТЬ ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛЬНОЇ НЕГАТИВНОЇ ЄМНОСТІ В ТРАНЗИСТОРАХ MOSFET З ІЗОЛЯТОРАМИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ШАРІВ ДІЕЛЕКТРИКА ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА

Біосенсори Biosensors

D. Mruga, S. Dzyadevych, O. Soldatkin
BIOSENSOR FOR ALT MEASUREMENT..... 30

Д. О. Мруга, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін
БІОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛТ

Наносенсори (фізика, матеріали, технологія) Nanosensors (physics, materials, technology)

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii
POROUS SILICON NANOSYSTEMS FOR ETHANOL SENSOR 45

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський
НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

A. V. Mamykin, O. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, L. M. Matvienko, I. V. Mogylnyi, A. A. Pud, N. A. Ogurtsov, Yu. V. Noskov
SENSORY PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF ELECTROCONDUCTING POLYMERS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS..... 55

А. В. Мамикін, О. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, Л. М. Матвієнко, І. В. Могильний, О. А. Пуд, М. О. Огурцов, Ю. В. Носков
СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

ПЕРСОНАЛІЇ

До 75-річчя академіка НАН України БЄЛЯЄВА ОЛЕКСАНДРА ЄВГЕНОВИЧА 70

ПЕРСОНАЛІЇ

До 75-річчя доктора фізико-математичних наук, професора ЛЕПІХА ЯРОСЛАВА ІЛЛІЧА 73

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.

Вимоги до оформлення статей у журнал..... 77

INFORMATION FOR AUTHORS.

The requirements on papers preparation . 80

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pr, 73.23.Ad, 84.32.Ff, 85.35.-p
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258445

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ МЕЖІ ДОВЖИН КАНАЛІВ ПРОВІДНОСТІ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ НА МОНОШАРАХ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

М. В. Стріха^{1,2}, К. О. Корж¹

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 526 0532;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 525 6033,
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ МЕЖІ ДОВЖИН КАНАЛІВ ПРОВІДНОСТІ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ НА МОНОШАРАХ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

М. В. Стріха, К. О. Корж

Анотація. В статті проведено моделювання меж функціональності польового транзистора з провідним каналом на основі моношару дихалькогеніду перехідного металу та з різними матеріалами витоку/стоку. Квантовомеханічну прозорість каналного бар'єру розраховано з урахуванням реального вигляду потенціалу такого бар'єру. Показано, що транзистор з 4-нм каналом n - MoS_2 та контактами витоку/стоку MoS_2 (металічна модифікація) в області порівняно невеликих напруг на затворі й на стоку ще зберігає достатній рівень функціональності (прозорість бар'єру є меншою від $1/2$). Натомість цей же транзистор для випадку контактів витоку/стоку на основі Pt, коли висота бар'єру Шоттки є суттєво вищою, а прозорість каналного бар'єру – відповідно суттєво меншою, зберігає функціональність і для довжини каналу 2 нм в усьому реалістичному діапазоні напруг на затворі й на стоку. Аналогічний результат одержано й для транзистора з каналом p - WSe_2 і контактами на основі паладію. Отримані нами оцінки підтверджують реальність створення комплементарного інвертора на основі MoS_2 транзистора n -типу і WSe_2 транзистора p -типу з ультракороткими довжинами каналів у 2–4 нм.

Ключові слова: польовий транзистор, моношар, дихалькогенід перехідного металу, тунелювання, канал, контакти

FUNDAMENTAL LIMITS FOR THE LENGTH OF CONDUCTION CHANNEL IN THE FET ON TRANSITION METALS DICHALCOGENIDE SINGLE LAYER BASE

M. V. Strikha, K. O. Korzh

Abstract. The modeling of the limits of functionality for the FET with conduction channel on transition metals dichalcogenide single layer base and with different source/drain contacts material was performed in this article. The quantum mechanical transparency of the channel barrier was calculated with allowance for the realistic form of the barrier potential. It is demonstrated, that the FET with 4-nm channel of n-MoS₂ and MoS₂ (metallic modification) source/drain contacts retains high level of functionality for the range of comparatively low gate and drain voltages (the barrier transparency is lower than 1/2). The similar FET with Pt source/drain contacts, when Schottky barrier is essentially higher and the barrier transparency is essentially lower, keep it's functionality for the 2 nm channel as well for all the realistic values of gate and drain voltages. The similar result was obtained for the FET with p-WSe₂ channel and Pd contacts as well. The obtained estimations confirm the possibility of the complementary inverter on MoS₂ *n*-type FET and WSe₂ *p*-type FET with ultra-short channels in 2–4 nm range.

Keywords: field effect transistor, single layer, transition metal dichalcogenide, tunneling, contacts

1. Вступ. Фундаментальні обмеження для довжин каналів польових транзисторів

Сьогодні процес дальшого масштабування довжин каналів кремнієвих транзисторів MOSFET, які є основою сучасної електроніки, наражається на обмеження фундаментального характеру. Пряме тунелювання носіїв крізь бар'єр дуже короткого каналу призводить до незалежності струму в колі витік-стік від напруги на затворі, а, отже, і до втрати транзистором його функціональності (див. напр. [1]). Оцінка для мінімальної довжини каналу провідності польового транзистора, за якої ймовірність тунелювання крізь бар'єр у наближенні ВКБ все ще не перевищує 1/2, дає формулу:

$$L_{\min} \approx \frac{|\ln(1/2)|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}} \quad (1)$$

Тут m^* – ефективна маса електронів, $E_{\min} = kT \ln 2$ – мінімальна енергія, необхідна для запису (чи стирання) одного біту інформації [1]. Підстановка в (1) значення ефективної маси для кремнієвого транзистора в площині (001) дає для кімнатної температури $L_{\min} = 1.2$ нм.

Ще на початку XXI століття було оголошено про створення експериментальних зразків MOSFET із суб-10-нм каналами – спершу порядку 6 нм, а далі й 3 нм [2, 3]. Однак досягнення робочих значень довжин каналів у 5 нм виявилось тривалим процесом, і перші такі транзистори фірма «Samsung» почала випускати лише в 2019 році [4], а надійних функціональних транзисторів із 3 нм каналами досі не створено.

Як показано в [5], однією з причин того, що прогнозованого значення мінімальної довжини каналу ~ 1 нм досягнути не вдається, є те, що просту оцінку (1) зроблено без врахування реального вигляду потенціалу в каналі, фактично в припущенні того, що напруги на стоку немає. Проте цей потенціал за умови прикладеного до стоку прямого зміщення вже не прямокутний, а має вигляд асиметричної кривої з максимумом біля витоку (т.зв. точка віртуального витоку). Критичною для класичного проходження бар'єру є порівняно вузька область біля його вершини (в околі віртуального витоку) з довжиною $l \ll L$, де потенціал змінюється мало й електричне поле майже відсутнє. Електрон, що зумів пройти крізь цю вузьку об-

ласть, виноситься сильним електричним полем на стік, навіть зазнаючи зіткнень (див. [6, 7]).

Тому реальний потенціал, що відповідає ситуації прикладення напруги V на стік, у роботі [5] було апроксимовано виглядом, зображеним на рис. 1. Звідси видно, що реально електрону потрібно тунелювати не крізь усю область $(0, L)$, а лише крізь область $(0, x_0)$, яка вужчає зі збільшенням напруги на стоку eV . Це призводить до того [5], що реально мінімальні довжини каналів, для яких імовірність тунелювання не перевищує принаймні значення $1/2$, є приблизно втричі більшими, ніж випливає з оцінки (1).

Виходячи з цього, природа труднощів, які упродовж майже двох десятиліть не дозволяють створити функціональні кремнієві транзистори з довжиною каналу, меншою від 5 нм, стає зрозумілою – це пов’язано з фундаментальними обмеженнями, зумовленими тунелюванням крізь бар’єр, і не може бути виправлене технологічними вирішеннями. В свою чергу це означає, що граничних можливих меж масштабування традиційної кремнієвої транзисторів MOSFET уже майже досягнуто, і тому гостро постає питання принципів побудови електроніки “More than Moore”, тобто такої, яка

входить у добу, коли емпіричний закон Мура уже перестає діяти.

Одним з варіантів, що розглядається для одержання надкоротких каналів провідності MOSFET, є використання замість традиційних кремнієвих технологій 2D плівок дихалькогенідів перехідних металів (ДПМ), які є прямозонними напівпровідниками з достатньо широкою забороненою зоною (1,8 eV для моношарового MoS_2) [8]. Загальна конструкція такого транзистора дуже проста і зображена на рис. 2. Плівку ДПМ покладено на шар діелектрика, який є водночас і підкладкою. Прикладаючи напругу до затвору, можна регулювати струм у колі між витоком і стоком.

У [9] вперше повідомлено про створення транзистора на основі моношару MoS_2 на підкладці HfO_2 (її висока діелектрична проникність 25 пригнічує розсіювання електронів на іонізованих домішках підкладки і дозволяє досягнути в каналі високих значень рухливості $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). У ролі контактів для такого каналу було використано металеву модифікацію того ж MoS_2 . Використовують також інші модифікації таких транзисторів, інколи з додатковими затворами, які дозволяють наближати властивості контактів до омичних.

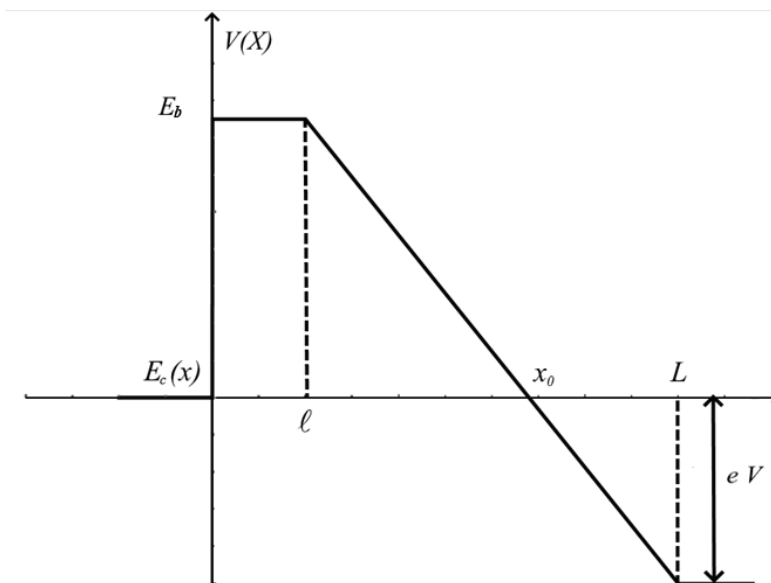


Рис. 1. Апроксимація ходу потенціалу в каналі кремнієвого MOSFET завдовжки L [5]. Електрони тунелюють крізь бар’єр з витоку на стік зліва направо. На стік прикладено напругу V .

У роботі [10] з урахуванням реального вигляду бар'єрного потенціалу та виникнення бар'єру Шоттки на тісному контакті між металом витоку і стоку та напівпровідником каналу показано, що достатньо велика ефективна маса електронів у напівпровідниковому моношарі MoS_2 теоретично дозволяє створити на основі моношару такого матеріалу на підкладці HfO_2 функціональні транзистори з довжиною каналу 2,5–3 нм, які потенціаль-

но можуть бути використані для новітніх 5G пристроїв.

Однак на шляху створення таких FET зараз стоїть фактична нерозробленість відповідних технологій (на той час, коли існує великий вибір досконало відпрацьованих кремнієвих технологій). Тому питання можливості заміни кремнію іншими матеріалами при створенні робочих FET з ультракороткими каналами досі залишається дискусійним.

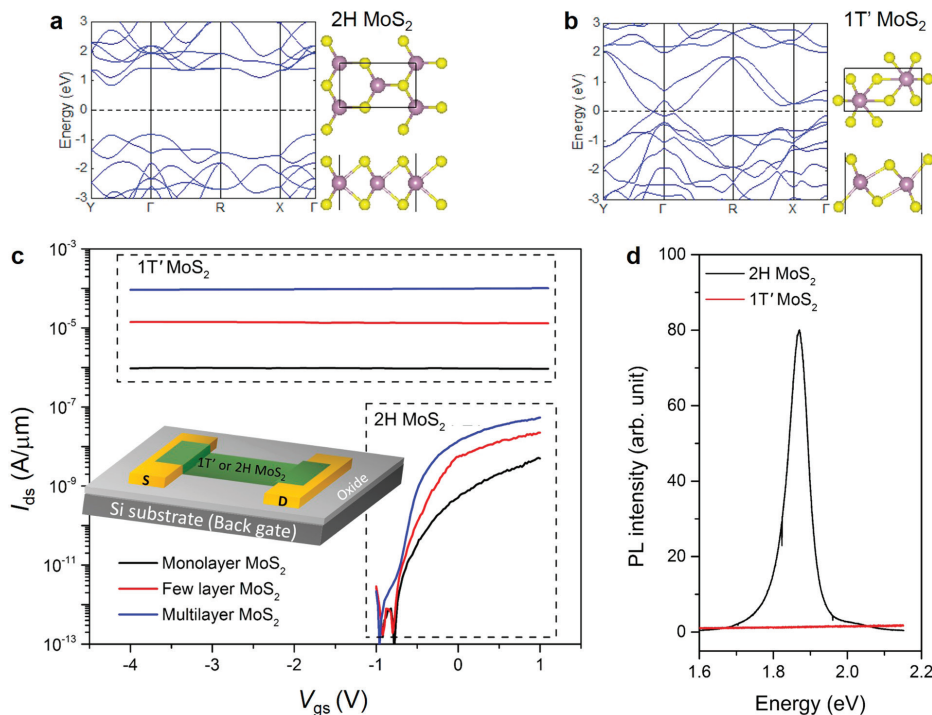


Рис. 2. Транзистор на моношарі MoS_2 [9] (знизу ліворуч, як підкладку використано кремній). Згори зображено зонні діаграми його напівпровідникової (ліворуч) та металічної (праворуч) модифікацій. Знизу праворуч – фотолюмінесценція з напівпровідникової модифікації виявляє характерний пік з енергією, що відповідає ширині забороненої зони. Для металічної модифікації пік відсутній.

2. Фізичні особливості бар'єрів транзисторів на моношарах ДПМ

Протягом останніх років триває активне вивчення надтонких 2D структур дихалькогенів перехідних металів (англійська аббревіатура TMD, або українська ДПМ, загальна формула MX_2 , де М-метал і Х-халькоген) [11]. Ці структури поєднують граничну тонкість графену з властивостями напівпровідника (сам гра-

фен є напівметалом, або безщілинним напівпровідником, і через те на ньому так і не було створено робочого польового транзистора, оскільки симетрична ВАХ такого пристрою ускладнює створення чітко розрізнених станів ON та OFF). Це призвело до інтенсивних досліджень MOSFET транзисторів на основі 2D (одно- або багат шарових) ДПМ.

На відміну від графену, моношар ДПМ має товщину в три атоми. Один шар атомів

металу (такого, як молибден або вольфрам) розташовується між двома шарами атомів халькогену (рис. 3).

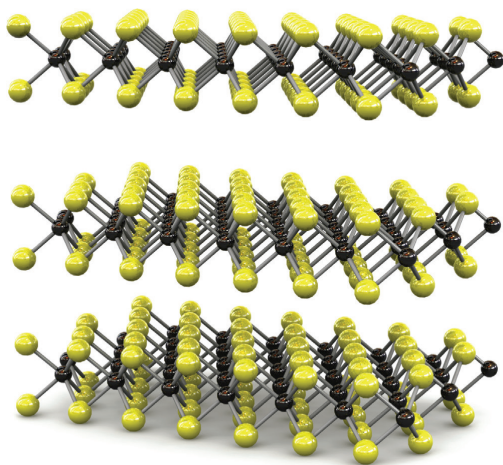


Рис. 3. Моношари ДПМ (чорна кулька – метал, біла – халькоген) у напівпровідниковій фазі.

До важливих властивостей ДПМ можна віднести те, що:

- ДПМ не мають центру інверсії, що дозволяє досягти нового ступеня свободи носіїв заряду;
- сильна спіно-орбітальна взаємодія в моношарах ДПМ призводить до спіно-орбітального розщеплення у сотні меВ у валентній зоні та в декілька меВ у зоні провідності, що дозволяє керувати спіном електрона зміною енергії фотонів лазера;
- моношари MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , MoTe_2 є напівпровідниками із прямою забороненою зоною, в яких перехід електрона із зони провідності до валентної зони не супроводжується зміною імпульсу.

Набір таких властивостей призводить до того, що ДПМ відмінно підходять для створення транзисторів в електроніці та випромінювачів і датчиків в оптиці. Але для товстих структур ДПМ, таких, як двошари та тришари, заборонена зона є вже непрямою, і властивості люмінесценції втрачаються, хоч їх використання для транзисторів далі залишається перспективним.

Більшість моношарів ДПМ реалізуються як матеріали n -типу. Саме такими, зокрема, є транзистори на MoS_2 , досліджені в [9, 10]. Відсутність функціонального транзистора p -типу обмежує їх застосування в комплементарній металооксидній напівпровідниковій електроніці. Однак уже в [12] повідомлялося про створення комплементарного інвертора, одного з основних логічних елементів електроніки, який базується на MoS_2 транзисторі n -типу і WSe_2 транзисторі p -типу. Переваги, надані технологією CMOS і високопровідними каналами ДПМ, дозволили виготовити на одній підкладці комплементарний інвертор з високим коефіцієнтом підсилення 13,7.

У [13] 2D PN-переходи Ван-дер-Ваальса (vdW) на основі ДПМ були використані для створення гетероперехідних діодів, де струм проходить переважно через інтерфейс переходу. Таку структуру переходу було використано для конструювання польових транзисторів (JFET), де можливий як струм у площині моношару, так і струм через інтерфейс 2D-2D гетеропереходу. Було показано, що JFET на основі 2D ДПМ може використовувати як p -, так і n -канали для роботи з низькою напругою, що може бути унікальною особливістю такого пристрою. У [13] повідомляється про vdW JFET як пристрій з гетеропереходом між напівпровідниковими p - та n -ДПМ. Оскільки такий vdW JFET має низьку концентрацію пасток на інтерфейсі vdW, то, на відміну від польових транзисторів метал-ізолятор-напівпровідник (MISFET), він має й невеликий гістерезис вольт-амперної характеристики. У створеному в [13] пристрої було досягнуто найкращі значення підпорогового розкиду ~ 100 мВ/дек. Робоча порогова напруга затвора була близько 0 В, а найвища рухливість досягала ~ 500 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ для n -канального JFET з каналом MoS_2 . Для 1В JFET операцій найкраще співвідношення струмів увімкнення/вимкнення досягало $\sim 10^4$.

При створенні згаданих вище пристроїв особливого значення набувають властивості контактів між провідним каналом та областями витоку і стоку. В оглядовій статті [14] представлені експериментальні та теоретичні

дослідження польових транзисторів на основі 2D матеріалів. У ній описано контакти метал-графен, а також метал-ДПМ. У той час, як контакти метал-графен можна налаштувати напругою відповідного зворотного затвора, контакти метал-ДПМ демонструють сильне закріплення рівня Фермі, що означає неомічність та істотно обмежений максимально можливий струм між витокон і стоком. Далі в [14] докладно розглянуті польові транзистори з WSe_2 . Використання підкладок із потрібним затвором дозволяє налаштувати виток, канал і стік шляхом застосування відповідної напруги відповідного затвора, щоб пристрій можна було переналаштувати і як для роботи з провідним каналом n - типу, p - типу, і як так званий міжсмуговий тунельний польовий транзистор на тому ж шарі WSe_2 .

У [15] продемонстровано польові транзистори p - типу на основі бічних гетеропереходів графен- WSe_2 , вирощених за допомогою масштабованого методу CVD. Багатошаровий WSe_2 перекривається з багатошаровим графеном (MLG) на переходах MLG- WSe_2 таким чином, що контактний опір зменшується. Важливо, що багатошаровий WSe_2 формується лише в області з'єднання, тоді як канал все ще підтримується як моношаровий WSe_2 для роботи транзистора. Крім того, шляхом легування графенових витокон та стоку отримують збільшення на 2 порядки співвідношення $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ до $\sim 10^8$ та характеристики уніполярного p - типу незалежно від роботи виходу металу в умовах навколишнього повітря. Багатошаровий графен запропоновано як 2D версію нового підходу до створення витокон/стоку в електроніці.

Однак розповсюджені й альтернативні способи створення контактів. У [16] досліджуються 2D польові транзистори з бар'єром Шоттки (SBFET), що містять у площині провідного каналу гетеропереходи між 1T металевою фазою та 2H напівпровідниковою фазою самих ДПМ (такий самий технологічний прийом застосовано дещо раніше і в [9], див. рис. 4). Проведене моделювання показує граничні межі ефективності таких пристроїв і пропонує позиції кращих матеріалів ДПМ для їх створення. Дослідження показує, що висоти

бар'єру Шоттки контактів 1T/2H у площині провідного каналу менші, ніж бар'єри Шоттки позаплощинних контактів. Через атомну товщину моношару ДПМ середній підпороговий розкид SBFET із такими контактами близький до межі 60 мВ/декада і є меншим, ніж у позаплощинного TMD-SBFET пристрою. Робиться прогноз, що в майбутньому на основі WTe_2 -SBFET буде створено високоефективні транзистори з довжиною каналу до 10 нм, передбачені Міжнародною технологічною картою для напівпровідників.

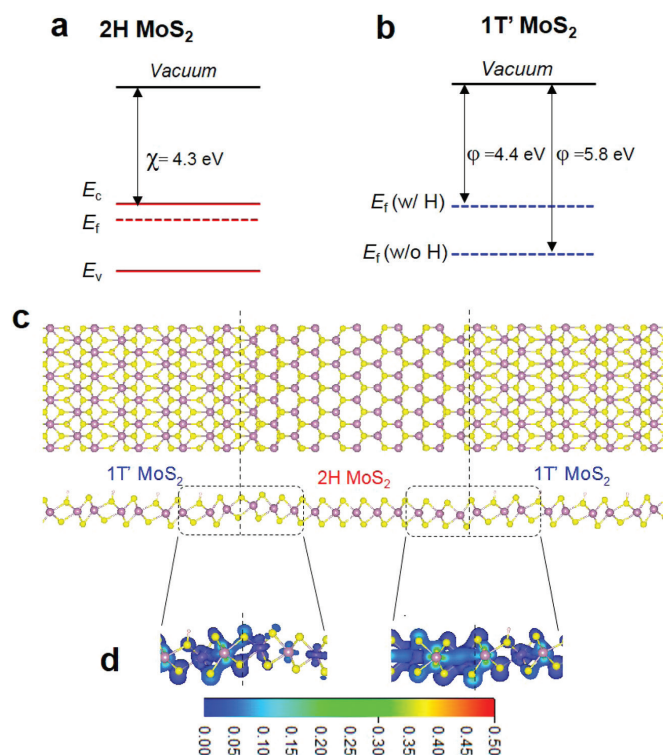


Рис. 4. Контакти між напівпровідниковою і металевими фазами MoS_2 [9]. Зображено конфігурацію атомів металу і халькогену при погляді згори та збоку.

Таким чином, актуальним стає визначення фундаментальних обмежень для мінімальних довжин каналів польових транзисторів на основі моношару ДПМ як n -, так і p - типу. Основним при цьому є питання про форму потенціального бар'єру в каналі такого транзистора при його надкоротких довжинах.

Як відомо, висота бар'єру в каналі традиційного кремнієвого MOSFET визначається

легуванням областей витоку і стоку з одного боку, й підкладки з протилежним типом провідності – з другого, а також температурою [6] (рис. 5а):

$$E_b^{(i)} = kT \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2}. \quad (2)$$

Тут N_d , N_a – концентрації донорів та акцепторів, $n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$, де N_c , N_v – ефективні густини станів у зоні провідності та в валентній зоні. Реальні значення легування кремнію призводять до величин такого бар'єру в 0,7–0,8 еВ. Натомість за умови рівності робіт виходу напівпровідника каналу і металу контактів витоку і стоку висота бар'єру для електронів у каналі FET на основі n -моношару ДПМ становить (рис. 5б):

$$E_b^{(n)} = kT \ln \frac{N_c^{(s)}}{N_d^{(s)}}. \quad (3)$$

Зазначмо, що в (3) входять уже 2D концентрації, і ефективна густина станів $N_c^{(s)} = \frac{m_c kT}{\pi \hbar^2}$. Для значень концентрацій, характерних для легування ДПМ, висота такого бар'єру суттєво менша від 0,1 еВ [10]. Аналогічно можна записати й вираз для висоти бар'єру для дірок у каналі FET на основі p -моношару ДПМ (рис. 5в):

$$E_b^{(p)} = kT \ln \frac{N_v^{(s)}}{N_a^{(s)}}; N_v^{(s)} = \frac{m_v kT}{\pi \hbar^2}. \quad (4)$$

Проте в загальному випадку роботи виходу напівпровідника каналу й металу контактів різняться, що призводить до виникнення бар'єру Шотткі (докладніше див. [17]). Висоти потенціальних бар'єрів для електронів і дірок при русі з металу в напівпровідник при цьому становлять:

$$E_{bs}^{(n)} = \Phi_m - e\chi, \quad (5)$$

$$E_{bs}^{(p)} = \Phi_m - (E_g + e\chi). \quad (6)$$

Тут Φ_m – робота виходу металу, $e\chi$ – спорідненість електрона до вакууму в напівпровіднику, $E_g + e\chi$ – потенціал іонізації напівпровідника. Можливі ситуації для різних співвідношень роботи виходу, спорідненості та потенціалу

Коли спорідненість електрона до вакууму перевищує роботу виходу для контакту металу з n -напівпровідником, або ж потенціал іонізації менший від роботи виходу для контакту металу з p -напівпровідником, то виникає так званий від'ємний бар'єр Шотткі (рис. 6, б, д). Для об'ємного контакту така ситуація є бажаною, оскільки робить контакт омичним. Проте, як побачимо далі, для випадку FET на основі моношару ДПМ вона фактично нівелює бар'єр у каналі, а тому робить неможливим керування струмом у колі витік-стік зміною напруги на затворі. Тому такий транзистор

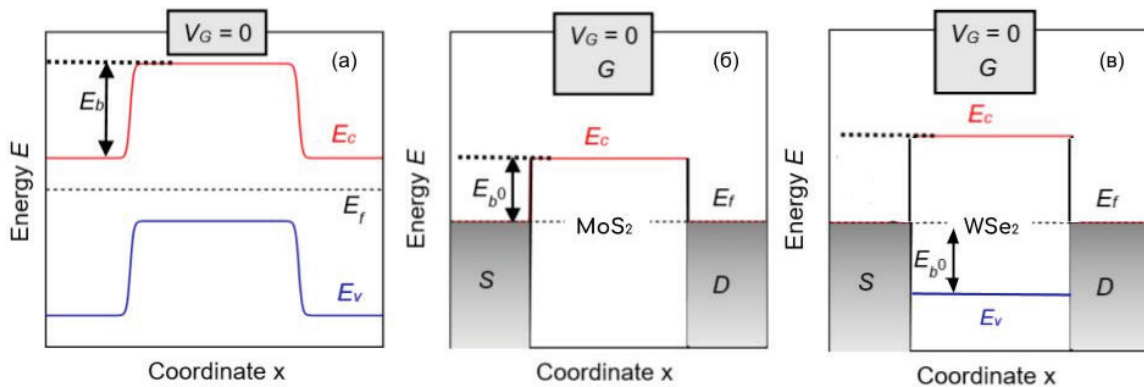


Рис. 5. Бар'єри для електронів і дірок у традиційному кремнійовому MOSFET (а) та в каналі FET на основі n -моношару (б) та p -моношару (в) ДПМ (роботи виходу напівпровідника ДПМ каналу і металу контактів вважаємо рівними).

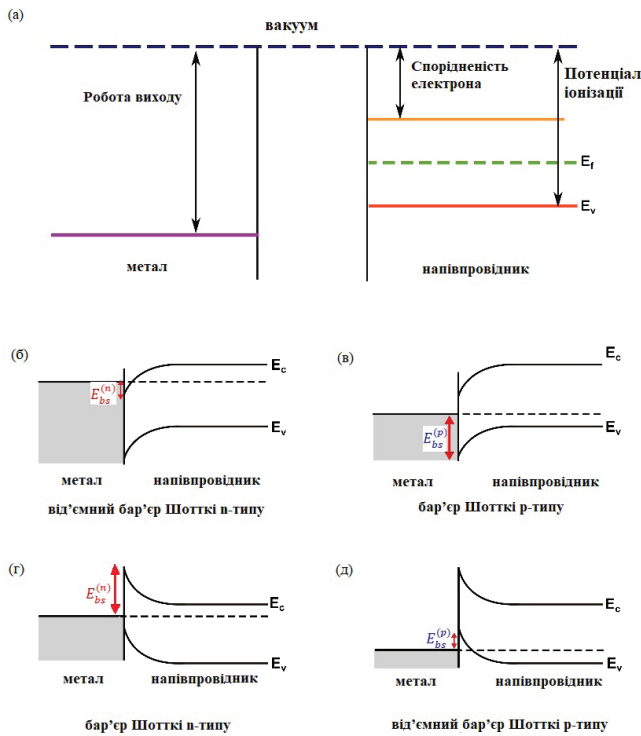


Рис. 6. Робота виходу металу, спорідненість електрона до вакууму та потенціал іонізації напівпровідника (а), різні типи бар'єрів Шотткі, які виникають для різних співвідношень цих величин (б – д).

відразу ж позбавлений функціональності і не становить практичного інтересу. Таким чином, надалі ми розглядатимемо випадки стандартних додатних бар'єрів Шотткі (рис. 6, в, г).

Відзначмо, що, коли за нуль відліку енергії обрати рівень Фермі в металі, енергія дна зони провідності напівпровідника *n*-типу в площині контакту описується виразом (5), а в глибині напівпровідника вона має значення (3). Аналогічно енергія вершини валентної зони напівпровідника *p*-типу в площині контакту дорівнює (6), а в глибині напівпровідника вона характеризується значенням (4) (обидва ці значення при цьому беруться зі знаком «мінус»).

У наближенні виснаження (або шару Шотткі) ця зміна потенціалу в напівпровіднику відбувається на проміжку глибини шару Шотткі (див. напр. [18])

$$W_D^{(n,p)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_o(E_{bs}^{(n,p)} - E_b^{(n,p)})}{e^2N_{d,a}}}. \quad (7)$$

Тут ε_s – діелектрична проникність напівпровідника, ε_o – діелектрична проникність вакууму, $N_{d,a}$ – об'ємні концентрації донорів і акцепторів у моношарі ДПМ товщиною t_s , пов'язані з відповідними поверхневими концентраціями очевидним співвідношенням $N_{d,a} = N_{d,a}^{(s)} / t_s$. Реальні значення різниць енергій $(E_{bs}^{(n,p)} - E_b^{(n,p)})$, що входять до (7), є для більшості комбінацій матеріалів і контактів достатньо великими (див. напр. [17]) – порядку кількох десятків еВ. При цьому висота бар'єру Шотткі (5, 6) є значно більшою від значень глибин залягання рівня Фермі (3, 4) для реальних параметрів легування. Для значення $(E_{bs}^{(n,p)} - E_b^{(n,p)}) = 0.3 \text{ eV}$, $\varepsilon_s = 16$ і для концентрацій донорів/акцепторів у діапазоні 10^{14} см^{-3} – 10^{18} см^{-3} одержуємо значення величини (7) у діапазоні 1000–10 нм.

Це означає, що при аналізі ультракороткоканалних FET на моношарах ДПМ добрим наближенням для форми бар'єру за нульової напруги на затворі й на стоці є прямокутник з висотою, що описується виразами (5), (6) (див. рис. 5б, в). При прикладенні до стоку напруги V_{DS} , як показує розв'язок двовимірного рівняння Пуассона [19], глибина каналу, на який потенціал витоку збудує потенціал у каналі, описується параметром

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_s t_s t_{ox}}{\varepsilon_{ox}}}, \quad (8)$$

куди входить товщина напівпровідникового каналу t_s та його діелектрична проникність ε_s (для моношару MoS_2 вважатимемо, що $\varepsilon_s = 5, t_s = 0,7 \text{ нм}$ [9]), а також товщина оксидного прошарку t_{ox} та його діелектрична проникність ε_{ox} . З вигляду (8) видно, що для моношару MoS_2 при використанні як підкладки діелектрика HfO_2 з високою діелектричною проникністю $\varepsilon_{ox} = 25$ і товщиною близько 5 нм збудження проникає в канал лише на відстань порядку 2 нм, і тому в каналі відбувається ефективне екранування, яке зменшує небажаний ефект зниження бар'єру під впливом стоку

DIBL та знижує підпороговий розкид SS [6, 7]. Однак якщо як діелектрик використано традиційний SiO₂ з $\epsilon_{ox} = 3,9$ і товщиною в 2 нм, цей параметр стає майже вдвічі більшим.

$$V(x, V_G, V_{DS}) = \begin{cases} E_b(V_G, V_{DS}), & 0 < x \leq L - \Lambda \\ E_b(V_G, V_{DS}) - \frac{E_b(V_G, V_{DS}) + |qV_{DS}|}{\Lambda}(x - L + \Lambda), & L - \Lambda < x \leq L \end{cases} \quad (9)$$

Тут висота бар'єру залежить від напруги на затворі і на стоку як:

$$E_b(V_G, V_{DS}) = V_{bs}^{(n)} - \alpha(V_G - V_T) - \beta V_{DS}. \quad (10)$$

Перший доданок у правій частині (10) описується виразом (5), другий описує зміну висоти бар'єру при прикладанні напруги на затвор, третій – описує зниження висоти бар'єру за рахунок ефекту DIBL. Порогова напруга V_T відповідає переходу транзистора від стану OFF (коли електрони провідності в каналі ДПМ відсутні) до стану ON, коли в каналі є рухливі носії (рис. 7). Коефіцієнт $\alpha \ll 1$ за рахунок того, що переважна частина прикладеної на затворі напруги падає на оксидному шарі, причому в загальному випадку цей коефіцієнт так само залежить від V_G . У каналі з достатньо малим параметром екранування (10) коефіцієнт β близький до нуля.

Однак для мінімальних довжин каналу $L \leq \Lambda$ витік уже не є електрично екранованим від стоку, і тому на всій довжині каналу ми

У загальному випадку ненульової напруги на стоку вигляд потенціалу в n -каналі (вирази для p -каналу записуються аналогічно) може бути апроксимовано як [10]:

можемо використовувати в першому наближенні лінійну апроксимацію, яка впливає з (9):

$$V(x, V_{DS}) = E_b(V_G, V_{DS}) - \frac{x}{L}(E_b(V_G, V_{DS}) + |qV_{DS}|). \quad (11)$$

Знаючи вигляд бар'єрного потенціалу (11), можна оцінити мінімальну довжину каналу провідності FET на основі моношару ДПМ. Висота бар'єру в режимі «OFF» повинна бути принаймні не меншою від $E_{min} = kT \ln 2$ – мінімальна енергія, необхідної для запису (чи стирання) одного біту інформації [1] (але може бути й суттєво більшою від цієї величини). При цьому мінімальна ширина бар'єру (довжина каналу) визначається квантовомеханічним тунелюванням через бар'єр. Ймовірність того, що електрон з витіку тунелює крізь бар'єр, можна оцінити в наближенні Вентцеля-Крамєра-Бріллюєна (ВКБ), яке дає відому формулу для ймовірності тунелювання частинки з енергією E та масою m_c крізь бар'єр із потенціалом $V(x)$ між точками x_1 та x_2 :

$$P \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_c(V(x) - E)} dx\right). \quad (12)$$

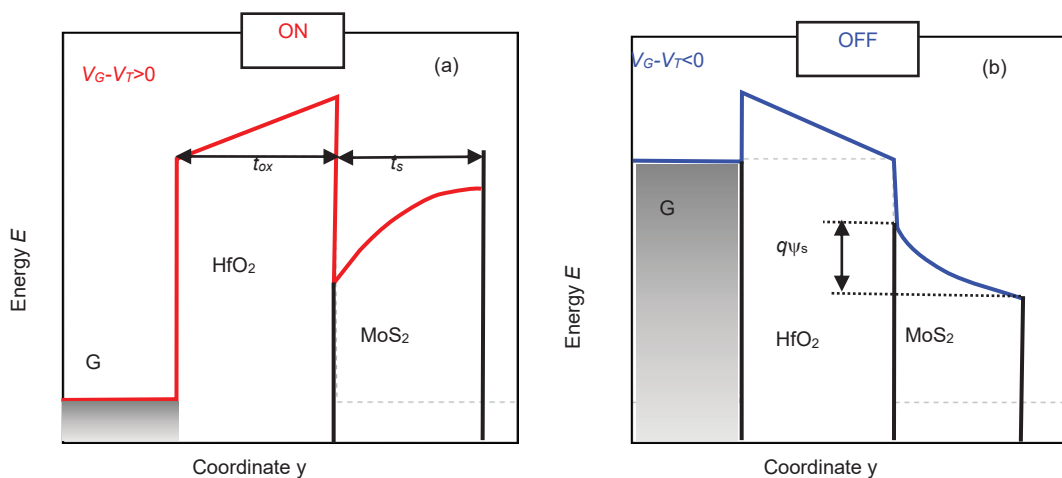


Рис. 7. Перемикання транзистора на n -каналі MoS₂ зі стану ON у стан OFF [10]

Поклавши потенціал бар'єру прямокутним на всій довжині каналу L і рівним мінімальному значенню E_{\min} , ми відразу отримуємо для мінімальної довжини каналу провідності оцінку (1).

Однак, як легко бачити з виду (11), коли прикладанням відповідної напруги на затвор забезпечено співвідношення $E_b(V_G, V_{DS}) = E_{\min}$, то прикладання на стік мінімальної додатної напруги в 17 меВ зменшить для пристрою, що працює при кімнатній температурі, довжину тунелювання для електрона, що інjektується з енергією Фермі витоку, вдвічі, і призведе до відповідного збільшення мінімальної довжини каналу. Підставивши (11) до (12), отримаємо значення мінімальної довжини каналу, що залежить від напруги на стоку:

$$L_{\min} = \frac{|\ln(1/2)|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m_c E_{\min}}} \chi; \quad \chi = \frac{3}{2} \frac{E_{\min} + |qV_{DS}|}{E_{\min}}. \quad (13)$$

Звернемо увагу на те, що (13) не дає точного граничного переходу до (1) при прямованні напруги на стоку до нуля, оскільки ми припустили, що вже за мінімальних напруг на стоку потенціал (11) має вже не прямокутний, а трикутний вигляд. Використання точних самоузгоджених розв'язків рівняння Пуассона для малих напруг повинне усунути таку розбіжність.

Для довільного значення висоти та ширини бар'єру підстановка (11) до (12) дає значення коефіцієнту прозорості цього бар'єру:

$$P = \exp\left[-\frac{2L}{\chi(V_G, V_{DS})} \frac{\sqrt{2m_c E_b(V_G, V_{DS})}}{\hbar}\right] \quad (14)$$

Цілком очевидно, що для $L \rightarrow \infty$ (бар'єр нескінченно широкий) його прозорість нульова, а для $L = 0$ вона дорівнює одиниці.

Далі нашою метою є табулювання (14) для різних значень наборів матеріалів та контактів та для різних довжин каналу як функції від напруги на затворі й на стоку. Метою є визначення для кожного випадку обраної пари матеріал-контакти областей напруг і довжин каналу, де $P < 1/2$ і транзистор усе ще зберігає свою функціональність. Звідси буде зроблено

висновки, які пари матеріал-контакти є перспективнішими з погляду отримання мінімальних довжин каналу польового транзистора.

Для чисельних оцінок спробуємо оцінити коефіцієнт α в (10) для області виснаження. При цьому рівняння Пуассона для моношару напівпровідника ДПМ запишеться як:

$$\epsilon_s \epsilon_o \frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} = -\frac{eN_d}{t_s}. \quad (15)$$

Розв'язок цього рівняння з крайовими умовами рівності нулю потенціалу і напруженості поля на межі напівпровідник-вакуум $y = t_s$ (рис. 7) дає вираз для величини потенціалу на межі напівпровідник-оксид:

$$\psi_s = \frac{eN_d t_s}{2\epsilon_s \epsilon_o}. \quad (16)$$

За формою розв'язок (16) відповідає відомому розв'язкові для висоти бар'єру Шоттки [18], де, однак, значення ширини шару Шоттки заміняє на порядки менше й жорстко фіксоване значення товщини моношару ДПМ. Підстановка в (16) наведених вище значень параметрів дає $\psi_s = 30$ меВ.

Водночас падіння напруги на шарі оксиду дорівнює

$$\Delta V_{ox} = E_{ox} t_{ox}. \quad (17)$$

Використовуючи для напруженості поля в оксидному шарі теорему Гаусса, остаточно одержимо:

$$\Delta V_{ox} = \frac{eN_d t_{ox}}{\epsilon_{ox} \epsilon_o}. \quad (18)$$

Підставляючи до (18) наведені вище параметри, одержуємо $\Delta V_{ox} = 0,4$ еВ. З урахуванням напруги плоских зон $V_{FB} = 0,25$ В [9], зумовленої невеликою відмінністю спорідненості електрона до вакуума в кремнії та бісульфаті молібдену ($e\chi_{Si} = 4,05$ еВ, $e\chi_{MoS_2} = 4,3$ еВ), і без урахування заряду, зв'язаного на межі напівпровідник-оксид, це дає значення $\alpha = 0,04$. Отримати аналітичний простий розв'язок для випадку режиму збагачення неможливо, але стандартні міркування, аналогічні до проведе-

них у [7, 19], дозволяють зробити висновок, що в цьому випадку значення α є ще меншим, і з досягненням режиму збагачення підвищення напруги на затворі веде лише до дуже незначного додаткового вигину зон униз. Ефект зниження бар'єру під дією стоку DIBL вважаємо малим [19], $\beta = 0,005$.

Відзначмо, що для транзистора з каналом р-типу (рис. 5в) вираз (14) модифікується як:

$$P = \exp\left[-\frac{2L}{\chi(V_G, V_{DS})} \frac{\sqrt{2m_v E_b^{(p)}(V_G, V_{DS})}}{\hbar}\right], \quad (19)$$

де m_v – ефективна маса дірок,

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{E_b^{(p)} + |qV_{DS}|}{E_b^{(p)}}, \quad (20)$$

$$E_b^{(p)}(V_G, V_{DS}) = V_{bs}^{(p)} - \alpha(V_T - V_G) - \beta V_{DS}. \quad (21)$$

3. Моделювання прозорості бар'єру для реальних ультракоротких каналів на основі моношару ДПМ.

На рис. 8. наведено результати розрахунку за формулою (14) коефіцієнта прозорості P для транзистора з каналом n-MoS₂, діелектричним проміжком HfO₂ та контактами MoS₂ (металічна модифікація, а, б) та Pt (в, г) як функцію напруги на стоку V_{ds} та затворі V_{gt} для різних довжин каналу L . Висота бар'єру Шоттки (5) для першого випадку складала 0.1eВ, а для другого – 0,53 eВ [14]. Криві графіків рис. 8 а, б корелюють з результатами, отриманими для цього випадку в [10]. Вони демонструють: в області порівняно невеликих напруг на затворі й на стоку транзистори з 4-нанометровим каналом ще зберігають достатній рівень функціональності (прозорість бар'єру є меншою від 1/2). Натомість для випадку платинових контак-

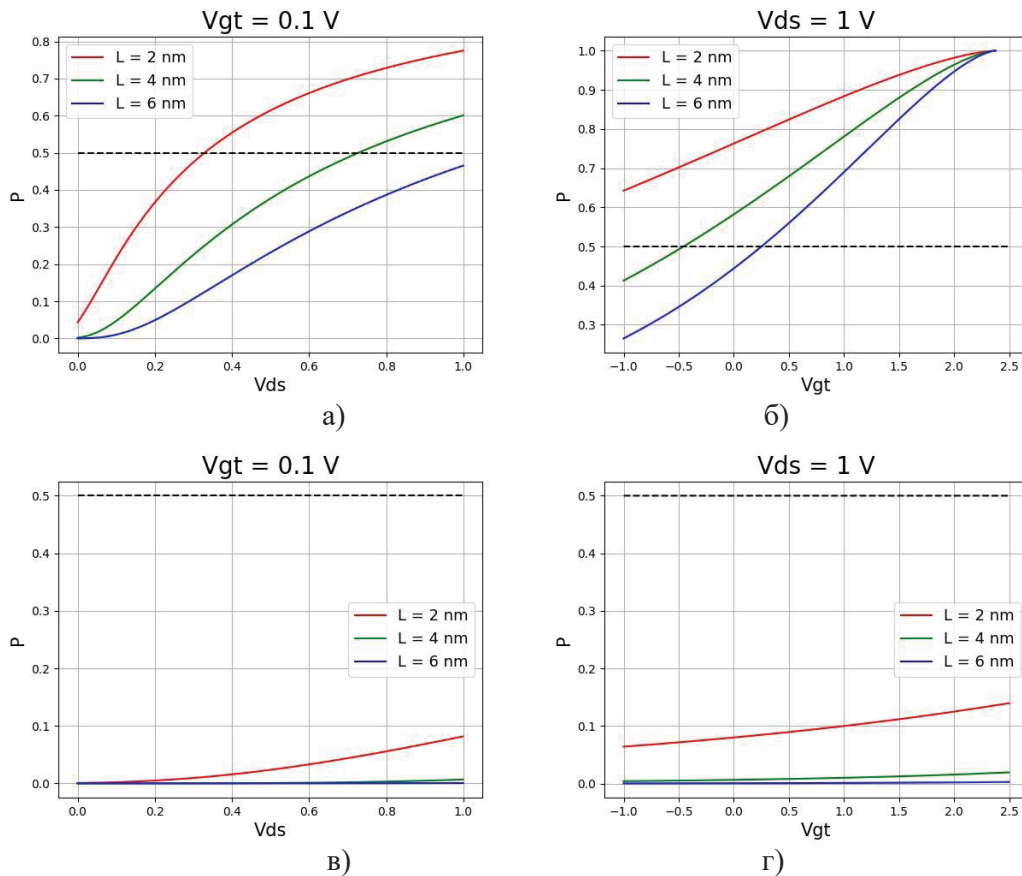


Рис. 8. Коефіцієнт прозорості P (14) для транзистора з каналом n-MoS₂ та контактами MoS₂ (металічна модифікація, а, б) та Pt (в, г) як функція напруги на стоку V_{ds} та затворі $V_{gt} = V_G - V_T$ для різних довжин каналу L .

тів, для якого висота бар'єру Шоттки є суттєво вищою, а прозорість каналного бар'єру – відповідно суттєво меншою, функціональність транзистора зберігається й для довжини каналу 2 нм в усьому реалістичному діапазоні напруг на затворі й на стоку.

На рис. 9. наведено аналогічні результати розрахунку за формулою (19) коефіцієнта прозорості P для транзистора з каналом $p\text{-WSe}_2$, діелектричним проміжком HfO_2 та контактами

Pd . Паладій, як показує аналіз, проведений у [20], є найкращим кандидатом для створення прийнятної висоти бар'єру Шоттки у 0,22 еВ при формуванні провідного каналу транзистора на $p\text{-WSe}_2$ (контакт моношарів з напівпровідниковою та металевою фазою WSe_2 призводить до від'ємного бар'єру Шоттки типу зображеного на рис. 6 д, що не є перспективним з погляду функціональності транзистора в силу обговорених вище причин).

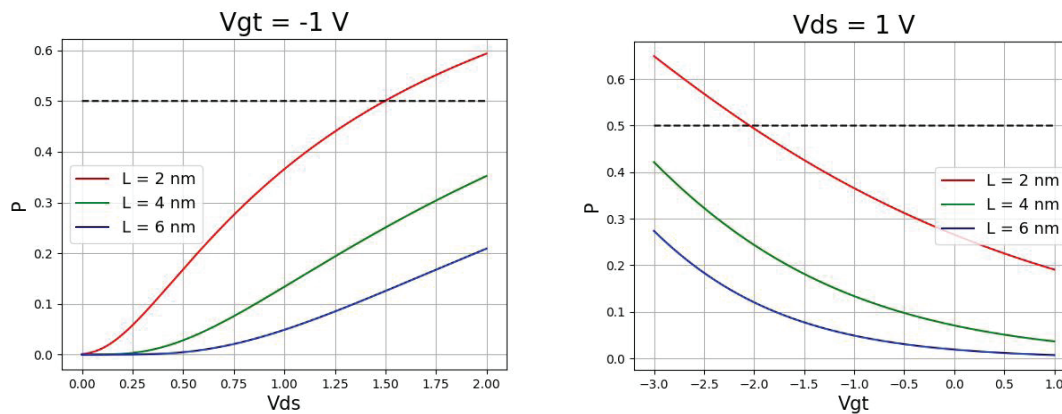


Рис. 9. Коефіцієнт прозорості P (19) для транзистора з каналом $p\text{-WSe}_2$ та контактами Pd (а, б) як функція напруги на стоку V_{ds} та затворі $V_{gt} = V_G - V_T$ для різних довжин каналу L .

З рис. 9 видно: в області порівняно невеликих напруг на затворі й на стоку навіть транзистори з 2-нанометровим каналом ще зберігають достатній рівень функціональності (прозорість бар'єру є меншою від $\frac{1}{2}$). Натомість для довжини каналу 4 нм функціональність зберігається в усьому реалістичному діапазоні напруг на затворі й на стоку. Цьому сприяє й висока ефективна маса дірок у $p\text{-WSe}_2$, яка дорівнює 1,4 маси вільного електрона [21] і в кілька разів перевищує значення ефективної маси електронів як для кремнієвого транзистора в площині (001) $0.22m_0$ [1], так і для транзистора на моношарі MoS_2 $0.55m_0$ [10].

Отримані нами оцінки підтверджують реальність створення комплементарного інвертора на основі MoS_2 транзистора з каналом n -типу і WSe_2 транзистора з каналом p -типу, аналогічного до вже реалізованого в [12], але з ультракороткими довжинами каналів у 2–4 нм.

4. Висновки

Нами проведене моделювання меж функціональності польового транзистора з провідним каналом на основі моношару дихалькогеніду перехідного металу та з різними матеріалами витоку/стоку. Квантовомеханічну прозорість каналного бар'єру розраховано з урахуванням реального вигляду потенціалу такого бар'єру. Показано, що транзистор з 4-нм каналом $p\text{-MoS}_2$ та контактами витоку/стоку MoS_2 (металічна модифікація) в області порівняно невеликих напруг на затворі й на стоку ще зберігає достатній рівень функціональності (прозорість бар'єру є меншою від $\frac{1}{2}$). Натомість цей же транзистор для випадку контактів витоку/стоку на основі Pt , коли висота бар'єру Шоттки є суттєво вищою, а прозорість каналного бар'єру – відповідно суттєво меншою, зберігає функціональність і для довжини каналу 2 нм в усьому реалістичному

діапазоні напруг на затворі й на стоку. Аналогічний результат одержано й для транзистора з каналом p - WSe_2 і контактами на основі палладію. Отримані нами оцінки підтверджують реальність створення комплементарного інвертора на основі MoS_2 транзистора n -типу і WSe_2 транзистора p -типу з ультракороткими довжинами каналів у 2–4 нм.

Це ще раз демонструє перспективність застосування транзисторів з ультракороткими каналами на основі дихалькогенідів перехідних металів в електроніці «доби після Мура», зокрема в комплементарних металооксидних напівпровідникових технологіях. Однак практична реалізація таких комплементарних пристроїв з ультракороткими каналами, припустимими з погляду фундаментальних квантово-механічних обмежень, ще наражатиметься на численні труднощі технологічного характеру, оскільки технології ДПМ розроблено на цей момент значно гірше порівняно з традиційними кремнійовими.

Список використаної літератури

[1]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Physics of MOSFET nanotransistors: fundamental limits and restrictions. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 17, No.3, 4–28 (2021). (in Ukrainian).

[2]. Doris, Bruce B.; Dokumaci, Omer H.; Jeong, Meikei K.; Mocuta, Anda; Zhang, Ying; Kanarsky, Thomas S.; Roy, R. A. (December 2002). *Digest. International Electron Devices Meeting: 267–270*. doi:10.1109/IEDM.2002.1175829

[3]. Wakabayashi, Hitoshi; Yamagami, Shigeharu; Ikezawa, Nobuyuki; Ogura, Atsushi; Narihiro, Mitsuru; Arai, K.; Ochiai, Y.; Takeuchi, K.; Yamamoto, T.; Mogami, T. (December 2003). *IEEE International Electron Devices Meeting 2003: 20.7.1–20.7.3*. doi:10.1109/IEDM.2003.1269446

[4]. <https://www.anandtech.com/show/13445/tsmc-first-7nm-euv-chips-taped-out-5nm-risk-in-q2>

[5]. M. V. Strikha, A. I. Kurchak. Fundamentalni obmezhenia dlia dovzhyny kanalu providnosti MOSFET z urakhuvanniam realnoho vyhliadu khodu bariernoho potentsialu. *UJP*, 66, 625–629 (2021). (in Ukrainian).

[6]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Physics of nanotransistors: structure, metrics, and control. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 15, No.4, 18–40 (2018). (in Ukrainian).

[7]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Physics of nanotransistors: unification of transmission model with virtual source model – MVS-transmission model. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 17, No.4, 4–22 (2020). (in Ukrainian).

[8]. Filip A. Rasmussen and Kristian S. Thygesen. Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides. *J. Phys. Chem. C* 119, 13169–13183 (2015).

[9]. Amirhasan Nourbakhsh, Ahmad Zubair, Redwan N. Sajjad, Amir Tavakkoli K. G., Wei Chen, Shiang Fang, Xi Ling, Jing Kong, Mildred S. Dresselhaus, Efthimios Kaxiras, Karl K. Berggren, Dimitri Antoniadis, and Tomás Palacios. MoS_2 Field-Effect Transistor with Sub-10 nm Channel Length. *Nano Lett.* 16, 7798–7806 (2016).

[10]. Maksym V. Strikha, Mykola Yeliseiev, and Anna N. Morozovska. Fundamental miniaturization limits for MOSFETs with a monolayer MoS_2 channel, *Appl. Phys. Lett.* 119, 042102 (2021); doi: 10.1063/5.0056720

[11]. Sajedeh Manzeli, Dmitry Ovchinnikov, Diego Pasquier, Oleg V. Yazyev & Andras Kis. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials* 2, 17033 (2017).

[12]. Ah-Jin Cho, Kee Chan Park & Jang-Yeon Kwon. A high-performance complementary inverter based on transition metal dichalcogenide field-effect transistors. *Nanoscale Research Letters*, 10, 115 (2015).

[13]. June Yeong Lim, Minju Kim, Yeonsu Jeong, Kyeong Rok Ko, Sanghyuck Yu, Hyung Gon Shin, Jae Young Moon, Young Jai Choi, Yeonjin Yi, Taekyeong Kim & Seongil Im. Van der Waals junction field effect transistors with both n- and p-channel transition metal dichalcogenides. *npj 2D Materials and Applications*. 2, 37 (2018).

[14]. T. Finge, F. Riederer, M.R. Mueller, T. Grap, K. Kallis, J. Knoch. Investigations on Field-Effect Transistors Based on Two-Dimensional Materials. *Annalen der Physik*. 529, 1700087 (2017).

[15]. Hao-Ling Tang, Ming-Hui Chiu, Chien-Chih Tseng, Shih-Hsien Yang, Kuan-Jhih Hou,

Sung-Yen Wei, Jing-Kai Huang, Yen-Fu Lin, Chen-Hsin Lien, and Lain-Jong Li. Multilayer Graphene–WSe₂ Heterostructures for WSe₂ Transistors. *ACS Nano* 2017, 11, 12817–12823 (2017).

[16]. Zhi-Qiang Fan, Xiang-Wei Jiang, Jun-Wei Luo, Li-Ying Jiao, Ru Huang, Shu-Shen Li, and Lin-Wang Wang. In-plane Schottky-barrier field-effect transistors based on 1T/2H heterojunctions of transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B* 96, 165402 (2017).

[17]. Adiba Zahin. Schottky Barrier Heights at Two-Dimensional Metallic and Semiconducting Transition-Metal Dichalcogenide Interfaces. A Thesis submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of Master of Science in Electrical Engineering. University of California, Riverside. December 2017.

[18]. H. P. Peka, V. I. Strikha. Poverkhnevi ta kontaktni yavlyshcha u napivprovodnykakh (K.: Lybid 1992). (*in Ukrainian*).

[19]. M. Lundstrom, *Fundamentals of Nanotransistors* (Singapore: World Scientific: 2018); www.nanohub.org/courses/NT

[20]. Yangyang Wang, Ruoxi Yang, Ruge Quhe, Hongxia Zhong, Linxiao Cong, Meng Ye, Zeyuan Ni, Zhigang Song, Jinbo Yang, Junjie Shi, Ju Li, and Jing Lu. Does P-type Ohmic Contact Exist in WSe₂-metal Interfaces? arXiv:1508.00300 (2015).

[21]. Po-Chun Yeh, Wencan Jin, Nader Zaki, Datong Zhang, Jonathan T. Liou, Jerzy T. Sadowski, Abdullah Al-Mahboob, Jerry I. Dadap, Irving P. Herman, Peter Sutter, and Richard M. Osgood, Jr. Layer-dependent electronic structure of an atomically heavy two-dimensional dichalcogenide. *Phys. Rev. B* 91, 041407 (R) (2015).

Стаття надійшла до редакції 14.04.2022 р.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pr, 73.23.Ad, 84.32.Ff, 85.35.-p

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258445

FUNDAMENTAL LIMITS FOR THE LENGTH OF CONDUCTION CHANNEL IN THE FET ON TRANSITION METALS DICHALCOGENIDE SINGLE LAYER BASE

M. V. Strikha^{1,2}, *K. O. Korzh*¹

¹Taras Shevchenko Kyiv National University
Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Sciences,
4g Hlushkov Av, Kyiv, Ukraine, phone (044) 526 0532

²V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,
41 Nauky Av, Kyiv, Ukraine, phone (044) 525 6033
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Summary

The modeling of the limits of functionality for the FET with conduction channel on transition metals dichalcogenide single layer base and with different source/drain contacts material was performed in this article. The quantum mechanical transparency of the channel barrier was calculated with allowance for the realistic form of the barrier potential. It is demonstrated, that the FET with 4-nm channel of n-MoS₂ and MoS₂ (metallic modification) source/drain contacts retains high level of functionality for the range of comparatively low gate and drain voltages (the barrier transparency is lower than ½). The similar FET with Pt source/drain contacts, when Schottky barrier is essentially higher and the barrier transparency is essentially lower, keep it's functionality for the 2 nm channel as well for all the realistic values of gate and drain voltages. The similar result was obtained for the FET with p-WSe₂ channel and Pd contacts as well. The obtained estimations confirm the possibility of the complementary inverter on MoS₂ *n*-type FET and WSe₂ *p*-type FET with ultra-short channels in 2–4 nm range.

This demonstrates the perspectives for the application of the FETs with ultra-short channels on transition metal dichalcogenides base in “more than Moore” electronics, especially in the complementary metal-oxide semiconductor technologies. The practical application of such complementary devices with ultra-short channels, possible from the point of view of the fundamental quantum mechanical restrictions, will, however, meet the numerous technological difficulties, because the TMD technologies are developed now much worthier than the traditional silicon ones.

Keywords: field effect transistor, single layer, transition metal dichalcogenide, tunneling, contacts

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pr, 73.23.Ad, 84.32.Ff, 85.35.-p

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258445

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ МЕЖІ ДОВЖИН КАНАЛІВ ПРОВІДНОСТІ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ НА МОНОШАРАХ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

М. В. Стріха^{1,2}, К. О. Корж¹

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 526 0532;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 525 6033,
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Реферат

В статті проведено моделювання меж функціональності польового транзистора з провідним каналом на основі моношару дихалькогеніду перехідного металу та з різними матеріалами витоку/стоку. Квантовомеханічну прозорість каналного бар'єру розраховано з урахуванням реального вигляду потенціалу такого бар'єру. Показано, що транзистор з 4-нм каналом n-MoS₂ та контактами витоку/стоку MoS₂ (металічна модифікація) в області порівняно невеликих напруг на затворі й на стоку ще зберігає достатній рівень функціональності (прозорість бар'єру є меншою від 1/2). Натомість цей же транзистор для випадку контактів витоку/стоку на основі Pt, коли висота бар'єру Шотткі є суттєво вищою, а прозорість каналного бар'єру – відповідно суттєво меншою, зберігає функціональність і для довжини каналу 2 нм в усьому реалістичному діапазоні напруг на затворі й на стоку. Аналогічний результат одержано й для транзистора з каналом p-WSe₂ і контактами на основі паладію. Отримані нами оцінки підтверджують реальність створення комплементарного інвертора на основі MoS₂ транзистора n-типу і WSe₂ транзистора p-типу з ультракороткими довжинами каналів у 2–4 нм.

Це ще раз демонструє перспективність застосування польових транзисторів з ультракороткими каналами на основі дихалькогенідів перехідних металів в електроніці «доби після Мура», зокрема в комплементарних металооксидних напівпровідникових технологіях. Однак практична реалізація таких комплементарних пристроїв з ультракороткими каналами, припустимими з погляду фундаментальних квантовомеханічних обмежень, ще наражатиметься на численні труднощі технологічного характеру, оскільки технології дихалькогенідів перехідних металів розроблено на цей момент значно гірше порівняно з традиційними кремнієвими.

Ключові слова: польовий транзистор, моношар, дихалькогенід перехідного металу, тунелювання, канал, контакти

УДК 538.91Ф405; 548.5.01

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258446

ПРО НЕМОЖЛИВІСТЬ ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛЬНОЇ НЕГАТИВНОЇ ЄМНОСТІ В ТРАНЗИСТОРАХ MOSFET З ІЗОЛЯТОРАМИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ШАРІВ ДІЕЛЕКТРИКА ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА

М. В. Стріха^{1,2}, Г. М. Морозовська³

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна,

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

³Інститут фізики НАН України,

пр. Науки, 46, Київ, Україна

E-mail: anna.n.morozovska@gmail.com

ПРО НЕМОЖЛИВІСТЬ ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛЬНОЇ НЕГАТИВНОЇ ЄМНОСТІ В ТРАНЗИСТОРАХ MOSFET З ІЗОЛЯТОРАМИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ШАРІВ ДІЕЛЕКТРИКА ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА

М. В. Стріха, Г. М. Морозовська

Анотація. Розглянуто кремнійовий MOSFET, у якому ізолятор під затвором сформовано з тонких шарів діелектрика SiO_2 та слабого сегнетоелектрика HfO_2 . Досліджено можливість реалізації в такій системі стійкої негативної ємності ізолятора, що відкрило б можливість для зниження підпорогового розкиду до величин, нижчих від порового значення, 60 мВ/дек. для кімнатної температури, та напруги живлення до значень, нижчих від фундаментальної Больцманівської межі, 0,5 В, і тому стало б важливим кроком на шляху до дальшої мініатюризації MOSFET. Показано, що теоретично можливо досягнути перехідної негативної ємності сегнетоелектрика, якщо заряд на пластинах конденсатора збільшується в часі повільніше, аніж поляризація сегнетоелектрика. Але така негативна ємність принципово має перехідний характер. Спроба стабілізувати її в часі в системах тонких шарів діелектрика і сегнетоелектрика потребує стабільно додатної вільної енергії та ємності всієї системи. А тому ефект негативної ємності окремо сегнетоелектрика ніяк не виявлятиметься «назовні» (у т. ч. у транзисторних застосуваннях).

Ключові слова: негативна ємність, сегнетоелектрик, діелектрик, підпороговий розкид, Больцманівська межа, транзистор

ON THE IMPOSSIBILITY OF A STABLE NEGATIVE CAPACITANCE REALIZATION IN MOSFET TRANSISTORS WITH INSULATORS BASED ON THIN LAYERS OF DIELECTRIC AND FERROELECTRIC

M. V. Strikha, A. M. Morozovska

Abstract. We consider a silicon MOSFET, in which the gate insulator is formed from thin layers of a dielectric SiO_2 and a weak ferroelectric HfO_2 . We study the possibility of implementing a stable negative capacitance of the insulator in such a system, which would open the principal possibility to reduce the subthreshold swing to the values below the threshold, 60 mV/decade at room temperature, and supply voltage to the values below the fundamental Boltzmann limit, 0.5 V, which would be an important step towards further miniaturization of MOSFETs. It is shown theoretically that it is possible to achieve a transient negative capacitance of a ferroelectric in the situation when the charge at the capacitor plates increases more slowly than the ferroelectric polarization. Note that the negative capacity is fundamentally transient. Its temporal stabilization in thin dielectric and ferroelectric layers requires stable positive free energy and capacity of the whole system. Therefore, the effect of the negative capacitance of a ferroelectric itself cannot be manifested “outside” the ferroelectric, including the transistor applications.

Keywords: negative capacitance, ferroelectric, dielectric, sub-threshold swing, Boltzmann limit, transistor

1. Вступ

Протягом останніх років тривають інтенсивні спроби створення пристроїв, які використовували б передбачений Рольфом Ландауером ще в 1976 р. [1] ефект від’ємної ємності (див. [2] і посилання в цій роботі). В разі успіху такі спроби призвели б до справжнього прориву в масштабуванні приладів сучасної електроніки [3]. Зокрема, в [2] зроблено висновок про перспективність використання з цією метою сегнетоелектриків, які:

- (а) Виявляють стійкі сегнетоелектричні властивості при товщині плівок 5 нм і менше;
- (б) Сполучні з технологією CMOS;
- (в) Термічно стабільні в поєднанні з кремнієм;
- (г) Піддаються конформному осаджуванню на 3D підкладки;
- (д) Мають ширшу заборонену зону, ніж кремній, і формують при контакті значний бар’єр для електронів з зони провідності кремнію.

Принциповою можливістю зниження в разі успіху підпорогового розкиду до величин, нижчих від порогового значення 60 мВ/дек. за кімнатної температури, та напруги живлення до значень, нижчих від фундаментальної

Больцманівської межі 0,5 В, обумовлено значний інтерес до створення зазначених систем з використанням сегнетоелектрика (див. напр. роботу [4] і літературу до неї).

2. Кремнійовий MOSFET з підзатворним комбінованим ізолятором типу діелектрик-сегнетоелектрик.

Нижче ми розглянемо систему, де як затвор використано традиційний n^+ полікремній, підзатворний ізолятор сформовано з тонких шарів SiO_2 та HfO_2 , провідним каналом транзистора є кремній (для визначеності – p -типу), див. рис. 1. Спонтанна поляризація слабого сегнетоелектрика HfO_2 , залежно від умов, може лежати в діапазоні 2–40 мкКл/см², ширина забороненої зони дорівнює 5,8 еВ, спорідненість електрона до вакууму ~ 2 еВ, і відносна діелектрична проникність – 25. Така система задовольняє всім переліченим вище сформульованим у [2] вимогам.

На рис. 1 зображено таку систему у випадку плоских зон [5, 6], для реалізації якого до затвору прикладено напругу плоских зон V_{FB} , яка визначається різницею робіт виходу затвору і напівпровідникового каналу, та зарядом, присутнім на межі поділу HfO_2 – Si. Вва-

жаємо, що весь такий заряд обумовлений поляризацією сегнетоелектрика P_s , яка залежить від напруги на затворі (зарядом на електронних пастках на інтерфейсі при цьому нехтуємо). Враховуючи те, що для сильно легованого електронного полікремнію затвору робота виходу наближено дорівнює спорідненості електрона до вакууму, а для кремнію каналу – тій таки спорідненості плюс відстані від рівня Фермі до дна зони провідності (рис. 1), для напруги плоских зон за аналогією до [6] маємо:

$$V_{FB} = \frac{E_F - E_c}{e} - \frac{P_s(V_G)}{C_{ins}}. \quad (1)$$

Тут напруга на затворі позначена як V_G .

Ємність двошарового ізоляторного проміжку, зображеного на рис. 1, віднесена до одиниці площі, знаходимо з формули:

$$\frac{1}{C_{ins}} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{HfO_2}} = \frac{t_{SiO_2}}{\epsilon_o \epsilon_{SiO_2}} + \frac{t_{HfO_2}}{\epsilon_o \epsilon_{HfO_2}}. \quad (2)$$

У (2) входять товщини й відносні діелектричні проникності прошарків SiO_2 та HfO_2 , ϵ_o – універсальна діелектрична стала. Відзначмо, що вираз (2) записано для випадку, якщо HfO_2 діє як звичайний лінійний діелектрик. У наступному розділі нашої роботи покажемо, як врахування сегнетоелектричної природи HfO_2 може привести до появи в (2) негативної ємності, тотожної від’ємному значенню відносної діелектричної проникності.

Зробимо важливе застереження: взагалі кажучи, в наносистемах діелектрична проникність є не локальною характеристикою. Вона є характеристикою всієї системи, яку потрібно розглядати в рамках підходу, розвинутого в [7]. Однак у цій роботі ми використовуємо спрощену формулу (2), що не змінить одержаних нами якісних результатів.

З урахуванням (1, 2) запишемо стандартний вираз теорії транзисторів [6], що пов’язує напругу на затворі V_G з поверхневим потен-

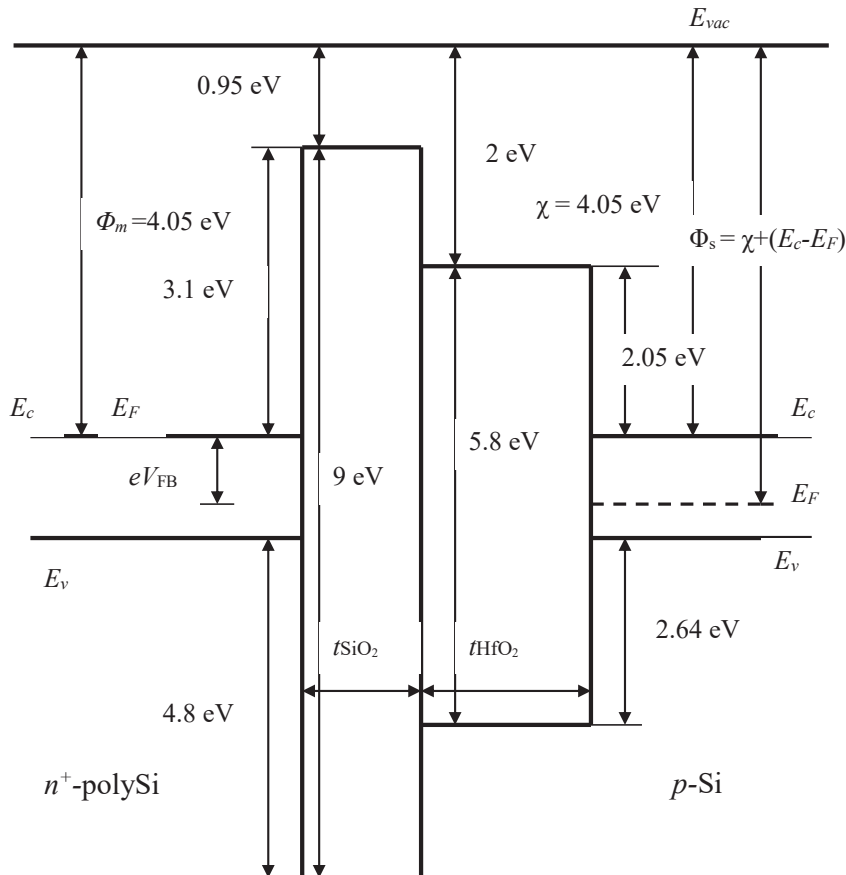


Рис. 1. Система, що вивчається: як затвор використано традиційний n^+ полікремній, підзатворний ізолятор сформовано з тоних шарів SiO_2 та HfO_2 , провідним каналом транзистора є кремній p -типу.

ціалом ψ_s і поверхневою густиною заряду Q_s у напівпровіднику:

$$V_G^* = V_G - V_{FB} = -\frac{Q_s(\psi_s)}{C_{ins}} + \psi_s. \quad (3)$$

Порогова напруга V_T , при якій канал переходить у режим інверсії, відповідає відомій умові [5]:

$$\begin{aligned} \psi_s = 2\psi_B &= \frac{2kT}{e} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right); \\ n_i &= \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Тут $N_{c,v}$ – ефективна густина станів у зоні провідності й валентній зоні, N_a – концентрація акцепторів у кремнієвому каналі, E_g – ширина забороненої зони. Враховуючи те, що в момент переходу в режим інверсії електронів у каналі все ще небагато, і заряд обумовлений зарядом іонізованих акцепторів у шарі виснаження, для порогової напруги (див. [6]) остаточно запишемо:

$$V_T = V_{FB} + \frac{\sqrt{4e\epsilon_o\epsilon_{Si}\psi_B N_a}}{C_{ins}} + 2\psi_B. \quad (5)$$

У випадку виснаження вільні носії в каналі відсутні на відстані W від інтерфейсу $\text{HfO}_2 - \text{Si}$. Таким чином, обкладинками конденсатора в цьому випадку є затвор з одного боку, і підкладинка під провідним каналом кремнію, де зберігається нормальна р-провідність – з другого [8]. А це означає, що еквівалентну підзатворну ємність C_G , що формується єм-

ностями ізолятора і напівпровідника, можна зобразити так, як на рис. 2(а). У випадку виснаження для неї одержуємо:

$$\frac{1}{C_G^{dep}} = \frac{1}{C_{ins}} + \frac{1}{C_s}. \quad (6)$$

Тут ємність ізолятора визначається виразом (2), а ємність шару Шоттки в напівпровіднику дорівнює

$$C_s = \frac{\epsilon_o\epsilon_{Si}}{W(\psi_s)}; \quad W(\psi_s) = \sqrt{\frac{2\epsilon_o\epsilon_{Si}\psi_s}{eN_a}}. \quad (7)$$

У випадку, коли на пристрій подано напругу на затвор і на стік, решту електродів заземлено, а малою ємністю між електродом стоку й точкою віртуального витоку, що характеризується значенням поверхневого потенціалу ψ_s , можемо знехтувати, зі схеми на рис. 2 маємо:

$$\psi_s = \frac{C_{ins}}{C_{ins} + C_s} V_G^*. \quad (8)$$

Такий вираз є фактично розв’язком рівняння (3) для часткового випадку, коли напруга на затворі є меншою від порогової напруги (5). З урахуванням того, що струм на стоку визначається величиною поверхневого потенціалу [8], одержуємо:

$$I_d \sim \exp\left(\frac{e\psi_s}{kT}\right) = \exp\left(\frac{eC_{ins}V_G^*}{kT(C_{ins} + C_s)}\right). \quad (9)$$

Звідси знаходимо підпороговий розкид – параметр, який показує, наскільки треба збіль-

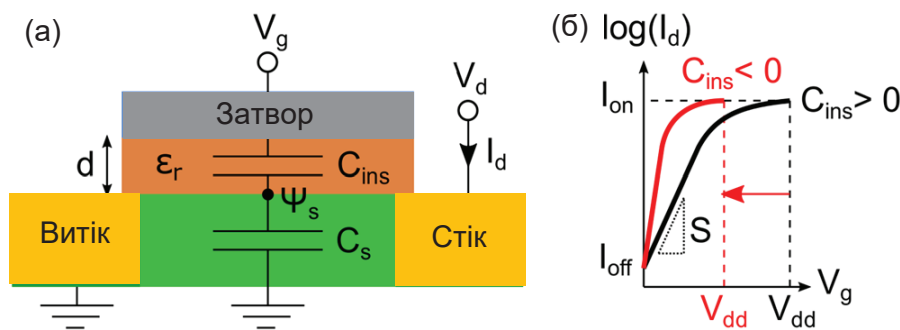


Рис. 2. Еквівалентна ємнісна схема зображеного на рис. 1 MOSFET (а) і залежність струму стоку від напруги на затворі (б). Адаптовано з роботи [2].

шити напругу на затворі, щоб досягти збільшення струму стоку в 10 разів:

$$S = \left[\frac{\partial(\log_{10} I_d)}{\partial V_G^*} \right]^{-1} = 2,3 \frac{kT}{e} \left(1 + \frac{C_s}{C_{ins}} \right). \quad (10)$$

Мінімальне значення цього параметру, яке досягається для кімнатної температури, дорівнює 60 мВ/дек. Гіпотетичний перехід у (10) до від'ємної ємності ізолятора дозволив би знизити значення S нижче від цієї межі, а це значить, що струмові стоку в режимі ON відповідатиме менша напруга живлення на стоку V_{dd} (Рис. 2(б)). Це відкриває теоретичну можливість знизити цю напругу нижче від фундаментальної Больцманівської межі 0,5 В (нині досягнуто робочих значень у 0,7 В), що відкривало б можливості дальшої мініатюризації MOSFET.

3. Реалізація негативної ємності на пристрої з використанням сегнетоелектрика.

Для звичайного лінійного діелектрика з товщиною d і відносною діелектричною проникністю ϵ_r за означенням ємність, віднесена до одиниці площі, при вміщенні його в двохтермінальний конденсатор дорівнює

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\epsilon_o \epsilon_r}{d} = \frac{1}{d} \frac{dD}{dE}. \quad (11)$$

Тут D – електрична індукція

$$D = \epsilon_o E + P. \quad (12)$$

У лінійних діелектриках (рис. 3, ліворуч), де поляризація P пропорційна до напруженості поля E , $D = \epsilon_o \epsilon_r E$ і ємність за означенням не може бути негативною. Однак у сегнетоелектрику (рис. 3, праворуч), де залежність $P(E)$ вже нелінійна і характеризується гістерезисом, така можливість теоретично з'являється, якщо якимось чином реалізується термодинамічно-нестійка центральна ділянка гістерезису, позначена червоним кольором на рис. 3, праворуч (див. напр. [1–3]).

У сегнетоелектрику

$$\epsilon_o \epsilon_f = \frac{dD}{dE_f} = \epsilon_o + \frac{dP_s}{dE_f} \approx \frac{dP_s}{dE_f}. \quad (13)$$

У термодинамічній моделі Ландау [9] вільна енергія сегнетоелектрика записується як:

$$G_f = \alpha P^2 + \beta P^4 - E_f P. \quad (14)$$

де E_f – це поле в сегнетоелектрику, яке включає в себе зовнішнє поле та внутрішнє поле «деполяризації».

Цей вигляд вільної енергії зображений на рис. 4(а); він дозволяє описати перехід між двома стійкими станами з поляризацією $+P_s$ і $-P_s$ через нестійкий стан $P = 0$.

Р. Ландауер в [1] вперше запропонував використати залежність (14), де коефіцієнти Ландау $\alpha < 0$, $\beta > 0$, для отримання негативної ємності. Мінімізуючи вільну енергію за P , одержимо вираз для електричного поля в сегнетоелектрику:

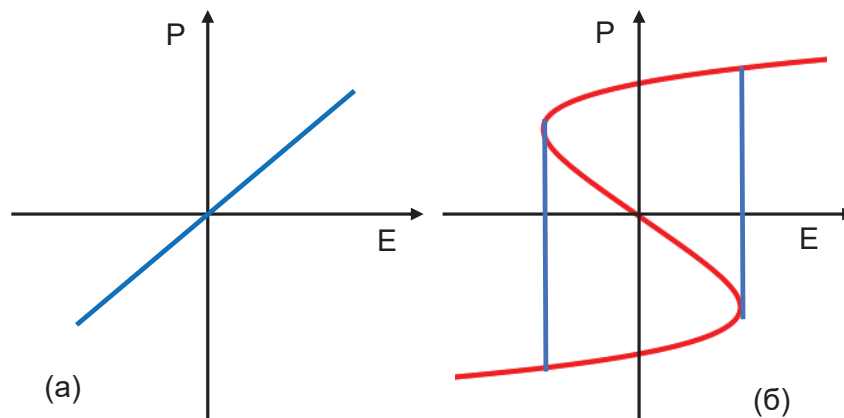


Рис. 3. Поляризація звичайного діелектрика (ліворуч) і сегнетоелектрика (праворуч) як функція електричного поля.

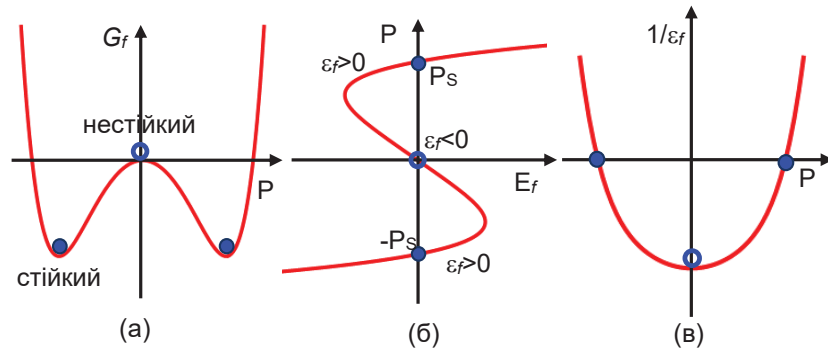


Рис. 4. Вільна енергія сегнетоелектрика при $E_f = 0$ (а), його електрична поляризація P в залежності від E_f (б) та обернена діелектрична проникність в залежності від P (в). Свійкі та нестійкі стани поляризації зображені суцільними та пустим кружечком відповідно. Адаптовано з [2].

$$E_f = 2\alpha P + 4\beta P^3. \quad (15)$$

$$\frac{dE_f}{dt} = \frac{1}{\varepsilon_o} \left(\frac{dQ}{dt} - \frac{dP}{dt} \right). \quad (18)$$

Залежність (15), зображена на рис. 4(б), має S-подібний вигляд з ділянкою негативного нахилу, де в силу залежності (13) може бути реалізовано негативну діелектричну проникність сегнетоелектрика і, відповідно, негативну ємність. З (13) і (15) одержуємо:

$$\varepsilon_f = \frac{1}{\varepsilon_o(2\alpha + 12\beta P^2)}. \quad (16)$$

Оскільки $\alpha < 0$, то для малих значень спонтанної поляризації одержуємо область, де реалізується негативна діелектрична проникність (рис. 4 (в)). Однак така негативна ємність є суто перехідним явищем, що реалізується під час перемикання між двома поляризаціями.

Справді, під час переходу від стану з $-P_s$ до стану з $+P_s$ поляризація зростає в часі, $\frac{dP}{dt} > 0$. Реалізація негативної ємності означає, що поле при цьому в часі зменшується, $\frac{dE_f}{dt} < 0$. Використовуючи теорему Гаусса і вираз (12), запишемо вираз, що пов'язує заряд у пластинах конденсатора і електричну індукцію:

$$Q = D = \varepsilon_o E_f + P. \quad (17)$$

Звідси видно, що нульове поле в сегнетоелектрику відповідає ситуації, коли зовнішнє поле, зумовлене зарядом пластин, повністю компенсує внутрішнє поле поляризації.

З (17) одержуємо:

Звідси видно, що від'ємний знак похідної поля за часом у (18) може реалізуватися тоді, коли заряд на пластинах збільшується в часі повільніше, ніж поляризація сегнетоелектрика. Це ще раз демонструє перехідний характер негативної ємності в такій системі.

Щоб стабілізувати це перехідне явище, в [2] запропоновано систему типу зображеної на рис. 1, де в тісному контакті перебувають шари діелектрика й сегнетоелектрика. Вільна енергія в діелектрику дорівнюватиме

$$G_d = \frac{D^2}{2\varepsilon_o\varepsilon_{SiO_2}} - E_d D. \quad (19)$$

У наближенні $D \sim P_s$ повну енергію, віднесену до одиниці площі, можна записати як:

$$G_t = G_f t_{HfO_2} + G_d t_{SiO_2} = \left(\alpha t_{HfO_2} + \frac{t_{SiO_2}}{2\varepsilon_o\varepsilon_{SiO_2}} \right) P^2 + \beta t_{HfO_2} P^4 - VP. \quad (20)$$

Тут і далі ми для спрощення записуватимемо напругу на затворі V_G^* (3) як V . Зауважимо, що в (20) залежність вільної енергії сегнетоелектрика G_f (14) від поляризації P без напруги, та зі зростанням V до значення V_c , коли відбувається зміна напрямку спонтанної поляризації, має вигляд, зображений на рис. 5, ліворуч. Натомість залежність вільної енергії діелектрика G_d (19) для тих-таки значень напруги має вигляд, зображений на рис. 5 праворуч.

Якщо вираз у дужках у правій частині (20) додатний, то повна енергія додатна для всіх значень поляризації при $V = 0$. Умовою для цього є

$$t_{HfO_2} \leq t_{crit} = -\frac{t_{SiO_2}}{2\alpha\epsilon_o\epsilon_{SiO_2}}. \quad (21)$$

Якщо цю умову не виконано, $t_{HfO_2} > t_{crit}$, то процес зміни поляризації від стану з $-P_s$ до стану з $+P_s$, порівняно з випадком наявності лише сегнетоелектрика, описуваного виразом (14), містить такі особливості (докладніше див. [2]): діелектрик поляризує сегнетоелектрик, зменшуючи енергетичний бар'єр у залежності G_f і значення спонтанної поляризації. При $V = 0$ сегнетоелектрик усе ще має додатну ємність. Не екранована поляризація призводить до появи додатного поля деполіаризації в сегнетоелектрику і до протилежного (від'ємного) поля поляризації в діелектрику. Коли напруга перевищує певне критичне значення, відбувається перехід до додатної поляризації, який супроводжується суттєвим зменшенням поля в сегнетоелектрику через ефект деполіаризації, що призводить до появи перехідної негативної ємності, подібної до тієї, яку ми розглядали вище. Коли напруга знову спадає до нуля, система залишається в стані з додатною спонтанною поляризацією.

Однак для випадку $t_{HfO_2} \leq t_{crit}$ (наприклад, через те, що товщина шару діелектрика в (21)

зробилася більшою), ситуація може виявитися іншою. У цьому випадку стан з негативною ємністю в точці з нульовою поляризацією робиться стійким, через те, що йому відповідає мінімум повної енергії. Коли на затвор прикладено додатну напругу, поляризація збільшується; але водночас поле в сегнетоелектрику зменшується через поле деполіаризації, індуковане діелектриком, тобто $\frac{dP}{dE_f} < 0$. Однак система в цілому залишається стабільною, оскільки кривизна G_f і, відповідно, ємність усього проміжку ізолятора завжди додатні. Коли напруга перевищить критичне значення, сегнетоелектрик теж перейде в стан із додатною ємністю. Але, зі зменшенням напруги до нуля, сегнетоелектрик повернеться в вихідний стан з від'ємною ємністю.

Такі міркування дозволили авторам [2] говорити про принципову можливість одержання стабільної в часі негативної ємності в системі сегнетоелектрик-діелектрик і перспективу використання її для зниження підпорогового розкиду (10) до величин, нижчих від порогового значення 60 мВ/дек. для кімнатної температури. Це, в свою чергу, відкривало б теоретичну можливість знизити напругу живлення нижче від фундаментальної Больцманівської межі 0,5 В, що стало б важливим кроком на шляху до дальшої мініатюризації MOSFET. Тому тривають інтенсивні спроби реалізувати такі системи [4], які, однак, не реалізувалися успіхом на практиці.

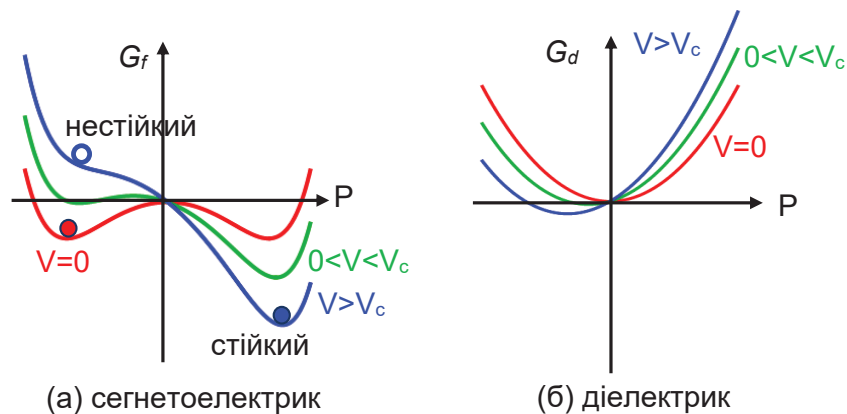


Рис. 5. Залежність вільної енергії сегнетоелектрика G_f (ліворуч) та вільної енергії діелектрика G_d (праворуч) від поляризації. Значенню напруги V_c відповідає зміна напрямку спонтанної поляризації.

4. Обговорення та висновки.

Безуспішність згаданих вище спроб має, очевидно, просте пояснення. Справді, хоча від'ємна ємність сегнетоелектрика в розглянутому вище випадку $t_{HfO_2} \leq t_{crit}$ є стійкою, однак повна ємність C_{ins} в силу вигляду (20) завжди залишається додатною. А, оскільки ємність принципово є не локальною, а повною характеристикою системи, саме ця повна ємність (а не від'ємна ємність окремо сегнетоелектрика) входять в усі рівняння, які описують роботу транзистора, зокрама і в вираз для підпорогового розкиду (10). Тому, очевидно, надії на те, що ефект негативної ємності допоможе зменшити підпороговий розкид нижче від критичного значення 60 мВ/дек. для кімнатної температури, і тим сприятиме дальшій мініатюризації MOSFET, не можна вважати реалістичними.

Теоретично можливо досягнути перехідної негативної ємності сегнетоелектрика в ситуації, коли заряд на пластинах конденсатора збільшується в часі повільніше, аніж поляризація сегнетоелектрика (див. вираз (18)). Але така негативна ємність принципово має перехідний характер. Спроба стабілізувати її в часі на спосіб, описаний у [2], в системах, типу зображеної на рис. 1, потребує стабільно додатної вільної енергії (20) та ємності всієї системи. А тому ефект негативної ємності окремо сегнетоелектрика ніяк не виявлятиметься «назовні» (напр. у транзисторних застосуваннях).

Автори вдячні Ф. Т. Ваську за зроблене ним цінне зауваження та НАН України за часткову підтримку цієї роботи. Один з авторів (МВС) також вдячний за це Київському національному університету імені Тараса Шевченка.

Список використаної літератури

- [1]. R. Landauer. Can capacitance be negative? *Collect. Phenom.*, 2, 167–170 (1976).
- [2]. Michael Hoffmann, Stefan Slesazek, Thomas Mikolajick. Progress and future prospects of negative capacitance electronics: A materials perspective. *APL Mater.* 9, 020902 (2021).
- [3]. S. Salahuddin, S. Datta. The era of hyper-scaling in electronics. *Nat. Electron.* 1, 442–450 (2018).
- [4]. A. Morozzi, M. Hoffmann, R. Mulargia, S. Slesazek and E. Robutti. Negative capacitance devices: sensitivity analyses of the developed TCAD ferroelectric model for HZO. *Journal of Instrumentation.* 17. C01048 (2022).
- [5]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. physics of nanotransistors: MOSFET theory in traditional approach, zero level virtual source model and depletion approximation. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 16, No.1, 7–40 (2019). (in Ukrainian).
- [6]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Physics of nanotransistors: gate voltage and surface potential, mobile charge in bulk MOS and in thin SOI. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 16, No.2, 5–31 (2019). (in Ukrainian).
- [7]. Eugene A. Eliseev, Mykola E. Yeliseiev, Sergei V. Kalinin and Anna N. Morozovska. Whither steady-state negative capacitance of a ferroelectric film? (Private communication, 2021).
- [8]. M. Lundstrom, *Fundamentals of Nanotransistors* (Singapore: World Scientific: 2018); www.nanohub.org/courses/NT
- [9]. L. Landau. On the theory of phase transitions. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* 7, 19–32 (1937); *Ukr. J. Phys.* 53, Special issue, 25–35 (2008).

Стаття надійшла до редакції 02.02.2022 р.

UDC 538.91Φ405; 548.5.01

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258446

**ON THE IMPOSSIBILITY OF A STABLE NEGATIVE CAPACITANCE
REALIZATION IN MOSFET TRANSISTORS WITH INSULATORS BASED ON THIN
LAYERS OF DIELECTRIC AND FERROELECTRIC**

M. V. Strikha^{1,2}, *A. M. Morozovska*³

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems,
Hlushkov Ave., 4g, Kyiv, Ukraine;

²V.Lashkariov Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine,
Nauky Ave., 41, Kyiv, Ukraine,

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

³Institute of Physics, NAS Ukraine,

Nauky Ave., 46, Kyiv, Ukraine,

E-mail: anna.n.morozovska@gmail.com

Summary

In recent years, there have been intense attempts to create devices that would use a negative capacity effect predicted by Rolf Landauer as early as 1976. If successful, such attempts would lead to a real breakthrough in the scaling of modern electronics devices. In particular, the use of ferroelectrics for this purpose, which show stable ferroelectric properties at film thicknesses of 5 nm and less; are CMOS-compatible and thermally stable in combination with silicon; allow deposition on 3D substrates; have a wider band gap than silicon and form a significant contact barrier for the electrons from the silicon conduction band. The principal possibility of reduction (in case of success) the subthreshold swing and supply voltage to the values below the fundamental limits define the great interest in the creation of these systems using ferroelectrics.

We consider a silicon MOSFET, in which the gate insulator is formed from thin layers of a dielectric SiO₂ and a weak ferroelectric HfO₂. We study the possibility of implementing a stable negative capacitance of the insulator in such a system, which would open the principal possibility to reduce the subthreshold swing to the values below the threshold, 60 mV/decade at room temperature, and supply voltage to the values below the fundamental Boltzmann limit, 0.5 V, which would be an important step towards further miniaturization of MOSFETs. It is shown theoretically that it is possible to achieve a transient negative capacitance of a ferroelectric in the situation when the charge at the capacitor plates increases more slowly than the ferroelectric polarization. Note that the negative capacity is fundamentally transient. Its temporal stabilization in thin dielectric and ferroelectric layers requires stable positive free energy and capacity of the whole system. Therefore, the effect of the negative capacitance of a ferroelectric itself cannot be manifested “outside” the ferroelectric, including the transistor applications.

This negative result has its own value for the development of corresponding applications in perspective directions. Actually, the failure of the above attempts is obviously a simple explanation. Indeed, even the negative capacitance of the ferroelectric can be stabilized, the total capacitance of the gate insulator always remains positive. And since the capacitance is not a local, but a global characteristic of the system, it is this total capacitance (rather than the negative capacitance of the individual ferroelectric layer) included in all equations that describe the operation of the transistor,

and in the expression for the subthreshold swing. Therefore, it is unrealistic to hope that the negative capacitance effect will help reduce the subthreshold swing below the critical value, and thus contribute to further miniaturization of the MOSFET.

Keywords: negative capacitance, ferroelectric, dielectric, sub-threshold swing, Boltzmann limit, transistor

УДК 538.91Ф405; 548.5.01

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258446

ПРО НЕМОЖЛИВІСТЬ ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛЬНОЇ НЕГАТИВНОЇ ЄМНОСТІ В ТРАНЗИСТОРАХ MOSFET З ІЗОЛЯТОРАМИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ШАРІВ ДІЕЛЕКТРИКА ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА

М. В. Стріха^{1,2}, Г. М. Морозовська³

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна,

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

³Інститут фізики НАН України,

пр. Науки, 46, Київ, Україна

E-mail: anna.n.morozovska@gmail.com

Реферат

Протягом останніх років тривали інтенсивні спроби створити пристрої, що використовували б ефект негативної ємності, передбачений Ролфом Ландауером у 1976 році. В разі успіху, такі спроби призвели б до справжнього прориву у масштабуванні пристроїв сучасної електроніки. Зокрема, розглядається використання з цією метою сегнетоелектриків, які виявляють стійкі сегнетоелектричні властивості при товщині плівок 5 нм і менше; сполучні з технологією CMOS; термічно стабільні в поєднанні з кремнієм; піддаються конформному осаджуванню на 3D підкладинки; мають ширшу заборонену зону, ніж кремній, і формують при контакті значний бар'єр для електронів з зони провідності кремнію. Принципова можливість зменшення, в разі успіху, підпорогового розкиду й напруги живлення нижче від фундаментальних граничних значень зумовлює значний інтерес до створення таких систем з використанням сегнетоелектриків.

Розглянуто кремнійовий MOSFET, у якому ізолятор під затвором сформовано з тонких шарів діелектрика SiO₂ та слабого сегнетоелектрика HfO₂. Досліджено можливість реалізації в такій системі стійкої негативної ємності ізолятора, що відкрило б можливість для зниження підпорогового розкиду до величин, нижчих від порогового значення, 60 мВ/дек. для кімнатної температури, та напруги живлення до значень, нижчих від фундаментальної Больцманівської межі, 0,5 В, що стало б важливим кроком на шляху до дальшої мініатюризації MOSFET. Показано, що теоретично можливо досягнути перехідної негативної ємності сегнетоелектрика якщо заряд на пластинах конденсатора збільшується в часі повільніше, аніж поляризація сегнетоелектрика. Але така негативна ємність принципово має перехідний характер. Спроба стабілізувати її в часі в системах тонких шарів діелектрика і сегнетоелектрика потребує стабільно додатної вільної

енергії та ємності всієї системи. А тому ефект негативної ємності окремо сегнетоелектрика ніяк не виявлятиметься «назовні» (у т. ч. у транзисторних застосуваннях).

Такий негативний результат має, однак, власне значення для розвитку відповідних перспективних напрямків прикладних досліджень. Справді, неуспіх усіх попередніх спроб створити пристрої на основі ефекту негативної ємності має, очевидно, просте пояснення. Адже навіть якщо негативну ємність сегнетоелектрика буде стабілізовано, загальна ємність ізолятора під затвором завжди залишатиметься додатною. Оскільки ємність є не локальною, а загальною характеристикою всієї системи, то саме загальна ємність (а не від'ємна ємність окремо взятого шару сегнетоелектрика) входить до всіх рівнянь, які описують роботу транзистора, і в вираз для підпорогового розкиду. Через те не можна сподіватися, що ефект негативної ємності знизить підпороговий розкид нижче від критичного значення і допоможе дальшій мініатюризації транзисторів MOSFET.

Ключові слова: негативна ємність, сегнетоелектрик, діелектрик, підпороговий розкид, Больцманівська межа, транзистор

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 543.06:577.15:543.553

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.239789

БІОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛТ

Д. О. Мруга, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін

Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150,
03680, м. Київ, Україна, 044 526 1169
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64,
01003, м. Київ, Україна, 044 239 3333
darynamruga@gmail.com
dzyad@yahoo.com
alex_sold@yahoo.com

БІОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛТ

Д. О. Мруга, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін

Анотація. В роботі розроблено амперометричний біосенсор для визначення АЛТ. Як електрохімічний перетворювач було використано платиновий дисковий електрод. Для формування біоселективного елементу на поверхню перетворювача наносилась суміш на основі глутаматоксидази. Запропоновано та описано універсальну методику вимірювання активності АЛТ з використанням розробленого біосенсора. В ході дослідження було підібрано оптимальні концентрації субстратів (α -кетоглутарат – 50 мкМ, аланін – 4 мМ) та кофермента (50 мкМ піридоксальфосфату). Також досліджено аналітичні характеристики розробленого біосенсора, а саме, чутливість, лінійний діапазон, мінімальна границя визначення, селективність, стабільність, тощо. Показано принципову можливість використання даного біосенсора для вимірювання вмісту АЛТ в реальних зразках.

Ключові слова: амперометрія, біосенсор, іммобілізований фермент, глутаматоксидаза, аланінамінотрансфераза, вимірювання активності аланінамінотрансферази

BIOSENSOR FOR ALT MEASUREMENT

D. Mruga, S. Dzyadevych, O. Soldatkin

Abstract. In this work, an amperometric biosensor for ALT detection, which will be part of a biosensor system for simultaneous measurements of AST and ALT and their ratios, has been developed. A platinum disk electrode was used as the electrochemical transducer. To form a bioselective element, a mixture based on glutamate oxidase was applied to the surface of transducer. A universal method for

measuring ALT activity using the developed biosensor was proposed and described. During the study, the optimal concentrations of ALT substrates (α -ketoglutarate – 50 μ M, alanine – 4 mM) and coenzyme (50 μ M of pyridoxal phosphate) were selected. The analytical characteristics of the developed biosensor were also investigated, namely, sensitivity, linear range, minimum limit of determination, selectivity, stability, etc. It was shown the fundamental possibility of using this biosensor to measure the content of ALT in real samples.

Keywords: amperometry, biosensor, immobilized enzyme, glutamate oxidase, alanine aminotransferase, measurement of alanine aminotransferase activity

ВСТУП

АЛТ і АСТ – це органоспецифічні внутрішньоклітинні цитоплазматичні ферменти, що беруть участь в процесі ацетилювання, суть якого полягає в перенесенні α -аміногрупи з амінокислоти (аланін, аспартат, глутамат) на α -карбон α -кетокислоти (піруват, α -КГ, оксалоацетат). Обумовлені роботою АЛТ і АСТ реакції трансамінування є суттєвими ланками в ході метаболізму. Ці ферменти беруть участь в катаболізмі та синтезі амінокислот і α -кетокислот [1] та орнітиновому циклі печінки [2–3]. Субстрати і продукти, що беруть участь в реакції, мають регуляторні функції (аспартат – стимуляція NMDA-рецепторів [4], контроль проліферації клітин [5] та росту лейкоцитів [6], лімітуючий агент росту ракових утворень [7]; глутамат – збуджуючий нейротрансмітер, попередник γ -аміномасляної кислоти, бере участь в регуляції вмісту катіонів [8–9], локальній регуляції кісткових клітин [10], впливає на ріст ракових клітин [11–13]). Також вони беруть участь в циклі трикарбонових кислот і в транспорті гліколітичного водню із цитозолу в мітохондрії за допомогою малат-аспартатної човникової системи [14]. Сама АСТ також має протипухлинне значення – пригнічує ріст аденокарциноми в клітинах підшлункової залози [15].

АСТ міститься в основному в печінці та клітинах серця, проте наявні також в еритроцитах, скелетній мускулатурі, підшлунковій та нирках; АЛТ майже виключно наявна лише в печінці. Вміст в сироватці крові дорослої людини в нормі не сягає більше 40 Од/л АСТ та 35 Од/л АЛТ [16], але при пошкодженні органів, в яких депонуються ці ферменти, цей

параметр суттєво зростає. Така залежність дозволяє використовувати цей параметр для діагностики деяких захворювань. В клінічній медицині абсолютне значення активності, співвідношення АСТ/АЛТ (коефіцієнт де Рітіса), зміни їх концентрацій протягом певного часу та їх порівняння з концентрацією інших речовин в крові дає змогу лікарям встановити які органи, як сильно та, інколи, навіть з якої причини пошкоджено. Наприклад, при розвитку інфаркту міокарда в крові пацієнта спостерігається підвищення активності АСТ у 6–8 разів [1] та АЛТ у 1,5–2 рази. При гепатиті В вміст АСТ в сироватці крові підвищений більше ніж в 2 рази (40,88 Од/л) порівняно з нормою (18,86 Од/л), а АЛТ – 59,24 Од/л / 22,34 Од/л, відповідно, співвідношення АЛТ/АСТ (обернений коефіцієнт де Рітіса) становило 1,56 (в нормі – 1,13). При гепатиті С вміст АСТ становив 45,80 Од/л, АЛТ – 89,60 Од/л, обернений коефіцієнт де Рітіса – 1,94 [17]. Ішемічний інсульт [18], ішемічна хвороба серця, інфаркт міокарда, гепатит, цироз, жирова інфільтрація [19] та рак [20] печінки, жовтяниця, серцева та печінкова недостатність, діабет, дерматоміозит, м'язова дистрофія Дюшенна [21], рак легенів [22], прекампусія [23], отруєння хлороорганічними сполуками – ці та деякі інші хвороби також супроводжуються підвищенням активності АСТ і АЛТ в крові. Відповідно, вміст цих ферментів в сироватці слугує одним з біомаркерів для клінічного діагностування. Перелічені хвороби можуть мати фатальні наслідки, тому зрозуміло, що наявність швидкого і точного тесту для визначення вмісту цих ферментів у крові на сьогодні є доволі злобо-

денним питанням. Це спонукає дослідників на розроблення простого, безпечного, дешевого, чутливого та продуктивного методу визначення АСТ та АЛТ.

Традиційно активність АСТ і АЛТ визначається або безпосередньо детектуванням наявності молекул цих ферментів (хроматографія [24–25], радіохімічні методи [26–27], або за допомогою підрахунку вмісту продуктів ензиматичної реакції (хроматографія [28–29], спектрофотометрія [30–31] хемілюмінесценція [32–34], флуоресценція [35–47], колориметрія [38–39], біосенсиори [40–46]). Однак кожен із зазначених підходів до кількісної оцінки сироваткових АСТ і АЛТ характеризується деякими недоліками: потреба у складному і дорогому обладнанні, необхідність висококваліфікованих спеціалістів, довготривалий аналіз, складна попередня обробка зразку, подекуди, недостатня точність аналізу або низька стабільність, що ускладнює процес вимірювання в клінічних лабораторіях. Нині найбільш перспективними в цьому контексті приладами вважаються біосенсорні системи через їх портативність, простоту конструкції та використання, можливість автоматизованого вимірювання, потребу невеликого об'єму зразку та невисоку вартість аналізу.

Саме тому головною метою роботи є розробка біосенсорної системи для одночасного визначення АСТ і АЛТ та їх співвідношень. Дане дослідження присвячено розробці першого елемента системи, а саме біосенсора для визначення вмісту АЛТ в сироватці крові.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Матеріали

Для створення біосенсора використана рекомбінантна глутаматоксидаза (ГлОкс), отримана з *Streptomyces sp.* з активністю 7 од. акт. мг⁻¹ (Yamasa Corporation, Японія). БСА (фракція V), АЛТ, піридоксальфосфат (ПФ), L-аланін, α-кетоглутарат (α-КГ), 25% водний розчин глутарового альдегіду (ГА), гліцерин, NEPES, аскорбінова кислота, цистеїн, мета-фенілендіамін, L-глутамат натрію були ви-

робництва фірми Sigma-Aldrich, США. Інші неорганічні сполуки, що використовувалися в роботі, зокрема пероксид водню, етиловий спирт, порошок оксиду алюмінію та ін. були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти „х.ч.“ та „ч. д. а.“.

Конструкція амперометричного перетворювача та схема експериментальної установки

В даній роботі як амперометричний перетворювач використали платиновий дисковий електрод. Його детальна конструкція описана в попередній роботі [48].

В ході експерименту використовувалася триелектродна схема амперометричного аналізу. До потенціостату PalmSens (Palm Instruments BV, Нідерланди) підключались робочі електроди, допоміжний платиновий електрод та хлорсрібний електрод порівняння. Також було підключено 8-канальний PulmSens multiplexer, що дозволяв отримувати сигнали з декількох робочих електродів одночасно. Відстань між всіма електродами була однаковою і складала близько 5 мм.

Методика нанесення біоселективної мембрани

Для створення чутливого до глутамату елемента біосенсора взяли за основу метод ковалентної іммобілізації ферменту на поверхні електроду з використанням зшиваючого агента – глутарового альдегіду. Готувався ферментний гель, що містив 8% ГлОкс, 4% БСА та 10% гліцерину у 100 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Гліцерин необхідний для стабілізації ферменту і покращення адгезії мембрани. Наступним кроком цей гель змішувався з водним розчином ГА (концентрацією 0,05%) в пропорції (1:2). Суміш одразу наносили на чутливу зону електроду і висувували на повітрі за кімнатної температури протягом 35 хвилин. Готовий біосенсор відмивали від незв'язаних компонентів біоселективної мембрани в робочому буферному розчині (25 мМ NEPES, рН 7,4) протягом 10 хвилин.

Методика вимірювання вмісту АЛТ

В даній роботі вміст АЛТ в робочій комірці розраховувався в залежності від швидкості зміни сили струму при зміні концентрації глутамату, що продукувався в ході ферментативних реакцій.

Вимірювання проводилися за кімнатної температури у відкритій комірці, об'ємом 2,5 мл, при постійному перемішуванні та постійному потенціалі (який був попередньо підібраний експериментальним шляхом) +0,6 В відносно хлорсрібного електрода порівняння, що відповідає потенціалу окиснення пероксиду водню H_2O_2 на аноді. Робочим буфером слугував 25 мМ НЕРЕС з рН 7,4, а концентрації субстратів в комірці задавалися додаванням певних аліквот концентрованих розчинів.

Всі дослідження проводилися щонайменше 3 рази, а дані, наведені в роботі, є середнім значенням. Розрахунки проводилися в програмі OriginLab OriginPro 8.5.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Принцип роботи біосенсора

Принцип роботи даного біосенсора базується на реакції ферментативної трансамінації амінокислот (схема 1–1).

АЛТ каталізує біомолекулярну реакцію типу «пінг-понг», тобто трансамінування проходить в 2 етапи. Перший – α -аміногрупа з амінокислоти переноситься на кофермент і аланін перетворюється α -кетокислоти (піруват). На другому етапі процес іде в зворотну

сторону: кофермент дезамінується, а зв'язаний з активним центром ферменту α -КГ приєднує аміногрупу, перетворюючись на амінокислоту (глутамат).

Відповідно, при наявності в розчині АЛТ, його субстратів та коферменту продукується глутамат, концентрація якого, в деяких межах, буде прямо пропорційна кількості ферменту в розчині.

Для визначення концентрації глутамату, а, відповідно, і активності АЛТ, застосовується біосенсор на основі ГлОкс. В ході ферментативної реакції в біоселективній мембрані окиснюється глутамат та утворюється електрохімічно-активний пероксид водню (схема 1–2).

Якщо прикласти потенціал в 600 мВ на електроді з платини відбувається анодне розкладання пероксиду водню (схема 1–3), з утворенням електронів, які реєструє амперометричний перетворювач.

Типовий аналіз для визначення активності АЛТ приведено на рисунку 1. Як видно на рисунку, спочатку отримується базова лінія біосенсора, далі у вимірювальну комірку з сенсором вносяться субстрати та кофактор АЛТ – аланін, α -КГ та ПФ, що не призводить до відгуку біосенсора. Далі в реакційний розчин вноситься АЛТ, внаслідок чого починає продукуватися глутамат, відповідно, ми бачимо реакцію біосенсора. Чим вища активність ферменту, тим стрімкіше зростає концентрація продукту, тобто тим швидше змінюється сила струму і зростає величина відгуку.

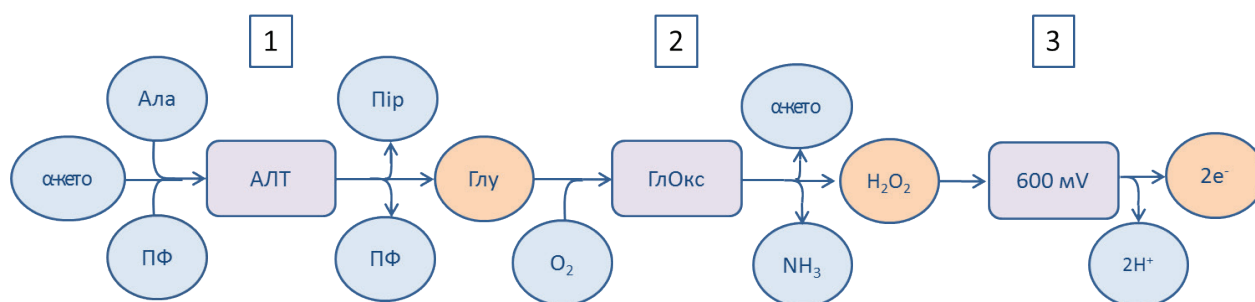


Схема 1

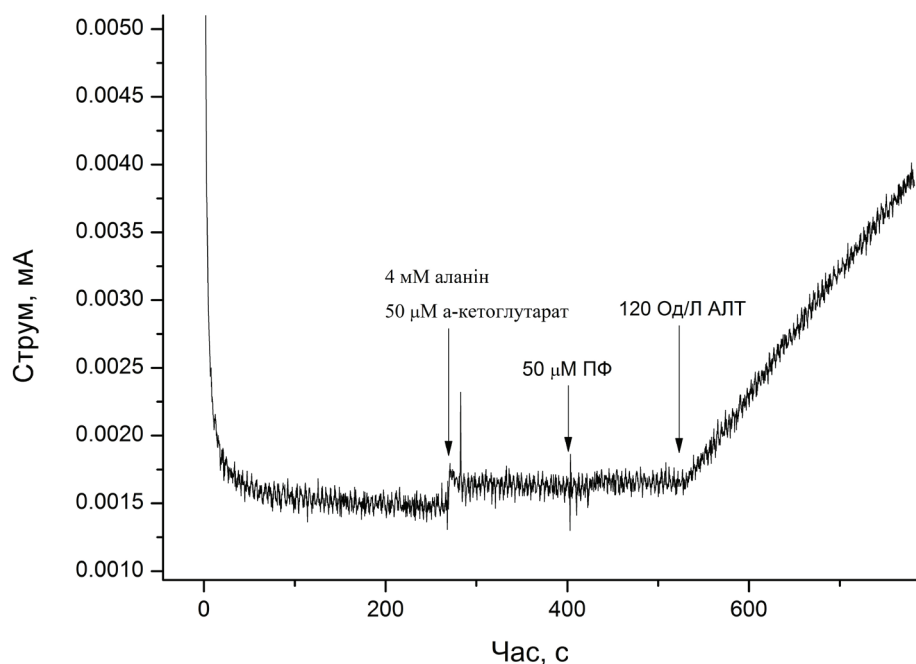


Рис. 1. Типовий відгук біосенсора на внесення 120 Од/л АЛТ в присутності субстратів та коферменту (аланін 4 мМ, α -КГ 50 мкМ, ПФ 50 мкМ).

Підбір оптимальних концентрацій субстратів

Зрозуміло, що для роботи ензиму необхідні субстрати, які будуть брати участь в хімічній реакції, також зрозуміло, що для досягнення максимальної продуктивності необхідно, щоб ензиматична реакція не спинялась, тобто кожна наявна молекула ферменту в кожний момент часу брала участь в перетворенні субстрату в продукт. За оптимальних умов будь-який фермент має деяку максимальну швидкість протікання реакції, тобто за 1 хвилину він зможе утворити максимальну кількість продукту.

Таким чином, логічно припустити, що для досягнення цього максимуму необхідно взяти субстрат у надлишку відносно ферменту, щоб час його надходження до активного центру був мінімальний. Проте, якщо в реакції бере участь 2 і більше субстратів, що з'єднуються з одним активним центром, їх надлишок може викликати конкурентне інгібування, внаслідок чого, швидкість протікання реакції знизиться. АЛТ має один активний центр та 2 субстрати, що приєднуються за

принципом “пінг-понг” (механізм подвійного заміщення) [49], тобто почергово. Відповідно, існує загроза інгібування ферменту субстратами, через що було вирішено підібрати оптимальні концентрації субстратів ферментативної реакції.

В ході досліджень було виявлено, що присутність аланіну у надвисоких концентраціях (3–15 мМ) не мало суттєвого впливу на швидкість протікання реакції (рис. 2), тому було вирішено проводити вимірювання в присутності 4 мМ аланіну.

Також експериментальні дані показали різкий спад активності АЛТ при підвищенні вмісту α -КГ більше 50 мкМ (рис. 3), що свідчить про його високу спорідненість до ферменту, в результаті чого висока енергія зв'язку не дозволяє вільного розриву системи АЛТ- α -КГ. Це призводить до того, що фермент не може дезамінувати кофермент і перенести аміногрупу на α -КГ, що, в свою чергу, сповільнює протікання реакції. Крім того, α -КГ також утворюється в якості продукту окиснення глутамату, що поновлює його кількість в робочому розчині.

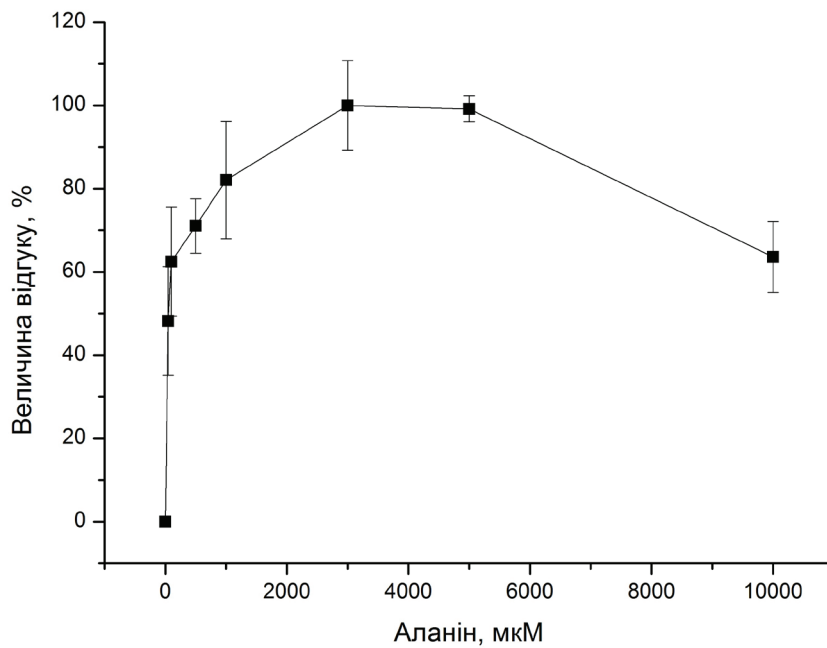


Рис. 2. Залежність відгуку біосенсора від концентрації аланіну у вимірювальній комірці. Концентрація α -КГ – 4 мМ, АЛТ – 100 Од/л. За 100% взято максимальний відгук біосенсора на 100 Од/л АЛТ (в присутності 3мМ аланіну).

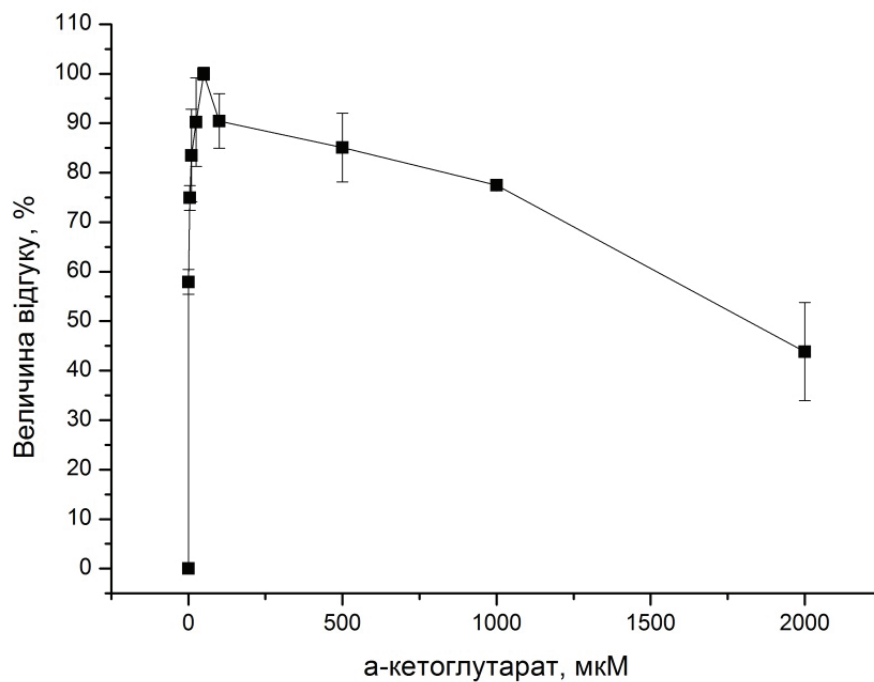


Рис. 3. Залежність відгуку біосенсора від концентрації α -КГ в робочій комірці. Концентрація аланіну – 4 мМ, АЛТ – 100 Од/л. За 100% взято максимальний відгук біосенсора на 100 Од/л АЛТ (в присутності 50мкМ α -КГ).

Підбір оптимальної концентрації коферменту

Всі амінотрансферази мають спільний механізм реакції (схема 2) і, відповідно, всі потребують наявності простетичної групи – активної форми вітаміну В або піридоксаль-5-

фосфату (ПФ). ПФ діє як проміжний переносник аміногруп в активному центрі амінотрансфераз [50–51]. Він зазнає оборотні перетворення між своєю альдегідною формою (піридоксальфосфат (ПФ), який може приймати аміногрупу) і амінованою формою (піри-

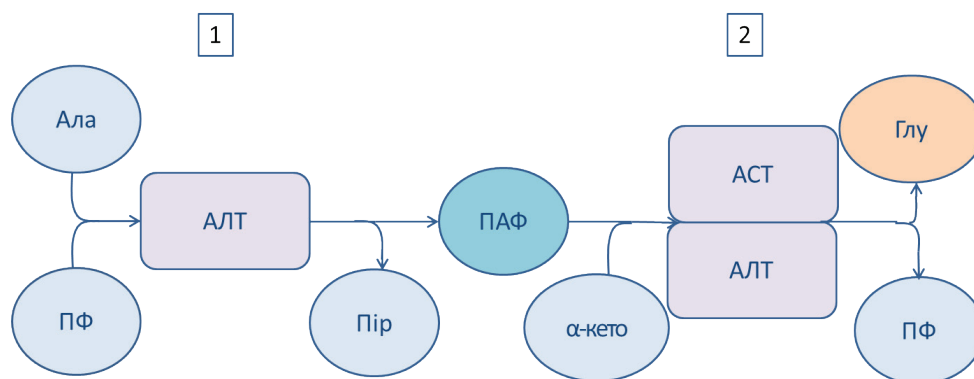


Схема 2

доксамінфосфат (ПАФ), який може віддавати свою аміногрупу α-кетокислотам). ПФ ковалентно зв'язаний з активним сайтом ферменту через альдимінний зв'язок (основа Шиффа) з ε-аміногрупою на залишку лізину.

Хімічна роль ПФ полягає в наступному: в ході трансамінування альдимінний зв'язок ПФ з ферментом замінюється на такий самий, але з α-аміногрупою амінокислоти, один протон на субстраті видаляється і залишається вільна електронна пара на вуглеці, тобто утворюється карбаніон. Цей проміжний продукт дуже нестабільний і утворюється з малою швидкістю. ПФ забезпечує сильно спряжену структуру (акцептор електронів), яка дозволяє делокалізувати негативний заряд, стабілізуючи карбаніони. Після цього послідовно утворюються хіноїдний проміжний продукт та кетимін. Останній розпадається на нову α-кетокислоту та ПАФ.

Наступний етап трансамінування починається з приєднання другого субстрату до комплексу АЛТ-ПАФ, а саме α-кетокислоти α-КГ, і процес йде в обернену сторону з утворенням нової амінокислоти (глутамату) та ПФ.

Експериментальним шляхом було встановлено, що оптимальна концентрація ПФ в робочій комірці становить 50 мкМ (рис. 4).

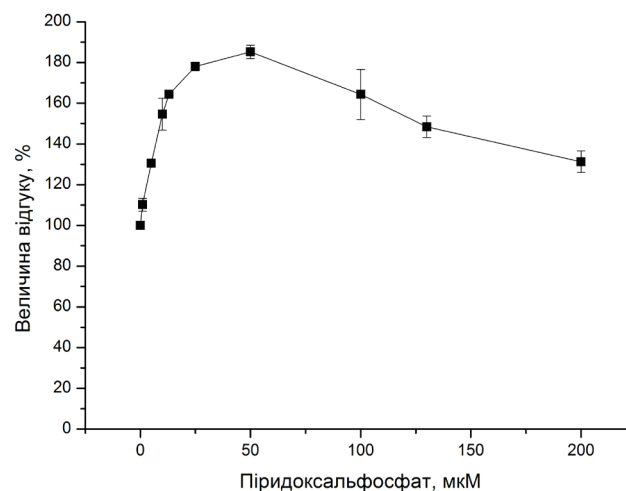


Рис. 4. Залежність відгуку біосенсора від концентрації ПФ в робочій комірці. Концентрація аланіну – 4 мМ, α-КГ – 50мкМ, АЛТ – 100 Од/л. За 100% взято величину відгуку біосенсора на 100 Од/л АЛТ без коферменту.

Вплив присутності АСТ на роботу АТЛ-чутливого біосенсора

Оскільки АСТ має однаковий принцип роботи з АЛТ, існує велика імовірність його впливу на функціонування розробленого біосенсора. Тому було вирішено перевірити даний аспект. Перевірка здійснювалась двома способами: послідовним внесенням в робочий розчин субстратів, АЛТ, а потім АСТ, та навпаки – субстрати, АСТ та АЛТ. В першому варіанті після додавання АСТ в робочу комірку з біосенсором чутливим до АЛТ спостерігалось явне збільшення кута нахилу прямої, що відповідала силі струму в системі. А в другому – присутність в комірці субстратів та АСТ не спричиняла відгуку системи, але після внесення АЛТ швидкість зростання сили струму в системі була більша, порівняно з чистим АЛТ. В ході експерименту ми спостерігали зростання відгуків біосенсора чутливого до АЛТ на 10% в присутності АСТ та АЛТ в рівній кількості, порівняно АЛТ без АСТ. Оскільки цей показник лежав в межах похибки вимірювання, відповідно, вплив на роботу біосенсора, спричинений присутністю в роз-

чині АСТ, було вирішено вважати допустимим для нормального функціонування біосенсора в складних біологічних розчинах.

Зростання відгуків можна пояснити спільним другим етапом роботи цих ферментів та наявністю в робочому розчині мобільного коферменту (схема 2). По завершенню першого етапу (схема 2–1) ПАФ може від'єднатися від АЛТ. Якщо після цього ПАФ приєднується до АСТ, то остання починає другий етап трансамінування – перенесення аміногрупи з коферменту на α -КГ (схема 2–2). При цьому, звільнена від коферменту АЛТ повторює перший етап. Таким чином, загальна швидкість трансамінації зростає. Але, вірогідність приєднання ПАФ до АСТ досить низька, оскільки в розчині в надлишку знаходяться субстрати реакції, тобто α -КГ приєднується до АЛТ швидше, ніж від'єднується ПАФ.

Вивчення селективності біосенсора

Даний біосенсор розробляється з метою подальшого вимірювання АСТ і АЛТ в зразках біологічного походження. Крім субстратів та продуктів реакції в даних зразках можуть

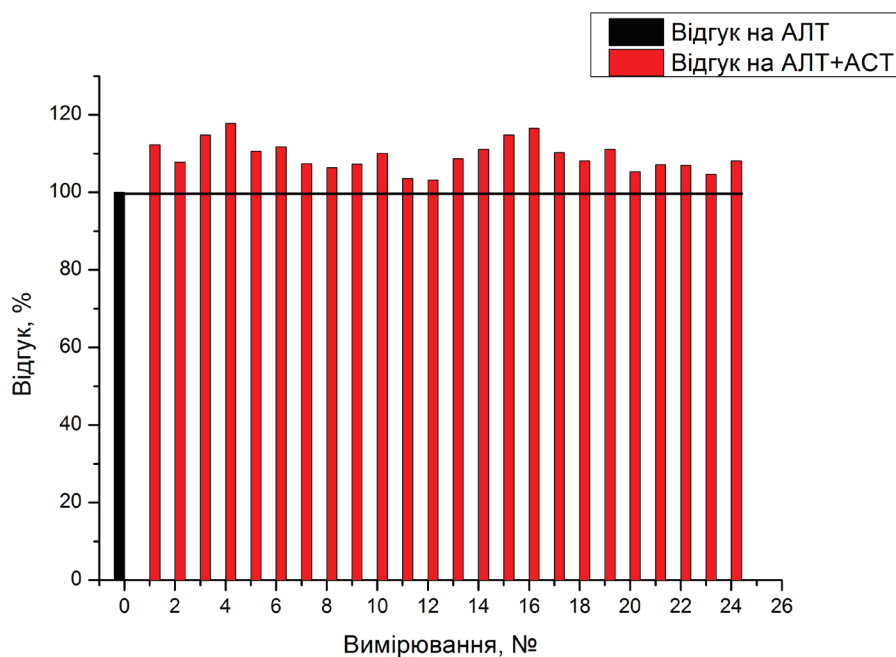


Рис. 5. Вплив присутності 100 Од/л АСТ на величину відгуків біосенсора на 100 Од/л АЛТ. За 100% взято величину відгуку біосенсора на 100 Од/л АЛТ.

бути присутні інші електроактивні речовини, що окиснюються при докладенні потенціалу і дають хибний позитивний відгук (аскорбінова кислота, цистеїн, сечова кислота та ін.). Їх вплив на перетворювач було усунуто нанесенням на поверхню амперометричного електроду додаткової ПФД мембрани [47].

Також необхідно було перевірити вплив інших, неелектроактивних речовин, присутніх в біологічних розчинах, зокрема сечовини, ЕДТА, глюкози, лимонної та бензойної кислоти, азиду натрію, NaCl, KCl та CaCl₂. Було встановлено, що за концентрації 1 мМ ці речовини не викликали відгуку біосенсора і їх присутність не впливала на величину відгуку на глутамат.

Селективність будь-якого біосенсора залежить як від селективності перетворювача, так і від селективності біоселективного елемента. Відповідно, було перевірено селективність біосенсора відносно різних амінокислот. Виявлено невисоку чутливість до аспарагіну, глутаміну, аспарагінової кислоти та гістидину, що була меншою в 50–100 разів, за чутливість біосенсора до глутамату, тому

зрозуміло, що присутність цих амінокислот в зразку не призводить до суттєвої похибки у вимірюваннях, а інші амінокислоти не спричиняли відгуку біосенсора. Чутливість до деяких амінокислот можна пояснити неідеальною селективністю ГлОкс до глутамату, а також наявністю у препараті ГлОкс слідових кількостей інших ферментів (наприклад, оксидази L-амінокислот).

Аналітичні характеристики біосенсора для визначення АЛТ

Розроблений біосенсор характеризувався широким лінійним діапазоном визначення вмісту АЛТ (10–500 Од/л). На рис. 6 приведено калібрувальну криву біосенсора для визначення АЛТ, з яких видно, що чутливість становила 0.6 нА/хв на 100 Од/л АЛТ. Мінімальна границя визначення – 10 Од/л.

Також було досліджено операційну стабільність розробленого біосенсора протягом 3 днів (рис. 7). Для цього було проведено 11 вимірювань, які продемонстрували, що падіння величини відгуку на різних сенсорах становило 6–14% від початкової чутливості.

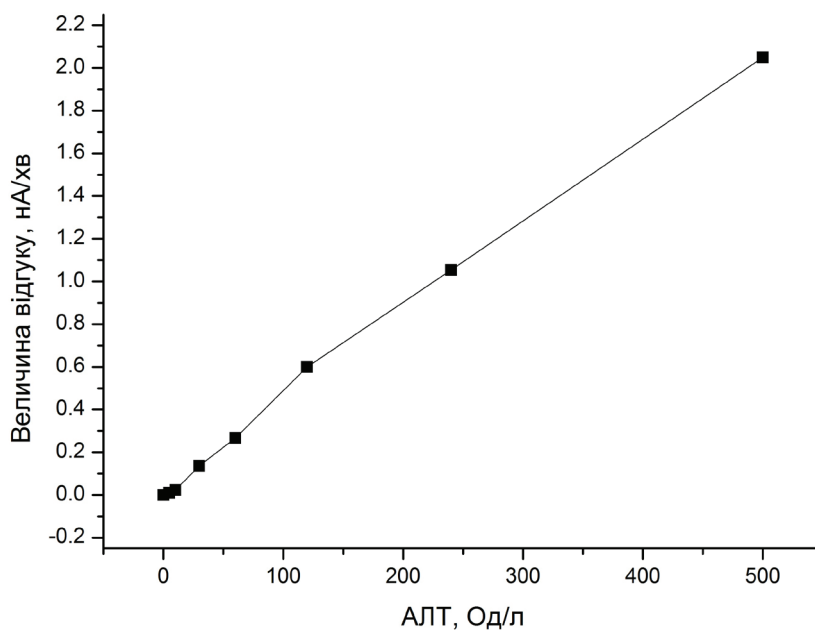


Рис. 6. Калібрувальні криві різних біосенсорів для вимірювання активності АЛТ в робочій комірці. Концентрація аланіну 4 мМ, α-КГ – 50 мкМ, ПФ – 50 мкМ.

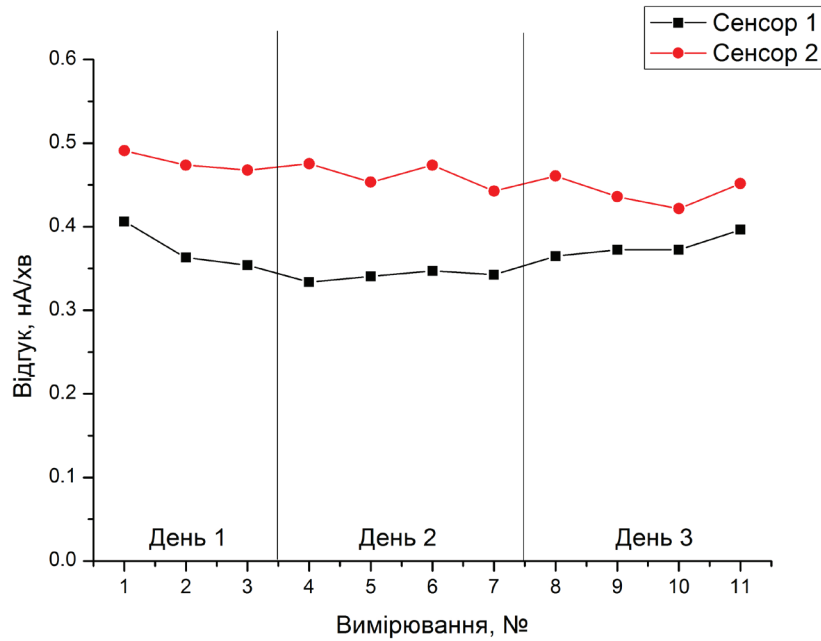


Рис. 7. Операційна стабільність розробленого біосенсора протягом 3 днів. Концентрація аланіну 4 мМ, α -КГ – 50 мкМ, ПФ – 50 мкМ, АЛТ – 100 Од/л.

Крім того в роботі було досліджено відтворюваність сигналів біосенсорів протягом одного дня безперервних вимірювань, для цього

було отримано низку відгуків на концентрацію АЛТ 100 Од/л та встановлено похибку вимірювання (RSD = 8%) (рис. 8).

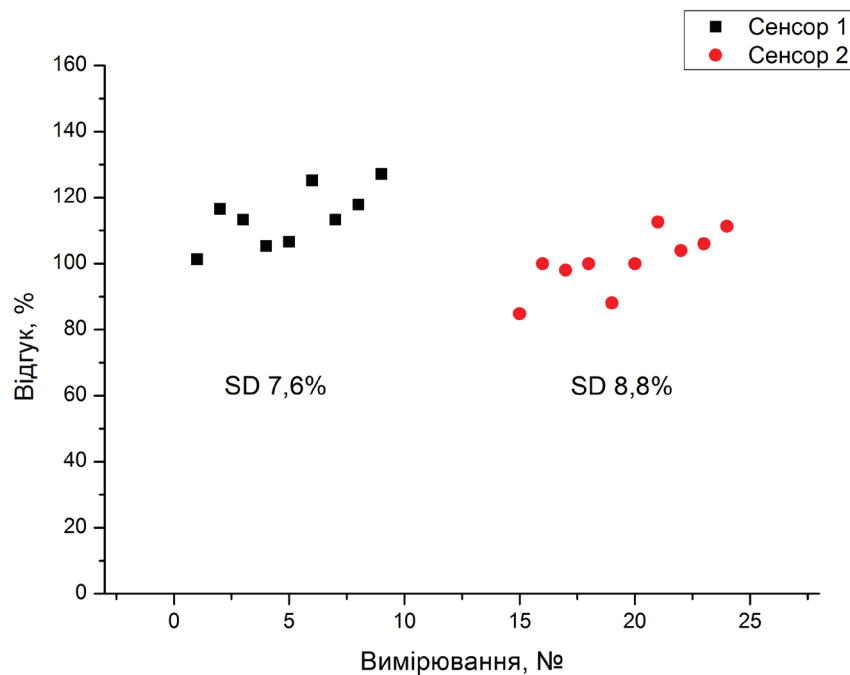


Рис. 8. Відтворюваність відгуків розробленого біосенсора протягом дня. Концентрація аланіну 4 мМ, α -КГ – 50 мкМ, ПФ – 50 мкМ, АЛТ – 100 Од/л.

Подальші дослідження будуть направлені на перевірку роботи розробленого біосенсора в реальних зразках сироватки крові, розробці біосенсора для визначення АСТ та створенню біосенсорної системи для аналізу співвідношення АСТ/АЛТ.

ВИСНОВКИ

В роботі описано розробку нового амперометричного ферментного біосенсора на основі глутаматоксидази для вимірювання вмісту АЛТ в розчині.

Проаналізовано селективність запропонованого в роботі біосенсора, а саме, селективність біоселективного елемента відносно різних компонентів біологічних рідин. Селективність амперометричного перетворювача відносно електроактивних речовин було покращено за допомогою застосування напівпроникної ПФД-мембрани.

В роботі, задля досягнення найбільшої чутливості біосенсора, було підібрано оптимальні концентрації субстратів АЛТ (аланін – 4 мМ та α -КГ – 50 мкМ) та його коферменту (50 мкМ ПФ).

Дослідження аналітичних характеристик біосенсора для визначення глутамату виявило, що його лінійний діапазон роботи становив 5–600 мкМ глутамату, а чутливість – 150–200 нА/мМ. Лінійний діапазон для визначення АЛТ лежав в межах 10–500 Од/л, що цілком задовольняє потреби клінічної діагностики. Чутливість становила близько 0.6 нА/хв 100 Од/л АЛТ. Мінімальна границя визначення – 10 Од/л. Падіння величини відгуків за 3 дні функціонування сягало 6–14%, а похибка відтворюваності сигналу біосенсора протягом одного дня безперервної роботи – 8%.

Таким чином, було показано потенціальну можливість використання розробленого біосенсора для моніторингу рівня активності АЛТ в сироватці крові та перспективу розробки біосенсорної системи для визначення співвідношення АСТ/АЛТ.

ПОДЯКА

Робота виконана за рахунок коштів гранту НАН України дослідницьким лабораторі-

ям/групам молодих учених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки у 2022 р. та НАН України в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Severin E (2004) *Biochemistry* 2nd edition: 470.
- [2]. Severin E, Nikolaeva A (2002) *Biochemistry. Brief course with exercises and tasks* 2nd edition: 139.
- [3]. Severin E, Nikolaeva A (2002) *Biochemistry. Brief course with exercises and tasks* 2nd edition: 240.
- [4]. Dingle R, McBain C (1999) *Basic Neurochemistry: Molecular, Cellular and Medical Aspects*. 6th edition. Glutamate and Aspartate Are the Major Excitatory Transmitters in the Brain.
- [5]. Coloff J, Murphy J, Braun C, Harris I, Shelton L, Kami K, Gygi S, Selfors L, Brugge J (2016) Differential Glutamate Metabolism in Proliferating and Quiescent Mammary Epithelial Cells. *Cell Metab* 23(5):867–80.
- [6]. Lomelino C, Andring J, McKenna R, Kilberg M (2017) Asparagine synthetase: Function, structure, and role in disease. *J Biol Chem*. 292(49):19952–19958.
- [7]. Garcia-Bermudez J, Baudrier L, La K, Zhu X, Fidelin J, Sviderskiy V, Papagiannakopoulos T, Molina H, Snuderl M, Lewis C, Possemato R, Birsoy K (2018) Aspartate is a limiting metabolite for cancer cell proliferation under hypoxia and in tumors. *Nat Cell Biol*. 20(7):775–781.
- [8]. Han M, Kopec W, Solov'yov I, Khandelia H (2017) Glutamate Water Gates in the Ion Binding Pocket of Na⁺ Bound Na⁺, K⁺-ATPase. *Sci Rep* 7:39829.
- [9]. Mattson M (2008) Glutamate and Neurotrophic Factors in Neuronal PIACTicity and Disease. *Ann N Y Acad Sci* 144:97–112.
- [10]. Chenu C (2002) Glutamatergic regulation of bone remodeling. *J Musculoskelet Neuronal Interact* 2(3):282–4.

- [11]. Trister A, Scott J, Rockne R, Yagle K, Johnston S, Hawkins-Daarud A, Baldock A, Swanson K (2014) Response to “Tumor cells in search for glutamate: an Alternative explanation for increased invasiveness of IDH1 mutant gliomas”. *Neuro Oncol* 16(12):1670–1.
- [12]. van Lith S, Molenaar R, Noorden C, Leenders W (2014) Tumor cells in search for glutamate: an Alternative explanation for increased invasiveness of IDH1 mutant gliomas. *Neuro Oncol* 16(12):1669–70.
- [13]. Jin L, Li D, Alesi N, Fan J, Kang H, Lu Z, Boggon T, Jin P, Yi H, Wright E, Duong D, Seyfried N, Egnatchik R, DeBerardinis R, Magliocca K, He C, Arellano M, Khoury H, Shin D, Khuri F, Kang S (2015) Glutamate Dehydrogenase 1 Signals Through Antioxidant Glutathione Peroxidase 1 to Regulate Redox Homeostasis and Tumor Growth. *Cancer Cell* 27(2):257–70.
- [14]. Gubskiy Y (2000) Biological chemistry:153.
- [15]. Son J, Lyssiotis S, Ying H, Wang X, Hua S, Ligorio M, Perera R, Ferrone C, Mullarky E, Shyh-Chang N, Kang, Fleming Y, Bardeesy N, Asara J, Haigis M, DePinho R, Cantley L, Kimmelman A (2013) Glutamine supports pancreatic cancer growth through a Kras-regulated metabolic pathway. *Nature* 496(7443):101–105.
- [16]. Teng J, Wei Y, Su F, Guo Z, Zhong J (2015) Evaluating of Physiological Chemical Levels in Blood to Assess the Risk of Morbidity and Mortality of Ischemic Cardiovascular Disease. *Int J Environ Res Public Health* 12(9):11549–11559.
- [17]. Mastoi A, Devrajani B, Shah S, Rohopoto Q, Memon S, Baloch M, Qureshi G, Sami W (2010) Metabolic investigations in patients with hepatitis B and C. *World J Gastroenterol* 16(5): 603.
- [18]. Muscari A, Collini A, Fabbri E, Giovagnoli M, Napoli C, Rossi V, Vizioli L, Bonfiglioli A, Magalotti D, Puddu G, Zoli M (2014) Changes of Liver Enzymes and Bilirubin During Ischemic Stroke: Mechanisms and Possible Significance. *BMC Neurol* 14:122.
- [19]. Mahale A, Prabhu S, Nachiappan M, Fernandes M, Ullal S (2018) Clinical Relevance of Reporting Fatty Liver on Ultrasound in Asymptomatic Patients During Routine Health Checkups. *J Int Med Res* 46(11):4447–4454.
- [20]. Yang J, He X, Huang B, Zhang H, He Y (2018) Rule of Changes in Serum GGT Levels and GGT/ALT and AST/ALT Ratios in Primary Hepatic Carcinoma Patients With Different AFP Levels. *Cancer Biomark* 21(4):743–746.
- [21]. Lehmann-Werman R, Magenheimer J, Moss J, Neiman D, Abraham O, Piyanzin S, Zemmour H, Fox I, Dor T, Grompe M, Landesberg G, Loza B, Shaked A, Olthoff K, Glaser B, Shemer R, Dor Y (2018) Monitoring Liver Damage Using Hepatocyte-Specific Methylation Markers in Cell-Free Circulating DNA. *JCI Insight* 3(12): e120687.
- [22]. Li J, Yuan Z, Wang Q, Fan W, Zhang G (2019) Meta-analysis of Overall Incidence and Risk of ALK Inhibitors-Induced Liver Toxicities in Advanced Non-Small-Cell Lung Cancer. *98(1): e13726.*
- [23]. Kasraeian M, Asadi N, Vafaei H, Zamanpour T, Shahraki H, Bazrafshan K (2018) Evaluation of Serum Biomarkers for Detection of Preeclampsia Severity in Pregnant Women. *Pak J Med Sci* 34(4):869–873.
- [24]. Canepari S, Carunchio V, Girelli A, Messina A (1994) Determination of aspartate aminotransferase activity by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B: Biomed Sci and App* 656.1:191–195.
- [25]. Carunchio V, Castellano P, Girelli A, Messina A (1997) Simultaneous assay for aspartate aminotransferase and guanase in human serum by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B: Biomed Sci and App* 689.2:305–311.
- [26]. An L (2015) Detection of glutamate, glutamine, and glutathione by radiofrequency suppression and echo time optimization at 7 tesla. *Magn Reson Med* 73(2):451–8
- [27]. Perales M, Sener A, Malaisse W (1992) Radioisotopic Assay of Aspartate and Alanine Aminotransferase. *Clin Biochem* 25(2):105–7.
- [28]. Kondrat R (2002) In vivo microdialysis and gas-chromatography/mass-spectrometry for ^{13}C -enrichment measurement

of extracellular glutamate in rat brain. *J Neurosci Methods* 120(2):179–92.

[29]. Shin H (2017) Metabolic profiling of tyrosine, tryptophan, and glutamate in human urine using gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with single SPE cleanup. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 1051:97–107.

[30]. Mater D, Spielman D (2005) Detection of glutamate in the human brain at 3 T using optimized constant time point resolved spectroscopy. *Magnetic Resonance in Medicine* 54.2.

[31]. Chang K, Hsu W, Chen H, Chang C, Chen C (2003) Determination of glutamate pyruvate transaminase activity in clinical specimens using a biosensor composed of immobilized L-glutamate oxidase in a photocrosslinkable polymer membrane on a palladium-deposited screen-printed carbon electrode. *Analytica Chimica Acta* 481.2:199–208.

[32]. Catz S, Carreras M, Poderoso J (1995) Nitric Oxide Synthase Inhibitors Decrease Human Polymorphonuclear Leukocyte Luminol-Dependent Chemiluminescence. *Free Radic Biol Med* 19(6):741–8.

[33]. Janasek D, Spohn U (1999) Chemiluminometric Flow Injection Analysis procedures for the enzymatic determination of L-alanine, α -ketoglutarate and L-glutamate. *Biosensors and Bioelectronics* 14.2:123–129.

[34]. Marquette C, Dequili A, Blum L (2003) Electrochemiluminescent biosensors array for the concomitant detection of choline, glucose, glutamate, lactate, lysine and urate. *Biosensors and Bioelectronics* 19.5:433–439.

[35]. Khampha W, Yakovleva J, Isarangkul D, Wiyakrutta S, Meevootisom V, Emneus J (2004) Specific detection of L-glutamate in food using flow-injection analysis and enzymatic recycling of substrate. *Analytica Chimica Acta* 518.1–2:127–135.

[36]. Bonizzoni M, Fabbrizzi L, Piovani G, Taglietti A (2004) Fluorescent detection of glutamate with a dicopper(II) polyamine cage. *Tetrahedron* 60.49:11159–11162.

[37]. Okumoto S, Looger L, Micheva R, Reimer K, Smith S, Frommer W (2005) Detection of Glutamate Release From Neurons

by Genetically Encoded Surface-Displayed FRET Nanosensors. *Proc Natl Acad Sci U S A* 102(24):8740–5.

[38]. Lippi U, Guidi G (1970) A New Colorimetric Ultramicromethod for Serum Glutamic-Oxalacetic and Glutamic-Pyruvic Transaminase Determination. *Clin Chim Acta* 28(3):431–7.

[39]. Bailey W, DeRouen T, Ziskind M, Greenberg H, (1975) Autoanalytic (Colorimetric) Determinations of SGOT in Isoniazid Recipients Are Reliable. *Am Rev Respir Dis* 111(2):237–8.

[40]. Xuan G, Oh S, Choi E (2003) Development of an Electrochemical Immunosensor for Alanine Aminotransferase. *Biosens Bioelectron* 19(4):365–71.

[41]. Suman S, Singhal R, Sharma A, Malthotra B, Pundir (2004) Development of a lactate biosensor based on conducting copolymer bound lactate oxidase. *Sensors and Actuators B: Chemical* 107.2:768–772.

[42]. Kwan R, Hon P, Mak K, Renneberg R (2004) Amperometric Determination of Lactate With Novel Trienzyme/Poly(carbamoyl) Sulfonate Hydrogel-Based Sensor. *Biosens Bioelectron* 19(12):1745–52.

[43]. Pan S, Arnold M (1996) Selectivity Enhancement for Glutamate With a Nafion/glutamate Oxidase Biosensor. *Talanta* 43(7):1157–62.

[44]. Ye B, Li Q, Li Y, Li X, Yu J (1995) L-Glutamate biosensor using a novel L-glutamate oxidase and its application to flow injection analysis system. *Journal of Biotechnology* 42.1:45–52.

[45]. Oldenzel W, Westerink B (2005) Improving Glutamate Microsensors by Optimizing the Composition of the Redox Hydrogel. *Anal Chem* 77(17):5520–8.

[46]. Rahman A, Kwon N, Won M, Choe E, Shim Y (2015) Functionalized Conducting Polymer as an Enzyme-Immobilizing Substrate: An Amperometric Glutamate Microbiosensor for in Vivo Measurements. *Anal Chem* 7(15):4854–60.

[47]. Soldatkina O, Kucherenko I, Pyeshkova V, Alekseev S, Soldatkin O, Dzyadevych S (2017) Improvement of amperometric transducer selectivity using

nanosized phenylenediamine films. *Nanoscale Research Letters* 12(1):594.

[48]. Pyeshkova V, Kucherenko I, Soldatkin O, Dzyadevych S (2010) Sensor's degradation, methodology and certification. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 1(7).

[49]. Lehninger A, Nelson D, Cox M (1982) *Principles of biochemistry* 1nd edition: 175.

[50]. Lehninger A, Nelson D, Cox M (1993) *Principles of biochemistry* 2nd edition // Amino Acid Oxidation and the Production of Urea.

[51]. Toney M D (2013) *Encyclopedia of Biological Chemistry* // Pyridoxal Phosphate:708–711.

Стаття надійшла до редакції 16.12.2021 р.

UDC543.06:577.15:543.553

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.239789

BIOSENSOR FOR ALT MEASUREMENT

D. Mruga, S. Dzyadevych, O. Soldatkin

Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine, Zabolotnogo street 150, 03680, Kyiv, Ukraine, 044 526 1169

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska street 64, 01003, Kyiv, Ukraine, 044 239 3333

darynamruga@gmail.com

dzyad@yahoo.com

alex_sold@yahoo.com

Summary

ALT and AST are organ-specific enzymes that provide substrate's transamination, which is an essential part of amino acid metabolism, ornithine cycle and other processes. Plasma concentrations of these enzymes do not normally exceed 40 U / L, but increase significantly with damage to the heart muscle and liver. Therefore, the content of ALT and AST in the blood is an important diagnostic marker. Traditional methods for measuring the level of ALT and AST in the blood are spectrophotometry and fluorescence, but they have a number of disadvantages, including the high cost and complexity of the equipment and the impossibility of rapid analysis.

The aim of this work was to develop novel amperometric biosensor for ALT determination.

Research methods: The amperometric method of analysis was used in the work. A platinum disk electrode was used as the electrochemical transducer. The method of glutaraldehyde crosslinking between the components of the enzyme gel (Glox and BSA) was used to form a bioselective element on the surface of the transducer.

The results of the study: A universal method for measuring ALT activity using a developed biosensor (determination of the change in current per minute) was proposed and described. During the study, the optimal concentrations of substrates (α -ketoglutarate – 50 μ m, alanine – 4 mm) and coenzyme (50 μ m pyridoxadophosphate) were selected. The analytical characteristics of the developed biosensor were also investigated, namely, sensitivity (per 100 IU / 1 ALT sensitivity was 0.6 nA / min), linear range (10–500 IU / 1 ALT), minimum limit of determination (10 U / 1 ALT), stability (6–14% in 3 days), reproducibility of responses (8%), selectivity. A calibration response curve of the developed biosensor for ALT application was obtained.

Conclusions: Thus, it was shown the fundamental possibility of using this biosensor to measure the content of ALT in real samples. In the future it is planned to develop a biosensor system for simultaneous measurement of AST and ALT.

Keywords: amperometry, biosensor, immobilized enzyme, glutamate oxidase, alanine aminotransferase, measurement of alanine aminotransferase activity

УДК 543.06:577.15:543.553

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.239789

БІОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АЛТ

Д. О. Мруга, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін

Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150,
03680, м. Київ, Україна, 044 526 1169
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64,
01003, м. Київ, Україна, 044 239 3333
darynamruga@gmail.com
dzyad@yahoo.com
alex_sold@yahoo.com

Реферат

АЛТ і АСТ – це органоспецифічні ферменти, які забезпечують трансамінування субстратів, що є суттєвою ланкою метаболізму амінокислот, орнітинового циклу та інших процесів. Концентрація цих ферментів в плазмі крові в нормі не перевищує 40 Од/л, але суттєво зростає при пошкодженні серцевих м'язів та печінки. Тому вміст АЛТ та АСТ в крові є важливим діагностичним маркером. Традиційними методами для вимірювання рівня АЛТ та АСТ в крові є спектрофотометрія та флуоресценція, але вони мають ряд недоліків, зокрема висока вартість і складність обладнання та неможливість проведення експрес-аналізу.

Мета даної роботи полягала в розробці нового амперометричного біосенсора для визначення АЛТ.

Методи дослідження: В роботі використовували амперометричний метод аналізу. Як амперометричні перетворювачі використовували платинові дискові електроди. Для формування біоселективного елементу на поверхні перетворювача застосовувався метод глутаральдегідної зшивки між компонентами ферментного гелю (ГлОкс та БСА).

Результати дослідження: Запропоновано та описано універсальну методику вимірювання активності АЛТ з використанням розробленого біосенсора (визначення зміни сили струму за хвилину). В ході дослідження було підбрано оптимальні концентрації субстратів (α -кетоглутарат – 50 мкМ, аланін – 4 мМ) та кофермента (50 мкМ піридоксадфосфату). Також було досліджено аналітичні характеристики розробленого біосенсора, а саме, чутливість (на 100 Од/л АЛТ чутливість становила 0,6 нА/хв), лінійний діапазон (10–500 Од/л АЛТ), мінімальна границя визначення (10 Од/л АЛТ), стабільність (6–14% за 3 дні), відтворюваність відгуків (8%), селективність. Було отримано калібрувальну криву відгуків розробленого біосенсора на внесення АЛТ.

Висновки: Показано принципову можливість використання даного біосенсора для вимірювання вмісту АЛТ в реальних зразках. В подальшому планується розробка біосенсорної системи для одночасного вимірювання АСТ та АЛТ.

Ключові слова: амперометрія, біосенсор, іммобілізований фермент, глутаматоксидаза, аланінамінотрансфераза, вимірювання активності аланінамінотрансферази

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS61.43.Gt, 73.63.-b УДК 537.312

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.254481

НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна

Тел. (032)239-45-64, e-mail: igor olenych@lnu.edu.ua

НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський

Анотація. Створено сенсорні елементи на основі гібридних плівок, що містять наноструктури поруватого кремнію та відновленого оксиду графену. Зареєстровано зменшення електричного опору та збільшення ємності сенсорних елементів у режимі змінного струму внаслідок адсорбції молекул етанолу. Для оцінки сенсорних властивостей гібридних плівок визначено концентраційні залежності адсорбційної здатності у діапазоні 0–4,5% і досліджено динамічні характеристики сенсорів етанолу на їх основі. Встановлено, що сенсорні плівки з різним співвідношенням наночастинок поруватого кремнію і відновленого оксиду графену мають максимальну чутливість до етанолу у різних діапазонах концентрацій. Керувати функціональними властивостями гібридних плівок можна змінюючи пропорцію їх компонентів. Час реакції сенсорних елементів на зміну концентрації молекул етанолу становить 40–50 с. Отримані результати розширюють перспективу застосування наносистем на основі поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: сенсор етанолу, адсорбційна здатність, наносистема, поруватий кремній, графен

POROUS SILICON NANOSYSTEMS FOR ETHANOL SENSOR

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii

Abstract. Sensory elements based on hybrid films containing porous silicon and reduced graphene oxide nanostructures have been created. A decrease in electrical resistance and an increase in the capacitance of sensor elements in the AC mode due to the adsorption of ethanol molecules have been registered. To assess the sensory properties of hybrid films, the concentration dependences of the adsorption ability in the 0–4.5% range were determined and the dynamic characteristics of ethanol sensors based on them were studied. It was found that sensor films with different ratios of porous silicon and reduced graphene oxide nanoparticles have the maximum sensitivity to ethanol in different concentration ranges. The functional properties of hybrid films can be controlled by changing the proportions of their components. The reaction time of sensory elements to changes in the concentration of ethanol molecules is 40–50 s. The obtained results expand the perspective of the application of nanosystems based on porous silicon in sensor devices.

Keywords: ethanol sensor, adsorption ability, nanosystem, porous silicon, graphene

Вступ

Стрімкий розвиток IoT-технологій і розширення спектру їх застосування у різних галузях людської діяльності, зокрема у промисловості, медицині та сільськогосподарському виробництві, потребує розробки нових і вдосконалення існуючих сенсорних систем для контролю та діагностики виробничих процесів, забезпечення екологічного моніторингу, безпеки та охорони здоров'я у режимі реального часу [1,2]. Особлива увага приділяється розробці недорогих і надійних газових сенсорів. Серед них важливе місце з погляду практичного застосування займають сенсори випарів етанолу, оскільки етанол широко використовується в технологічних процесах хімічної, фармацевтичної і харчової промисловості, для виробництва біопалива, контролю процесів бродіння, а також як маркер деяких захворювань і антисептик у медицині та у засобах особистої гігієни [3–5]. Ефективне і вчасне виявлення легкозаймистих випарів етанолу має вирішальне значення для промислової безпеки, а також дозволить уникнути потенційних економічних втрат і людських жертв, спричинених зловживанням етанолом.

Тому для виявлення етанолу в реальному часі широко використовуються недорогі та портативні твердотільні електрохімічні сенсори на основі цирконію [6] та напівпро-

відникові сенсори на основі оксидів металів [7–9]. Проте, недоліком металооксидних чутливих елементів зазвичай є низька чутливість та селективність, а також висока робоча температура [10]. З метою підвищення чутливості та селективності газових сенсорів сьогодні активно досліджуються наноструктуровані та композитні матеріали з надвисокою питомою поверхнею [11–14].

Надзвичайно перспективними в області сенсорної електроніки є наноструктури поруватого кремнію (por-Si), яких використовують як чутливі елементи сенсорів різних газів і парів органічних речовин [15,16]. Завдяки ефекту поля, зумовленому адсорбцією газових молекул, відбувається перерозподіл носіїв заряду у кремнієвих наноструктурах і зміна електричних характеристик поруватого шару [17]. Зазначені адсорбційно-електричні ефекти лежать в основі роботи газових сенсорів резистивного та ємнісного типів.

З іншого боку, розгалужена мережа пор por-Si є ідеальною основою для впровадження каталітичних матеріалів або наночастинок різної природи, що дає змогу формувати нанокompозити з покращеними сенсорними властивостями [18,19]. Враховуючи високу чутливість оксиду графену до молекул етанолу [20,21], можна очікувати, що синергетичне поєднання газоадсорбційних властивостей на-

ночастинок por-Si і графену може покращити характеристики сенсорних елементів на основі таких наносистем. Крім того, нанолісти графену можуть бути використані як електродний матеріал для наноструктур por-Si [22,23]. У деяких випадках такий підхід може усунути небажаний вплив кремнієвої підкладки на електронні властивості наноструктур por-Si. Тому мета роботи полягала у вивченні можливості застосування наносистем, одержаних шляхом змішування відокремлених від кремнієвої підкладки наноструктур por-Si і відновленого оксиду графену (rGO), як чутливих елементів сенсорів етанолу.

Експеримент

Як чутливі до етанолу елементи використовувались гібридні наносистеми, виготовлені шляхом поєднання двох перспективних сенсорних матеріалів – наноструктур por-Si та графенових нанолістів. Дрібнодисперсний порошок por-Si одержано шляхом механічного відділення від монокристалічної підкладки поруватого шару, виготовленого методом фотоелектрохімічного травлення кремнієвих пластин електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом см в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів HF: C₂H₅OH = 1: 1. Густина анодного струму і тривалість процесу травлення становили 30 мА/см² і 10 хв, відповідно. Робоча поверхня кремнієвої пластини додатково опромінювалася лампою розжарювання потужністю 500 Вт для ефективного перебігу електрохімічних реакцій та утворення поруватого шару на n-Si [24]. Після очищення поруватого шару дистильованою водою та висушування на повітрі наночастинки por-Si були відокремлені від поверхні пластини.

Іншим компонентом гібридної наносистеми був графен, отриманий методом хімічного відновлення оксиду графену із застосуванням відновників [25,26]. Зокрема, нанолісти rGO були одержані у результаті диспергування водної суспензії оксиду графену з концентрацією 2 мг/мл виробництва Biotool (Німеччина) ультразвуковою обробкою упродовж 20 хв під дією гідрозину моногідрату. Для запобігання

агрегації наночастинок rGO використовували 0,2 М водний розчин додецилбензолсульфону натрію. Дрібнодисперсний порошок por-Si змішували з суспензією rGO в пропорціях por-Si: rGO = 2:1 і 3:1. Отримані суміші наносили на підготовлені підкладки з електричними контактами товщиною близько 1 мкм, відстань між якими становила 1 мм, і висушували за кімнатної температури упродовж двох діб. У результаті були отримані чутливі елементи газового сенсора на основі наноструктур por-Si і rGO планарного типу, схема яких зображена на рис. 1. Поверхня наносистем por-Si–rGO була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) “Selmi” у режимі вторинних електронів.

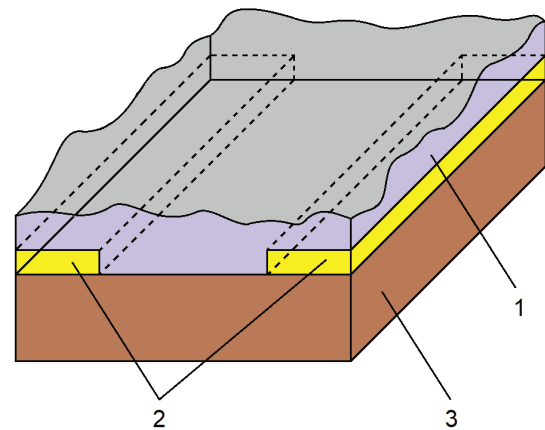


Рис. 1. Схема планарного сенсорного елемента: 1 – плівка por-Si – rGO, 2 – електричні контакти, 3 – діелектрична підкладка.

Адсорбційно-десорбційні процеси у сенсорних елементах на основі наносистем por-Si–rGO за впливу молекул етанолу досліджували у герметичній камері з контрольованим газовим середовищем. Зокрема, для забезпечення заданої концентрації молекул етанолу у повітрі в камеру дозовано вносили і повністю випаровували необхідну кількість етилового спирту. Конструкція експериментальної камери дає змогу контрольовано збільшувати концентрацію етанолу з кроком 0,4%. Додатково контролювали відносну вологість повітря у камері за допомогою сенсора “Honeywell” ННН-4000–004. У ході експериментальних до-

сліджень відносна вологість повітря у камері становила 57–63%. Електричний опір та ємність отриманих сенсорних елементів вимірювали при кімнатній температурі в режимі змінного струму за допомогою R, L, C вимірювача E7–20 на частоті 1 кГц.

Результати та їх обговорення

Дослідження морфології поверхні сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO проводили методом СЕМ (Рис. 2). На основі аналізу СЕМ-зображень встановлено, що суміш наночастинок por-Si і rGO після висихання осажденної суспензії утворює на підкладці немонолітну і неоднорідну плівку, товщина якої, за нашими оцінками, не перевищує декількох мікрометрів. Розміри кремнієвих наноструктур становлять від кількох десятків до сотень нанометрів. Окремі наночастинки por-Si і rGO об'єднуються в кластери, розмір яких може досягати кількох мікрометрів. У свою чергу, з'єднання цих кластерів утворює провідний шлях між електродами сенсорного елемента. Слід зазначити, що нанолісти rGO, які оточують наноструктури por-Si, можуть не тільки підвищити чутливість газових сенсорів, але й завдяки перколяційним процесам зменшити опір сенсорних елементів. Сенсорні плівки на основі наносистеми por-Si-rGO демонструють більшу пористість, ніж нанокомпозитні плівки на основі сполучених полімерів [27], що забезпечує збільшення робочої поверхні чутливих елементів.

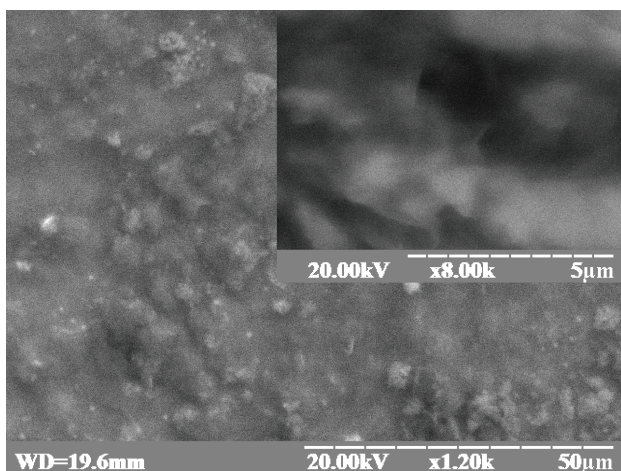


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні сенсорної плівки por-Si-rGO.

На основі експериментальних досліджень було виявлено, що електричні характеристики наносистем por-Si-rGO суттєво залежать як від складу матеріалу, так і від навколишнього атмосфери (рис. 3). Зокрема, наносистеми з більшим вмістом нанолістів rGO характеризувались меншим опором і більшою ємністю, що може бути пов'язано з більшою площею контакту до наноструктур por-Si та утворенням перколяційних кластерів у системі наночастинок rGO, опір яких значно нижчий за опір por-Si.

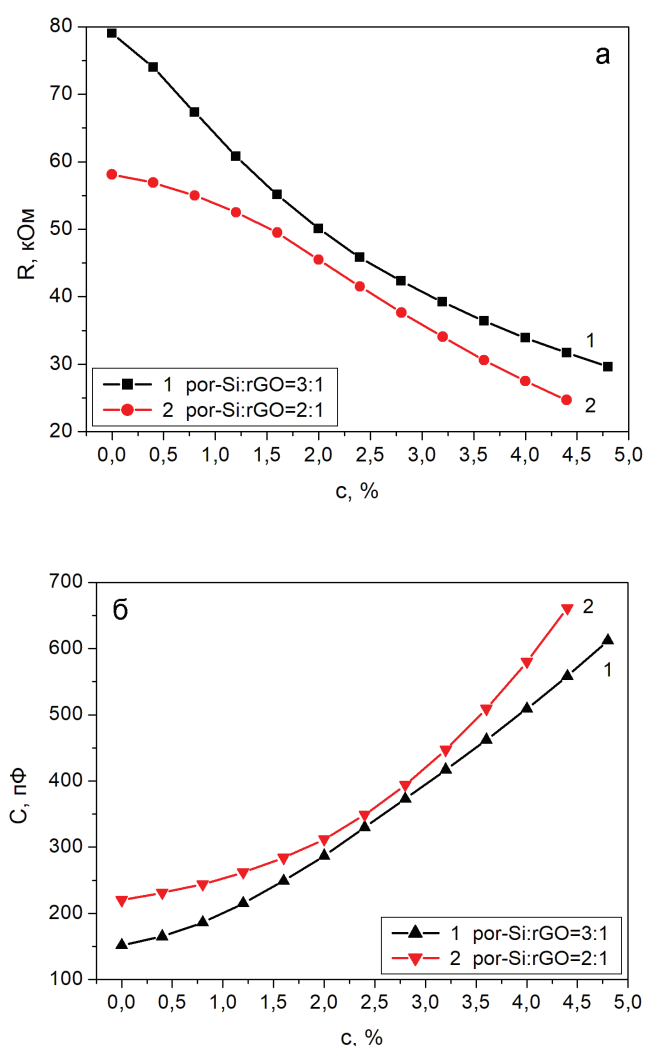


Рис. 3. Залежність електричного опору (а) та ємності (б) сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO від концентрації молекул етанолу: 1 – por-Si: rGO = 3:1; 2 – por-Si: rGO = 2:1.

У режимі змінного струму провідність кремнієвих і карбонових наноструктур та ефективність електричного контакту між ними визначають резистивну складову імпедансу, а перенесення заряду через границі між наночастинками формує механізм ємнісної складової повного опору чутливих елементів на основі por-Si-rGO . Зазначені особливості перенесення заряду у таких наносистемах зумовлюють різну дисперсію електричних характеристик у різних частотних діапазонах [28].

Заповнення робочої камери парами етанолу спричинило зменшення електричного опору та збільшення ємності сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO у режимі змінного струму. Отримані залежності можна пояснити взаємодією адсорбованих молекул етанолу з поверхнею гібридної плівки, яка за рахунок адсорбційно-електричних ефектів зумовлює зміну електронної структури як кремнієвих, так і графенових наночастинок і, як наслідок, зміну концентрації вільних носіїв заряду в наноструктурах. Крім того, ймовірно зростає ефективна діелектрична проникність наносистем por-Si-rGO внаслідок адсорбції етанолу, який має більшу діелектричну проникність ($\epsilon = 26,8$) порівняно з кремнієм. Поєднання усіх цих ефектів формує результуючу електричну реакцію сенсорних елементів на основі por-Si-rGO на зміну концентрації молекул етанолу.

Вимірювання виявили більшу зміну опору зразків із більшим вмістом наночастинок por-Si у разі підвищення об'ємної концентрації молекул етанолу в діапазоні 0–2% (див. рис. 3, а). Слід зазначити, що у цьому ж діапазоні концентрацій етанолу більша зміна ємності також спостерігалась у наносистемах зі співвідношенням компонентів $\text{por-Si: rGO} = 3:1$ (див. рис. 3, б).

Для оцінки сенсорних властивостей наносистеми por-Si-rGO було обчислено адсорбційну здатність γ чутливих елементів резистивного та ємнісного типів до дії молекул етанолу за допомогою рівняння [29]

$$\gamma = \frac{\Delta S/S}{\Delta c/c},$$

де $\Delta S/S$ – відносна зміна електричних характеристик (а саме опору або ємності) сенсорних елементів, а $\Delta c/c$ – відносна зміна концентрації молекул етанолу в робочій камері. Залежність адсорбційної здатності резистивних і ємнісних сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO з різними співвідношенням компонентів від концентрації молекул етанолу показано на рис. 4.

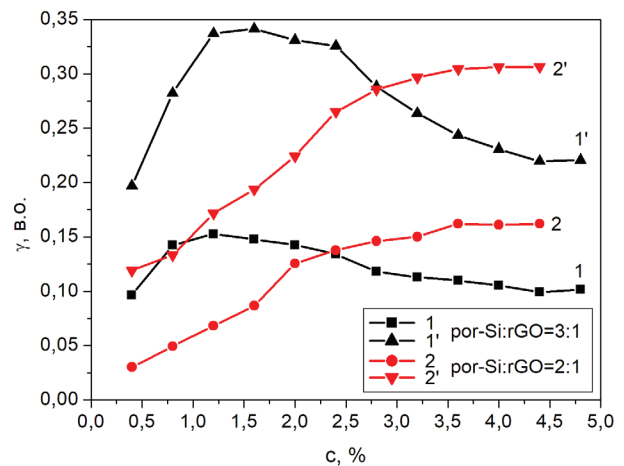


Рис. 4. Залежності адсорбційної здатності резистивних (1, 2) та ємнісних (1', 2') сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO від концентрації молекул етанолу: 1, 1' – $\text{por-Si: rGO} = 3:1$; 2, 2' – $\text{por-Si: rGO} = 2:1$.

Аналіз отриманих залежностей дає змогу зробити висновок, що у досліджуваному діапазоні концентрацій чутливість сенсорних елементів ємнісного типу до дії молекул етанолу є дещо вищою, ніж резистивного типу. Усунення шунтуючого впливу кремнієвої підкладки і використання для електричного з'єднання наноструктур por-Si чутливих до етанолу графенових наночастинок забезпечує підвищення чутливості запропонованих планарних сенсорних елементів порівняно з ємнісними сенсорами етанолу на основі сандвіч-структур por-Si [30]. Варто зазначити, що наносистеми por-Si-rGO з різними співвідношеннями компонентів володіють максимальною чутливістю у різних діапазонах концентрацій молекул етанолу. Зокрема, як резистивні, так і ємнісні сенсорні елементи на основі наносистеми з більшим вмістом кремнієвих наночастинок

(por-Si: rGO = 3:1) характеризуються максимальною адсорбційною здатністю у діапазоні 1,0–2,5%. Натомість гібридний наноматеріал із співвідношенням компонентів por-Si: rGO = 2:1 є більш чутливим до дії молекул етанолу у концентраційному діапазоні 3,5–4,5%. Більш того, змінюючи пропорцію компонентів наносистеми por-Si: rGO можна налаштувати максимальну чутливість, а значить і селективність, сенсорного елемента до певного типу газів. Зокрема у діапазоні низьких концентрацій (до 2,5%) такий підхід забезпечує різну чутливість сенсора до молекул етанолу та аміаку [28].

Оскільки розгалужена система пор зумовлює високу чутливість електричних характеристик por-Si і нанокомпозитів на його основі до адсорбції молекул різних газів, зокрема водяної пари у повітрі, то забезпечення необхідної селективності до газу-аналіту потребує застосування додаткових механізмів розпізнавання газів. Одним з таких механізмів може бути комп'ютерний аналіз перехресної чутливості матриці сенсорних елементів, кожен з яких завдяки різній пропорції наночастинок гібридної плівки por-Si: rGO характеризується індивідуальним профілем функції перетворення. Аналіз сукупного відгуку багатоелементної сенсорної системи дасть змогу ідентифікувати газ і визначити його концентрацію з поправкою на значення відносної вологості повітря.

Важливою динамічною характеристикою сенсорних матеріалів при дослідженні адсорбційно-десорбційної взаємодії з газоподібними середовищами є час відгуку сенсорного елемента на зміну концентрації досліджуваного газу. Аналізуючи часові залежності опору сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO, які показані на рис. 5, можна зробити висновок, що взаємодія наноматеріалу з молекулами етанолу має характер фізичної адсорбції, оскільки початкові значення опору газочутливих елементів відновлюється після видалення парів етанолу з експериментальної камери навіть без їх нагрівання. Час реакції і час відновлення сенсора етанолу не перевищує однієї хвилини при кімнатній температурі і майже не залежить від співвідношення компонентів наносистеми por-Si-rGO.

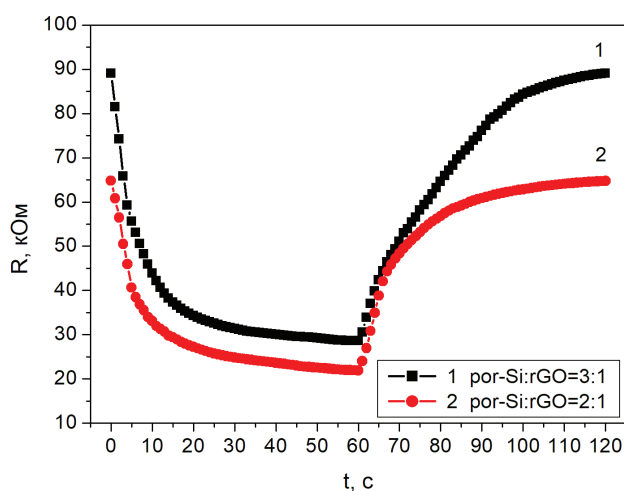


Рис. 5. Відгук електричного опору сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO на зміну концентрації молекул етанолу: 1 – por-Si: rGO = 3:1; 2 – por-Si: rGO = 2:1.

Висновки

У роботі отримано сенсорні плівки por-Si-rGO шляхом випаровування суспензії, що містить суміш відокремлених від підкладки наноструктур por-Si і наночастинок rGO. На основі аналізу СЕМ-зображення поверхні гібридних плівок встановлено, що окремі наночастинок агреговані у кластери розміром декілька мікрометрів та утворюють немонолітні плівки з поруватою структурою і великою площею поверхні. Морфологія одержаних плівок сприяє підвищенню чутливості сенсорних елементів до адсорбції газових молекул.

Встановлено, що наносистеми por-Si-rGO з вищим вмістом карбонових наночастинок характеризуються меншим електричним опором і більшою ємністю. На основі дослідження адсорбційно-десорбційних процесів у діапазоні концентрацій пари етанолу у повітрі 0,4–4,8% встановлено, що адсорбція молекул етанолу зумовлює зменшення опору та збільшення ємності сенсорних елементів на основі гібридних наносистем у режимі змінного струму. Аналіз концентраційних залежностей електричних характеристик та адсорбційної здатності сенсорних плівок вказує, що наносистеми з різним співвідношенням компонентів мають різну чутливість у різних діапазонах концентрацій молекул етанолу. Зокре-

ма, більша чутливість до етанолу у діапазоні 1,0–2,5% властива гібридній плівці por-Si: rGO = 3:1, а у діапазоні 3,5–4,5% – плівці por-Si: rGO = 2:1. Крім того, сенсорні елементи емнісного типу характеризуються більшою адсорбційною чутливістю порівняно з резистивними. Однозначна ідентифікація етанолу і визначення його концентрації у суміші потребує додаткового аналізу перехресної чутливості багатоелементної сенсорної системи на основі гібридних плівок різного складу. Швидкодія сенсорів етанолу на основі плівок por-Si–rGO становить 40–50 с.

Список використаної літератури

- [1]. A. Vaclavova, P. Strelec, T. Horak, M. Kebisek, P. Tanuska, L. Huraj. Proposal for an IIoT Device Solution According to Industry 4.0 Concept // *Sensors*, 22, 325 (2022). <https://doi.org/10.3390/s22010325>.
- [2]. C. Koulamas, M. T. Lazarescu. Real-Time Sensor Networks and Systems for the Industrial IoT: What Next? // *Sensors*, 20, 5023 (2020). doi: 10.3390/s20185023.
- [3]. G. Lewandowicza, B. Wojciech, M. Bartłomiej, S. Daria. Application of Membrane Distillation for Ethanol Recovery during Fuel Ethanol Production // *J. Membr. Sci.*, 375, pp. 212–219 (2011).
- [4]. S. E. Powers, C. S. Hunt, S. E. Heermann, H. X. Corseuil, D. Rice, P. J. J. Alvarez. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 79–123 (2001). doi: 10.1080/20016491089181.
- [5]. B. Le Dare, T. Gicquel. Therapeutic Applications of Ethanol: A Review // *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 22, pp. 525–535 (2019).
- [6]. F. Liu, X. Yang, Z. Yu, B. Wang, Y. Guan, X. Liang, P. Sun, F. Liu, Y. Gao, G. Lu. Highly sensitive mixed-potential type ethanol sensors based on stabilized zirconia and ZnNb₂O₆ sensing electrode // *RSC Adv.*, 6, pp. 27197–27204 (2016).
- [7]. P. Wang, S. Z. Wang, Y. R. Kang, Z. S. Sun, X. D. Wang, Y. Meng, M. H. Hong, W. F. Xie. Cauliflower-shaped Bi₂O₃-ZnO heterojunction with superior sensing performance towards ethanol // *J. Alloys Compd.*, 54, 157152 (2021).
- [8]. L. Y. Gai, R. P. Lai, X. H. Dong, X. Wu, Q. T. Luan, J. Wang, H. F. Lin, W. H. Ding, G. L. Wu, W. F. Xie. Recent advances in ethanol gas sensors based on metal oxide semiconductor heterojunctions // *Rare Met.*, (2022). <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01937-4>.
- [9]. S. Yang, G. Lei, H. Xu, Z. Lan, Z. Wang, H. Gu. Metal Oxide Based Heterojunctions for Gas Sensors: A Review // *Nanomaterials*, 11, 1026 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11041026>.
- [10]. M. M. Arafat, A. S. M. A. Haseeb, S. A. Akbar. Developments in semiconducting oxide-based gas-sensing materials // *Comprehensive Materials Processing*, 13, pp. 205–219 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01307-8>.
- [11]. T. Tharsika, M. Thanihaichelvan, A. S. M. A. Haseeb, S. A. Akbar. Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensor Based on ZnO Nanorod on SnO₂ Thin Film Fabricated by Spray Pyrolysis // *Frontiers in Materials*, 6, 122 (2019). doi: 10.3389/fmats.2019.00122.
- [12]. A. Cao, E. J. R. Sudhölter, L. C. P. M. de Smet. Silicon Nanowire-Based Devices for Gas-Phase Sensing // *Sensors*, 14, pp. 245–271 (2014). <https://doi.org/10.3390/s140100245>.
- [13]. C. J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan. Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection // *Nano Lett.*, 3, pp. 929–933 (2003). <https://doi.org/10.1021/nl034220x>.
- [14]. E. Singh, M. Meyyappan, H. S. Nalwa. Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, pp. 34544–34586 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07063>.
- [15]. S. Ozdemir, J. Gole. The potential of porous silicon gas sensors // *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science.*, 11, pp. 92–100 (2007).
- [16]. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi. Multiparametric Porous Silicon Sensors // *Sensors*, 2(3), pp. 121–126 (2002).
- [17]. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, B. S. Sokolovski. Simulation of field effect in porous silicon nanostructures // *Appl. Nanosci.*,

10, pp. 4645–4650 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01321-1>.

[18]. I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii. Electrical and sensory properties of zinc oxide – porous silicon nanosystems // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 671, pp. 97–103 (2018).

[19]. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi. Gas analysis system based on the porous silicon structures // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 15(2), pp. 88–96 (2018) (in Ukrainian).

[20]. X. Zhu, J. Zhang, Q. Xie, Z. L. Hou. High-Sensitivity and Ultrafast-Response Ethanol Sensors Based on Graphene Oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, pp. 38708–38713 (2020).

[21]. H. Ahmadvand, A. Irajizad, R. Mohammadpour, S. H. Hosseini-Shokouh, E. Asadian. Room temperature and high response ethanol sensor based on two dimensional hybrid nanostructures of WS₂/GONRs // *Scientific Reports*, 10, 14799 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71695-3>.

[22]. L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, C. L. Pint. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors // *Scientific Reports*, 3, 3020 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep03020>.

[23]. J. Kim, S. S. Joo, K. W. Lee, J. H. Kim, D. H. Shin, S. Kim, S. H. Choi. Near-ultraviolet-sensitive graphene/porous silicon photodetectors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, pp. 20880–20886 (2014). <https://doi.org/10.1021/am5053812>.

[24]. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf. Sci. Rep.*, 38, pp. 1–126 (2000).

[25]. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // *Nat. Nanotechnol.*, 3, pp. 101–105 (2008).

[26]. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*, 45, pp. 1558–1565 (2007).

[27]. I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, Y. Y. Horbenko, Y. I. Olenych, I. D. Karbovnyk. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon-based nanocomposite for gas sensing // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 701, pp. 98–105 (2020).

[28]. I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, Y. Y. Horbenko, B. R. Tsizh. Electrical and sensory properties of silicon – graphene nanosystems // *Applied Nanoscience*, 12, pp. 579–584 (2022).

[29]. Y. A. Vashpanov, V. A. Smyntyna. Adsorption Sensitivity of Semiconductors. Astroprint: Odesa (2005) (*in Russian*).

[30]. S. J. Kim, B. H. Jeon, K. S. Choi, N. K. Min. Capacitive porous silicon sensors for measurement of low alcohol gas concentration at room temperature // *J. Solid State Electrochem.*, 4, pp. 363–366 (2000).

Стаття надійшла до редакції 04.04.2022 р.

PACS61.43.Gt, 73.63.-b UDC537.312

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.254481

POROUS SILICON NANOSYSTEMS FOR ETHANOL SENSOR

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii

Ivan Franko National University of Lviv
50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

E-mail: igor.olenych@lnu.edu.ua, lyubomyr.monastyrskyy@lnu.edu.ua

Summary

The synergistic combination of high adsorption sensitivity of porous silicon (por-Si) nanostructures with a significant specific surface area and the unique electronic properties of graphene nanoparticles expands the perspective of using hybrid nanosystems to create sensitive elements of gas sensors. The aim of the work was to study the possibility of using nanosystems obtained by mixing por-Si nanostructures separated from the silicon substrate and reduced graphene oxide (rGO) as sensitive elements of ethanol sensors.

The photoelectrochemical method of porous silicon formation, reduction of graphene oxide with hydrazine monohydrate, and the method of slow evaporation of nanoparticle suspension were used to create por-Si-rGO hybrid films. The sensor film morphology was studied using a scanning electron microscope. The sensory properties of hybrid films were studied in the AC mode by measuring the electrical resistance and capacitance under the influence of adsorption of ethanol molecules.

A decrease in electrical resistance and an increase in the capacitance of sensor elements due to the adsorption of ethanol molecules have been registered. Based on the analysis of the dependences of electrical characteristics and adsorption capacity of sensor films on the concentration of ethanol molecules in the 0.4–4.8% range, it was found that nanosystem with por-Si: rGO = 3:1 component ratio has higher sensitivity in the 1.0–2.5% concentration range. The sensitivity of the por-Si: rGO = 2:1 film is higher in the 3.5–4.5% range. Capacitive sensor elements are characterized by higher adsorption sensitivity compared to resistive ones. Unambiguous identification of ethanol and determination of its concentration in the mixture requires additional analysis of cross-sensitivity of a multielement sensor system based on hybrid films of different compositions. The response time of ethanol sensors based on por-Si-rGO films is 40–50 s. The obtained results show a significant potential for the use of nanosystems based on porous silicon in sensor devices.

Keywords: ethanol sensor, adsorption ability, nanosystem, porous silicon, graphene

PACS61.43.Gt, 73.63.-b УДК 537.312

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.254481

НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна

Тел. (032)239-45-64, e-mail: igor.olenych@lnu.edu.ua

Реферат

Синергетичне поєднання високої адсорбційної чутливості наноструктур поруватого кремнію (por-Si) із значною питомою поверхнею та унікальних електронних властивостей графенових наночастинок розширює перспективу застосування гібридних наносистем для створення чутливих елементів газових сенсорів. Мета роботи полягала у вивченні можливості застосування наносистем, одержаних шляхом змішування відокремлених від кремнієвої підкладки наноструктур por-Si і відновленого оксиду графену (rGO), як чутливих елементів сенсорів етанолу.

Для виготовлення гібридних плівок por-Si-rGO застосовували фотоелектрохімічний метод формування поруватого кремнію, відновлення оксиду графену моногідратом гідразину і метод повільного випаровування суспензії наночастинок. Морфологію сенсорної плівки досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Сенсорні властивості гібридних плівок досліджували в режимі змінного струму вимірюванням електричного опору та ємності за впливу адсорбції молекул етанолу.

Зареєстровано зменшення електричного опору та збільшення ємності сенсорних елементів внаслідок адсорбції молекул етанолу. На основі аналізу залежностей електричних характеристик та адсорбційної здатності сенсорних плівок від концентрації молекул етанолу у діапазоні 0,4–4,8% встановлено, що наносистема з співвідношенням компонентів por-Si: rGO = 3:1 має більшу чутливість у концентраційному діапазоні 1,0–2,5%, а чутливість плівки por-Si: rGO = 2:1 є більшою у діапазоні 3,5–4,5%. Сенсорні елементи ємнісного типу характеризуються більшою адсорбційною чутливістю порівняно з резистивними. Однозначна ідентифікація етанолу і визначення його концентрації у суміші потребує додаткового аналізу перехресної чутливості багатоеlementної сенсорної системи на основі гібридних плівок різного складу. Час реакції сенсорів етанолу на основі плівок por-Si-rGO становить 40–50 с. Отримані результати демонструють значний потенціал застосування наносистем на основі поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: сенсор етанолу, адсорбційна здатність, наносистема, поруватий кремній, графен

УДК 621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258453

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

*А. В. Мамикін¹, О. Л. Кукла¹, А. С. Павлюченко¹, Л. М. Матвієнко¹, І. В. Могильний¹
О. А. Пуд², М. О. Огурцов², Ю. В. Носков²*

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, alex.le.kukla@gmail.com

²Інститут біоорганічної і нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, alexander.pud@gmail.com

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

*А. В. Мамикін, О. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, Л. М. Матвієнко, І. В. Могильний
О. А. Пуд, М. О. Огурцов, Ю. В. Носков*

Анотація. Робота присвячена дослідженню сенсорних властивостей наноконкомпозитів електропровідних полімерів щодо ряду фосфор- та хлорорганічних летких сполук, що є імітаторами отруйних газоподібних речовин, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних речовин. Вимірювання газової чутливості проводились за допомогою масиву хеморезистивних сенсорних мікроелектродів, вкритих тонкими шарами цих наноконкомпозитів. Концентрацію летких сполук варіювали в межах від 10 до 1000 ррм. Максимальна величина відносних відгуків була на рівні 4–5%, поріг детектування в залежності від типу аналізованих токсичних речовин складав від 10 до 100 ррм, швидкодія відгуків була близько 1 хв. Продемонстровано можливість якісної ідентифікації отруйних та вибухонебезпечних речовин в широкому діапазоні концентрацій з використанням методів статистичного аналізу даних від сенсорного масиву.

Ключові слова: хеморезистивні сенсори, електропровідні полімери, наноконкомпозити, фосфор- та хлорорганічні токсичні сполуки, нітроароматичні вибухонебезпечні речовини

SENSORY PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF ELECTROCONDUCTING POLYMERS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS

*A. V. Mamykin, O. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, L. M. Matvienko, I. V. Mogylnyi
A. A. Pud, N. A. Ogurtsov, Yu. V. Noskov*

Abstract. This work is devoted to the study of sensory properties of nanocomposites of electrically conductive polymers towards a number of phosphorus and organochlorine volatile compounds that are simulators of toxic gaseous substances, as well as nitroaromatic simulators of explosive organic substances. Gas sensitivity measurements were performed using an array of chemoresistive sensor microelectrodes covered with thin layers of these nanocomposites. The

concentration of the volatile compounds ranged from 10 to 1000 ppm. The maximum value of relative responses was at the level of 4–5%, the detection threshold depending on the type of analyzed toxic substances was from 10 to 100 ppm, the response rate was about 1 minute. The possibility of qualitative identification of toxic and explosive substances in a wide range of concentrations using the methods of statistical analysis of data from the sensory array has been demonstrated.

Keywords: chemoresistive sensors, electrically conductive polymers, nanocomposites, organophosphorus and organochlorine toxic compounds, nitroaromatic explosives

ВСТУП

Необхідність захисту людей від згубного впливу різних токсичних газів та отруйних речовин (ОР), зокрема фосфор- та хлорорганічних сполук [1, 2] та інших летких органічних сполук (ЛОС), актуалізували необхідність їх швидкого та селективного виявлення [3]. На даний час для цього здебільшого використовують такі методи детектування, як мас-спектрометрія, газова хроматографія, електрохімічний аналіз, інфрачервона та флуоресцентна спектроскопія [4, 5], які хоча й надійні та чутливі, однак складні й вартісні, та вимагають значних витрат часу. Разом з тим, розроблено простіші та дешевші методи детектування, зокрема з використанням хеморезистивних матеріалів, таких як напівпровідникові оксиди металів [12–15], нанокompозити діелектричних полімерів з наночастинками вуглецевих або благородних металів [16], електропровідні полімери (ЕПП) [8, 17–23] та їх нанокompозити з діелектричними полімерами або неорганічними та вуглецевими наночастинками [24, 25].

Перевагами таких матеріалів є достатньо прості методи синтезу і формування, а також їх здатність детектувати ОР з надзвичайно низькою межею виявлення від одиниць ppm і навіть нижче в ppb-ppm діапазоні [3–8]. Серед цих матеріалів ЕПП займають важливе місце завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних властивостей, таких як ефективне електронне π -сполучення, напівпровідникові або металеві властивості, простота отримання та використання, хімічна стабільність, синтетична універсальність і висока чутливість при кімнатній температурі до ЛОС і, зокрема, до ОР [3, 6–8, 17–23].

Сенсорні елементи на основі ЕПП та їх нанокompозитів обернено реагують на газові

аналіти зміною їх електропровідності (опору) за рахунок фізико-хімічної адсорбції молекул аналізованих речовин [3, 6–8]. Такі сенсори відрізняються низьким енергоспоживанням та можуть працювати з простим вимірювальним обладнанням.

Метою нашої роботи було дослідження можливості застосування нанокompозитів ЕПП різної природи в масивах хеморезистивних сенсорів для швидкого детектування та наступної ідентифікації отруйних газів, а також вибухонебезпечних речовин, з використанням статистичних методів розпізнавання хімічних образів.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Матеріали і методи

Для аналізу було відібрано дев'ять хеморезистивних матеріалів, які містять три типи різних за природою ЕПП:

1) *матеріали на основі полі(3-метилтіофену) (ПЗМТ):*

нанокompозити полівініліденфториду (ПВДФ) і вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з ПЗМТ, допованим хлорид-аніонами, синтезованих при різному масовому співвідношенні ПВДФ та мономеру ЗМТ за методикою [24]: ПВДФ/ПЗМТ-СІ(50:50), ПВДФ/ПЗМТ-СІ(90:10), ВНТ/ПЗМТ-СІ(50:50), ВНТ/ПЗМТ-СІ(70:30), ВНТ/ПЗМТ-СІ(90:10) і чистий ПЗМТ-СІ (в дужках вказані відсоткові значення в композитній плівці вмісту темплатної матриці щодо вмісту власне електропровідного полімеру);

2) *матеріали на основі поліаніліну (ПАНІ):*

нанокompозити діоксиду титану та ВНТ з ПАНІ, допованим додецилбензолсульфо-

новою кислотою (ДБСК): TiO_2 /ПАНІ-ДБСК, синтезований згідно з методикою [26] та ВНТ/ПАНІ-ДБСК, синтезований за методикою [27];

3) *матеріал на основі поліпіролу (ППі):*

наноккомпозит ВНТ з ППі, допованим додецилбензолсульфонатним аніоном: ВНТ/ППі-ДБС, синтезований за методикою [28].

Наночастинки синтезованих наноккомпозитів мають структуру типу ядро-оболонка, де роль ядра виконують частинки ПВДФ, ВНТ

або TiO_2 , а роль оболонки виконує шар наноккомпозиту електропровідного полімеру, який формується на поверхні частинок в процесі темплатної хімічної окиснювальної полімеризації відповідно до схеми на прикладі сферичних наночастинок (рис. 1, а) [24,25]:

Шари наноккомпозитів наносили з їх 0.5–2 мас.% дисперсій у хлорбензолі [29] на растрові золоті електроди, сформовані на скло-керамічних підкладках за допомогою фотолі-

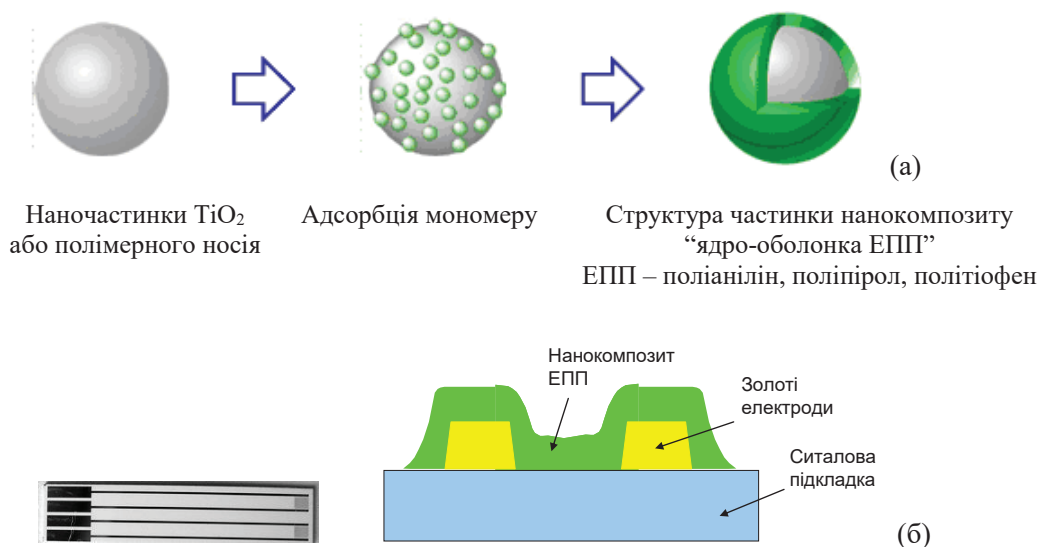


Рис. 1, (а) Схема формування наноккомпозиту типу “ядро – оболонка”, де ядром є темплатна наночастинка, а оболонкою – електропровідний полімер; (б) Хеморезистивні датчики з растровими золотими мікроелектродами, вкриті шаром наноккомпозиту.

тографії. Золоті електроди товщиною близько 150 нм отримувались термічним випаровуванням у вакуумі. Кожен сенсорний елемент містив 20 пар растрових електродів розміром 1050×20 мкм, розділених зазором 20 мкм. Отримані чутливі шари мали площу біля 2 мм^2 , з типовою товщиною чутливого шару від 100 до 200 нм [30]. На кожній підкладці розміщувались два однотипних сенсорних елементи. Опір отримуваних сенсорних елементів з чутливими шарами складав приблизно від 20 Ом до 20 кОм.

Характеристики імітаторів ОР та ВНР

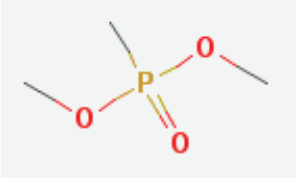
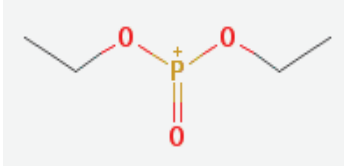
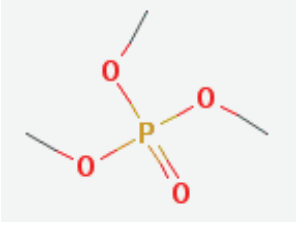
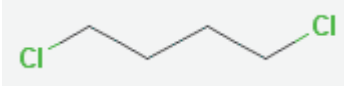
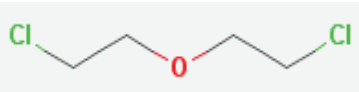
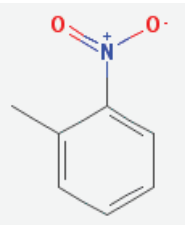
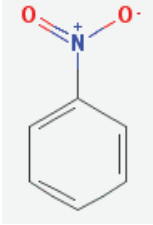
Як імітатори отруйних речовин (ОР) був використаний ряд фосфор- та хлорорганічних сполук, які за своєю молекулярною структу-

рою та фізико-хімічним властивостям близькі до реальних ОР, але не є такими (хоча й відносяться до токсичних) завдяки певним відмінностям в хімічній структурі: диметилметил фосфонат (ДММФ) (імітатор отруйного газу “заріну”), діетил фосфит (ДЕФ), триметил фосфат (ТМФ), 1,4-діхлорбутан (ДХБ) та діхлоретилловий ефір (Хлорекс).

Як імітатори вибухонебезпечних речовин (ВНР) було обрано кілька типів нітроароматичних речовин із ряду нітротолуолів: О-Нітротолуол (2-МНТ) та мононітробензол (МНБ). В табл. 1 наведено основні характеристики зазначених ОР та ВНР речовин (перші три – фосфорорганічні, наступні дві – хлорорганічні, останні дві – нітроароматичні вибухонебезпечні) [31].

Табл. 1.

Характеристики обраних імітаторів отруйних та вибухонебезпечних речовин

Назва	Хімічна формула, структура	Тиск насиченої пари	Джерело
Dimethyl methylphosphonate Диметилметил фосфонат (ДММФ)	$C_3H_9O_3P$ 	0.96 mm Hg при 25°C 1.2 mm Hg при 30 °C	[32]
Diethyl Phosphite Діетил фосфит (ДЕФ)	$C_4H_{10}O_3P^+$ 	11.2 mm Hg при 25°C	[33]
Trimethyl Phosphate Триметил фосфат (ТМФ)	$C_3H_9O_4P$ 	110 Pa при 20 °C, 0.85 mm Hg при 25°C	[34]
1,4-Dichlorobutane 1,4-Діхлорбутан (ДХБ)	$C_4H_8Cl_2$ 	4 mm Hg при 20 °C	[35]
Bis(2-chloroethyl) ether, Chlorex Діхлоретиловий ефір, Хлорекс (Х)	$(ClCH_2CH_2)_2O$ 	0.7 mm Hg при 20 °C, 1.55 mm Hg при 25°C	[36]
2-Nitrotoluene 2-Нітротолуол (2-МНТ)	$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ 	0,15 мм рт.ст. при 20 °C 0,25 мм рт.ст. при 26 °C	[35]
Nitrobenzene Нітробензол (МНБ)	$C_6H_5NO_2$ 	0,15 мм рт.ст. при 20 °C 0,245 мм рт.ст. при 25 °C	[35]

Експериментальна установка

За величину сенсорного відгуку на цільові газові аналіти приймали зміну постійного струму через кожний хеморезистор за прикладеної до нього регульованої опорної напруги [37]. Струм вимірювали за допомогою 6-канального електричного перетворювача типу вхідний струм – вихідна напруга на основі операційних підсилювачів 140UD17, поєднаних з аналого-цифровим перетворювачем (АЦП) з розрядністю 12 біт із вхідним діапазоном 5 В. Кожний канал вказаного перетворювача формує регульовану опорну напругу, що подається на досліджуваний хеморезистивний елемент R , має окреме джерело стабілізованої напруги та регульоване значення коефіцієнту підсилення в діапазоні від 1 до 10000. Діапазон зміни опорної напруги становить 0–500 мВ, діапазон вихідних сигналів АЦП становить 0–5 В, дискретність АЦП біля 1 мВ. Діапазон значень вимірюваних опорів становить 10 Ом – 10 МОм, для значень R , більших за 1 МОм, передбачено перемикування опорної напруги з діапазону 0–500 мВ на діапазон 0–5 В.

Фізична величина, що безпосередньо вимірюється в експерименті, є напруга на виході перетворювача, яка прямо пропорційна струму через сенсор, який в свою чергу, пропорційний електропровідності чутливого шару сенсору. Отже, реакцію датчика можна визначити як зміну величини провідності сенсорного еле-

мента (або його опору) при взаємодії з парами аналіту. Внаслідок значного розкиду електричних параметрів сенсорів значення зареєстрованих відгуків конвертувались у відносну зміну опору сенсору:

$$\delta R = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{U_0 - U}{U},$$

де R , U – опір сенсору та напруга на виході вторинного перетворювача після експозиції аналіту, R_0 , U_0 – початкове значення опору та вихідної напруги за відсутності парів аналіту.

Експозиція повітряних сумішей парів окремих аналітів проводили за допомогою інжекційної системи напуску, реєстрацію відгуків сенсорних елементів проводили протягом 2 хв., після чого герметична тефлонова камера (див. рис. 2) багатократно продувалася кімнатним повітрям.

Бажану концентрацію аналіту в межах 10–1000 ppm формували шляхом послідовних розбавлень його насиченої пари (відібраної при 20°C) кімнатним повітрям. Для цього 5–15 мл насиченої пари аналіту розбавляли повітрям за допомогою медичного шприцу об'ємом 50–100 мл. Для кожного аналіту використовували окремий шприц. Розрахунок отриманої концентрації аналіту проводили за такою формулою:

$$C = \frac{P_{sv}}{P_a} \left[\frac{V_{va}}{V} \right]^N 10^6 \text{ (ppm)},$$



Рис. 2. Фото багатоканального сенсорного вимірювача та герметичної тефлонової камери з хеморезистивними мікроелектродами в утримувачі.

де C – концентрація аналіту, P_{sv} – тиск його насичених парів при даній температурі (табл. значення), P_a – атмосферний тиск, V_{va} – об’єм зразка з парами аналіту, V – об’єм камери (шприца), в якому зразок розбавляли повітрям, N – кількість циклів послідовного розведення.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження чутливості та селективності нанокompatитів електропровідних полімерів до впливу фосфор- та хлорорганічних летких сполук

Проведено тестування газової чутливості хеморезистивних сенсорних елементів на основі 9-ти видів синтезованих нанокompatитів електропровідних полімерів. При тестуванні відгуків на використовувані імітатори фосфор- та хлорорганічних отруйних речовин бралися концентрації їх парів 100, 200, 500 та 1000 ppm, але при виявленні високої чутливості окремих нанокompatитів до цих імітаторів додатково використовувалися концентрації 10 та 50 ppm.

На рис. 3 наведено приклади типових кривих одиночних відгуків хемосенсорних елементів на основі шарів нанокompatитів ВНТ/ПЗМТ-С1, ПВДФ/ПЗМТ-С1, а також чистого ПЗМТ-С1 на інжекцію парів досліджуваних аналітів ДММФ, ТМФ, Хлорекс з фіксованою концентрацією 1000 ppm. Зауважимо, що останній ЕПП включено в цей набір як контрольний, з метою порівняння його сенсорних характеристик з синтезованими нанокompatитними матеріалами.

На рис. 4 показані відгуки хемосенсорів з чутливими шарами деяких із зазначеного ряду нанокompatитів на повторювану послідовну інжекцію в робочу камеру аналітів із зростаючими значеннями концентрацій та відновлення сенсорів між цими інжекціями з продувом чистим повітрям.

Як видно з наведених кривих, величина відгуків різних типів нанокompatитів варіює в широких межах, від досить значних відгуків до невеликих. Крім того, частина чутливих шарів виявилася вельми нестабільною за відгукими. Тому із всіх розглядуваних хемосенсорних елементів ми виключили з подальшого роз-

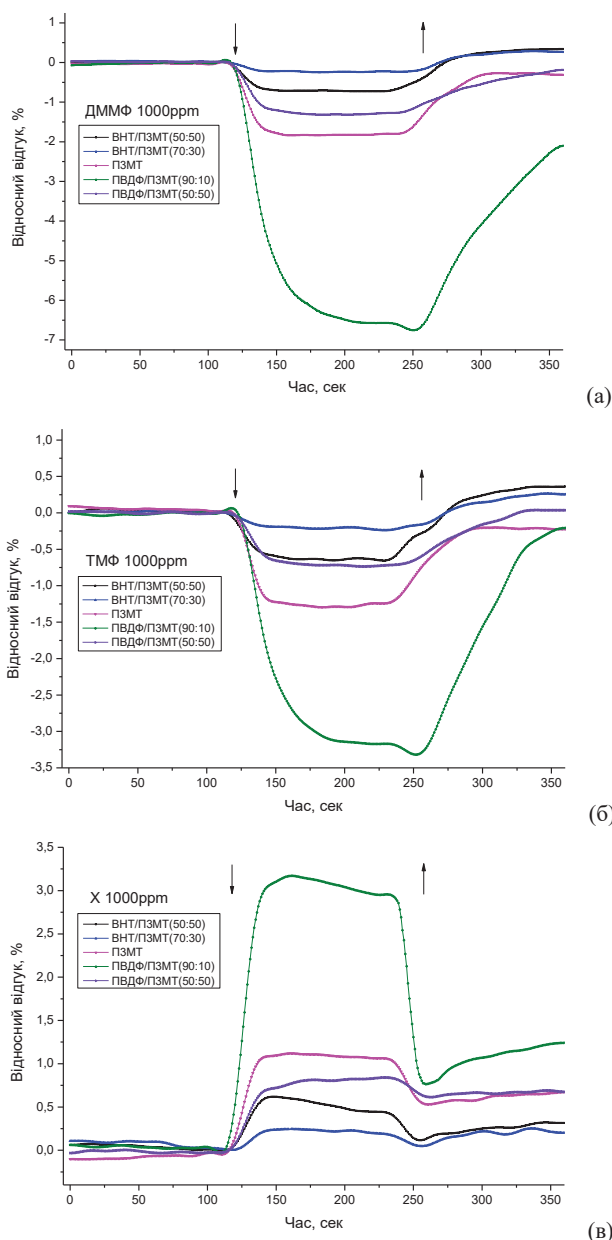


Рис. 3. Відносні відгуки хемосенсорів з вказаними типами чутливих шарів на інжекцію парів досліджуваних аналітів з фіксованою концентрацією 1000 ppm: ДММФ (а), ТМФ (б), Хлорекс (в).

гляду п’ять типів нанокompatитів, які або не виявили досить високої чутливості до жодного з використовуваних аналітів, або характеризувалися нестабільним рівнем електропровідності, або мали незворотний характер відгуків у актуальному діапазоні концентрацій. В результаті такого відбору, для побудови ефектив-

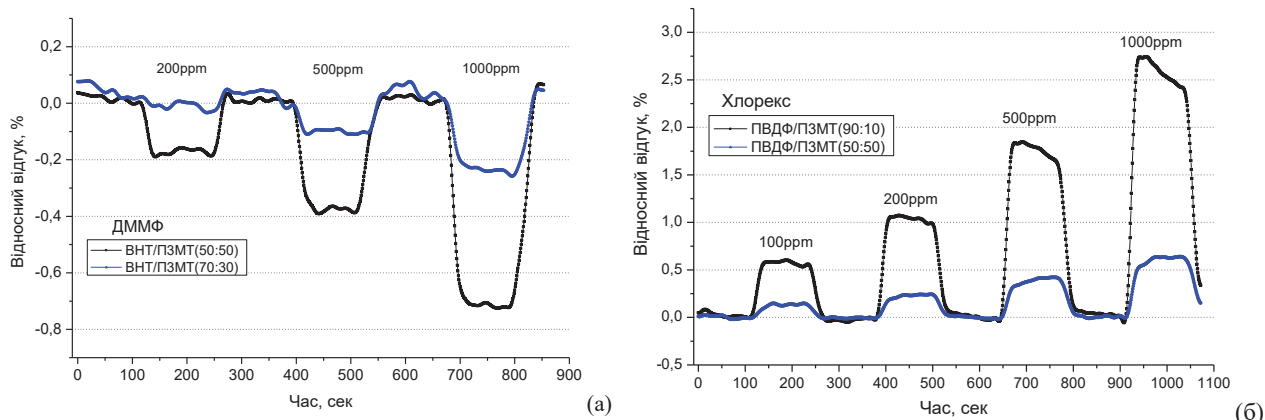


Рис. 4, (а) Серія відгуків хемосенсорів з чутливими шарами ВНТ/ПЗМТ-СІ(50:50) та ВНТ/ПЗМТ-СІ(70:30) на послідовну інжекцію парів ДММФ з концентраціями 200, 500 та 1000 ppm; **(б)** відгуки сенсорів з чутливими шарами ПВДФ/ПЗМТ-СІ(90:10) та ПВДФ/ПЗМТ-СІ(50:50) на послідовну інжекцію парів Хлорексу з концентраціями 100, 200, 500 та 1000 ppm; (криві відгуків згладжені за допомогою цифрового фільтру обробки нерегулярних даних з параметром 10-ти точок на вікно усереднення).

ного сенсорного масиву нами були залишені лише чотири наступні типи хеморезистивних шарів: ВНТ/ПЗМТ-СІ(50:50), TiO_2 /ПАНІ-ДБСК, ПЗМТ-СІ, ПВДФ/ПЗМТ-СІ(90:10), які були найбільш чутливими до цільових аналітів в діапазоні концентрацій 10–1000 ppm та характеризувались високою стабільністю та відтворюваністю відгуків (надалі назви наноконкомпозитів ми будемо вказувати без позначень в дужках вмісту компонент).

На рис. 5 представлені концентраційні залежності відгуків хемосенсорів на основі відібраних чотирьох типів наноконкомпозитів на інжекцію аналітів ДММФ, ДЕФ, ТМФ, Хлорексу та ДХБ в робочу камеру при збільшенні їх концентрації від 10 до 1000 ppm.

Отримані дані з концентраційних кривих відгуків можна наглядно відобразити на загальній діаграмі для одної фіксованої концентрації усіх цільових аналітів (рис. 6).

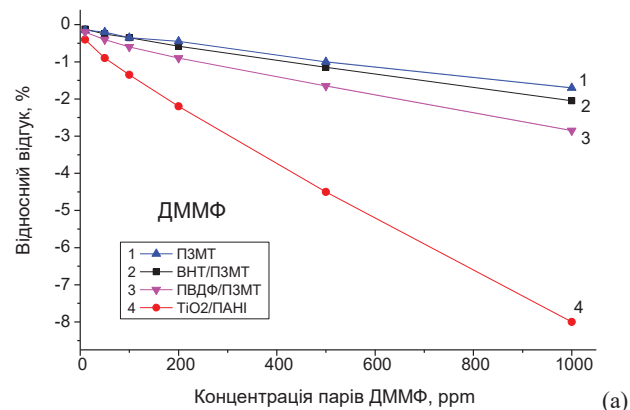
З наведених кінетичних та концентраційних залежностей відгуків добре видно, що використовувані хеморезистивні сенсори мають протилежні знаки відгуків, і, відповідно, є вельми селективними до фосфорорганічних та хлорорганічних сполук, як представників різних класів отруйних речовин. Пороги детектування аналізованих ОР склали від 10 ppm (для ДММФ і Хлорекса) до 100 ppm (для інших

імітаторів). Максимальна величина відгуків була на рівні 4–5% при концентраціях токсичних сполук близько сотень ppm, швидкодія відгуків складала до 1 хв.

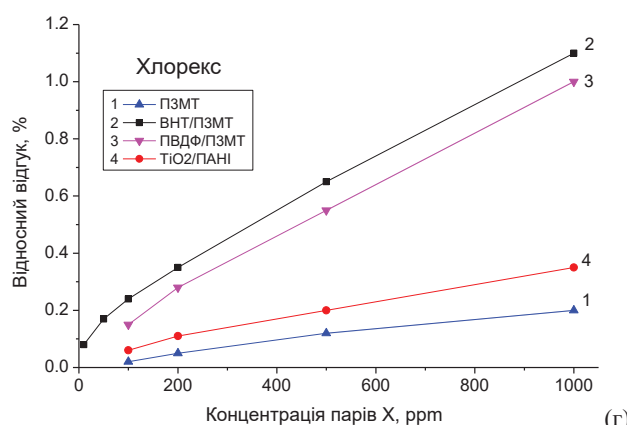
Використання методів статистичного аналізу відгуків та побудова хеморезистивного “електронного носу” для визначення імітаторів отруйних речовин

Для подальшого аналізу хеморезистивні сенсори на основі відібраних чутливих шарів були скомпоновані в набори по 2, 3, 4 сенсори, сформувавши при цьому усі можливі варіанти побудови відповідно 2-х-, 3-х- та 4-х- елементного сенсорного масиву. Мета цього компонування – дослідження можливості ідентифікації за допомогою таких масивів аналізованих фосфор- та хлорорганічних летких сполук (імітаторів отруйних речовин) незалежно від їх концентрації, тобто за будь-яких їх концентрацій досягнення певної селективності за розрізненням всіх класів зазначених токсичних речовин.

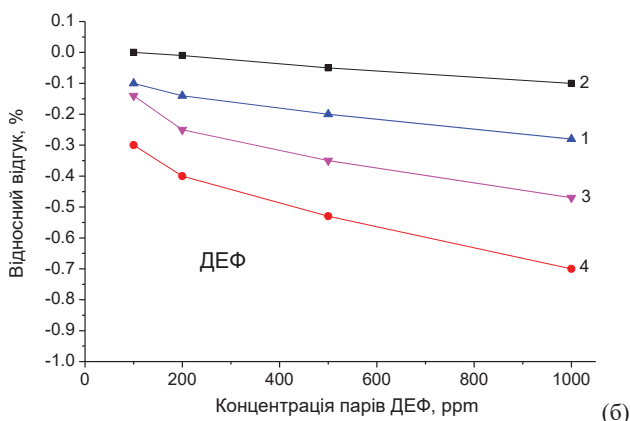
Сукупність значень відгуків всіх сенсорів масиву для кожного окремого аналіту формує так званий „хімічний образ” даного аналіту. Оскільки кількість сенсорів в масиві більше ніж три, то прямий графічний аналіз експериментальних даних відгуків неможливий. В цьому випадку для розділення аналітів за їх



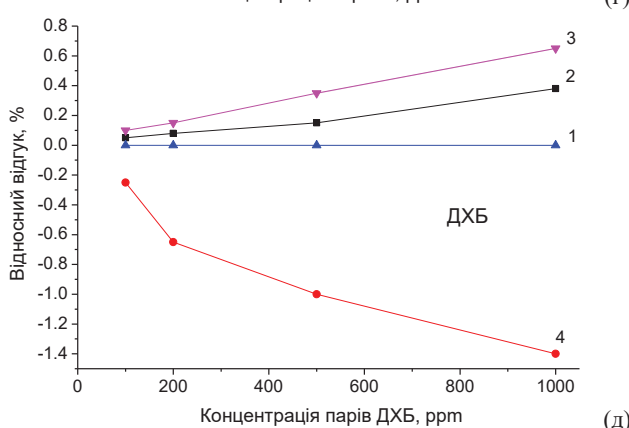
(а)



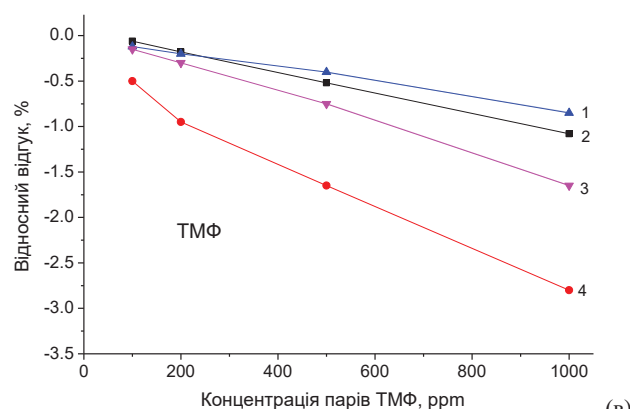
(г)



(б)



(д)



(в)

Рис. 5. Концентраційні залежності відгуків 4-ти типів хемосенсорів з чутливими шарами ПЗМТ-С1 (1), ВНТ/ПЗМТ-С1 (2), ПВДФ/ПЗМТ-С1 (3) та TiO₂/ПАНИ-ДБСК (4) на досліджені імітатори ОР: ДММФ (а), ДЕФ (б), ТМФ (в), Хлорекс (г), ДХБ (д) в діапазоні концентрацій 10(100) – 1000 ppm.

хімічними образами нами було використано статистичний метод аналізу головних компонент (ГК) [38]. Цей метод дозволяє понизити розмірність вихідної n -вимірної бази даних відгуків сенсорного масиву до двох головних компонент ГК1 і ГК2, при цьому відгуки фактично проектуються на площину та відображаються в декартових координатах. Обидві головні компоненти характеризуються дисперсією, значення якої у відсотках визначає повноту відображення експериментальних даних даною головною компонентою. Величина сумарної дисперсії обох головних компонент ГК1 і ГК2

більше 90% свідчить про високу інформаційну ємність такого представлення. Точки, що відповідають хімічному образу одного типу аналіту, формують візуально розрізнені області на площині головних компонент. Відсутність перекривання хімічних образів свідчить про високу селективність сенсорного масиву.

Із аналізу подібних ГК-діаграм було встановлено, що вельми вдала ідентифікація використовуваних імітаторів спостерігається при використанні навіть двох сенсорних елементів в складі сенсорного масиву. Зокрема, дуже вдало зарекомендувало себе використання сенсорів на основі таких пар чутливих шарів: TiO₂/ПАНИ-ДБСК і ПЗМТ-С1, та TiO₂-ПАНИ/ДБСК

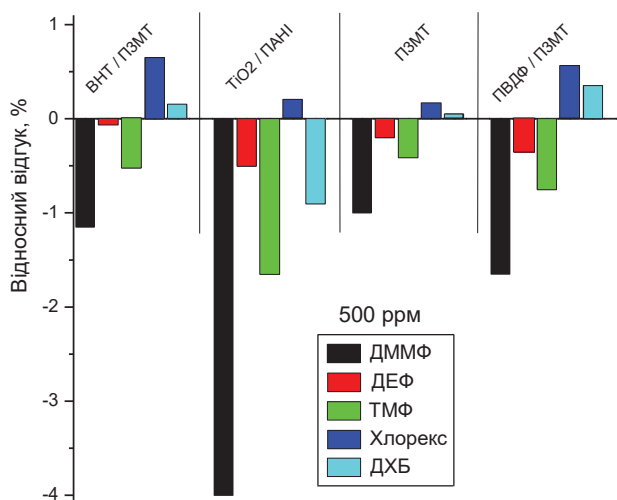


Рис. 6. Узагальнена діаграма відгуків 4-х типів хемосенсорів з чутливими шарами нанокompозитів VHT/ПЗМТ-СІ, TiO₂/ПАНІ-ДБСК, ПЗМТ-СІ, ПВДФ/ПЗМТ-СІ на фіксовану концентрацію 500 ppm цільових аналітів ДММФ, ДЕФ, ТМФ, Хлорекс та ДХБ.

і ПВДФ/ПЗМТ-СІ. Також встановлено, що подальше збільшення кількості хемосенсорів в складі сенсорної системи до трьох і чотирьох елементів на основі різних типів синтезованих нанокompозитів суттєво не змінюють якість розрізнення хімічних образів аналізованих аналітів. На рис. 7 наведено проекції відгуків на площину головних координат, що відповідають 4-х-елементному варіанту побудови сенсорного масиву із використанням відібраних чотирьох типів чутливих шарів. Як видно, на площині формуються добре відокремлені області, що відповідають зазначеним класам токсичних речовин при всіх виміряних концентраціях в межах 100–1000 ppm. При цьому найкраще від інших аналітів відокремлюється ДММФ. Також добре ідентифікуються хлороганічні імітатори ДХБ та Хлорекс. Дещо гірше, але також надійно, проводиться ідентифікація імітаторів ДЕФ та ТМФ, проекції відгуків яких на площині головних компонент розташовані на певній відстані між собою.

Зауважимо, що побудова “електронного носу” можлива навіть при використанні однотипових чутливих шарів, які завдяки різному

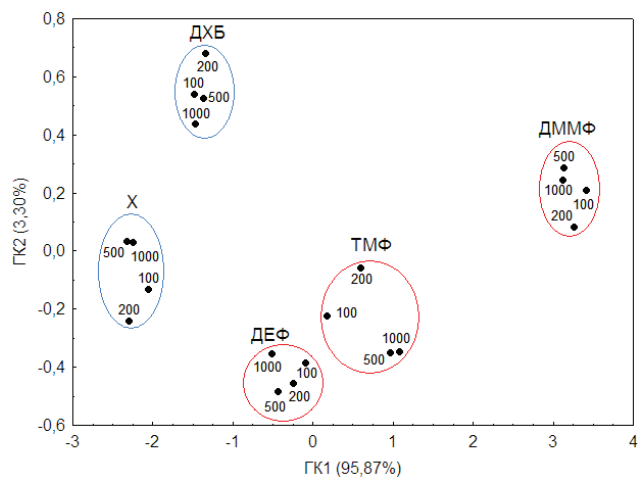


Рис. 7. Проекції відгуків на площину головних компонент 4-х-елементного сенсорного масиву на основі чутливих шарів VHT/ПЗМТ-СІ, TiO₂/ПАНІ-ДБСК, ПВДФ/ПЗМТ-СІ та ПЗМТ-СІ щодо п’яти вказаних імітаторів отруйних речовин; точки всередині окреслених овалів відповідають вказаним значенням концентрацій.

співвідношенню складових компонент або технологічним умовам синтезу можуть помітно розрізнятися між собою чутливістю до різних аналітів.

Дослідження чутливості та селективності нанокompозитів електропровідних полімерів до парів вибухонебезпечних нітроароматичних речовин

Як імітатори вибухонебезпечних речовин було обрано два типи органічних сполук, наведених у табл. 1 (2-нітротолуол та нітробензол), а також для порівняння величин відгуків був додатково взятий органічний розчинник толуол.

Методика проведення експериментів була аналогічна описаній вище при дослідженні імітаторів отруйних сполук (те ж устаткування, порядок проведення інжекції та експозиції аналіту, провітрювання газової камери, методика приготування потрібної концентрації аналіту). Хеморезистори з шарами нанокompозитів TiO₂/ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ мали помітні відгуки при концентрації аналітів від 200 ppm. Для менших концентрацій ана-

літів (10–100 ppm) більш чутливим виявився наноккомпозит ВНТ/ПЗМТ-СІ. Величина відгуків для найменших використовуваних концентрацій складала 0.5–1,5%, швидкодія відгуків становила десятки сек. Таким чином, для ідентифікації вибухонебезпечних речовин в сенсорних наборах надалі використовувались лише три наступні типи чутливих шарів: ВНТ/ПЗМТ-СІ, TiO_2 /ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ.

Для подальшого аналізу відібрані сенсори були скомпоновані у три варіанти 2-елементного та один варіант 3-елементного сенсорного набору для дослідження можливості ідентифікації за їх допомогою вибухонебезпечних летких сполук. Як і раніше, відгуки сформованих сенсорних наборів були спроектовані на відповідні факторні площини з використанням методу аналізу головних компонент. Встановлено, що найбільш вдалу комбінацію “електронного носу” для ідентифікації вибухонебезпечних речовин складає сенсорний набір з використанням всіх трьох зазначених типів наноккомпозитів ВНТ/ПЗМТ-СІ, TiO_2 /ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ. На рис. 8 наведено відповідні проєкції відгуків на площину головних компонент такого 3-х-елементного сенсорного масиву. Видно, що на площині формуються добре відокремлені області, що відповідають зазначеним класам речовин при концентраціях насичених парів. Разом з тим показано, що досить вдалу ідентифікацію імітаторів ВНР дає також набір лише із двох чутливих шарів ВНТ/ПЗМТ-СІ та TiO_2 /ПАНІ-ДБСК.

Незважаючи на те, що використовувані хеморезистивні покриття виявилися нестійкими до парів цих аналітів, ідентифікація імітаторів вибухових речовин за допомогою двох вказаних варіантів “електронного носу” відбувається доволі впевнено.

Таким чином, результати ідентифікації ВНР в цілому можна вважати перспективними за умови подальшої модифікації використовуваних хеморезистивних шарів з метою підвищення їхньої фізико-хімічної стійкості до розглядуваного класу летких сполук.

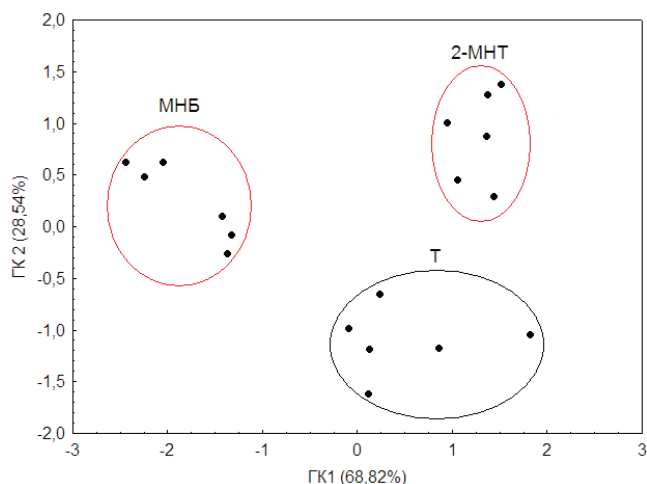


Рис. 8. Проєкції відгуків на площину головних компонент 3-х-елементного сенсорного масиву на основі чутливих шарів наноккомпозитів ВНТ/ПЗМТ-СІ, TiO_2 /ПАНІ-ДБСК та ПВДФ/ПЗМТ-СІ щодо двох імітаторів ВНР (МНБ та 2-МНТ) та контрольного аналізу толуолу (Т); окреслені колами ділянки відповідають наявному експериментальному розкиду відгуків на насичені пари відповідних речовин.

Висновки

Проведено дослідження сенсорних властивостей наноккомпозитів електропровідних полімерів щодо ряду фосфор- та хлорорганічних летких сполук, які є імітаторами отруйних газоподібних речовин, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних речовин. Для детектування вказаних речовин використано хеморезистивні сенсорні масиви на базі растрових золотих мікроелектродів, сформованих на склокерамічних підкладках. Пороги детектування токсикантів склали від 10 ppm (для ДММФ і Хлорекса) до 100 ppm (для інших ОР та ВНР імітаторів). Максимальна величина відгуків була на рівні 4–5% при концентраціях токсичних сполук близько сотень ppm, швидкодія відгуків – до 1 хв. Показано, що використовувані хеморезистивні сенсори є вельми селективними щодо розрізнення фосфорорганічних та хлорорганічних сполук, як різних класів отруйних речовин, оскільки мають протилежні знаки відгуків до цих речовин.

Показано, що сенсорні масиви на основі відібраних 4-х типів хеморезистивних шарів нанокмполімерів ВНТ/ПЗМТ-С1, TiO_2 -ПАНІ/ДБСК, ПВДФ/ПЗМТ-С1 та ПЗМТ-С1 здатні впевнено ідентифікувати отруйні фосфор-і хлорорганічні та вибухонебезпечні сполуки незалежно від їх концентрацій за принципом “електронного носу”. Крім того, встановлено, що в мінімальному варіанті для ідентифікації аналізованих речовин можливе застосування набору із лише 2-х типів хеморезистивних сенсорів із зазначеного ряду.

До переваг хеморезистивних сенсорів відноситься досить висока швидкодія відгуків, селективність щодо розрізнення та ідентифікації фосфорорганічних та хлорорганічних сполук як різних класів речовин, мініатюрність та малогабаритність, простота резистивних вимірювань. Останні два фактори сприяють можливості створення невеликого переносного газоаналізаторного пристрою-гаджету з автономним живленням. До недоліків цих сенсорів можна віднести їх не дуже високу селективність, що вимагає певного часу на проведення наступної математичної обробки сигналів від масиву сенсорів з використанням методів статистичного варіаційного аналізу, а також необхідність попередньої адаптації та “тренування” в парах досліджуваних речовин для стабілізації базової лінії.

Завдяки швидкому відгуку на зміну газового оточення розроблені хеморезистивні сенсорні електроди можуть бути з успіхом використані для створення портативного газового сигналізатора токсичних речовин у повітрі. Також доцільним є використання масиву сенсорів як засобу постійного моніторингу навколишнього середовища, з потребою певного часу для якісної ідентифікації отруйних та вибухонебезпечних молекул у повітрі за технологією “електронного носу”.

Подяка. Робота була виконана за фінансової підтримки цільової науково-технічної програми НАН України “Дослідження і розробки з проблем підвищення обороноздатності і безпеки держави”, № Держреєстрації 0117U003279.

Список використаної літератури

- [1]. D. Noort, H. P. Benschop, R. M. Black. Biomonitoring of Exposure to Chemical Warfare Agents: a Review // *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2002, 184, pp. 116–126.
- [2]. H. De Cauwer, F. J. M. P. Somville, M. Joillet. Neurological Aspects of Chemical and Biological Terrorism: Guidelines for Neurologists // *Acta Neurol. Belg.*, 2017, 117, pp. 603–611.
- [3]. N. Zehra, A. Kalita, A. H. Malik, U. Barman, M. A. Afroz, P. K. Iyer. Conjugated Polymer-Based Electrical Sensor for Ultratrace Vapor-Phase Detection of Nerve Agent Mimics // *ACS Sens.*, 2020, 5, pp. 191–198.
- [4]. K. Kim, O. G. Tsay, D. A. Atwood, D. G. Churchill. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents // *Chem. Rev.*, 2011, 111, pp. 5345–5403.
- [5]. L. Zeng, H. Zeng, L. Jiang, S. Wang, J.-T. Hou, J. Yoon. A Single Fluorescent Chemosensor for Simultaneous Discriminative Detection of Gaseous Phosgene and a Nerve Agent Mimic // *Anal. Chem.*, 2019, 91, pp. 12070–12076.
- [6]. G. S. García-Briones, M. Olvera-Sosa, G. Palestino. Novel Supported Nanostructured Sensors for Chemical Warfare Agents (CWAs) Detection. In: Bittencourt C., Ewels C., Llobet E. (eds) *Nanoscale Materials for Warfare Agent Detection: Nanoscience for Security. NMWAD2017. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2019, 225–251, Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6_11.
- [7]. R. Zhu, J. M. Azzarelli, T. M. Swager. Wireless Hazard Badges to Detect Nerve-Agent Simulants // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, pp. 9662–9666.
- [8]. O. S. Kwon, S. J. Park, J. S. Lee, E. Park, T. Kim, H. W. Park, S. A. You, H. Yoon, J. Jang. Multidimensional Conducting Polymer Nanotubes for Ultrasensitive Chemical Nerve Agent Sensing // *Nano Lett.*, 2012, 12, pp. 2797–2802.
- [9]. S. Y. Park, Y. Kim, T. Kim, T. H. Eom, S. Y. Kim, H. W. Jang. Chemosensitive Materials for Electronic Nose: Progress, Perspectives, and Challenges // *InfoMat.*, 2019, 1, pp. 289–316.

- [10]. A. Kaushik, R. Kumar, S. K. Arya, M. Nair, B. D. Malhotra, S. Bhansali. Organic–Inorganic Hybrid Nanocomposite-Based Gas Sensors for Environmental Monitoring // *Chem. Rev.*, 2015, 115, pp. 4571–4606.
- [11]. R. A. Potyrailo. Multivariable Sensors for Ubiquitous Monitoring of Gases in the Era of Internet of Things and Industrial Internet // *Chem. Rev.*, 2016, 116, pp. 11877–11923.
- [12]. L. Bigiani, D. Zappa, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Sada, G. Tabacchi, E. Fois, E. Comini, C. Maccato. Sensing Nitrogen Mustard Gas Simulant at the ppb Scale via Selective Dual-Site Activation at Au/Mn₃O₄ Interfaces // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, pp. 23692–23700.
- [13]. L. Bigiani, D. Zappa, C. Maccato, E. Comini, D. Barreca, A. Gasparotto. Quasi-1D MnO₂ Nanocomposites As Gas Sensors for Hazardous Chemicals // *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 512, article no 145667.
- [14]. G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, M. Pardo, A. Ponzoni, A. Vomiero. Semiconducting Tin Oxide Nanowires and Thin Films for Chemical Warfare Agents Detection // *Thin Solid Films*, 2009, 517, pp. 6156–6160.
- [15]. J. S. Lee, O. S. Kwon, S. J. Park, E. Y. Park, S. A. You, H. Yoon, J. Jang. Fabrication of Ultrafine Metal-Oxide-Decorated Carbon Nanofibers for DMMP Sensor Application // *ACS Nano*, 2011, 5, pp. 7992–8001.
- [16]. C. P. Chang, C. L. Yuan. The Fabrication of a MWNTs–Polymer Composite Chemoresistive Sensor Array to Discriminate Between Chemical Toxic Agents // *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, pp. 5485–5493.
- [17]. S. Cho, O. S. Kwon, S. A. You, J. Jang. Shape-Controlled Polyaniline Chemiresistors for High-Performance DMMP Sensors: Effect of Morphologies and Charge-Transport Properties // *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, pp. 5679–5688.
- [18]. H. Yu, H. Han, J. Jang, S. Cho. Fabrication and Optimization of Conductive Paper Based on Screen-Printed Polyaniline/Graphene Patterns for Nerve Agent Detection // *ACS Omega*, 2019, 4, pp. 5586–5594.
- [19]. G. E. Collins, L. J. Buckley. Conductive Polymer-Coated Fabrics for Chemical Sensing // *Synth. Met.*, 1996, 78, pp. 93–101.
- [20]. J. S. Lee, D. H. Shin, J. Jun, J. Jang. Multidimensional Polypyrrole/Iron Oxyhydroxide Hybrid Nanoparticles for Chemical Nerve Gas Agent Sensing Application // *ACS Nano*, 2013, 7, pp. 10139–10147.
- [21]. J. Jun, J. S. Lee, D. H. Shin, J. Oh, W. Kim, W. Na, J. Jang. Fabrication of a One-Dimensional Tube-in-Tube Polypyrrole/Tin Oxide Structure for Highly Sensitive DMMP Sensor Applications // *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, pp. 17335–17340.
- [22]. J. F. Fennell, H. Hamaguchi, B. Yoon, T. M. Swager. Chemiresistor Devices for Chemical Warfare Agent Detection Based on Polymer Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes // *Sensors*, 2017, 17, article no 982.
- [23]. F. Wang, H. Gu, T. M. Swager. Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, pp. 5392–5393.
- [24]. N. Ogurtsov, V. Bliznyuk, A. Mamykin, O. Kukla, Yu. Piryatinski, A. Pud. Poly(vinylidene fluoride)/poly(3-methylthiophene) core-shell nanocomposites with improved structural and electronic properties of the conducting polymer component // *Physical Chemistry Chemical Physics journal*, 2018, Vol. 20, pp. 6450–6461.
- [25]. O. L. Kukla, A. V. Mamykin, A. A. Pud, N. A. Ogurtsov, Yu. V. Noskov, S. D. Mikhaylov. Nanostructured electroconductive composite materials for detecting phosphorus and chlororganic substances // *Collection of scientific papers, X International scientific conference “Functional basis of nanoelectronics”*, September 16–21, Kharkiv – Odesa, 2019, pp. 70–73.
- [26]. S. Mikhaylov, N. Ogurtsov, Y. Noskov, N. Redon, P. Coddeville, J. -L. Wojkiewicz, A. Pud, Ammonia/amines electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO₂ nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid // *RSC Adv.*, 2015, 5, pp. 20218–20226.
- [27]. N. A. Ogurtsov, Y. V. Noskov, V. N. Bliznyuk, V. G. Ilyin, J. -L. Wojkiewicz, E. A. Fedorenko, A. A. Pud, Evolution and

Interdependence of Structure and Properties of Nanocomposites of Multiwall Carbon Nanotubes with Polyaniline // *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120, pp. 230–242.

[28]. N. A. Ogurcov, Yu. V. Noskov, O. S. Kruglyak, S. I. Bohvan, V. V. Klepko, M. V. Petrichuk, A. A. Pud, Vliyanie anionadopanta na strukturu i svojstva nanokompozitov polipirrola i ugirodnyh nanotrubok // *Teor. eksp. himiya*, 2018, 54, s. 104–110. (*in Russian*).

[29]. M. O. Ohurtsov, O. A. Pud, A. V. Mamykin, O. L. Kukla. Elektroprovodnyi polimernyi kompozyt na osnovi poli-3-metyltiofenu dlia sensorynykh vymiryuvan // Patent Ukrainy na korysnu model UA No.131913, zaiavka No.u201807162 vid 26.06.2018, opubl. 11.02.2019, Biul. No.3. (*in Ukrainian*).

[30]. O. L. Kukla, O. S. Pavliuchenko, Yu. M. Shyrshov, N. V. Konoshchuk, O. Yu. Posudievskyi, V. D. Pokhodenko. Vykorystannia tonkykh plivok polianilinu, polipirolo ta politiofenu yak chutlyvykh shariv v khemosensornykh masyvakh // *Doslidzhennia u haluzi sensorynykh system ta tekhnolohii: Zbirnyk naukovykh prats za kompleksnoi prohramoiu fundamentalnykh doslidzhen NAN Ukrainy*, za red. H. V. Yelskoi, V. D. Pokhodenka, Kyiv, 2006, s. 134–144. (*in Ukrainian*).

[31]. Z. I. Kazantseva, I. A. Koshets, A. V. Drapailo, V. I. Kalchenko, O. I. Kazantsev. Censorni vlastyvoli plivok tiakaliksareniv shcho-

do toksychnykh ta vybukhonebezpechnykh letkykh spoluk // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2021, Vol. 18, No. 3, pp. 51–63. (*in Ukrainian*).

[32]. T. Boublik, V. Fried, and E. Hala. *The Vapour Pressures of Pure Substances. Second Revised Edition*. Amsterdam: Elsevier, 1984.

[33]. J. H. Purnell, *J. Chem. Soc.*, 1958, 621 p.

[34]. T. E. Daubert, R. P. Danner. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation*. Washington, D. C.: Taylor and Francis, 1991.

[35]. PubHem (Open chemistry database)

[36]. J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Techniques of Chemistry 4th ed., Vol. II. Organic Solvents*. New York, NY: John Wiley and Sons, 1985.

[37]. A. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, Yu. M. Shirshov, N. V. Konoshchuk, O. Yu. Posudievsky. Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents // *Sensors and Actuators*, 2009, B135, pp. 541–551.

[38]. P. C. Jurs, G. A. Bakken and H. E. McClelland. Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes // *Chemical Review*, 2000, 100, pp. 2649–2678.

Стаття надійшла до редакції 07.04.2022 р.

UDC621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258453

SENSORY PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF ELECTROCONDUCTING POLYMERS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS

*A. V. Mamykin¹, O. L. Kukla¹, A. S. Pavluchenko¹, L. M. Matvienko¹, I. V. Mogylnyi¹
A. A. Pud², N. A. Ogurtsov², Yu. V. Noskov²*

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine
45 Prospekt Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, alex.le.kukla@gmail.com

²V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine
50 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, alexander.pud@gmail.com

Summary

This work is devoted to the study of sensory properties of nanocomposites of electrically conductive polymers (ECP) towards several of phosphorus and organochlorine volatile compounds

that are simulators of toxic gaseous substances, as well as nitroaromatic simulators of explosive substances. Gas sensitivity measurements were performed using the array of chemoresistive sensor based on the raster gold microelectrodes on glass-ceramic substrates, covered with thin layers of ECP nanocomposites. The concentration of volatile compounds ranged from 10 to 1000 ppm. The maximum value of relative responses was at the level of 4–5%, the detection threshold depending on the type of analyzed toxic substances was from 10 to 100 ppm, the response rate was about 1 min.

It is shown that sensor arrays based on selected 4 types of chemoresistive layers of nanocomposites can reliably identify toxic phosphorus and organochlorine substances as well as explosive substances in a wide range of concentrations using methods of statistical analysis of data from the sensor array on the principle of «electronic nose». In addition, it was found that, in the minimal version, for the identification of the analyzed substances it is possible to use the set of only the 2 best types of chemoresistive sensors. These sensors have such advantages as a fairly high response rate, selectivity in distinguishing classes of organophosphorus and organochlorine substances, small size, simplicity of the resistive measurements. The last two factors facilitate creating a small portable gas analyzer gadget with autonomous power supply.

Keywords: chemoresistive sensors, electrically conductive polymers, nanocomposites, organophosphorus and organochlorine toxic compounds, nitroaromatic explosives

УДК 621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.258453

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ЩОДО ОТРУЙНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

*А. В. Мамикін¹, О. Л. Кукла¹, А. С. Павлюченко¹, Л. М. Матвієнко¹, І. В. Могильний¹
О. А. Пуд², М. О. Огурцов², Ю. В. Носков²*

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, alex.le.kukla@gmail.com

²Інститут біоорганічної і нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, alexander.pud@gmail.com

Реферат

Робота присвячена дослідженню сенсорних властивостей наноконкомпозитів електропровідних полімерів (ЕПП) щодо ряду фосфор- та хлорорганічних летких сполук, що є імітаторами отруйних газоподібних речовин, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних речовин. Вимірювання газової чутливості проводились за допомогою масиву хеморезистивних сенсорів на основі растрових золотих мікроелектродів на склокерамічних підкладках, що вкриті тонкими шарами наноконкомпозитів ЕПП. Концентрація летких сполук варіювалася в межах від 10 до 1000 ppm. Максимальна величина відносних відгуків була на рівні 4–5%, поріг детектування в залежності від типу аналізованих токсичних речовин складав від 10 до 100 ppm, швидкодія відгуків була близько 1 хв.

Показано, що сенсорні масиви на основі відібраних 4-х типів хеморезистивних шарів наноконкомпозитів здатні впевнено ідентифікувати отруйні фосфор- і хлорорганічні та вибухоне-

безпечні сполуки в широкому діапазоні концентрацій з використанням методів статистичного аналізу даних від сенсорного масиву за принципом “електронного носу”. Встановлено, що в мінімальному варіанті для ідентифікації аналізованих речовин можливе застосування набору із лише 2-х найкращих типів хеморезистивних сенсорів. Перевагами зазначених сенсорів є досить висока швидкодія відгуків, селективність щодо розрізнення фосфорорганічних та хлорорганічних сполук як різних класів речовин, мініатюрність та малогабаритність, простота резистивних вимірювань. Останні два фактори сприяють можливості створення невеликого переносного газоаналізаторного пристрою-гаджету з автономним живленням.

Ключові слова: хеморезистивні сенсори, електропровідні полімери, нанокompозити, фосфор- та хлорорганічні токсичні сполуки, нітроароматичні вибухонебезпечні речовини

ПЕРСОНАЛІЇ

ДО 75-РІЧЧЯ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ БЄЛЯЄВА ОЛЕКСАНДРА ЄВГЕНОВИЧА

Академік Бєляєв Олександр Євгенович – видатний учений в галузі фізики напівпровідників, доктор фізико-математичних наук, професор, лауреат Державної премії України у галузі науки і техніки, голова вченої ради Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. Народився 25 червня 1947 року в м. Києві. В 1972 році закінчив фізичний факультет Київського державного університету ім. Т. Г. Шевченка за спеціальністю рентгенометалофізика.



З грудня 1973 року Бєляєв О. Є. працює в Інституті фізики напівпровідників НАН України. До захисту кандидатської дисертації (1980 р.) він займався дослідженням процесів переносу носіїв заряду, механізмів їх розсіювання, впливу одновісної деформації на енергетичну зонну структуру багатодолинних напівпровідників. Застосування оригінальних деформаційних методів дослідження дозволило отримати ряд важливих результатів: визначено структуру ізоенергетичних поверхонь основного мінімуму зони провідності фосфіду галію, вперше визначені деформаційні потенціали зони провідності в цьому матеріалі, досліджено вплив долинно-орбітальної взаємодії на структуру домішкових станів в фосфіді галію, кремнії та германії.

Починаючи з 80-х років були проведені систематичні дослідження ряду фундаментальних процесів електропереносу і рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в вузькощілинних немагнітних (CdHgTe) і напівмагнітних (MnHgTe, CdMnHgTe, CdMnHgSe) твердих розчинах при наявності флуктуацій основних параметрів напівпровідника (флуктуацій скла-

ду, термодинамічних флуктуацій локалізованих магнітних моментів, тощо). В результаті було спостережено цілий ряд нових ефектів, а саме: перехід метал-неметал (ПМН) андерсонівського типу в вузькощілинних твердих розчинах A_2B_6 , індукований магнітним полем; перехід в стан з мінімальною металічною провідністю в безщілинному CdHgTe, обумовлений граничним розупорядкуванням електронного розсіювання магнітним полем. В напівмагнітних напівпровідниках р-типу було

виявлено, що термодинамічні флуктуації локальної намагніченості призводять до нового механізму стрибкового переносу заряду з участю збуджених по спіну рівнів акцептора, а нерівноважний розподіл носіїв у флуктуаційно уширеній домішковій зоні, що виникає при ударній іонізації домішок в напівмагнітних напівпровідниках р-типу, призводить до бістабільності струму S-типу. Ці дослідження лягли в основу його докторської дисертації (1991 р.).

Після захисту дисертації основними напрямками наукової діяльності Олександра Євгеновича були, поряд із згаданими вище, дослідження транспортних і оптичних явищ в квантових багаточарових гетероструктурах та системах із зниженою розмірністю. Квантовомеханічний підхід до пояснення процесів поглинання світла вільними носіями заряду, розвинутий Бєляєвим О. Є. спільно з Томчуком П. М. і Демиденко З. О., дозволив вирішити задачу, пов'язану з впливом особливостей зонної структури і специфіки розсіювання носіїв заряду при поглинанні інфрачервоного випромінювання. Цикл робіт був присвячений

вивченню природи і властивостей домішкових центрів, що формують метастабільні і резонансні стани у напівпровідниках. Перша задача була пов'язана з проблемою DX-центрів в твердих розчинах $Al_xGa_{1-x}As$ і її вирішення переконливо підтвердило модель сильної граткової релаксації для DX-центрів. Вперше виявлено прояв у залишковій фотопровідності водневоподібних станів, пов'язаних зі вторинними мінімумами зони провідності. Друга задача стосується дослідження унікальних енергетичних і магнітних властивостей твердих розчинів селенідів ртуті з залізом, кобальтом, марганцем або хромом. Найбільш важливий результат цього циклу – визначення абсолютного положення екстремумів зон Γ_6 та Γ_8 в залежності від складу. Отримані дані дають пряме свідчення про порушення правила «загального аніона». Суттєвий внесок був зроблений у вирішенні задачі про формування тунельного струму в резонансно-тунельних діодах (РТД). Експериментально визначено умови, при яких тунелювання має когерентний або послідовний характер. Вперше було спостережено ефект квантової інтерференції в РТД з широким спейсером. Методи ємнісної і магніто-тунельної спектроскопії, розвинуті Беляєвим О.Є. разом із співробітниками, суттєво розширили експериментальні можливості в дослідженні низьковимірних систем (квантових ям, квантових дрітків, квантових точок). Значну увагу в даний час Олександр Євгенович разом із співробітниками приділяє дослідженню впливу спонтанної п'єзополяризації в гетероструктурах на основі групи III-нітридів на формування двомірного електронного газу (ДЕГ) на межі поділу AlGaIn/GaN і на процеси струмопереносу в таких структурах. Проведені дослідження поведінки провідності 2ДЕГ в широкому діапазоні температур і магнітних полів дозволили визначити основні кінетичні і енергетичні параметри даної системи, виявити прояв ефектів слабкої локалізації та антилокалізації ДЕГ в структурах з сильною електрон-електронною і спин-орбітальною взаємодією.

Беляєв О.Є. опублікував понад 400 наукових праць (в базі даних Scopus 214 публікацій, h-індекс 20), в тому числі вісім монографій, 16 патентів. З 2003 року Беляєв О.Є. очолює

відділ електричних і гальваномагнітних властивостей напівпровідників. В 2015 році він був обраний директором ІФН НАНУ. Крім того, він активно співробітнічає з НДІ «Оріон» (м. Київ). Головним напрямком цього співробітництва є фізико-технологічні та фундаментальні дослідження матеріалів та приладів НВЧ твердотільної електроніки, в тому числі експериментальні та теоретичні дослідження резонансно-тунельних явищ в квантових та просторово-неоднорідних гетероструктурах.

Олександр Євгенович бере активну участь в науково-педагогічній роботі при підготовці кадрів вищої кваліфікації. Він підготував одного доктора і вісім кандидатів наук, є науковим керівником двох аспірантів, неодноразово читав лекції в Варшавському (1989) та Софійському (1990) університетах, Університеті Париж VII (1992) та Університеті м.Ноттінгема (1995–2003). За його ініціативою в Дослідницькому центрі м. Юліх, Німеччина (Forschungszentrum-Juelich) була створена лабораторія в інституті Петера Грюнберга (Peter Grunberg Institute/Institute of Complex Systems, PGI-8/PCS-8), в якій працюють українські науковці і аспіранти.

Академік Беляєв О.Є. є головою спеціалізованої вченої ради по захисту докторських дисертацій в ІФН НАНУ. Він член Українського фізичного товариства, Американського фізичного товариства, Міжнародного товариства оптичних інженерів, Міжнародного товариства матеріалознавців, а також головний редактор журналу “Semiconductors, Quantum Electronics and Optoelectronics”, заступник головного редактора журналу «Технология и конструирование в электронной аппаратуре», член редколегії журналу “Functional Materials”. В 2004–2014 роках Беляєв О.Є. обирався заступником академіка-секретаря Відділення фізики і астрономії НАН України. В 2005 році отримав премію ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, а в 2006 році був обраний членом-кореспондентом НАН України та отримав Державну премію України в галузі науки і техніки. В 2008 році нагороджений Почесною грамотою КМ України і обраний Почесним доктором Волинського національного університету ім. Лесі Українки. В 2012 році отримав премію Національних академій наук України,

Білорусі і Молдови, а в 2013 році – премію ім. Н. Д. Моргуліса НАН України.

В 2018 році був обраний дійсним членом (академіком) НАН України.

Нам приємно визначити і нашу плідну багаторічну співпрацю з Олександром Євгеновичем в галузі науки і освіти по різних важливих напрямках. Спільні і плідні дослідження підрозділів нашого університету і ІФН в галузі фізики напівпровідників, акустоелектроніки і сенсоріки стало основою для створення на базі університету за підтримки академіка Беляєва О. Є. Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН і НАН України, наукове керівництвом яким від НАН Укра-

їни покладено на Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, а сам Олександр Євгенович є співголовою Науково-технічної ради Центру.

Олександр Євгенович брав активну участь в організації і проведенні на базі нашого університету багатьох науково-технічних конференцій в якості співголови і голови програмного комітету. Він є також членом редколегії нашого журналу і автором статей до нього.

Тож в день Вашого Ювілею, шановний Олександре Євгеновичу, прийміть наші щирі побажання міцного здоров'я, щастя, натхнення і подальших творчих успіхів на науковій ниві!

Редколегія

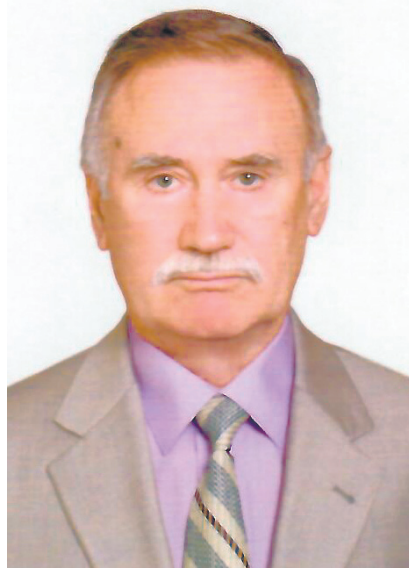
ПЕРСОНАЛІЇ

ДО 75-РІЧЧЯ ПРОФЕСОРА ЯРОСЛАВА ІЛЛІЧА ЛЕПІХА

Відомому вченому, доктору фізико-математичних наук, професору, директору Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН і НАН України при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова, лауреату Державної премії України у галузі науки і техніки, заслуженому діячу науки і техніки України, академіку Академії наук Вищої школи України, заступнику головного редактора нашого журналу Ярославу Іллічу Лепіху 28 квітня 2022 р. виповнилось 75 років.

Народився Ярослав Ілліч на Тернопільщині. Наукову роботу розпочав в Сухумській філії Акустичного інституту АН СРСР, куди був направлений за пропозицією керівництва філії, де він проходив практику і там же захистив диплом інженера-електрофізика після закінчення в 1970 році навчання на інженерно-фізичному факультеті в Одеському політехнічному інституті. Працював там у відділі доктора фізико-математичних наук, згодом академіка, віце-президента АН СРСР Віктора Івановича Іллічова.

Згодом Ярослав Ілліч повернувся в Одесу і з 1975 р. по 1977 р. працював в Одеському відділенні математичної фізики Інституту математики АН УРСР. З 1977 р. по 1992 р. працював у Науково-дослідному технологічному інституті «Темп» Міністерства промисловості засобів зв'язку СРСР на посадах старшого, провідного інженера, начальника сектора, відділу. В НДТІ «Темп» створив лабораторію



акустoeлектроніки і тонкоплівкової технології і успішно нею керував.

Після закінчення аспірантури у академіка РАН, тоді академіка АН СРСР Ю.В. Гуляєва, в 1985 р. захистив дисертацію кандидата фізико-математичних наук. Захист відбувся в Інституті фізики напівпровідників АН УРСР. У 1990 р. ВАК СРСР присвоїв Лепіху Я. І. наукове звання старшого наукового співробітника.

У 1992 році Лепіх Я. І. перейшов на роботу в СКТБ «Елемент» Міністерства військово-промислового комплексу і конверсії України, де працював начальником науково-дослідного відділу, відділення, а згодом – начальником Науково-технічного центру «Фонон», який мав статус самостійної науково-дослідної установи.

З 2001 року в порядку переведення перейшов на роботу в Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. Працював завідувачем науково-дослідної лабораторії «Електронних, іонних і молекулярних процесів у напівпровідниках» і на посаді професора кафедри експериментальної фізики за сумісництвом. З 2008 р. очолив Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ імені І. І. Мечникова, до створення якого він мав безпосереднє відношення.

У 2001 р. після закінчення докторантури в Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова захистив дисертацію доктора фізико-математичних наук.

Перша наукова стаття Лепіха Я. І. була надрукована за матеріалами дипломної роботи в 1974 р. у наукових працях ЦНДІ ім. акад. А. Н. Крилова (м. Ленінград, РФ). А перед тим були зроблені доповіді на Всесоюзній науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів в 1971 році в Ленінграді і в 1973 році на VIII Всесоюзній акустичній конференції в Москві.

Основні наукові інтереси, що сформувався на початку 80-х років минулого століття знаходяться на стику кількох наукових напрямів – це фізична акустика, акустика твердого тіла, фізика і технологія напівпровідників і діелектриків, акустоелектроніка і сенсорика. В центрі уваги були і залишаються дослідження фізичних явищ, що виникають у полі- і монокристалічних п'єзоелектриках і шаруватих структурах п'єзоелектрик-напівпровідник, п'єзоелектрик-діелектрик при поширенні поверхневих акустичних хвиль, зокрема хвиль Релея, а також явищ, що виникають при взаємодії в таких структурах акустичного поля з полями іншої фізичної природи.

Цим проблемам були присвячені дисертації кандидата і доктора фізико-математичних наук. Цей науковий напрям розвивався також в численних науково-дослідних і дослідно-конструкторських роботах, керівником і безпосереднім виконавцем яких він був. Більшість з цих робіт виконувались в рамках державних і галузевих науково-технічних програм. Результати досліджень в цьому цікавому і продуктивному напрямку відображені у понад 550 наукових публікаціях, у 6-х монографіях, 8-ми навчальних посібниках, понад 60 винаходах, понад 2-х десятках науково-технічних звітів, а також в дисертаціях, по яких Ярослав Ілліч був науковим керівником.

Ряд результатів досліджень мають пріоритетний характер. До таких, зокрема, відносяться закономірності поширення хвиль Релея у моно- і полікристалічних п'єзоелектриках і шаруватих структурах при безконтактному збудженні їх і детектуванні. Ці результати послужили науковою основою створення нового класу керованих акустоелектронних пристроїв і сенсорів фізичних величин різного функціо-

нального призначення, що разом з тим суттєво розширює можливості акустоелектроніки вцілому, що було відзначено Державною премією України у галузі науки і техніки. Показано, зокрема, що реалізація ідеї використання кутової залежності фазової швидкості і безконтактної генерації і детектування ПАХ у монокристалічних п'єзоелектриках і шаруватих структурах дозволяє кардинально в 5–6 разів збільшити керованість характеристиками акустоелектронних пристроїв більше ніж іншими відомими методами.

Ідея селективної поляризації сегнетокераміки, запропонована Лепіхом Я. І., крім розширення функціональних можливостей акустоелектронних пристроїв, дозволяє кардинально спростити методи розрахунку і проектування пристроїв на ПАХ і вирішити ряд технологічних проблем акустоелектроніки. Зокрема, здійснювати зважування неаподизованих зустрічно-штирьових перетворювачів з незмінним перекриттям електродів шляхом селективної поляризації полікристалічного п'єзоелектричного звукопроводу з топологією відповідно вибраній функції аподизації.

Значний вклад внесений Ярославом Іллічем у розвиток синтезу і аналізу акустоелектронних пристроїв на ПАХ. Запропонована Лепіхом Я. І. нова вагова функція, що базується на теоремі Котельникова, для зважування зустрічно-штирьових аподизованих перетворювачів поверхневих акустичних хвиль дозволяє суттєво підвищити ефективність розрахунку і проектування частотно-селективних пристроїв цього класу з більш високими значеннями параметрів.

Ним виявлено і досліджено фізичне явище осциляцій електричної провідності деяких складів сегнетокераміки при певних температурах.

Досліджено низку ефектів, що виникають при поширенні ПАХ в шаруватих структурах п'єзоелектрик-плівка Ленгмюра-Блоджетт з нових функціональних матеріалів, в тому числі, з супрамолекулярними структурами при взаємодії останніх з газовими аналітами.

Перспективними є також результати досліджень фізичних явищ в структурах фо-

точутливий напівпровідник – п'єзоелектрик. Встановлено, що на основі оптоакустичної взаємодії у структурі fotocутливий напівпровідник (CdS) – п'єзоелектрик (SiO₂) можна побудувати ефективні оптоакустичні генератори з суттєво збільшеним керуванням робочою частотою. Досліджено також фототермоакустичний ефект у структурі fotocутливий напівпровідник – п'єзоелектрик, який може бути використано для створення сенсора ІЧ випромінювання. Запропоновано і досліджено концептуально новий метод створення неохолоджуваного приймача ІЧ діапазону на основі гетеродіодних структур на базі вузькозонних напівпровідників.

Значна увага приділяється Я.І. Лепіхом дослідженню структурно-фазових перетворень у наноконпозиційних гетероструктурах. Встановлені закономірності таких перетворень і фізичні механізми струмопровідності, що становлять наукову основу створення нового класу товстоплівкових сенсорів різного функціонального призначення, а також товстоплівкових гібридних інтегральних мікросхем з кардинально підвищеними параметрами з застосуванням методів нанотехнологій.

Вагома частина досліджень і розробок проф. Лепіха Я. І. з колективом керованого ним центру виконується для потреб реального сектору економіки і, зокрема, для спецтехніки, та їх подальшого впровадження. Зокрема, у співпраці з ДП КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля успішно ведеться розробка інтелектуалізованого опто-електронного сенсора для ближньої дальнометрії по визначенню координат і параметрів руху швидкісних об'єктів за умов жорсткого дефіциту часу обробки сигналів і завад штучного і природного походження.

За роботу «Мікроелектронні датчики нового покоління для інтелектуальних систем» у 2011 р. проф. Лепіху Я.І. разом з колективом, який він очолював, присуджено Державну премію України у галузі науки і техніки.

Я.І. Лепіх брав участь у формуванні державних науково-технічних програм.

Крім наукової діяльності професор Лепіх Я.І. веде педагогічну роботу.

Читаючи для студентів 4-го курсу за спеціальністю "Фізика" спецкурси він підготував і видав низку навчальних посібників.

Проф. Лепіх Я.І. є членом 2-х спеціалізованих вчених рад з захисту докторських і кандидатських дисертацій (в ОНУ імені І.І. Мечникова і в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ).

Лепіх Я.І. брав участь в організації і роботі багатьох Міжнародних науково-технічних конференцій.

Зокрема, 1-ої – 5-ої Української наукової конференції з фізики напівпровідників, Міжнародних науково-технічних конференцій «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» (2004–2021 рр.), Всеукраїнського з'їзду «Фізика в Україні», як вчений секретар конференції і заступник голови, голова оргкомітету.

Він був членом Програмних і Організаційних комітетів низки інших Міжнародних наукових форумів.

Ярослав Ілліч брав участь у численних міжнародних науково-технічних виставках з демонстрацією розробок, в тому числі: у Міжнародних виставках "Інформаційні технології і комунікації" – СеВІТ (Ганновер, Німеччина, 2003), Дні української науки і техніки в КНР (Цзинань, КНР, 2004, ЕКСПО – 2004) "Інформаційні технології (КНР, Цзинань, 2006), Ганновер Мессе (Німеччина 2007), «Інформаційні технології» (2012 Харбін, КНР).

Я.І. Лепіх – заступник головного редактора нашого журналу, до заснування і становлення якого, він доклав чимало зусиль. Він також є членом редколегії Міжнародних науково-технічних журналів "Оптоелектроніка, інформаційні і енергетичні технології", «Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах», Вісник науково-технічних праць Військового інституту Київського національного університету ім. Т. Шевченка.

Ярослав Ілліч – член Координаційної Наукової ради при Президії НАН України, заступник голови секції Наукової ради НАН України з проблеми «Фізика напівпровідників і напівпровідникові пристрої», член Наукової ради Національного фонду досліджень України, член Наукової ради Міністерства освіти

і науки України «Наука в університетах», незалежний експерт Центру технологічної експертизи національного агентства по технологічному розвитку Республіки Казахстан.

Значну увагу він приділяє громадській роботі. З 2011 р. він віце-президент Українського Фізичного товариства, член Американського фізичного товариства, з 2013 – член Президії Академії наук вищої школи України, голова Одеського відділення АН ВШ України.

Я. І. Лепіх переможець Всеукраїнських конкурсів Державної служби інтелектуальної власності України «Винахід-2011», «Винахід-2012», «Винахід-2016».

Наукові досягнення Лепіха Я. І. відзначені рядом нагород: Ярослава Мудрого АН ВШ України (2011), святого Володимира Великого (2022), Міністерства освіти і науки України «За наукові досягнення» (2007), Національної академії пед. наук України «К. Д. Ушинський» (2010), ради ректорів ВНЗ Одеського регіо-

ну «За досягнення у науці» (2012), Почесною грамотою Національної академії наук України, Подякою Президії НАН України (2010), відзнакою Державного фонду фундаментальних досліджень «За внесок у науку» (2012, 2017), Ювілейною Почесною грамотою Президії НАН України (2018), Відзнакою Ради ректорів ВНЗ Одеського регіону «За досягнення у науці» (2012).

За вагомий внесок доктора фізико-математичних наук, професора Лепіха Я. І. у розвиток вітчизняної науки і освіти у 2015 р. йому присвоєно почесне звання Заслуженого діяча науки і техніки України.

У 2011 році Журнал «Український тиждень» у номінації «Учені» визнав проф. Лепіха Я. І. «Людиною дії-2011».

Редколегія журналу, колеги сердечно поздоровляють Ярослава Ілліча з Ювілеєм і бажають йому доброго здоров'я, натхнення і подальших творчих успіхів на науковій ниві!

Редколегія

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування і математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
5. Акустoeлектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

Журнал публікує також замовлені огляди з актуальних питань, що відповідають його тематиці, поточну інформацію – хроніку, персоналії, платні рекламні повідомлення, оголошення щодо конференцій.

Основний текст статті повинен відповідати вимогам Постанови Президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 7–05/1 (Бюлетень ВАК України 1, 2003 р.) і бути структурованим. Матеріали, що надсилаються до Редакції, повинні бути написані з максимальною ясністю і чіткістю викладу тексту. У поданому рукописі повинна бути обґрунтована актуальність розв'язуваної задачі, сформульована мета дослідження, міститися оригінальна частина і висновки, що забезпечують розуміння суті отриманих результатів і їх новизну. Автори повинні уникати необґрунтованого введення нових термінів і вузькопрофільних жаргонних висловів.

Редакція журналу просить авторів при направленні статей до друку керуватися наступними правилами:

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків на CD. Рукописи, які пропонуються авторами з України або країн СНД до видання англійською мовою обов'язково доповнюються україномовною або російськомовною версією. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.
2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc, docx).
3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки, які створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.
4. На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

Лепіх Ярослав Ілліч,
Заст. гол. редактора,
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, МННФТЦ (НДЛ-3),
вул. Дворянська, 2,
Одеса, 65082, Україна.

Телефон / факс +38(048) 723–34–61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
<http://semst.onu.edu.ua>

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

Рукописи повинні супроводжуватися офіційним листом, підписаним керівником установи, де була виконана робота. Це правило не стосується робіт представлених авторами із закордону чи міжнародними групами авторів.

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

1. PACS і Універсальний Десятковий Код Класифікації (УДК) (для авторів із країн СНД) – у верхньому лівому куті. Допускається декілька відділених комами кодів. Якщо ніякі коди класифікації не позначені, код(и) буде(-уть) визначено Редакційною Колегією.

2. Назва роботи (по центру, прописними літерами, шрифт 14pt, жирно).

3. Прізвище (-а) автора(-ів) (по центру, шрифт 12pt).

4. Назва установи, повна адреса, телефони і факси, e-mail для кожного автора, нижче, через один інтервал, окремим рядком (по центру, шрифт 12pt).

5. Анотація: до 1000 символів.

6. Ключові слова: їхня кількість не повинна перевищувати восьми слів. В особливих випадках можна використовувати терміни з двома – чи трьома словами. Ці слова повинні бути розміщені під анотацією і написані тією самою мовою.

П.п. 2,3,4,5,6 послідовно викласти українською та англійською мовами.

Для авторів з закордону, які не володіють українською мовою, пп. 2–5 викладаються англійською мовою.

7. До кожного примірника статті додаються реферати українською та англійською мовами (кожен реферат на окремому аркуші). Особливу увагу слід приділяти написанню резюме статті англійською мовою. Для цього доцільно користуватися послугами кваліфікованих спеціалістів-лінгвістів з подальшим науковим редагуванням тексту автором(-ами). Перед словом «реферат» необхідно написати повну назву статті відповідною мовою, УДК, прізвища та ініціали авторів, назви установ.

Реферат обсягом 200–250 слів має бути структурованим: мета (чітко сформульована), методи дослідження, результати дослідження (стисло), узагальнення або висновки.

Після тексту реферату з абзацу розміщуються ключові слова.

8. Текст статті повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, на білому папері формату А4. Поля: зліва – 3см, справа – 1,5см, вверху і знизу – 2,5см. Шрифт 12pt. Підзаголовки, якщо вони є, повинні бути надруковані прописними літерами, жирно.

Рівняння повинні бути введені, використовуючи MS Equation Editor або MathType. Роботи з рукописними вставками не приймаються. Таблиці повинні бути представлені на окремих аркушах у форматі відповідних текстових форматів (див. вище), чи у форматі тексту (з колонками, відділеними інтервалами, комами, крапкам з комою, чи знаками табулювання).

9. У кінці тексту статті указати прізвища, імена та по батькові усіх авторів, поштову адресу, телефон, факс, e-mail (для кореспонденції).

10. Список літератури повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, з літературою, пронумерованою в порядку її появи в тексті. Бібліографія друкується лише латиницею (кирилиця подається в транслітерації). Порядок оформлення літератури повинен відповідати вимогам ВАК України, наприклад:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J. A. Hall. *Imaging tubes*. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. *Current readout of infrared detectors* // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

11. Підписи до рисунків і таблиць повинні бути надруковані в рукописі з двома пробілами після списку літератури. Виносок, якщо можливо, бажано уникати.

Приймаються тільки високоякісні рисунки. Написи і символи повинні бути надруковані усередині рисунку. Негативи, слайди, і діапозитиви не приймаються.

Кожен рисунок повинен бути розташований у тексті статті після посилання на нього та мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронумеровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т. д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються.

Кольоровий друк можливий, якщо його вартість сплачується авторами чи їх спонсорами.

12. Стаття має бути підписана автором (усіма авторами) з зазначенням дати на останній сторінці.

Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

13. Датою надходження статті вважається день, коли до редколегії надійшов остаточний варіант статті після рецензування.

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою

або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

Підпис автора у кінці статті означає, що автор передає права на видання своєї статті редакції. Автор гарантує, що стаття оригінальна; ні стаття, ні рисунки до неї не були опубліковані в інших виданнях.

Відхилені статті не повертаються.

ДО УВАГИ АВТОРІВ

*Міжнародна агенція ISSN встановила скорочену назву нашого журналу
«Sens. elektron. mikrosist. tehnol.»*

Просимо Вас у своїх посиланнях і бібліографічних даних статей використовувати саме таку назву оскільки по ній буде здійснюватися посилання на Вашу статтю.

INFORMATION FOR AUTHORS

THE REQUIREMENTS

ON PAPERS PREPARATION

Journal «Sensor Electronics and Microsystems Technologies» publishes articles, brief messages, letters to Editors, and comments containing results of fundamental and applied researches, on the following directions:

1. Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors
2. Sensors design and mathematical modeling
3. Physical sensors
4. Optical, optoelectronic and radiation sensors
5. Acoustoelectronic sensors
6. Chemical sensors
7. Biosensors
8. Nanosensors (physics, materials, technology)
9. Sensor materials
10. Sensors production technologies
11. Sensors and information systems
12. Microsystems and nano- technologies (MST, LIGA-technologies et al.)
13. Sensor's degradation, metrology and certification

The journal publishes the custom-made reviews on actual questions appropriate to the mentioned subjects, current information – chronicle, special papers devoted to known scientists, paid advertising messages, conferences announcements.

The basic article text should meet the SAC Ukraine Presidium Decree requirements from 15.01.2003 № 7-05/1 (SAC Bulletin № 1, 2003) and be structured. The materials sent to Editors, should be written with the maximal text presentation clearness and accuracy. In the submitted manuscript the actuality of problem should be reflected, the purpose of the work should be formulated. It must contain an original part and conclusions providing the received

results essence and their novelty understanding. The authors should avoid the new terms and narrow profile jargon phrase unreasonable introduction.

Journal Edition asks authors at a direction of articles in a print to be guided by the following rules:

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian or English, a hard copy and supplemented with a text file and figures on a CD. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine or CIS countries to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian or Russian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc, docx).
3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.
4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

Lepikh Yaroslav Illich,
The Vice Editor, Odesa National
I. I. Mechnykov University, ISEPTC (RL-3),
str. Dvoryanskaya, 2, Odesa,
65082, Ukraine.

Phone/fax +38(048) 723-34-61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
http://semst.onu.edu.ua

*Manuscripts of articles anonymous reviewing
is carried out*

The manuscript preparation rules:

The manuscripts should be supplemented with the Official letter signed by a chief manager of the institution where the work was performed. This rule does not apply to papers submitted by authors from abroad or international groups of authors.

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

1. PACS and Universal Decimal Classification code (for authors from CIS) in the top left corner. Several comma-separated codes are allowed. If no classification codes are indicated, the code(s) will be assigned by the Editorial Board.

2. Title of the paper (central, capital, bold, 14pt).

3. Name (–s) of the author(–s) below, in one space (central, normal face, 12pt).

4. Name of affiliated institution, full address, phone and fax numbers, e-mail addresses (if available) for each author below, in one space (central, normal face, 12pt).

5. Abstract: up to 1000 characters.

6. Keywords: its amount must not exceed eight words. In the specific cases it is acceptable to use two- or three-word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian and English languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian languages, items 2–5 may be present only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian and the English language are applied (each abstract on a separate sheet). The special attention should be given to the writing of the article summary in English. For this purpose it is expedient to use the qualified experts – linguists with the further scientific editing the text by the author (–s). Before the word “abstract” it is necessary to write the full article name by the appropriate language, UDC, surnames and the initials of the authors, names of affiliated institutions. The abstract in volume of 200–250 words must be structured: the purpose (precisely formulated), research methods and results (shortly), generalizations or conclusions. After the text of the abstract from the item key words are placed.

8. Article text should be printed 1,5-spaced on white paper A4 format with a 12pt, margins: left – 3sm, right – 1,5, upper and lower – 2,5sm. Titles of the sections if it is present should be typed bold, capitals.

Equations should be entered using MS Equation Editor or MathType. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when the first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate text formats (see above), or in the text format (with columns separated by interval, commas, or tabulation characters).

9. At the article text end one must indicate surnames, names and patronymics of all authors, the mail address, the phone, a fax, e-mail (for the correspondence).

10. List of references should be 1,5-spaced, with references numbered in order of their appearance in the text. The bibliography is printed only by the roman type (cyrillics represents in transliteration).

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for ex-ample:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

11. Figures and tables captions should be printed in the manuscript double-spaced after the list of references. Footnotes should be avoided if possible.

Only high-quality pictures can be accepted. Inscriptions and symbols should be printed inside picture. Negatives, and slides are not accepted.

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm. For text inside figures, use 10pt. Measurement units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed.

Color printing is possible if its cost is covered by the authors or their sponsors.

12. The article must be signed by author (all authors) with the date indication on the last page.

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

13. The date of article acceptance is that one when the final variant comes to the publisher after a prepublication review.

After obtaining the proof sheet the author should correct mistakes (clearly cancel incorrect variant with blue or black ink and put the correct variant on border) and send urgently the revised variant to the editor by e-mail.

Author's signature at the article end vouches that author grants a copyright to the publisher. Author vouches that the work has not been published elsewhere, either completely, or in part and has not been submitted to another journal.

Not accepted manuscripts will not be returned.

TO AUTHOR ATTENTION

*International agency ISSN has established our Journal shortcut –
«Sens. elektron. mikrosist. tehnol.»
We ask you in your references and article bibliographic dates
use such name as on it the reference to your article will be carried out.*

Комп'ютерна верстка – В. Вітвицька

Підписано до друку 420804244 р. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 9,5. Тираж 50 прим."
Зам. № 4686.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39