

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
Odessa I. I. Mechnikov National University

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

# SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2016 — VOL. 13, №4

*Scientific and Technical Journal*

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

UDC 681.586

Founded by Odessa I. I. Mechnikov  
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 «Dжерело»  
and RJ ICSTI (Russia), is included in the  
International Base Index Copernicus, RSCI,  
Cross Ref. Elibrary, Directory of Research  
Journal Indexing, General Impact Factor

Publishes on the resolution of Odessa  
I. I. Mechnikov National University  
Scientific Council. *Transaction № 4,*  
*20.12, 2016*

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

# СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2016 — Т. 13, № 4

*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 KB № 8131

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

Журнал реферується РЖ «Джерело»  
і ВІНІТІ (Росія), включено в міжнародні бази  
Index Copernicus, РІНЦ, наукова електрон-  
на бібліотека Cross Ref. Elibrary, Directory of  
Research Journal Indexing, General Impact Factor

Видається за рішенням Вченої ради  
Одеського національного університету  
імені І. І. Мечникова  
*Протокол № 4 від 20.12.2016 р.*

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

## Editorial Board

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

**A. E. Belyaev** (Kiev, Ukraine)  
**I. V. Blonskii** (Kiev, Ukraine)  
**V. G. Verbitsky** (Kiev, Ukraine)  
**B. M. Galkin** (Odessa, Ukraine)  
**Yu. A. Gulyaev** (Moscow, Russia)  
**Yu. O. Gunchenko** (Odessa, Ukraine)  
**A. D'Amico** (Rome, Italy)  
**N. Jaffrezik Renault** (Lyon, France)  
**S. V. Dzyadevych** (Kiev, Ukraine)  
**G. V. Elskaya** (Kiev, Ukraine)  
**V. O. Ivanytsia** (Odessa, Ukraine)  
**O. M. Kalashnikov** (Nottingham, United Kingdom)  
**V. P. Kozemyako** (Vinnitsa, Ukraine)  
**I. A. Kravchenko** (Odessa, Ukraine)  
**E. D. Krushkin** (Ilyichevsk, Ukraine)  
**Vilho Lantto** (Oulu, Finland)  
**V. G. Litovchenko** (Kiev, Ukraine)  
**S. V. Lenkov** (Kiev, Ukraine)  
**E. V. Malakhov** (Odessa, Ukraine)  
**I. G. Neizvestny** (Novosibirsk, Russia)  
**A. A. Ptashchenko** (Odessa, Ukraine)  
**D. D. Ryabotyagov** (Odessa, Ukraine)  
**S. M. Ryabchenko** (Kiev, Ukraine)  
**A. P. Soldatkin** (Kiev, Ukraine)  
**N. F. Starodub** (Kiev, Ukraine)  
**J. M. Stakhira** (Lviv, Ukraine)  
**M. V. Strikha** (Kiev, Ukraine)  
**A. V. Tretyak** (Kiev, Ukraine)  
**A. Chaundhri** (Chandigarh, India)

## Редакційна колегія

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

**О. Є. Бєляєв** (Київ, Україна)  
**І. В. Блонський** (Київ, Україна)  
**В. Г. Вербицький** (Київ, Україна)  
**Б. М. Галкін** (Одеса, Україна)  
**Ю. В. Гуляєв** (Москва, Росія)  
**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)  
**В. П. Кожемяко** (Вінниця, Україна)  
**І. А. Кравченко** (Одеса, Україна)  
**Є. Д. Крушкін** (Іллічівськ, Україна)  
**Вілко Лантто** (Оулу, Фінляндія)  
**В. Г. Литовченко** (Київ, Україна)  
**С. В. Ленков** (Київ, Україна)  
**Є. В. Малахов** (Одеса, Україна)  
**І. Г. Неізнестний** (Новосибірськ, Росія)  
**О. О. Птащенко** (Одеса, Україна)  
**Д. Д. Ряботягов** (Одеса, Україна)  
**С. М. Рябченко** (Київ, Україна)  
**О. П. Солдаткін** (Київ, Україна)  
**М. Ф. Стародуб** (Київ, Україна)  
**Й. М. Стахіра** (Львів, Україна)  
**М. В. Стріха** (Київ, Україна)  
**О. В. Третяк** (Київ, Україна)  
**А. Чаудхрі** (Чандігар, Індія)

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

**ЗМІСТ****CONTENS**

**Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори**

**Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors**

*Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha*

CONSIDERATION FOR ELECTRONS SCATTERING IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL ..... 5

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха*

УРАХУВАННЯ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, I. B. Ivanchyshyn*

SPIN MAGNETIC MOMENT CURRENT OF IMPURITY ELECTRON IN A CdS SPHERICAL QUANTUM DOT ..... 19

*В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, І. Б. Іванчишин*

СТРУМ СПІНОВОГО МАГНІТНОГО МОМЕНТУ ДОНОРНОГО ЕЛЕКТРОНА У СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ CdS

*V. A. Holovatsky, I. B. Bernik, M. Ya. Yakhnevych*

MAGNETIC FIELD EFFECT ON OSCILLATOR STRENGTHS OF INTERBAND QUANTUM TRANSITIONS IN SPHERICAL QUANTUM DOT-QUANTUM WELL..... 28

*В. А. Головацький, І. Б. Бернік, М. Я. Яхневич*

ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СИЛИ ОСЦИЛЯТОРІВ МІЖЗОННИХ КВАНТОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ДВОЯМНІЙ СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ

**Acoustoelectronic sensors**  
**Акустоелектронні сенсори**

*Ya. I. Lepikh*

DEPENDENCE OF A SIGNAL BROUGHT LOSSES ON FREQUENCY IN DEVICES ON SAW WITH PIEZOCERAMICS ACOUSTIC DUCT ..... 37

*Я. І. Леніх*

ЗАЛЕЖНОСТІ ВНЕСЕНИХ ВТРАТ СИГНАЛУ ВІД ЧАСТОТИ В ПРИСТРОЯХ НА ПАХ З П'ЄЗОКЕРАМІЧНИМ ЗВУКОПРОВОДОМ

*Y. Stakhira, R. Stakhira*

PIEZOPHOTOCONDUCTIVITY SPECTRA OF SEMICONDUCTOR LAYERED CRYSTAL ..... 44

*Й. М. Стахіра, Р. Й. Стахіра*

СПЕКТРИ П'ЄЗОФОТОПРОВІДНОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ ШАРУВАТОЇ СТРУКТУРИ

**Biosensors**  
**Біосенсори**

*D. Yu. Kucherenko, D. V. Siediuko, D. V. Knyzhnykova, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, A. P. Soldatkin*

OPTIMIZATION OF THE CHOLINE-SENSITIVE BIOSENSOR FOR WORK IN BIOLOGICAL LIQUIDS ..... 50

*Д. Ю. Кучеренко, Д. В. Сєдюко, Д. В. Книжникова, І. С. Кучеренко, О. О. Солдаткін, О. П. Солдаткін*

ОПТИМІЗАЦІЯ ХОЛІН-ЧУТЛИВОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ РОБОТИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

*M. Yu. Korobko, K. V. Stepurska,  
O. O. Soldatkin, V. N. Arkhypova,  
S. V. Dzyadevych*

OPTIMIZATION OF PROCEDURE  
OF SEPARATE BIOSENSOR DETECTION  
OF AFLATOXINS AND PESTICIDES ..... 61

*М. Ю. Коробко, К. В. Степурська,  
О. О. Солдаткін, В. М. Архипова,  
С. В. Дзядевич*

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ  
РОЗДІЛЬНОГО БІОСЕНСОРНОГО  
ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНІВ ТА  
ПЕСТИЦИДІВ

#### **Sensor materials**

#### **Матеріали для сенсорів**

*E. L. Povzlo, A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur*

SENSITIVITY CONDUCTIVITY  
OF THE CERAMIC ZnO WITH  
ADDITION OF SILVER TO METHANE.... 73

*Є. Л. Повзло, О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур*

ЧУТЛИВІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ  
КЕРАМІКИ ZnO З ДОМІШКОЮ СРІБЛА  
ДО МЕТАНУ

#### **Sensors production technologies**

#### **Технологія виробництва сенсорів**

*A. Yu. Kizjak, A. A. Evtukh, O. V. Steblova*

FORMATION OF NANOPOROUS  
AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FILMS ..... 83

*А. Ю. Кизяк, А. А. Євтух, О. В. Стеблова*

ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ  
ПЛІВОК Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Персоналії. До 85-річчя  
члена-кореспондента НАН України  
Литовченка Володимира Григоровича ..93**

**Об'яви, додаткова інформація..... 95**

**Інформація для авторів. Вимоги до  
оформлення статей у журнал..... 98**

**Information for contributors. The  
requirements on papers preparation..... 101**

---

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

---

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

---

---

PACS numbers: 72. 10. -d, 72. 20. Dp, 72. 20. Fr, 72. 90. +y, 73. 63. -b  
DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86639

### УРАХУВАННЯ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха\**

Одеський державний екологічний університет,  
факультет комп'ютерних наук,  
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна

тел. (067) 725 2209, *E-mail: quantumnet@yandex.ua*

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

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

### УРАХУВАННЯ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха*

**Анотація.** У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ) показано: при описі транспорту електронів у провіднику в дифузійному режимі важливу роль відіграє середня довжина вільного пробігу  $\lambda$ , яка визначає коефіцієнт проходження  $T$ . На прикладі 1D провідника виводиться базове співвідношення між  $T$  і  $\lambda$ . Встановлюється зв'язок між  $\lambda$  і часом  $\tau_m$  релаксації імпульсу для провідників різної вимірності. Наводиться методика оцінки усередненого значення довжини вільного пробігу з експеримен-

тальних даних через коефіцієнт дифузії і встановлюється зв'язок довжини вільного пробігу з рухливістю. Як приклад аналізуються експериментальні дані для польового транзистора Si MOSFET в різних наближеннях.

**Ключові слова:** нанофізика, наноелектроніка, розсіяння електронів, розсіяння фононів, коефіцієнт проходження, довжина вільного пробігу, коефіцієнт дифузії, рухливість, Si MOSFET

## CONSIDERATION FOR ELECTRONS SCATTERING IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

*Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha*

**Abstract.** In a tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students, from the positions of generalized Landauer – Datta – Lundstrom (LDL) model we demonstrate that the average mean free path  $\lambda$ , which determines the transmission coefficient  $T$ , plays an important role in description of transport of electrons through a conductor in a diffusion regime. The basic correlation between  $T$  and  $\lambda$  is obtained for 1D resistor as the most simple example. A connection is established between  $\lambda$  and a time  $\tau_m$  of momentum relaxation for conductors of different dimensions. We get estimation for the averaged values for the mean free path  $\lambda$  from experimental measurements using the diffusion coefficient and the correlation between the mean free path and mobility is established. As an example, the experimental data for Si MOSFET in different approximations are analyzed.

**Keywords:** nanophysics, nanoelectronics, electron scattering, phonon scattering, transmission coefficient, mean free path, diffusion coefficient, mobility, Si MOSFET

## УЧЕТ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ТРАНСПОРТНОЙ МОДЕЛИ ЛАНДАУЭРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха*

**Аннотация.** В методической статье, рассчитанной на исследователей, преподавателей, студентов высшей школы с позиций концепции «снизу – вверх» транспортной модели Ландауэра – Датты – Лундстрорма (ЛДЛ) показано, что при описании транспорта электронов по проводнику в диффузионном режиме важную роль играет средняя длина свободного обратного рассеяния  $\lambda$ , которая определяет коэффициент прохождения  $T$ . На примере 1D проводника выводится базовое соотношение между коэффициентом прохождения  $T$  и средней длиной свободного пробега  $\lambda$ . Устанавливается связь между  $\lambda$  и временем релаксации импульса  $\tau_m$  для проводников разной размерности. Дается оценка усредненного значения длины свободного пробега из экспериментальных измерений через коэффициент диффузии и устанавливается связь длины свободного пробега с подвижностью. В качестве примера анализируются экспериментальные данные для полевого транзистора Si MOSFET в разных приближениях.

**Ключевые слова:** нанофизика, нанoeлектроника, рассеяние электронов, рассеяние фононов, коэффициент прохождения, длина свободного пробега, коэффициент диффузии, подвижность, Si MOSFET



## 1. Вступ

Продовжуючи знайомити вітчизняних викладачів, аспірантів і студентів, які читають курси або навчаються на різних спеціалізаціях фізичного й інженерного профілю, із сучасною концепцією викладання фізики наносистем, автором якої є проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta), до певної міри альтернативною традиційній, що відштовхується від розгляду аналогічних явищ у великих об'ємних провідниках, ми розглянули в [1] модель Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ), яка вже знайшла широке застосування при аналізі як електронного, так і фононного транспорту не тільки в режимі лінійного відгуку, але й у високовольтному режимі гарячих електронів, для нелокального і квантового транспорту, транспорту в неупорядкованих і наноструктурованих матеріалах, у резисторах як нанорозмірних, так і довгих чи об'ємних.

При цьому розгляд у [1] здійснювався для випадку, коли температура контактів резистора однакова. У [2] натомість ми розглянули термоелектричні ефекти Зеєбека і Пельть'є в моделі ЛДЛ, а також якісно обговорили закон Відемана – Франца й основні рівняння термоелектрики з відповідними транспортними коефіцієнтами. Потому в [3] ми отримали доведення для результатів, постульованих у [2], причому зробили це для 1D, 2D и 3D провідників з довільним законом дисперсії і будь-яким режимом провідності: балістичним, дифузійним, або ж перехідним.

З позицій транспортної моделі ЛДЛ у [4] побудовано узагальнену модель переносу тепла фононами. Аналогічно до фермівського вікна електронної провідності було введено поняття бозевського вікна фононної провідності, й через нього виведено загальний вираз для ґраткової теплопровідності, в якому з самого початку фігурує квант теплопровідності. Було проаналізовано подібність і відмінності в побудові теорії електронної провідності і теорії теплопровідності. Нарешті, в [5] ми розглянули, як узагальнена транспортна модель ЛДЛ описує провідність графену.

Як ми відзначали в попередніх статтях, при описі транспорту електронів у дифузійному режимі у моделі ЛДЛ [1 – 7] важливу роль віді-

грає середня довжина вільного пробігу щодо розсіювання назад (mean-free-pass for backscattering)  $\lambda$ , яка визначає коефіцієнт проходження

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}, \quad (1)$$

де  $L$  – довжина провідника.

Зазвичай під  $\lambda$  розуміють середню відстань між актами розсіювання. Однак у підході Ландауера [5, 6] величина  $\lambda$  має особливий зміст: це довжина, на якій коефіцієнт проходження (1) зменшується вдвічі. Пізніше ми побачимо, що ця довжина пропорційна звичайній довжині вільного пробігу  $\Lambda$ ,

$$\lambda(E) \propto \Lambda(E) = v(E)\tau(E), \quad (2)$$

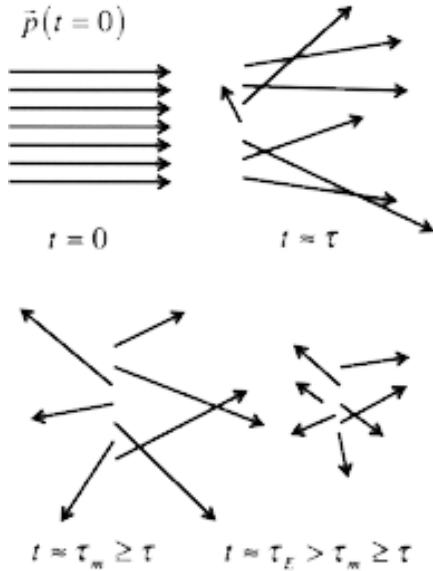
де в правій частині середня швидкість визначається зонною структурою резистора, а середній час розсіювання – фізикою процесів розсіювання носіїв. Надалі ми проаналізуємо, як саме ці швидкість і час визначають величину  $\lambda$ , і почнімо саме з часу розсіювання  $\tau(E)$ .

## 2. Огляд фізики розсіювання електронів (якісні аспекти)

Нехай ансамбль електронів з енергією  $E$  впорскується в провідник у момент часу  $t = 0$  (рис. 1). Початкові їхні імпульси однакової й однаково скеровані.

Протягом часу  $t \approx \tau(E)$  електрони зазнають у середньому по одному зіткненню. В залежності від фізики процесів розсіювання, напрями імпульсів електронів (зображені напрямками стрілок на рис. 1) зміняться, а їхня енергія може або збільшитися, або зменшитися (довжини стрілок на рис. 1). Якщо розсіювання анізотропне й відхиляє електрони лише на невеликий кут, то одного акту розсіювання для перетворення сумарного імпульсу ансамблю електронів на нуль не досить. Це відбудеться лише впродовж довшого часу  $t \approx \tau_m(E) \geq \tau(E)$ . Однак, якщо домінує пружний механізм розсіювання електронів, то енергія ансамблю електронів і тоді ще не релаксує до свого рівноважного значення. Це відбудеться ще впродовж певного часу  $t \approx \tau_E(E) \gg \tau_m(E), \tau(E)$ . Рис. 1 наочно ілюструє наявність трьох характеристичних

часів розсіяння: 1) середній час між двома послідовними актами розсіяння  $\tau(E)$ ; 2) час релаксації імпульсу  $\tau_m(E)$ ; 3) час релаксації енергії  $\tau_E(E)$ . В загальному випадку  $\tau_m(E) \geq \tau(E)$  і  $\tau_E(E) \gg \tau_m(E), \tau(E)$ .



**Рис. 1.** Якісна візуалізація процесу розсіяння електронів. У момент часу  $t = 0$  електрони з однаковими імпульсами впорскуються в провідник. Ці електрони зазнають у середньому одного зіткнення протягом часу  $t \approx \tau(E)$ . Сумарний імпульс ансамблю електронів робиться рівним нулеві протягом часу  $t \approx \tau_m(E) \geq \tau(E)$ , а енергія набуває рівноважного значення протягом часу  $t \approx \tau_E(E) > \tau_m(E) \geq \tau(E)$  [7].

Звернімо увагу на те, що і для транспорту заряду, і для транспорту тепла має значення час релаксації імпульсу: зміна напрямку руху відразу ж «виводить» частинку-носія (електрон або фонон) з потоку. Натомість час релаксації енергії впливає переважно на процеси транспорту тепла (втрата носієм енергії означає зменшення теплового потоку, але, навіть втративши енергію, але не змінивши суттєво імпульс, електрон і далі переноситиме електричний заряд, і таке розсіяння не впливатиме на величину струму). Тому почнімо наш розгляд з того, яким чином час релаксації імпульсу залежить від фізики розсіяння.

Фундаментальним поняттям у теорії розсіяння є матриця розсіяння  $S(\vec{p} \rightarrow \vec{p}')$ , яка переводить систему частинок з початкового стану  $\vec{p}$  у кінцевий стан  $\vec{p}'$ .

Швидкість розсіяння, або ж ймовірність розсіяння за одиницю часу, обернено пропорційна усередненому часові між двома послідовними зіткненнями. Її можна одержати, підсумувавши матрицю розсіяння за всіма можливими (в силу необхідності одночасного виконання в акті розсіяння законів збереження енергії та імпульсу) кінцевими станами:

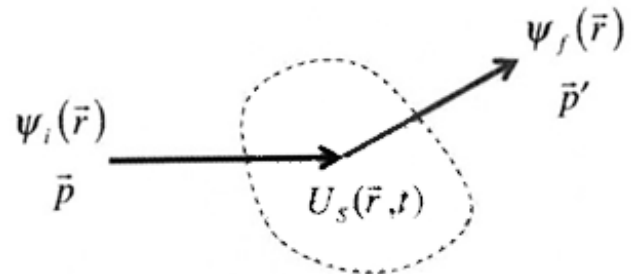
$$\frac{1}{\tau(\vec{p})} = \sum_{\vec{p}'} S(\vec{p} \rightarrow \vec{p}'). \quad (3)$$

У припущенні, що електрони інjektуються в провідник з початковим імпульсом, скерованим уздовж осі  $z$ , для швидкості релаксації імпульсу, за аналогією до (3), маємо (див. напр. [8 – 10]):

$$\frac{1}{\tau_m(\vec{p})} = \sum_{\vec{p}'} S(\vec{p} \rightarrow \vec{p}') \frac{\Delta p_z}{p_z}. \quad (4)$$

Аналогічним чином можемо записати й швидкість релаксації енергії.

Час релаксації імпульсу можна розрахувати зі швидкості переходу, техніка обчислення якої докладно описана в [10]. Тут ми викладемо її загальні моменти. Розглянемо акт розсіяння докладніше (рис. 2).



**Рис. 2.** Перехід електрона з початкового стану в кінцевий в результаті акту розсіяння на потенціалі  $U_s(\vec{r}, t)$ .

Нехай електрон з імпульсом  $\vec{p} = \hbar k$ , що описується хвильовою функцією  $\psi_i(\vec{r})$ , виявився в області дії потенціалу розсіяння  $U_s(\vec{r}, t)$ , який може бути як статичним (розсіяння на різноманітних домішках і дефектах кристалічної ґратки), так і динамічним (розсіяння на фонанах). Внаслідок розсіяння імпульс електрона змінюється й робиться рівним  $\vec{p}'$ , а його хвильова функція при цьому стає  $\psi_f(\vec{r})$ . Потрібно розрахувати ймовірність (протягом



одиниці часу)  $S(\vec{p} \rightarrow \vec{p}')$  переходу електрона з початкового стану  $\vec{p}$  в кінцевий  $\vec{p}'$ .

В першому порядку теорії збурень

$$S(\vec{p} \rightarrow \vec{p}') = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{p',p}|^2 \delta(E' - E - \Delta E), \quad (5)$$

де матричний елемент переходу

$$|H_{p',p}|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^*(\vec{r}) U_s(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Вираз (5) відомий у квантовій теорії як золоте правило Фермі – Дірака [11, 12]. У цьому виразі  $\delta$ -функція відповідає за виконання закону збереження енергії. У випадку статичного потенціалу розсіяння (наприклад, на далекодіяльному кулонівському потенціалі зарядженої домішки) релаксації енергії не відбувається ( $\Delta E = 0$ ), акт розсіяння є пружним. Натомість для періодичного потенціалу з характерною частотою  $\omega$  (коливання ґратки)  $\Delta E = \pm \hbar\omega$ , що відповідає випроміненню, або ж поглинанню фонуна.

У будь-якому разі слід спершу знати потенціал розсіяння, далі обчислити (5) і вже з нього – характерний час (3) або (4). Пізніше ми покажемо, як, знаючи час релаксації імпульсу, можна обчислити середню довжину вільного пробігу щодо розсіяння назад.

Деякі прості потенціали розсіяння, як-от короткодійний  $\delta$ -потенціал глибокого домішкового центру чи структурного дефекту в кристалі, а також потенціали розсіяння на акустичних та оптичних фонунах в неполярних матеріалах просто рівномірно відхиляють носії струму. В таких випадках можна очікувати, що швидкість розсіяння буде пропорційна густині кінцевих станів. При пружному розсіянні  $1/\tau(E) \propto D(E)$ , при розсіянні з поглинанням фонуна  $1/\tau(E) \propto D(E + \hbar\omega)$ , а з емісією фонуна  $1/\tau(E) \propto D(E - \hbar\omega)$ . Оскільки для електронів провідності густина станів зазвичай зростає зі збільшенням їх енергії, слід очікувати зменшення часу розсіяння зі збільшенням енергії або температури носіїв.

Ситуація з розсіянням на заряджених домішках, або на фонунах у полярних кристалах інша. Випадково розташовані заряди створюють флукутації енергії дна зони провідності

$E_c(\vec{r})$ , на яких можуть розсіюватися і електрони, і фонуни (рис. 3).

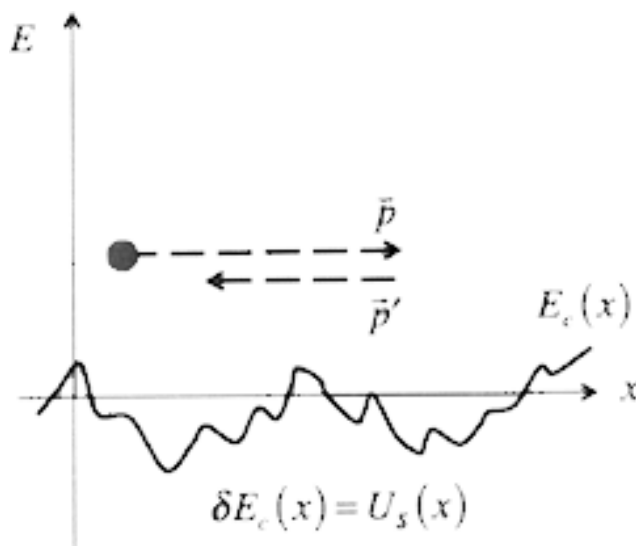


Рис. 3. Флукутації потенціалу, створені випадково розташованими зарядами.

Високоенергетичні електрони менш чутливі до таких флукутацій порівняно з низькоенергетичними електронами, тож у випадку розсіяння на заряджених домішках (і на полярних фонунах) час розсіяння носіїв  $\tau(E)$  зростатиме з енергією, а швидкість розсіяння  $1/\tau(E)$  – зменшуватиметься.

Для більшості актуальних механізмів розсіяння час розсіяння можна добре апроксимувати формулою вигляду

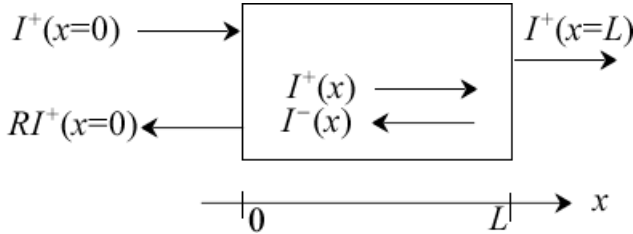
$$\tau(E) = \tau_0 \left( \frac{E - E_c}{kT} \right)^s, \quad (6)$$

де показник степені різний для різних механізмів розсіяння. Так, для розсіяння на акустичних фонунах в 3D провідниках з параболічним законом дисперсії  $s = -1/2$ , а для розсіяння на іонізованих домішках у таких самих провідниках  $s = +3/2$  [10].

### 3. Коефіцієнт проходження й середня довжина вільного пробігу

Можна очікувати, що довжина вільного пробігу буде пропорційна добутковій швидкості носія й часу розсіяння. Вище ми показали, які фактори можуть впливати на час розсіяння. За-

раз натомість дослідимо, яким чином пов'язані між собою довжина вільного пробігу й коефіцієнт проходження. Цей зв'язок найпростіше проілюструвати на прикладі електронного транспорту в 1D провіднику в дифузійному режимі (рис. 4).



**Рис. 4. Взаємозв'язок між коефіцієнтом проходження й середньою довжиною вільного пробігу на прикладі однорідного 1D провідника.**

Розгляньмо однорідний 1D провідник в дифузійному режимі. Лівий контакт інжектує електрони, які зумовлюють струм  $I^+(x=0)$ . Частка електронів  $T$  увійде в правий контакт, зумовлюючи струм  $I^+(x=L) = T I^+(x=0)$ . Решта електронів повернеться на лівий контакт (розсіяння назад), зумовивши струм  $I^-(x=0) = R I^+(x=0)$ . За відсутності процесів рекомбінації  $T + R = 1$ . Вважаємо також, що правий контакт ідеальний і поглинає все електрони, які до нього доходять. Результуючий струм, очевидно, становитиме  $I = (1 - R)I^+(0) = T I^+(0)$ . Отже, в провіднику наявні прямі й обернені потоки електронів, і нам потрібно описати їхній просторовий розподіл.

Визначмо обернене значення середньої довжини вільного пробігу  $1/\lambda$  як ймовірність (на одиницю довжини) перетворення прямого потоку електронів на обернений і навпаки. Саме виходячи з такого визначення, величину  $\lambda$  й називають середньою довжиною вільного пробігу щодо розсіяння назад (mean-free-pass for backscattering), або ж просто середньою довжиною вільного пробігу. В дифузійному режимі провідності певна частина прямого потоку внаслідок розсіяння назад перетворюється на обернений. А певна частина сформованого оберненого потоку внаслідок розсіяння назад знову перетворюється на прямий. Тому градієнт прямого струму визначатиметься двома доданками:

$$\frac{dI^+(x)}{dx} = -\frac{I^+(x)}{\lambda} + \frac{I^-(x)}{\lambda}. \quad (7)$$

Якщо знехтувати процесами рекомбінації, то результуючий струм

$$I = I^+(x) - I^-(x) \quad (8)$$

є сталою величиною, тож градієнт струму

$$\frac{dI^+(x)}{dx} = -\frac{I}{\lambda} \quad (9)$$

є константою. Іншими словами, струм спадає лінійно вздовж провідника:

$$I^+(x) = I^+(0) - \frac{I}{\lambda} x. \quad (10)$$

Використаємо отриманий вираз для обчислення струму, яких входить до правого контакту:

$$\begin{aligned} I^+(L) &= I^+(0) - \frac{I}{\lambda} L = I^+(0) - \left[ I^+(L) - I^-(L) \right] \frac{L}{\lambda} = \\ &= I^+(0) - I^+(L) \frac{L}{\lambda}, \end{aligned} \quad (11)$$

де ми скористалися з рівняння балансу (8) і з того, що правий контакт ідеальний ( $I^-(L) = 0$ ). З виразу (12) одержуємо

$$I^+(L) = \frac{\lambda}{\lambda + L} I^+(0) = T I^+(0). \quad (12)$$

Якщо провести аналогічні міркування для впорскування електронів правим контактом, то одержимо аналогічний вираз для електронів, які входять у лівий контакт, а саме:  $I^-(0) = T' I^-(L)$ . Для однорідного провідника  $T' = T$ . Провідник під напругою вже не є однорідним, але нас цікавить режим лінійного відгуку з невеликим відхиленням функцій розподілу від рівноважного значення [1], тож цілком припустимо покласти  $T' \approx T$ . Остаточно, в припущенні незалежності одна від одної мод провідності, одержимо шуканий вираз (1), який пов'язує коефіцієнт проходження з середньою довжиною вільного пробігу:

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}.$$

Цей вираз виведено в рамках простої моделі, що, однак, не заважає його успішному й широ-

кому застосуванню на практиці. Важливим моментом проведених міркувань є інтерпретація  $1/\lambda$  як імовірності (на одиницю довжини) зміни напрямку потоку частинок внаслідок розсіювання.

#### 4. Середня довжина вільного пробігу й час релаксації імпульсу

Встановимо зв'язок між  $\lambda$  і часом релаксації імпульсу  $\tau_m$ . Нехай електрон зазнає акту розсіювання в ізотропному 1D провіднику. Він має дві можливості: розсіятися вперед і розсіятися назад. Але тільки розсіювання назад суттєве для визначення середньої довжини вільного пробігу. Звідси випливає, що середня довжина вільного пробігу щодо розсіювання назад дорівнює подвоєному значенню звичайної середньої довжини вільного пробігу:

$$\lambda_{1D}(E) = 2\Lambda(E) = 2v(E)\tau_m(E).$$

Для провідника довільної вимірності середня довжина вільного пробігу щодо розсіювання назад визначається виразом [13]

$$\lambda(E) = 2 \frac{\langle v_x^2 \tau_m \rangle}{\langle |v_x| \rangle},$$

де усереднення для 2D і 3D провідників проводиться за кутами. Для ізотропних провідників

$$\lambda_{2D}(E) = \frac{\pi}{2} v(E) \tau_m(E), \quad (13)$$

$$\lambda_{3D}(E) = \frac{4}{3} v(E) \tau_m(E).$$

Аналогічну до (6) степеневу апроксимацію часто використовують для середньої довжини вільного пробігу:

$$\lambda(E) = \lambda_0 \left( \frac{E - E_C}{kT} \right)^r. \quad (14)$$

Для параболічного зонного спектру  $v(E) \propto E^{1/2}$ , тож  $r = s + 1/2$ , де  $s$  – показник степені в апроксимації (6) для часу розсіювання. Для розсіювання електронів на акустичних фонах  $r = 0$ , а для розсіювання на іонізованих домішках  $r = 2$ .

#### 5. Оцінка усередненого значення середньої довжини вільного пробігу з експериментальних вимірювань

Для 2D провідника в дифузійному режимі повна провідність записується як [1, 6]

$$G_{2D}^{diff} = \frac{1}{\rho_{2D}} \frac{W}{L} = \sigma_s \frac{W}{L}, \quad (15)$$

де поверхнева провідність

$$\sigma_s = \frac{2q^2}{h} \int M_{2D}(E) \lambda(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (16)$$

або ж інакше

$$\sigma_s = \frac{2q^2}{h} \langle M_{2D} \rangle \langle \langle \lambda \rangle \rangle, \quad (17)$$

де

$$\langle M_{2D} \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{2} M_{2D}(kT) \mathfrak{F}_{-1/2}(\eta_F) \quad (18)$$

виражається через інтеграл Фермі – Дірака порядку 1/2, де  $\eta_F = (E_F - E_C) / kT$  (найголовніші властивості інтегралів Фермі – Дірака

$\mathfrak{F}_n(\eta_F) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\eta^n}{\exp(\eta - \eta_F) + 1} d\eta$  наведені в

[1]), а усереднене значення довжини вільного пробігу

$$\langle \langle \lambda \rangle \rangle = \frac{\int \lambda(E) M_{2D}(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int M_{2D}(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE} = \frac{\langle M\lambda \rangle}{\langle M \rangle}. \quad (19)$$

Вимірявши експериментально поверхневу провідність (17), ми можемо обчислити  $\langle \langle \lambda \rangle \rangle$  через (17):

$$\langle \langle \lambda \rangle \rangle = \frac{\sigma_s}{(2q^2/h)} \frac{1}{\langle M_{2D} \rangle}. \quad (20)$$

Для обчислення  $\langle M_{2D} \rangle$  згідно з (18), потрібно знати  $\eta_F$ , тобто розташування рівня Фермі щодо дна зони провідності. Вимірювання самої лиш провідності не досить, потрібно виміряти ще й поверхневу густину електронів [1, 14]

$$n_s = g_v \frac{m^* kT}{\pi \hbar^2} \mathfrak{F}_0(\eta_F) = N_{2D} \mathfrak{F}_0(\eta_F), \quad (21)$$

звідки вирахувати  $\eta_F$ , далі  $\langle M_{2D} \rangle$  згідно з (18) і, нарешті,  $\langle \langle \lambda \rangle \rangle$  згідно з (20).

Для невироджених напівпровідників ситуація спрощується, бо в цьому випадку інтеграли Ферми – Дірака обчислюються аналітично й виражаються через експоненти, й усереднене значення довжини вільного пробігу можна відразу записати в явному вигляді через вимірювані експериментально поверхневі провідність і концентрацію:

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \frac{2(kT/q)}{qv_T} \left( \frac{\sigma_s}{n_s} \right),$$

де  $v_T$  – однонаправлена теплова швидкість електронів [14]

$$v_T = \sqrt{2kT/\pi m^*}. \quad (22)$$

Часто, однак, експериментально вимірюють коефіцієнт дифузії та рухливість, тож нам потрібно пов'язати  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$  з цими величинами.

### 6. Оцінка довжини вільного пробігу з коефіцієнта дифузії

Повернімося до 1D провідника на рис. 4. Припустимо, що йдеться про транспорт електронів у дифузійному режимі, й обчислимо струм. На лівому кінці ( $x = 0$ ) число електронів, які рухаються в напрямку  $+x$ , складає  $n^+(0) = I^+(0)/\langle v_x^+ \rangle$ , де  $\langle v_x^+ \rangle$  – середня швидкість у напрямку  $+x$ . В режимі квазірівноважного транспорту  $\langle v_x^- \rangle \approx \langle v_x^+ \rangle$ , і тому  $n^-(0) = I^-(0)/\langle v_x^+ \rangle$ . Сумарна концентрація електронів становитиме

$$n(0) = \frac{(1+R)I^+(0)}{\langle v_x^+ \rangle} = \frac{(2-T)I^+(0)}{\langle v_x^+ \rangle}. \quad (23)$$

На правому кінці провідника  $n^+(L) = I^+(L)/\langle v_x^+ \rangle$ , а  $n^-(L) = 0$ , оскільки електрони не інжектуються з правого контакту. Сумарна концентрація електронів на правому контакті є

$$n(L) = \frac{I^+(L)}{\langle v_x^+ \rangle} = \frac{TI^+(0)}{\langle v_x^+ \rangle}, \quad (24)$$

і вона менша за концентрацію на лівому контакті:

$$n(0) - n(L) = 2(1-T) \frac{I^+(0)}{\langle v_x^+ \rangle}. \quad (25)$$

Скористаємося з виразу для сумарного струму  $I = TI^+(0)$  і знайдемо струм, через рівняння (25):

$$I = \frac{\langle v_x^+ \rangle}{2} \frac{TL}{1-T} \times \left[ \frac{n(0) - n(L)}{L} \right] = -\frac{\langle v_x^+ \rangle \lambda}{2} \times \frac{dn(x)}{dx}. \quad (26)$$

Оскільки коефіцієнт дифузії в нашому випадку [1, 6, 14]

$$\bar{D} = \frac{\langle v_x^+ \rangle \lambda}{2}, \quad (27)$$

то в решті-решт ми одержуємо добре відомий закон дифузії Фіка

$$I = -\bar{D} \times \frac{dn}{dx}. \quad (28)$$

Цей результат може здатися неочікуваним, бо прийнято вважати, що дифузійний закон Фіка виконується на відстанях, які набагато перевищують середню довжину вільного пробігу. Але при виведенні (28) ми не робили такого припущення. Нагадаємо: ще Шоклі в [15] відзначив, що закон Фіка не обмежено великими відстанями; він застосовний і для балістичного чи квазібалістичного транспорту, потрібно тільки акуратно враховувати крайові умови.

Оскільки ми вивели (28) для 1D провідника, то струм у (28) відповідає одній моді з енергією  $E$ . За наявності багатьох каналів провідності повний струм можна одержати шляхом інтегрування за всіма модами, і тому одержаний таким чином коефіцієнт дифузії відповідатиме усередненій за енергією довжині вільного пробігу.

Проста ситуація має місце в невироджених провідниках з середньою довжиною вільного пробігу  $\lambda_0$ , яка не залежить від енергії. В цьому випадку коефіцієнт дифузії залежить від теплової швидкості (22)

$$\bar{D} = \frac{v_T \lambda_0}{2}, \quad (29)$$

що відкриває можливість легко оцінити довжину вільного пробігу з коефіцієнта дифузії.

### 7. Зв'язок довжини вільного пробігу з рухливістю

Як ми показали в [1], без поняття рухливості в нанofізичі цілком можна обійтися. Однак у

електроніці це поняття й досі широко застосовують, а, знаючи рухливість, так само можна оцінити середню довжину вільного пробігу. Питому поверхневу провідність (16) можна записати [1] у традиційному вигляді

$$\sigma_S = qn_S\mu, \quad (30)$$

прирівнюючи який до (16), одержуємо для рухливості вираз:

$$\mu \equiv \frac{2q}{h} \frac{\int M_{2D}(E) \lambda(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE}{n_S}. \quad (31)$$

Ми візьмемо цю формулу, відому як формула Кубо – Грінвуда, як визначення рухливості.

Формулу (31), використовуючи (20) і (30), можна переписати в вигляді

$$\mu = \frac{1}{n_S} \frac{2q}{h} \langle\langle\lambda\rangle\rangle \langle M_{2D} \rangle. \quad (32)$$

Звідси можна обчислити  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$ , використавши експериментально виміряні значення рухливості й поверхневої концентрації електронів для обрахунку  $\eta_F$  і далі  $\langle M_{2D} \rangle$  згідно з (18), а саме:

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \frac{2kT\mu}{qv_T} \frac{\mathfrak{Z}_0(\eta_F)}{\mathfrak{Z}_{-1/2}(\eta_F)}. \quad (33)$$

Для невідроджених напівпровідників останній дріб дорівнює одиниці, тож  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$  записується як:

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \frac{2kT\mu}{qv_T}. \quad (34)$$

Звідси маємо вираз для рухливості в невідроджених напівпровідниках

$$\mu = \frac{v_T \langle\langle\lambda\rangle\rangle}{2} \times \frac{1}{kT/q}, \quad (35)$$

де перший співмножник можна визначити як коефіцієнт дифузії

$$\bar{D} = \frac{v_T \langle\langle\lambda\rangle\rangle}{2}. \quad (36)$$

Так ми одержуємо відоме співвідношення Ейнштейна для невідроджених напівпровідників

$$\frac{\bar{D}}{\mu} = \frac{kT}{q}. \quad (37)$$

## 8. Усереднена довжина вільного пробігу для степеневі апроксимації часу розсіяння

З визначення  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$  згідно з (19), використовуючи степеневу апроксимацію (14), маємо:

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \lambda_0 \frac{\int \left(\frac{E - E_c}{kT}\right)^r M_{2D}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE}{\int M_{2D}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE}, \quad (38)$$

що зводиться [1, 14] до комбінації гамма-функцій та інтегралів Фермі – Дірака:

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \lambda_0 \frac{\Gamma(r + 3/2)}{\Gamma(3/2)} \times \frac{\mathfrak{Z}_{r-1/2}(\eta_F)}{\mathfrak{Z}_{-1/2}(\eta_F)}. \quad (39)$$

Для невідроджених напівпровідників останній множник дорівнює одиниці.

## 9. Рухливість при сталому значенні часу розсіяння

Використаємо попередній результат і оцінимо рухливість для невідродженого напівпровідника зі сталим значенням часу розсіяння  $\tau_0$ . З (35) після підстановки (39) одержуємо:

$$\mu = \frac{v_T \lambda_0}{2} \frac{1}{kT/q} \frac{\Gamma(r + 3/2)}{\Gamma(3/2)}. \quad (40)$$

Для 2D провідника з (13) маємо:

$$\lambda(E) = \frac{\pi}{2} v(E) \tau_0 = \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m^*}}\right) \tau_0 \left(\frac{E - E_c}{kT}\right)^{1/2}, \quad (41)$$

Звідси випливає, що для степеневі апроксимації середньої довжини вільного пробігу (14) можемо обрати  $r = 1/2$  і

$$\lambda_0 = \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m^*}}\right) \tau_0, \quad (42)$$

а після підстановки (42) в (40) одержуємо очікуваний результат, який було вперше виведено з простої формули Друде  $\sigma = \frac{q^2 n \tau_0}{m^*} \equiv qn\mu$  для питомої провідності:



$$\mu = \frac{q\tau_0}{m^*}. \quad (43)$$

В цьому випадку рухливість має очевидний фізичний зміст, визначаючи швидкість, якої набуває електрон у зовнішньому електричному полі на момент першого акту розсіяння.

### 10. Аналіз експериментальних даних для Si MOSFET

Як приклад здійснимо аналіз експериментальних даних для польового кремнієвого транзистора Si MOSFET в різних наближеннях у рамках транспортної моделі ЛДЛ. Експериментально одержана вольт-амперна характеристика (ВАХ) залежності струму в каналі Si MOSFET (довжина каналу провідності 60 нм) від напруги між контактами витoku і стоку наведена на рис. 5.

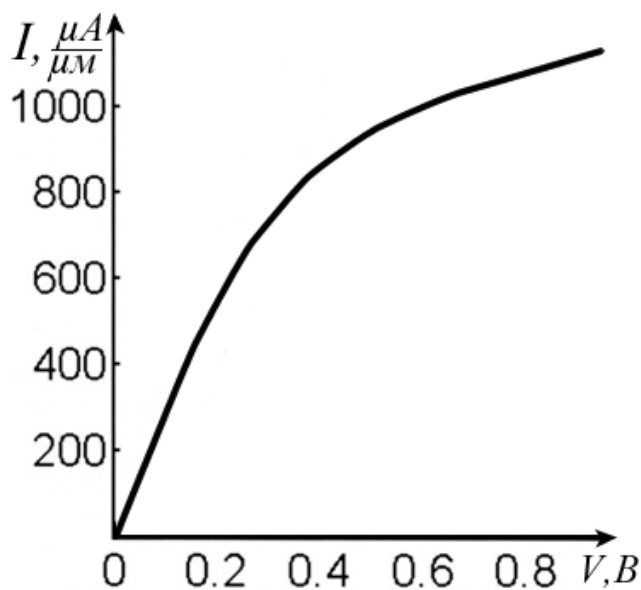


Рис. 5. Вольт-амперна характеристика Si MOSFET при  $V_G = 1.2$  В [16].

Для лінійної ділянки ВАХ, яка нас цікавить, виміряні значення параметрів при кімнатній температурі становлять:

$$\begin{aligned} n_s &\approx 6.7 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}, \\ WR &\approx 215 \text{ Ом} \cdot \mu\text{м}, \\ \mu &\approx 260 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}. \end{aligned} \quad (44)$$

Звернімо увагу на те, що в 2D каналі провідності Si MOSFET питомий опір  $\rho$  має ту ж розмірність Ом, що й повний опір  $R = \rho \frac{L}{W}$  [1].

Поставмо собі два запитання: 1) Скільки мод провідності забезпечують струм? 2) Наскільки виміряний опір близький до балістичної межі?

У кристалічному об'ємному Si долинне виродження зони провідності дорівнює шести [17]. В нашому 2D зразку квантові обмеження зменшують це виродження до  $g_v = 2$  з ефективною масою в обох долинах  $m^* = m_l = 0.19 m_0$  [18, 19]. Відповіді на питання, які нас цікавлять, можна з різним ступенем достовірності. Для спрощення обчислень можна спершу використати просту модель при  $T = 0^\circ \text{K}$  [14], яка, однак, вочевидь незадовільно описує випадок кімнатної температури. Далі можна застосувати максвелл-больцманівську статистику для носіїв струму (невироджені напівпровідники). Розрахунки в цьому випадку не викликають труднощів, однак, вище від порогової напруги наближення неvirоджених носіїв також незастосовне. Нарешті, ми можемо відмовитися від будь-яких наближень і сумлінно обчислити інтеграли Фермі – Дірака.

Найпростіше наближення принаймні дасть нам можливість «відчутти» порядки величин. У моделі  $T = 0^\circ \text{K}$  густина мод [1]  $M_{2D}(E_F) \approx 150 \mu\text{м}^{-1}$ . Для найменшого за розмірами вивченого транзистора [17]  $W/L = 2$ , а з урахуванням значення  $L = 60 \text{ нм}$  [16] для числа мод, які забезпечують струм, одержуємо  $M_{2D}(E_F) \approx 18$ . Це вельми невелике число мод.

Балістичну межу для опору знаходимо з виразу (8) в [14]:  $W \cdot R_{2D}^{ball} \approx 90 \text{ Ом} \cdot \mu\text{м}$ , що приблизно вдвічі менше від виміряного опору (44). Тепер можемо отримати оцінку довжини вільного пробігу з формули (35) у [14]:  $\lambda(E_F) \approx 40 \text{ нм}$ . Ретельніший аналіз передбачає використання максвелл-больцманівської моделі, а ще точніший – обчислення інтегралів Фермі – Дірака з урахуванням заселеності підзон. Однак, уже зрозуміло, що сучасні Si MOSFET працюють у квазібалістичному режимі, а не в балістичному або суто дифузійному.

Далі оцінимо балістичну рухливість нашого зразка Si MOSFET. Виміряна рухливість (44)



характеризує достатньо довгий канал, і тому природно вважати її дифузійною. Для оцінки балістичної рухливості знов звернімося до найпростішої моделі  $T = 0^\circ K$ , в рамках якої вираз (52) роботи [14] можна переписати так:

$$\mu_{2D}^{ball} = \frac{2q}{h} L \sqrt{2g_v / \pi n_s}. \quad (45)$$

Підставляючи всі відомі величини, одержуємо  $\mu \approx 1200 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ , що в декілька разів перевищує дифузійну рухливість. Формальна рухливість (формули (118), (122) роботи [1]), буде дещо меншою від вимірної рухливості (44). Проте проведені вище оцінки є вельми наближеними через явну грубість наближення  $T = 0^\circ K$ .

Насправді рухливість (44) було виміряно при кімнатній температурі. Тому від грубого наближення  $T = 0^\circ K$ , перейдімо до максвелл-большманівської статистики носіїв у невідроджених напівпровідниках. Із співвідношення Ейнштейна (37) знайдемо коефіцієнт дифузії

$$\bar{D} = \frac{kT}{q} \mu = 6.7 \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (46)$$

Тепер можна обчислити усереднену довжину вільного пробігу  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$  згідно з (36). Для цього потрібно спершу оцінити теплову швидкість  $v_T$  (22), що в свою потребує знання величини ефективної маси. Для електронів в інверсному шарі (100) Si, коли заселені тільки дві з шістьох підзон зони провідності,  $m^* = m_t = 0.19 m_0$  [19].

Звідси одержуємо  $v_T = 1.2 \times 10^7 \text{ см} / \text{с}$  і далі

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle_{MB} \approx 11 \text{ нм}. \quad (47)$$

Ще точніший результат можна отримати, відкинувши наближення й сумлінно розраховавши інтеграли Фермі – Дірака. З (33) випливає

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \langle\langle\lambda\rangle\rangle_{MB} \times \frac{\mathfrak{F}_0(\eta_F)}{\mathfrak{F}_{-1/2}(\eta_F)}. \quad (48)$$

Значення  $\eta_F$  знаходимо через відому з експерименту поверхневу концентрацію

$$n_S = N_{2D} \mathfrak{F}_0(\eta_F) = \left( g_v \frac{m^* kT}{\pi \hbar^2} \right) \mathfrak{F}_0(\eta_F). \quad (49)$$

Для електронів в інверсійному шарі (100), які зосереджені в двох підзонах зони провідності Si з шести,  $g_v = 2$ , тож  $N_{2D} = 4.1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Інтеграл Фермі – Дірака обчислюється аналітично

$$\mathfrak{F}_0(\eta_F) = \ln(1 + e^{\eta_F}), \quad (50)$$

тож

$$\eta_F = \ln(e^{n_S / N_{2D}} - 1) = 1.42. \quad (51)$$

Остаточно одержуємо

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle_{FD} = 11 \times \frac{\mathfrak{F}_0(1.42)}{\mathfrak{F}_{-1/2}(1.42)} \approx 15 \text{ нм}, \quad (52)$$

що й слід вважати найкращою з можливих оцінок для транзистора з довжиною каналу 60 нм, який ми розглядаємо. Довжина каналу цього транзистора лише в чотири рази перевищує середню довжину вільного пробігу, тож цілком коректно вважати, що такий транзистор працює в квазібалістичному режимі.

Підіб'ємо підсумки. У нашій методичній статті ми показали: при описі транспорту електронів у провіднику в дифузійному режимі в рамках моделі ЛДЛ важливу роль відіграє середня довжина вільного пробігу  $\lambda$ , яка визначає коефіцієнт проходження  $T$ . На прикладі 1D провідника ми вивели базове співвідношення між  $T$  і  $\lambda$ . Було встановлено зв'язок між  $\lambda$  і часом  $\tau_m$  імпульсної релаксації для провідників різної вимірності. Викладено методику оцінки усередненого значення довжини вільного пробігу з експериментальних вимірів через коефіцієнт дифузії і встановлено зв'язок довжини вільного пробігу з рухливістю. Як приклад проаналізовано експериментальні дані для польового транзистора Si MOSFET в різних наближеннях.

На завершення наголосімо: стаття є наслідком прослуховування одним з нас (ЮОК) курсів лекцій «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications», прочитаних он-лайн в 2011 році проф. Марком Лундстромом (Mark Lundstrom), а також «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts», прочитаних он-лайн в 2012 і 2015 роках проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta) в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u]. В ній також використано напрацювання

авторського курсу «Фізика конденсованого середовища», який інший автор (МВС) упродовж останніх років читає для магістрів факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем Київського національного університету імені Т. Г. Шевченка.

Авторі щиро вдячні Н. Ю. Кругляк за допомогу в роботі над статтею і в підготовці її до друку.

#### Список використаної літератури

[1]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Uzahalnena model elektronnoho transportu v mikro- i nanoelektronitsi // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. – 2015. – t. 12, No. 3. S. 4 – 27 (in Ukrainian).

[2]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Termoelektrychni yavyscha ta prystroi z pozytsii uzahalnenoj modeli transportu elektroniv // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. – 2015. – t. 12, No. 4. S. 5 – 18 (in Ukrainian).

[3]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Termoelektrychni koefitsiienty v uzahalnenii modeli transportu elektroniv // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. – 2016. – t. 13, No. 1. S. 5 – 23 (in Ukrainian).

[4]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Transport tepla fononamy v uzahalnenii modeli Landauera-Datta-Lundstroma // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. 2016. – t. 13, No. 2. S. 16 – 35 (in Ukrainian).

[5]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Transportni yavyscha v hrafeni v uzahalnenii modeli Landauera-Datta-Lundstroma // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. 2016. – t. 13, No. 3. S. 5 – 29 (in Ukrainian).

[6]. Datta Supriyo. *Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport*. – Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company. – 2012. – pp. 473; www.nanohub.org/courses/FoN1.

[7]. Lundstrom Mark, Jeong Changwook. *Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications*. – Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company. – 2013. – pp. 227; www.nanohub.org/resources/11763.

[8]. Landauer Rolf. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction, *IBM J. Res. Dev.*, V. 1, N 3., 223 – 231 (1957).

[9]. Landauer Rolf. Electrical resistance of disordered onedimensional lattices, *Philos. Mag.*, V. 21, 863 – 867 (1970).

[10]. Lundstrom Mark. *Fundamentals of Carrier Transport, 2nd Ed.* (Cambridge: Cambridge Univ. Press: 2000).

[11]. Dirac, P. A. M. The Quantum Theory of Emission and Absorption of Radiation. *Proc. Royal Soc. A*, v. 114, N 767, 243–265 (1927).

[12]. Fermi, E. (1950). *Nuclear Physics*. University of Chicago Press.

[13]. C. Jeong, R. Kim, M. Luisier, S. Datta, M. Lundstrom, On Landauer versus Boltzmann and full band versus effective mass evaluation of thermoelectric transport coefficients, *J. Appl. Phys.*, v. 107, 023707 (2010).

[14]. Yu. A. Kruglyak, Ot ballisticheskoy provodimosti k diffuzionnoj v transportnoj modeli Landauera – Datta – Lundstroma, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **11**, No. 4: 655 – 677 (2013) (in Russian).

[15]. W. Shockley, Diffusion and Drift of Minority Carriers in Semiconductors for Comparable Capture and Scattering Mean Free Paths, *Phys. Rev.*, **125**, 1570 – 1576 (1962).

[16]. Changwook Jeong, D. A. Antoniadis, M. S. Lundstrom, On backscattering and mobility in nanoscale silicon MOSFETs, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **56**: N 11, 2762 – 2769 (2009).

[17]. R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals* (Reading, MA: Addison–Wesley: 1996).

[18]. M. Lundstrom, *ECE 612: Nanoscale Transistors. Lecture 4. Polysilicon Gates/QM Effects*, 2008: www.nanohub.org/resources/5364.

[19]. Yuan Taur, Tak Ning, *Fundamentals of Modern VLSI Devices, 2nd Ed.*, Cambridge univ. Press, Cambridge, UK, 2009.

Стаття надійшла до редакції 22.10.2016 р.

PACS numbers: 72. 10. -d, 72. 20. Dp, 72. 20. Fr, 72. 90. +y, 73. 63. -b  
DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86639

## CONSIDERATION FOR ELECTRONS SCATTERING IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

*Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha\**

Odesa State Environmental University,  
Faculty of Computer Sciences  
15 Lvivska Str, Odesa, Ukraine

\* Taras Shevchenko Kyiv National University  
Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Sciences,  
4g Glushkov Av, Kyiv, Ukraine

V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,  
41 Nauky Av, Kyiv, Ukraine

### Summary

In a tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students, from the positions of generalized Landauer – Datta – Lundstrom (LDL) model we demonstrate that the average mean free path  $\lambda$ , which determines the transmission coefficient  $T$ , plays an important role in description of transport of electrons through a conductor in the diffusion regime. The basic correlation between  $T$  and  $\lambda$  is obtained for 1D resistor as the most simple example. A connection is established between  $\lambda$  and the time  $\tau_m$  of momentum relaxation for conductors of different dimensions. We get estimation for the averaged values for the mean free path  $\lambda$  from experimental measurements using the diffusion coefficient and the correlation between the mean free path and mobility is established.

As an example, the experimental data for Si MOSFET in different approximations are analyzed. The analysis aims to answer two questions: 1) how do many modes provide a current conduction? and 2) how is the measured resistance close to the ballistic limit? Answers to these questions are given with different degrees of reliability. To simplify the calculations the simplest model  $T = 0^\circ K$  was used initially, that is certainly not sufficient for the room temperature. Further, we assume Maxwell – Boltzmann statistics for the charge carriers (non-degenerate semiconductors); the calculations in this case do not cause difficulties, however, the assumption of non-degeneracy is also invalid above the voltage threshold. Finally, we abandon any assumptions and directly calculate the Fermi – Dirac integrals to get the value of  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$  equal to  $15nm$ , which is the best possible estimation for a given resistor length of  $60nm$ . The length of this resistor can not be considered too large compared to the mean free path, so it is physically correct to assume that this resistor operates in a quasi-ballistic regime.

**Keywords:** nanophysics, nanoelectronics, electron scattering, phonon scattering, transmission coefficient, mean free path, diffusion coefficient, mobility, Si MOSFET

## УРАХУВАННЯ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха*

Одеський державний екологічний університет,  
факультет комп'ютерних наук,  
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна  
тел. (067) 725 2209, *E-mail: quantumnet@yandex.ua*  
\*Київський національний університет ім. Т. Шевченка,  
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,  
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 526 0532;  
Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 525 6033,  
*E-mail: maksym\_strikha@hotmail.com*

### Реферат

У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома (ЛДЛ) показано: при описі транспорту електронів у провіднику в дифузійному режимі важливу роль відіграє середня довжина вільного пробігу  $\lambda$ , яка визначає коефіцієнт проходження  $T$ . На прикладі 1D провідника виводиться базове співвідношення між  $T$  і  $\lambda$ . Встановлюється зв'язок між  $\lambda$  і часом  $\tau_m$  релаксації імпульсу для провідників різної вимірності. Наводиться методика оцінки усередненого значення довжини вільного пробігу з експериментальних даних через коефіцієнт дифузії і встановлюється зв'язок довжини вільного пробігу з рухливістю.

Як приклад аналізуються експериментальні дані для польового транзистора Si MOSFET в різних наближеннях. В ході аналізу ми шукаємо відповідь на два питання: 1) скільки мод провідності забезпечують струм? 2) наскільки вимірний опір близький до балістичної межі? Для спрощення обчислень спочатку користуємося простою моделлю  $T = 0^\circ K$ , що незадовільно описує випадок кімнатної температури. Далі ми застосовуємо максвелл-болцманівську статистику для носіїв струму (невироджені напівпровідники). Розрахунки в цьому випадку не викликають труднощів, однак, вище від порогової напруги наближення неvirоджених носіїв також незастосовне. Нарешті, ми відмовимося від будь-яких наближень, сумлінно обчислимо інтеграли Фермі – Дірака і для  $\langle\langle\lambda\rangle\rangle$  отримаємо значення  $15\text{ нм}$ , яке є найкращою з можливих оцінок для розглянутого резистора завдовжки  $60\text{ нм}$ . Довжина цього резистора не є надто великою порівняно з довжиною вільного пробігу, тож фізично коректно вважати, що цей резистор працює в квазібалістичному режимі.

**Ключові слова:** нанофізика, наноелектроніка, розсіяння електронів, розсіяння фононів, коефіцієнт проходження, довжина вільного пробігу, коефіцієнт дифузії, рухливість, Si MOSFET

---

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

---

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

---

---

УДК 538.955

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86641

### СТРУМ СПІНОВОГО МАГНІТНОГО МОМЕНТУ ДОНОРНОГО ЕЛЕКТРОНА У СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ CdS

*В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, І. Б. Іванчишин*

*Дрогобицький державний педагогічний університет ім. Івана Франка, кафедра  
теоретичної і прикладної фізики та комп'ютерного моделювання  
Львівська обл., м. Дрогобич, вул. Срійська, 3  
e-mail: ivan.ivanchyshyn@mail.ru*

### СТРУМ СПІНОВОГО МАГНІТНОГО МОМЕНТУ ДОНОРНОГО ЕЛЕКТРОНА У СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ CdS

*В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, І. Б. Іванчишин*

**Анотація.** В рамках наближення ефективної маси досліджено електронні стани сферичної квантової точки, що поміщена у діелектричну матрицю. Потенціал електрона квантової точки апроксимовано скінченною прямокутною потенціальною ямою. Отримано залежності енергій станів електрона від розмірів квантової точки для гетеросистеми CdS/SiO<sub>2</sub> за наявності та при відсутності домішки у квантовій точці. Для основного стану отримано залежності струму спінового магнітного моменту електрона від радіальної змінної для різних радіусів квантової точки. Обчислено напруженість магнітного поля, створеного цим струмом у центрі квантової точки.

**Ключові слова:** квантова точка, донорна домішка, струм спінового магнітного моменту



## SPIN MAGNETIC MOMENT CURRENT OF IMPURITY ELECTRON IN A CdS SPHERICAL QUANTUM DOT

*V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, I. B. Ivanchyshyn*

**Abstract.** In the effective mass approach electron states of a spherical quantum dot embedded in the dielectric matrix are investigated. The electron potential of a quantum dot is approximated by a finite rectangular potential well. The dependences of electron states energy on quantum dot size for the CdS/SiO<sub>2</sub> heterosystem are derived both in the presence and the absence of an impurity in the quantum dot. For the electron ground state the dependences of spin magnetic moment current on the radial coordinate for different quantum dot radii are obtained. The magnetic field intensity created by this current in the quantum dot centre is calculated.

**Keywords:** quantum dot, donor impurity, spin magnetic moment current

## ТОК СПИНОВОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА ДОНОРНОГО ЭЛЕКТРОНА В СФЕРИЧЕСКОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ CDS

*В. И. Бойчук, Р. Я. Лешко, И. Б. Иванчишин*

**Аннотация.** В рамках приближения эффективной массы исследованы электронные состояния сферической квантовой точки, которая помещена в диэлектрическую матрицу. Потенциал электрона квантовой точки аппроксимирован конечной прямоугольной потенциальной ямой. Получены зависимости энергий состояний электрона от размеров квантовой точки для гетеросистемы CdS/SiO<sub>2</sub> при наличии и при отсутствии примеси в квантовой точке. Для основного состояния получены зависимости тока спинового магнитного момента электрона от радиальной переменной для разных радиусов квантовой точки. Вычислена напряженность магнитного поля, созданного этим током в центре квантовой точки.

**Ключевые слова:** квантовая точка, донорная примесь, ток спинового магнитного момента

### Вступ

Сучасні квантові технології дозволяють в широких межах змінювати спінові та енергетичні стани електронів у напівпровідникових наноструктурах, створюючи широкі можливості для розвитку спінтроники [1,2], наноелектроніки, квантових комп'ютерів і т.д. Квантово розмірні ефекти найбільш яскраво виражені в квантових точках (КТ), де енергетичний спектр носіїв заряду повністю квантований. Ці системи багато в чому володіють властивостями атомів, у зв'язку з чим їх часто називають «штучними атомами». Наявність повного розмірного квантування приводить до ряду суттєвих ефектів, характерних саме для

нуль-вимірних систем. Одним з них є наявність додаткової енергії у донорного електрона у випадку, коли домішка локалізована всередині КТ. Завдяки наявності меж поділу гетеросистеми виникає конкуренція між розмірним і кулонівським квантуванням. При малих радіусах КТ енергія розмірного квантування стає більшою за притягальну кулонівську енергію, тому повна енергія системи стає додатною.

Зміною розмірів КТ можна керувати не лише енергетичним спектром донорного електрона, але й контролювати інші характеристики досліджуваної домішкової системи. Однією з таких характеристик є струм спинового магнітного моменту електрона, що пов'язаний з його власним магнітним моментом. Цей струм



не пов'язаний з переміщенням заряду, а обумовлений наявністю зв'язку між намагніченістю і густиною струму.

У роботі [3] обчислювався струм спінового магнітного моменту на прикладі атома водню. Показано що для  $S$ -станів орбітальний струм перетворюється в нуль і присутній лише струм спінового магнітного моменту. У роботах [4-6] розглядався електрон у сферичній і циліндричній квантових точках. У таких системах також можна реалізувати умови, за яких одноелектронний орбітальний струм зникає і залишається лише струм спінового магнітного моменту.

Метою даної роботи є обчислення залежностей струму спінового магнітного моменту донорного електрона КТ від радіальної змінної і радіуса КТ для випадку, коли потенціал квантової точки апроксимований скінченною прямокутною потенціальною ямою. У роботі проаналізовано також залежність напруженості магнітного поля, створеного цим струмом, від радіуса КТ.

### Енергетичний спектр і хвильова функція електрона

Розглядаємо наногетеросистему, що складається з сферичного нанокристала радіуса  $a$ , діелектрична проникність якого  $\varepsilon_1$ , а ефективна маса електрона  $m_1^*$ , який поміщений у матрицю з діелектричною проникністю  $\varepsilon_2$  і ефективною масою електрона в ній  $m_2^*$ . Нехай у центрі цієї квантової точки знаходиться донорна домішка. На рис. 1 подано схематично модель гетеросистеми. Гамільтоніан електрона такої системи запишемо у вигляді [7]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m^*} \nabla + \Pi(r), \quad (1)$$

де потенціальна енергія частинки  $\Pi(r)$  є сумою:

$$\Pi(r) = V(r) + U(r),$$

в якій потенціальна енергія, що зумовлена розривом енергетичних зон гетероструктури,

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a; \\ U_0, & r > a \end{cases}, \quad (2)$$

а потенціальна енергія взаємодії електрона з йоном домішки

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}, \quad (3)$$

де  $\varepsilon$  – деяке середнє значення діелектричної проникності КТ і матриці.

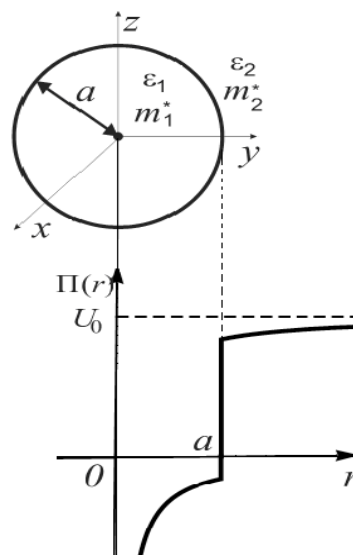


Рис. 1. Геометрична схема наносистеми та потенціал електрона у ній.

Рівняння Шредінгера для домішкового електрона має наступний вигляд [8,9]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m^*(r)} \nabla + \Pi(r) \right) \varphi(r) = E \varphi(r).$$

Враховуючи сферичну симетрію задачі, хвильову функцію можна подати у вигляді добутку радіальної і кутової складових:

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Область зміни координати  $r$  зручно розділити на дві – внутрішню ( $r \leq a$ ) і зовнішню ( $r > a$ ). Якщо  $r \leq a$ , то можна отримати радіальне рівняння [10]

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R_1(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_1^* r^2} \times \\ \times R_1(r) - \frac{e^2}{\varepsilon r} R_1(r) = E R_1(r). \quad (4)$$

Розглянемо випадок, коли енергія електрона  $E < 0$ . Тоді (4) зводиться до рівняння Уіттекера

$$\chi_1''(\xi) - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \chi_1(\xi) + \frac{e^2 \alpha}{\varepsilon} \frac{2m_1^*}{\hbar^2 \alpha^2 \xi} \times \chi_1(\xi) + \frac{2m_1^* E}{\hbar^2 \alpha^2} \chi_1(\xi) = 0. \quad (5)$$

Щоб спростити це рівняння введемо такі позначення:

$$\frac{2m_1^* E}{\hbar^2 \alpha^2} = -\frac{1}{4}, \quad \frac{e^2 \alpha}{\varepsilon} \frac{2m_1^*}{\hbar^2 \alpha^2} = \lambda, \quad \alpha = \sqrt{-\frac{8m_1^*}{\hbar^2}}.$$

Тоді (5) запишеться у вигляді:

$$\chi_1''(\xi) - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \chi_1(\xi) + \frac{e^2 \alpha}{\varepsilon} \frac{2m_1^*}{\hbar^2 \alpha^2 \xi} \chi_1(\xi) + \frac{2m_1^* E}{\hbar^2 \alpha^2} \chi_1(\xi) = 0.$$

$$\chi_1''(\xi) - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \chi_1(\xi) + \frac{\lambda}{\xi} \chi_1(\xi) - \frac{1}{4} \chi_1(\xi) = 0.$$

Розв'язком такого рівняння є функція Уіттекера:

$$\chi_1(\xi) = C_1 M_{\lambda, \frac{1}{2}(2l+1)}(\xi).$$

Розглянемо тепер область енергії  $0 \leq E < U_0$ . Тепер (4) можна звести до рівняння виду:

$$\chi_1''(\xi) - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \chi_1(\xi) - \frac{2\delta}{\xi} \chi_1(\xi) + \chi_1(\xi) = 0. \quad (6)$$

Розв'язком (6) є функція Кулона. Враховуючи відповідні обмеження на фізичні розв'язки, отримаємо регулярну функцію Кулона:

$$\chi_1(\xi) = D_1 F_l(\delta, \xi).$$

Запишемо розв'язок для  $r > a$ . У цій області простору енергія завжди більша нуля. Відповідне радіальне рівняння має вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2^*} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R_2(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_2^* r^2} R_2(r) - \frac{e^2}{\varepsilon r} R_2(r) + U_0 R_2(r) = E R_2(r). \quad (7)$$

Провівши аналогічні перетворення, як і для випадку  $r \leq a$ , отримаємо[11]:

$$\chi_2(\xi) = A W_{\lambda, \frac{1}{2}(2l+1)}(\xi),$$

де  $W$  – функція Уіттекера, що прямує до нуля при  $\xi \rightarrow \infty$ .

Для електрона в КТ без іона домішки у рівнянні Шредінгера  $\Pi(r) = U(r)$ , тому воно зводиться до рівняння Бесселя. Отже,

$$R(r) = \begin{cases} R_1 = A j_l(\chi r), & r \leq a \\ R_2 = B k_l(\gamma r), & r > a \end{cases}$$

$$\text{де } \chi = \sqrt{\frac{2m_1^* E}{\hbar^2}}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{2m_2^*(U_0 - E)}{\hbar^2}},$$

$j_l(x), k_l(x)$  – сферичні функції Бесселя.

Використовуючи граничні умови та умову нормування,

$$R_1(r)|_{r=a} = R_2(r)|_{r=a},$$

$$\frac{1}{m_1^*} \frac{d}{dr} R_1(r) \Big|_{r=a} = \frac{1}{m_2^*} \frac{d}{dr} R_2(r) \Big|_{r=a},$$

$$\int_0^a |R_1|^2 r^2 dr + \int_a^\infty |R_2|^2 r^2 dr = 1$$

знайдемо енергетичний спектр та невідомі коефіцієнти для хвильових функцій.

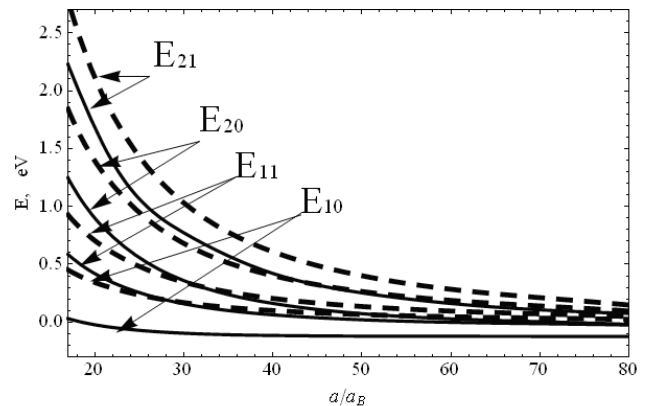


Рис. 2. Залежність енергії електрона від радіуса КТ для наногетероструктури CdS/SiO<sub>2</sub> з іоном домішки (суцільні лінії) та без домішки (штрихові лінії).

На рис. 2. наведено залежності енергій основного та збуджених станів донорного електрона від розмірів квантової точки гете-

роструктури CdS/SiO<sub>2</sub>, розрахованих з урахуванням у рівнянні Шредінгера потенціалу  $\Pi(r)$  (суцільні лінії) та лише потенціалу  $U(r)$  (штрихові лінії). З рис. 2. видно, що у квантових точках малих розмірів дискретний електронний спектр визначається потенціалом обмеження  $U(r)$ , а кулонівська взаємодія у випадку домішки приводить лише до зміщення усіх енергетичних рівнів в область менших енергій, якісно не змінюючи його поведінки. При збільшенні розмірів квантової точки енергетичні рівні домішкового електрона, попадають у заборонену зону масивного кристалу CdS. Аналіз показує, що при  $a > 20$  нм спостерігається таке зменшення впливу на електрон потенціалу обмеження, що енергетичний спектр стає воднеподібним.

#### Струм спінового магнітного моменту. Напруженість магнітного поля спінового струму

Густина струму заряду задається формулою [11,12]:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{orb} + \mathbf{j}_{cn}, \quad (8)$$

Перший доданок пов'язаний з орбітальним рухом електрона

$$\mathbf{j}_{orb} = \frac{ie\hbar}{2m^*} (\Psi \nabla \Psi^+ - \Psi^+ \nabla \Psi), \quad (9)$$

а другий є струмом спінового магнітного моменту

$$\mathbf{j}_{cn} = \mu_0 c \text{rot} (\Psi^+ \hat{\sigma} \Psi), \quad (10)$$

де  $\hat{\sigma}$  - матриці Паулі,  $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0 c}$  - магнетон

Бора, а хвильова функція електрона  $\Psi$  є добутком координатної  $\varphi_{nlm}$  та спінової  $\chi$  хвильових функцій. Якщо електрон знаходиться в основному стані, то

$$\varphi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{10}(r). \quad (11)$$

Тобто, координатна хвильова функція є дійсною. З формули (9) видно, що в цьому випадку  $\mathbf{j}_{orb} = 0$ . Якщо ж розглянути, наприклад,  $p$ -стан, то в цьому випадку для  $m = \pm 1$  отримуємо  $\mathbf{j}_{orb} \neq 0$ .

Отже, для основного стану електрона густина струму

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{cn}.$$

Обчислимо тепер  $\mathbf{j}$ , враховуючи формулу (10). Маємо

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mu_0 c \text{rot} (\Psi^+ \hat{\sigma} \Psi) = \mu_0 c \text{rot} (\chi^+ \hat{\sigma} \chi \varphi^* \varphi) = \\ &= \mu_0 c \text{rot} (\langle \hat{\sigma} \rangle \rho(r)), \end{aligned} \quad (12)$$

де  $\langle \hat{\sigma} \rangle = \chi^+ \hat{\sigma} \chi$  - середнє значення магнітного моменту в стані  $\chi$ ,  $\rho(r) = \varphi^* \varphi = \frac{1}{4\pi} R_{10}^2(r)$ .

Коли електрон знаходиться в станах з визначеним значенням  $z$ -проекції спіна ( $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ ), то  $\langle \hat{\sigma} \rangle = \chi_{\pm}^+ |\hat{\sigma}| \chi_{\pm} = \pm \mathbf{k}$ , де  $\mathbf{k}$  - одиничний вектор декартової системи координат. Для спрощення виразу (12) скористаємось формулою векторного аналізу

$$\text{rot}(\mathbf{a} f(\mathbf{r})) = -[\mathbf{a}, \text{grad} f(\mathbf{r})].$$

Отже,

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\mu_0 c [\langle \hat{\sigma} \rangle, \text{grad} \rho(r)] \equiv -c [\boldsymbol{\mu}, \text{grad} \rho(r)] \\ \boldsymbol{\mu} &= \mu_0 \langle \hat{\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

У сферичній системі координат формула (13) запишеться у вигляді:

$$\mathbf{j} = -c \left[ \boldsymbol{\mu}, \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \mathbf{n}_r \right] = -\frac{c}{4\pi} [\boldsymbol{\mu}, \mathbf{n}_r] \frac{\partial R_{10}^2(r)}{\partial r}. \quad (14)$$

Згідно з формулами електродинаміки, напруженість магнітного поля у початку координат дорівнює:

$$\mathbf{H}(0) = \frac{1}{c} \int \frac{[\mathbf{r}, \mathbf{j}(\mathbf{r})]}{r^3} dV = - \int \frac{1}{r^3} [\mathbf{r}, [\boldsymbol{\mu}, \nabla \rho(r)]] dV. \quad (15)$$

Для обчислення інтеграла (15) скористаємось формулою:

$$[\mathbf{r}, [\boldsymbol{\mu}, \nabla \rho(r)]] = \boldsymbol{\mu} (\mathbf{r} \cdot \nabla \rho(r)) - \nabla \rho(r) (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}). \quad (16)$$

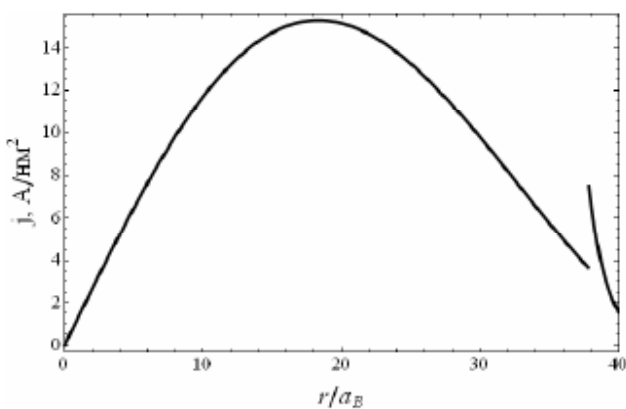
Підставивши (16) у (15), отримаємо

$$\mathbf{H}(0) = \boldsymbol{\mu} \left( 4\pi \rho(0) - \frac{4\pi}{3} \rho(0) \right) = \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu} \rho(0) = \frac{2}{3} \boldsymbol{\mu} R_{10}^2(0). \quad (17)$$

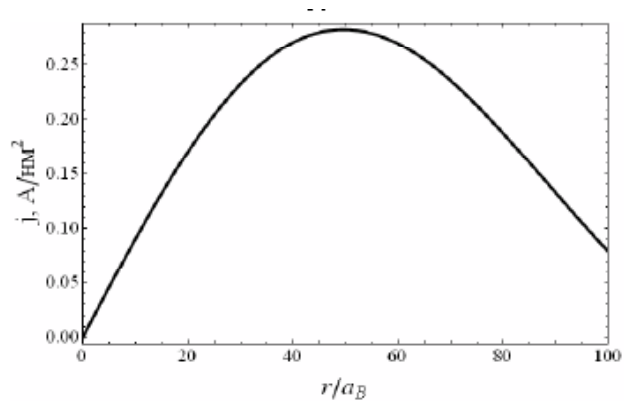
Залежність модуля густини струму від відстані до центру квантової точки гетероструктури CdS/SiO<sub>2</sub> подано на рис.3,4. Модуль густини струму є функцією двох координат сферичної системи:  $r$  та  $\theta$ . Кутова залежність є простою: густина струму  $j \sim \sin \theta$ , тому на рис.3 та рис.4. подано залежність  $j = j(r)$  для конкретного кута  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Видно, що ви-

гляд цієї функції залежить від того, чи у КТ присутній домішковий іон, чи ні. За відсутності іона домішки (рис.3) у КТ густина струму, що створена електроном, характеризується немонотонною залежністю  $j = j(r)$ . Ця функція має яскраво виражений максимум для відстані  $r$  заряду, що близька до половини радіусу КТ. В околі  $r = a$  маємо стрибкоподібну зміну густини струму, яка пояснюється тим, що, згідно з граничними умовами, неперервною є функція  $\frac{1}{m^*(r)} \frac{dR(r)}{dr}$ . Порівняння

густини струму для різних розмірів КТ ( $a=2$  нм – рис.3а,  $a=6$  нм – рис.3б) показує що величина струму  $j(r)$  зменшується зі збільшенням  $a$ . Коли ж у КТ присутній домішковий іон (рис.4), то отримуємо монотонно спадні функції  $j = j(r)$  для будь-якого радіуса КТ. Як і в попередньому випадку, збільшення  $a$  веде до зменшення густини струму у кожній точці простору.



(а)



(б)

Рис. 3. Функція  $j = j(r)$  ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) при  $a = 2$  нм (рис.3а) та  $a = 6$  нм (рис.3б) для КТ без домішки.

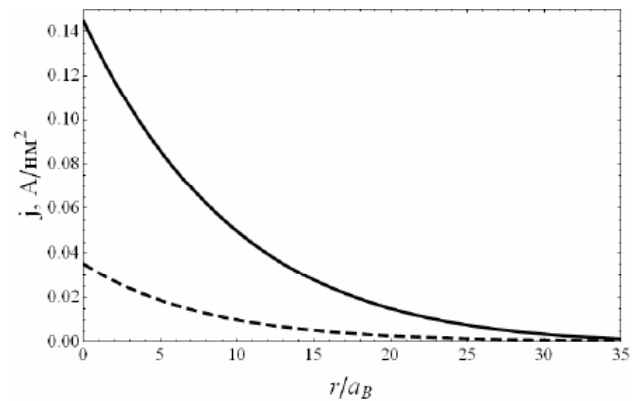


Рис. 4. Функція  $j = j(r)$  ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) при  $a = 2$  нм (суцільна лінія) та  $a = 6$  нм (штрих пунктирна крива) для домішкової КТ.

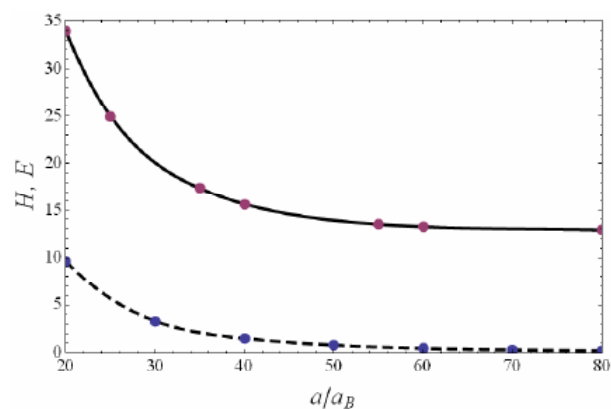


Рис. 5. Залежність від радіуса  $a$  напруженості магнітного поля в центрі КТ для основного стану електрона: КТ з іоном домішки (суцільна лінія); КТ без домішки (штрихова лінія).

Функціональні залежності густини струму від координат  $r$  та  $\theta$  визначають величину напруженості магнітного поля в центрі КТ. З рис.5. видно, що величина напруженості зменшується з ростом розміру КТ. Така залежність повністю узгоджується з результатами залежності густини струму від координат на рис.3 і рис.4. Варто зазначити, що для малих квантових точок  $CdS$  напруженість магнітного поля, створеного електроном, не є малою. Обчислення показують, що для донорного електрона вона змінюється у межах:

$$33.92 E (a=2 \text{ нм}) \leq H(0) \leq 7.95 E (a = \infty).$$

Зауважимо, що  $H(0)=7.75E$  відповідає величині магнітного поля атома водню за умови врахування наявності діелектричного середовища та ефективної маси у електрона. Коли ж у КТ домішковий іон відсутній, то електрон створює магнітне поле напруженістю  $H(0)=9.63 E$  при  $a=2$  нм. При великих радіусах напруженість магнітного поля у центрі КТ змінюється згідно формули

$$H(0) = \frac{4\pi^2}{3a^3} \mu_0,$$

що узгоджується з виразом для напруженості магнітного поля, створеного моментом  $\mu_0$  на великій відстані [11].

### Висновки

У запропонованій роботі одержано радіальні рівняння для донорного електрона у сферичній квантовій точці  $CdS/SiO_2$ , знайдено точні розв'язки відповідних рівнянь. Досліджено енергію електронних станів за наявності та при відсутності іона домішки у сферичній квантовій точці. Встановлено, що кулонівська взаємодія електрона з домішкою приводить до зміщення усіх енергетичних рівнів електрона в область менших енергій. Отримано залежності струмів спінового магнітного моменту домішкового електрона та електрона без домішки у сферичній КТ від сферичних координат  $r$  та  $\theta$  при різних радіусах квантової точки. Показано, що наявність чи відсутність іона домішки у КТ суттєво впливає на вигляд функції  $j = j(r)$  при фіксованому  $\theta$ . Зокрема, у домішковій КТ ця функція є монотонно спадною при збільшенні координати  $r$ . Якщо ж іон

домішки відсутній то маємо немонотонну залежність  $j = j(r)$  з максимумом функції для

$$r \approx \frac{a}{2}.$$

Незважаючи на особливості цієї функції, напруженість магнітного поля, створеного електроном у точці  $r = 0$ , для обох випадків є плавними функціями від радіуса КТ, які при великих  $a$  виходять на насичення. Для малих розмірів КТ напруженість магнітного поля за наявності іона домішки у декілька разів перевищує значення напруженості поля при відсутності донорного іона.

### Список використаної літератури

- [1]. I. Žutić, J. Fabian, S. Das. Rev. Mod. Phys., 76, 2 (2004).
- [2]. J. Fabian, A. Matos-Abiague, C. Ertler, P. Stano, I. Žutić. Acta Physica Slovaca. Re-views and Tutorials, 57, 4 (2007).
- [3]. K. Mita. Am. J. Phys., 68, 3 (2000).
- [4]. N. G. Agekyan, E. M. Kazaryan, A. A. Sarkisyan. DNAN RA, 112, 73 (2012).
- [5]. S. M. Amirkhanyan. Vestnik RAU, 2, 51 (2013).
- [6]. N. G. Aghekyan, S. M. Amirkhanyan, E. M. Kazaryan, H. A. Sarkisyan. Superlattices and Microstructures, 69, 87 (2014).
- [7]. Boichuk V. I., Bilynskiy I. V., Leshko R. Ya., Spektry dirok ta aktseptoriv u zakrytii dvosharovii sferychnii kvantovii tochtsi // Fiz. i khim. tverd. tila. – 2010. – Т. 11, No. 4. – s. 935-943.
- [8]. Boichuk V. I., Bilynskiy I. V., Leshko R. Ya., Shevchuk I. S. Vplyv matrytsi na enerhetychnyi spektr vodnevopodibnoi domishky // Aktualni problemy fizyky, matematyky ta informatyky. Fizyka. – 2009. – #1. – s. 9-12.
- [9]. Boichuk V. I., Bilynskiy I. V., Leshko R. Ya. Enerhiia odnovalentnoho ta dvovalentnoho donora u sferychnii kvantovii tochtsi // Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. – 2008. – Vypusk 420. Fizyka. Elektronika. – s. 5–11.
- [10]. Boichuk V. I., Bilynskiy I. V., Leshko R. Ya. Hydrogenic impurity in a two-layer spherical quantum dot // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2009. – Vol. 12, № 2. – P. 155–161.
- [11]. L. D. Landau, E. M. Lyfshyts. Kvantovaia mekhanyka. M., Nauka, 1989. – 752 S.
- [12]. V. I. Boichuk. Kvantova mekhanika. Drohobych, Vydavnytstvo DDP, 2016. – 367 S.

Стаття надійшла до редакції 19.10.2016 р.



## SPIN MAGNETIC MOMENT CURRENT OF IMPURITY ELECTRON IN A CdS SPHERICAL QUANTUM DOT

*V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, I. B. Ivanchyshyn*

*Department of Theoretical and Applied Physics & Computer Simulation,  
Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University  
3 Stryiska St., Drohobych, 82100, Ukraine  
e-mail: ivan.ivanchyshyn@mail.ru*

### Summary

The present paper is aimed at calculating dependences of spin magnetic moment current of an impurity electron in a quantum dot on the radial coordinate and quantum dot radius.

The calculation was performed in the effective mass approach. The potential of an electron in the quantum dot is approximated by a finite potential rectangular well.

In the present paper radial equations are obtained for an impurity electron in a CdS/SiO<sub>2</sub> spherical quantum dot and exact solutions of the corresponding equations are found. The electron states energy is investigated both in the presence and the absence of an impurity ion in the spherical quantum dot. It is established that the Coulomb interaction of an electron and an impurity leads to the energy shift of all electron levels toward lower energies. We derived the dependences of spin magnetic moment currents of both the impurity electron and the electron without an impurity in a spherical quantum dot on the spherical coordinates  $r$  and  $\theta$  for different quantum dot radii. It is shown that the presence or absence of an impurity ion in the quantum dot essentially influences the form of the function  $j = j(r)$  for a fixed  $\theta$ . In particular, this function is monotonously decreasing with an increase of coordinate  $r$  in the quantum dot containing an impurity. In the absence of an impurity ion we get a non-monotonous dependence  $j = j(r)$  with a maximum of the function at  $r \approx \frac{a}{2}$ . Despite the peculiarities of this function, the intensity of the magnetic field created by an electron at  $r = 0$  in both cases is smooth functions of a quantum dot radius which reach saturation for large  $a$ . For small quantum dots the intensity of the magnetic field in the presence of an impurity ion is several times higher than the intensity of the magnetic field in its absence.

**Keywords:** quantum dot, donor impurity, spin magnetic moment current



УДК 538.955

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86641

**СТРУМ СПІНОВОГО МАГНІТНОГО МОМЕНТУ ДОНОРНОГО ЕЛЕКТРОНА У СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ CdS***В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, І. Б. Іванчишин*

*Дрогобицький державний педагогічний університет ім. Івана Франка, кафедра теоретичної та прикладної фізики і комп'ютерного моделювання  
Львівська обл., м. Дрогобич, вул. Срийська, 3  
e-mail: ivan.ivanchyshyn@mail.ru*

**Реферат**

Метою даної роботи є обчислення залежностей струму спінового магнітного моменту донорного електрона КТ від радіальної змінної і радіуса КТ.

Обчислення проводились у наближенні ефективної маси. Потенціал електрона квантової точки апроксимовано скінченною прямокутною потенціальною ямою.

У запропонованій роботі одержано радіальні рівняння для донорного електрона у сферичній квантовій точці CdS/SiO<sub>2</sub>, знайдено точні розв'язки відповідних рівнянь. Досліджено енергію електронних станів за наявності та при відсутності іона домішки у сферичній квантовій точці. Встановлено, що кулонівська взаємодія електрона з домішкою приводить до зміщення усіх енергетичних рівнів електрона в область менших енергій. Отримано залежності струмів спінового магнітного моменту домішкового електрона та електрона без домішки у сферичній КТ від сферичних координат  $r$  та  $\theta$  при різних радіусах квантової точки. Показано, що наявність чи відсутність іона домішки у КТ суттєво впливає на вигляд функції  $j = j(r)$  при фіксованому  $\theta$ . Зокрема, у домішковій КТ ця функція є монотонно спадною при збільшенні координати  $r$ . Якщо ж іон домішки відсутній то маємо немонотонну залежність  $j = j(r)$  з максимумом функції для  $r \approx \frac{a}{2}$ . Незважаючи на особливості цієї функції, напруженість магнітного поля, створеного електроном у точці  $r = 0$ , для обох випадків є плавними функціями від радіуса КТ, які при великих  $a$  виходять на насичення. Для малих розмірів КТ напруженість магнітного поля за наявності іона домішки у декілька разів перевищує значення напруженості поля при відсутності донорного іона.

**Ключові слова:** квантова точка, донорна домішка, струм спінового магнітного моменту

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

---

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

---

---

УДК 621.315.592 PACS 73.21La, 78.67Hc  
DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86643

### ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СИЛИ ОСЦИЛЯТОРІВ МІЖЗОННИХ КВАНТОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ДВОЯМНІЙ СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ

*В. А. Головацький, І. Б. Бернік, М. Я. Яхневич*

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, тел. 80372244816, e-mail: ktf@chnu.edu.ua*

### ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СИЛИ ОСЦИЛЯТОРІВ МІЖЗОННИХ КВАНТОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ДВОЯМНІЙ СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ

*В. А. Головацький, І. Б. Бернік, М. Я. Яхневич*

**Анотація.** У наближенні ефективних мас та моделі скінченних прямокутних потенціальних бар'єрів виконано розрахунки енергетичних спектрів та розподілів ймовірностей знаходження електрона та дірки в сферичній напівпровідниковій квантовій-точці-квантовій-ямі (КТКЯ), поміщеній в однорідне магнітне поле. Дослідження виконані методом розкладу хвильових функцій (ХФ) квазічастинок на базисі ХФ в КТКЯ без магнітного поля.

Досліджено вплив магнітного поля на енергетичний спектр і локалізацію електрона та дірки в наносистемі  $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$ . Побудовано залежності енергетичних спектрів квазічастинок від індукції магнітного поля. Показано, що під впливом магнітного поля квазічастинки в основному стані можуть тунелювати крізь малопотужний потенціальний бар'єр із зовнішньої потенціальної ями у внутрішню, при чому для електрона та дірки це відбувається при різних значеннях індукції магнітного поля, що відображається на силах осциляторів міжзонних квантових переходів.

Розраховано залежності сил осциляторів міжзонного квантового переходу між основними станами електрона та дірки від індукції магнітного поля в наносистемах з різними розмірами внутрішньої потенціальної ями. Різний характер отриманих залежностей обумовлений різним розташуванням квазічастинок у шарах наносистеми.

**Ключові слова:** квантова точка-квантова яма, магнітне поле, енергетичний спектр, сили осцилятора

## MAGNETIC FIELD EFFECT ON OSCILLATOR STRENGTHS OF INTERBAND QUANTUM TRANSITIONS IN SPHERICAL QUANTUM DOT-QUANTUM WELL

*V. A. Holovatsky, I. B. Bernik, M. Ya. Yakhnevych*

In the frame of effective masses and finite rectangular potential barriers there are calculated the energy spectra and densities of the electron and the hole in the semiconductor spherical quantum dot-quantum well (QDQW) in magnetic field. The investigations are performed using the method of quasi-particles wave functions (WFs) expansion on the basis of WFs in the QDQW without the magnetic field.

The effect of magnetic field on the energy spectra and the densities of electron and hole is studied for the nanosystem *CdSe/ZnS/CdSe/ZnS*. The dependences of quasi-particles energy spectra on the magnetic field induction are obtained. It is shown that under the influence of magnetic field the quasi-particles in the ground state can tunnel through potential barrier from the outer potential well into the inner one. For the electron and hole that phenomenon takes place at different values of the induction of magnetic field which in turn depicts on the oscillator strengths of the interband quantum transitions.

The dependences of the oscillator strengths of interband quantum transition between the ground states of the electron and the hole in the QDQWs with different sizes of the inner potential well on magnetic field induction are calculated. Different character of obtained dependences are caused by various localization of the quasi-particles in the nanosystem layers.

**Keywords:** quantum dot-quantum well, magnetic field, energy spectrum, oscillator strength

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ МЕЖЗОННЫХ КВАНТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУХЯМНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ

*В. А. Головацкий, И. Б. Берник, М. Я. Яхневич*

В приближении эффективных масс и модели конечных прямоугольных потенциальных барьеров выполнены расчеты энергетических спектров и распределений вероятностей нахождения электрона и дырки в сферической полупроводниковой квантовой-точке-квантовой-яме (КТКЯ), помещенной в однородное магнитное поле. Исследования выполнены методом разложения волновых функций квазичастиц на базисе волновых функций в КТКЯ без магнитного поля.

Исследовано влияние магнитного поля на энергетический спектр и локализацию электрона и дырки в наносистеме *CdSe/ZnS/CdSe/ZnS*. Построены зависимости энергетических спектров квазичастиц от индукции магнитного поля. Показано, что под влиянием магнитного поля квазичастицы в основном состоянии могут туннелировать через маломощный потенциальный барьер с внешней потенциальной ямы во внутреннюю, причем для электрона и дырки это происходит при различных значениях индукции магнитного поля, что отражается на силах осцилляторов междозонных квантовых переходов.

Рассчитано зависимости сил осцилляторов междозонного квантового перехода между основными состояниями электрона и дырки от индукции магнитного поля в наносистемах с различными размерами внутренней потенциальной ямы. Разный характер полученных зависимостей обусловлен различным расположением квазичастиц в слоях наносистемы.

**Ключевые слова:** квантовая точка-квантовая яма, магнитное поле, энергетический спектр, силы осциллятора

## Вступ

Багатошарові квантові точки (КТ), що інтенсивно досліджуються останнім часом, є перспективними в плані їх використання в якості джерел білого світла, на основі міжзонних квантових переходів [1, 2], а також як елементів пам'яті в комп'ютерній техніці [3]. Електронні [4, 5] та оптичні [6, 7] властивості КТ визначаються геометричним дизайном та матеріалами, що використовуються при їх виготовленні. Додатковим механізмом впливу на спектральні властивості таких наноструктур є накладання зовнішніх електричного чи магнітного полів [8], якими можна діяти на КТ у довільний момент часу і таким чином керувати роботою напівпровідникових приладів, створених на їх основі.

Оскільки зовнішнє поле порушує сферичну симетрію задачі знаходження енергії та ХФ квазічастинок, то рівняння Шредінгера у цьому випадку точно не розв'язується. Тому при дослідженні сферичних КТ у більшості робіт автори обмежуються знаходженням енергій основного та першого збудженого станів квазічастинки варіаційним методом [9, 10] чи методом теорії збурень [11].

Для дослідження вищих станів у простій КТ та сферичній плівці (СП) у роботах [12-14] використовується метод розкладу за повним набором ХФ квазічастинки у наносистемі без зовнішнього поля. У роботі [14] показано, що вплив однорідного магнітного поля на енергетичний спектр електрона сильніший для СП, ніж для КТ, оскільки при однаковій ширині потенціальної ями СП мають більший радіус.

У двоямній КТ квазічастинки можуть локалізуватись в одній або іншій потенціальній ямі в залежності від геометричних параметрів наносистеми [15]. Магнітним полем можна впливати на їхню локалізацію. У роботах [16, 17] досліджено вплив зовнішнього поля на властивості внутрішньозонних квантових переходів у двоямній КТ.

З погляду практичного використання КТКЯ, можливість змінювати оптичні властивості наносистем магнітним полем є дуже цінною і може бути використана при створенні нових напівпровідникових приладів. Для створення магніто-оптичних приладів на основі багатошарових наносистем важливим є дослідження

впливу магнітного поля на сили осцилятора квантових переходів. Результати таких досліджень дозволяють вибрати оптимальні параметри наносистем для того чи іншого їх застосування.

## 2. Рівняння Шредінгера та його розв'язки для електрона та дірки у сферичній КТКЯ в магнітному полі

Розглядається двоямна напівпровідникова сферична квантова точка  $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$ , що складається з ядра-яма радіусом  $r_0$ , шару бар'єра товщиною  $\Delta = r_1 - r_0$  та шару-ями шириною  $\rho = r_2 - r_1$ , поміщених у зовнішню напівпровідникову матрицю-бар'єр. Геометрична схема наносистеми та потенціальні профілі електрона та дірки в ній наведені на рис. 1. За початок відліку енергії для електрона вибрано дно зони провідності, а дірки - стеля валентної зони матеріалу  $CdSe$ .

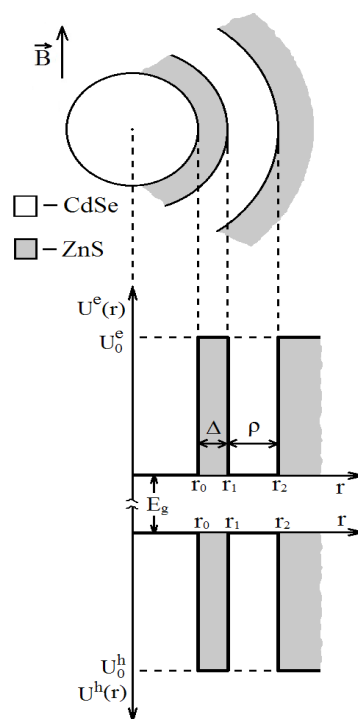


Рис. 1. Геометрична та потенціальна схеми КТКЯ.

Напрямок вектора індукції прикладеного поля вибраний вздовж вісі  $Oz$ . Для знаходження енергії та ХФ квазічастинок в наносистемі, поміщеній в зовнішнє магнітне поле, розв'язувались рівняння Шредінгера з гамільтоніанами  $H^e$  та  $H^h$  для електрона та дірки відповідно

$$H^{e,h} = \left(\vec{p} \mp \frac{e}{c} \vec{A}\right) \frac{1}{2m^{e,h}(r)} \left(\vec{p} \mp \frac{e}{c} \vec{A}\right) + U^{e,h}(r). \quad (1)$$

Тут знак «-» використовується в електронній задачі, «+» - в дірковій. У (1)  $\vec{p}$  - оператор імпульса,  $\vec{A}$  - векторний потенціал, а потенціал розмірного квантування  $U^{e,h}(r)$  та ефективна маса  $m^{e,h}(r)$  мають наступний вигляд:

$$U^{e,h}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_0, r_1 < r \leq r_2 \\ U_0^{e,h}, & r_0 < r \leq r_1, r > r_2 \end{cases}, \quad (2)$$

$$m^{e,h}(r) = \begin{cases} m_0^{e,h}, & r \leq r_0, r_1 < r \leq r_2 \\ m_1^{e,h}, & r_0 < r \leq r_1, r > r_2 \end{cases}. \quad (3)$$

В (3)  $m_0^{e,h}$  та  $m_1^{e,h}$  - ефективні маси електрона та дірки в потенціальних ямах та бар'єрах відповідно.

Впливом поляризаційних зарядів, індукованих на межах поділу середовища знехтувано, оскільки значення діелектричних проникностей напівпровідникових *CdSe* та *ZnS* близькі між собою.

Враховуючи зв'язок між векторним потенціалом  $\vec{A}$  та індукцією магнітного поля  $\vec{B}$ :  $\vec{A} = [\vec{r} \times \vec{B}] / 2$ , отримаємо гамільтоніан (1) у вигляді:

$$H^{e,h} = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m^{e,h}(r)} \vec{\nabla} \pm \frac{eB}{2cm^{e,h}(r)} L_z + \frac{e^2 B^2 r^2 \sin^2 \theta}{8c^2 m^{e,h}(r)} + U^{e,h}(r), \quad (4)$$

де  $L_z = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$  - проекція моменту імпульса

на вісь *Oz*,  $\theta$  - кут між векторами  $\vec{B}$  та  $\vec{r}$ .

Вибравши за одиницю енергії сталу Рідберга -  $Ry = \hbar^2 / (2m_e a_B^2)$ , за одиницю довжини радіус Бора -  $a_B = \hbar^2 / (m_e e^2)$  та ввівши параметр  $\eta = ehB / (2m_e c Ry)$ , рівняння Шредінгера для квазічастинок у безрозмірному вигляді запишуться так:

$$\left[ -\vec{\nabla} \frac{1}{\mu^{e,h}(r)} \vec{\nabla} \pm \frac{\eta}{\hbar \mu^{e,h}(r)} L_z + \frac{\eta^2 r^2 \sin^2 \theta}{4\mu^{e,h}(r)} + U^{e,h}(r) \right] \times \psi_{jm}^{e,h}(\vec{r}) = E_{jm}^{e,h} \psi_{jm}^{e,h}(\vec{r}), \quad (5)$$

де  $\mu^{e,h}(r) = m^{e,h}(r) / m_e$ ,  $m_e$  - маса вільного електрона,  $E_{jm}^{e,h}$ ,  $\psi_{jm}^{e,h}(\vec{r})$  - шукані енергії та хвильові функції.

У випадку, коли до системи прикладене зовнішнє магнітне поле, аналітично рівняння Шредінгера (5) не розв'язується. Застосовується метод розкладу ХФ  $\psi_{jm}^{e,h}(\vec{r})$  за повним набором ХФ квазічастинки у наносистемі за відсутності зовнішнього поля  $\Phi_{nlm}^{e,h}(\vec{r})$ :

$$\psi_{jm}^{e,h}(\vec{r}) = \sum_{n,\ell} c_{nlm}^{e,h,j} \Phi_{nlm}^{e,h}(\vec{r}), \quad (6)$$

$$\Phi_{nlm}^{e,h}(r) = R_{nl}^{e,h}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (7)$$

де  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  - сферичні функції, а радіальні ХФ

$R_{nl}^{e,h}(r)$  мають вигляд:

$$R_{nl}^{e,h(i)}(r) = \begin{cases} A_{nl}^{e,h(i)} j_\ell(k_{nl}^{e,h} r) + B_{nl}^{e,h(i)} n_\ell(k_{nl}^{e,h} r) & i = 0, 2 \\ A_{nl}^{e,h(i)} i_\ell(\chi_{nl}^{e,h} r) + B_{nl}^{e,h(i)} \kappa_\ell(\chi_{nl}^{e,h} r) & i = 1, 3 \end{cases} \quad (8)$$

де  $j_\ell, n_\ell$  - сферичні функції Бесселя першого та другого роду,  $i_\ell, \kappa_\ell$  - модифіковані сферичні функції Бесселя першого та другого роду,

$$k_{nl}^{e,h} = \sqrt{\frac{2m_0^{e,h} \tilde{E}_{nl}^{e,h}}{\hbar}}, \quad \chi_{nl}^{e,h} = \sqrt{\frac{2m_1^{e,h} (U_0^{e,h} - \tilde{E}_{nl}^{e,h})}{\hbar}}.$$

Невідомі коефіцієнти  $A_{nl}^{e,h(i)}, B_{nl}^{e,h(i)}$  та енергії електрона ( $\tilde{E}_{nl}^e$ ) і дірки ( $\tilde{E}_{nl}^h$ ) в КТКЯ за відсутності магнітного поля знаходяться з умов неперервності ХФ та потоків густини ймовірності на гетеромежах системи та умови нормування радіальної ХФ [17].

Стани квазічастинок у магнітному полі  $\psi_{jm}^{e,h}(\vec{r})$  характеризуються двома квантовими числами  $j$  та  $m$ . Квантове число  $j$  визначає номер енергетичного рівня при фіксованому магнітному квантовому числу  $m$ .

Підставляючи розклад (6) в рівняння Шредінгера (5), отримується секулярне рівняння для знаходження енергетичного спектра

$$\left| H_{n\ell, n'\ell}^{e,h} - E_{jm}^{e,h} \delta_{n,n'} \delta_{\ell,\ell'} \right| = 0. \quad (11)$$

Матричні елементи  $H_{n\ell, n'\ell}^{e,h}$  мають наступний вигляд:



$$H_{n\ell, n'\ell'}^{e,h} = (\tilde{E}_{n\ell}^{e,h} \delta_{n',n} \pm m\eta I_{n\ell, n'\ell'}^{e,h}) \delta_{\ell',\ell} + \frac{1}{4} \eta^2 \{ \alpha_{\ell,m} \delta_{\ell',\ell+2} + \beta_{\ell,m} \delta_{\ell',\ell} + \gamma_{\ell,m} \delta_{\ell',\ell-2} \} I_{n\ell, n'\ell'}^{e,h}, \quad (12)$$

$$I_{n\ell, n'\ell'}^{e,h} = \int_0^\infty \frac{r^2}{\mu^{e,h}(r)} (R_{n'\ell'}^{e,h}(r))^* R_{n\ell}^{e,h}(r) dr,$$

$$I_{n\ell, n'\ell'}^{ne,h} = \int_0^\infty \frac{r^4}{\mu^{e,h}(r)} (R_{n'\ell'}^{e,h}(r))^* R_{n\ell}^{e,h}(r) dr,$$

$$\alpha_{\ell,m} = -\sqrt{\frac{[(\ell+2)^2 - m^2][(\ell+1)^2 - m^2]}{(2\ell+5)(2\ell+3)^2(2\ell+1)}},$$

$$\beta_{\ell,m} = 1 - \frac{(\ell+1)^2 - m^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)} - \frac{\ell^2 - m^2}{4\ell^2 - 1},$$

$$\gamma_{\ell,m} = -\sqrt{\frac{[(\ell-1)^2 - m^2](\ell^2 - m^2)}{(2\ell+1)(2\ell-1)^2(2\ell-3)}}.$$

Задача знаходження енергетичного спектра та ХФ електрона зводиться до пошуку власних функцій та власних векторів отриманої матриці.

Розрахунки сил осциляторів міжзонних квантових переходів виконано для переходів між найнижчими станами електрона та дірки з  $m = 0$  за формулою:

$$F_{10-10} \sim \frac{\left| \int \Psi_{10}^{h*}(\vec{r}) \Psi_{10}^e(\vec{r}) dV \right|^2}{E_{10}^e + E_{10}^h + E_g}, \quad (14)$$

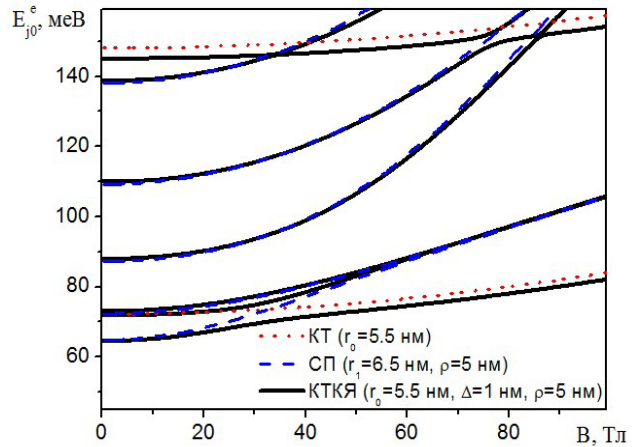
де  $E_g$  – енергія забороненої зони напівпровідникового матеріалу  $CdSe$ ,  $E_{10}^e$ ,  $E_{10}^h$  – енергія основного стану електрона та дірки відповідно.

### 3. Результати числових розрахунків

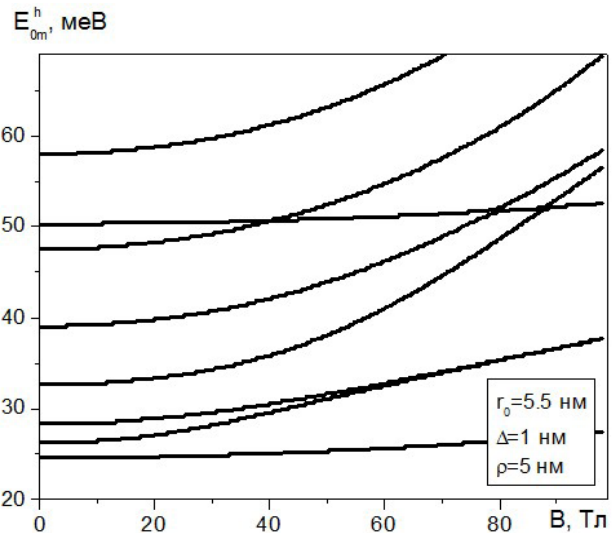
В числових розрахунках використовувались такі фізичні параметри КТКЯ  $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$ :  $m_0^e = 0.13m_e$ ,  $m_1^e = 0.28m_e$ ,  $U_0^e = 900 \text{ meV}$ ,  $m_0^h = 0.45m_e$ ,  $m_1^h = 0.49m_e$ ,  $U_0^h = 900 \text{ meV}$ ,

$E_g = 1750 \text{ meV}$ . При розв'язуванні секулярного рівняння (11) у розкладі (6) враховувалися доданки з  $n = 1, \dots, 3$  та  $\ell = 0, \dots, 6$ , що забезпечило точність знаходження енергії та коефіцієнтів розкладу не гіршу, ніж 0.1 %.

На рис. 2 зображено енергії квазічастинок в станах з магнітним квантовим числом  $m = 0$  у КТКЯ з геометричними розмірами  $r_0 = 5.5 \text{ нм}$ ,  $\Delta = 1 \text{ нм}$ ,  $\rho = 5 \text{ нм}$ .



а)



б)

**Рис. 2.** Залежність енергетичного спектра електрона (а) та дірки (б) в станах з  $m = 0$  від індукції магнітного поля в КТКЯ з розмірами  $r_0 = 5.5 \text{ нм}$ ,  $\Delta = 1 \text{ нм}$ ,  $\rho = 5 \text{ нм}$ .

З рисунка видно, що в зовнішньому полі енергія станів квазічастинок з  $m = 0$  зростає зі збільшенням індукції. У зв'язку з тим, що розглядувана система складається з двох ям, розділених скінченним потенціальним бар'єром, на рис. 2 спостерігається складна залежність

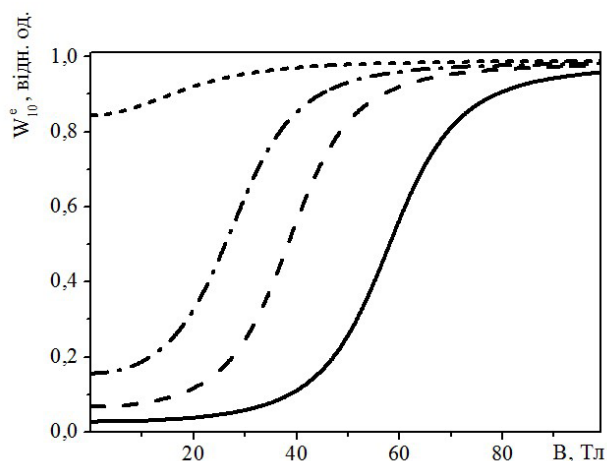


енергетичних спектрів квазічастинок від індукції магнітного поля з областями антиперетинів. На рис. 2 а) додатково наведено залежності спектрів електрона у відповідних простих наносистемах: КТ  $CdSe/ZnS$  радіусом  $r_0 = 5.5 \text{ нм}$ , (точкові лінії) та СП  $ZnS/CdSe/ZnS$  з внутрішнім радіусом  $r_1 = 6.5 \text{ нм}$  і шириною потенціальної ями  $\rho = 5 \text{ нм}$  (штрихові лінії). З порівняння поведінки отриманих спектрів видно, що енергетичний спектр електрона в КТКЯ майже точно накладається на сукупність спектрів квазічастинок в одноямних системах: КТ та СП, причому одні рівні «належать» одній простій системі, а інші – другій. Оскільки вплив магнітного поля на енергетичний спектр електрона, локалізованого у зовнішній потенціальній ямі КТКЯ сильніший, то при деяких значеннях індукції магнітного поля спостерігається явище антиперетинів енергетичних рівнів, наприклад при  $B \approx 30 \text{ Тл}$  антикросінг двох найнижчих рівнів електрона. В таких областях відбувається зміна локалізації квазічастинки, що пояснюється просторовим обмеженням електрона магнітним полем.

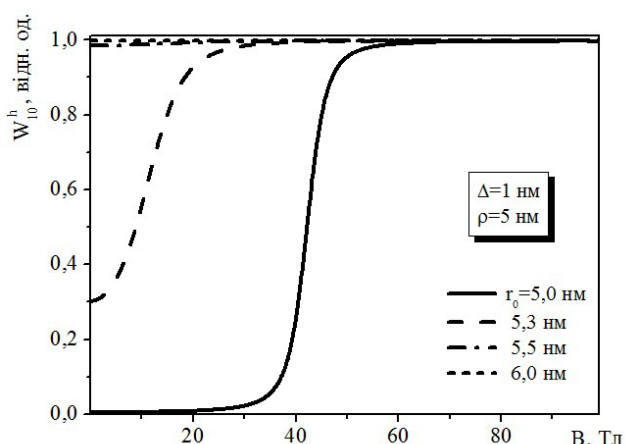
Для детальнішого аналізу локалізації квазічастинок в межах наносистеми, досліджено ймовірність перебування їх в основному стані у ядрі  $W_{jm}^{e,h}$  [17], залежність якої від індукції магнітного поля (при різних  $r_0$ ) наведено на рис. 3.

Як видно з графіків, за відсутності магнітного поля розмір ядра впливає на локалізацію квазічастинок в межах наносистеми. При цьому, електрон та дірка можуть бути розміщені в різних ямах ( $r_0 = 5.5 \text{ нм}$ ) або в одній і тій же потенціальній ямі: внутрішній ( $r_0 = 6 \text{ нм}$ ) чи зовнішній ( $\rho = 5 \text{ нм}$ ). При поміщенні наносистеми у магнітне поле, ймовірність перебування квазічастинок у внутрішній потенціальній ямі збільшується.

Сили осциляторів квантових переходів в основному визначаються перекриттям хвильових функцій квазічастинок у станах, між якими здійснюється квантовий перехід. На рис. 4 наведено залежності сил осциляторів міжзонних ( $F_{10-10}$ ) квантових переходів у багатошаровій КТ  $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$  від індукції магнітного поля при різних радіусах ядра.

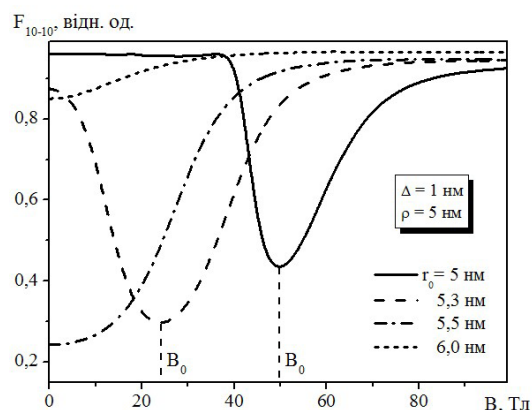


а)



б)

**Рис. 3.** Залежність ймовірності перебування електрона (а) та дірки (б) від індукції магнітного поля при розмірах шарів наносистеми  $r_0 = 5, 5.3, 5.5, 6 \text{ нм}$ ,  $\Delta = 1 \text{ нм}$ ,  $\rho = 5 \text{ нм}$ .



**Рис. 4.** Залежність сили осцилятора найнижчого міжзонного переходу  $F_{10-10}$  від індукції магнітного поля при розмірах шарів наносистеми  $r_0 = 5, 5.3, 5.5, 6 \text{ нм}$ ,  $\Delta = 1 \text{ нм}$ ,  $\rho = 5 \text{ нм}$ .

З рисунка видно, що в залежності від розмірів ядра, відповідна крива може мати різний характер (монотонно зростати – точкова і штрих-пунктирна криві або бути немонотонною – штрихова та суцільна криві), який можна пояснити за допомогою залежностей ймовірностей перебування квазічастинок в ядрі наносистеми (рис. 3).

У випадку розміщення обох квазічастинок у зовнішній ямі при  $B = 0$  (радіус ядра  $r_0 = 5 \text{ нм}$  та  $r_0 = 5.3 \text{ нм}$ ) зі збільшенням індукції магнітного поля і електрон, і дірка тунелюють в ядро наносистеми, проте, оскільки їх ефективні маси різні, вони тунелюють при різних значеннях  $B$ , що проявляється спочатку зменшенням сили осцилятора квантового переходу з подальшим її зростанням (суцільна та штрихова криві на рис. 4). При  $B=B_0$  сила осцилятора міжзонного квантового переходу має мінімальне значення, що відповідає найменшому перекриттю ХФ квазічастинок. При зміні розміра ядра від  $5 \text{ нм}$  до  $5.3 \text{ нм}$  положення мінімуму зміщується від  $50 \text{ Тл}$  до  $25 \text{ Тл}$ .

При розмірі ядра  $5.5 \text{ нм}$  за відсутності поля квазічастинки знаходяться в різних ямах – електрон в зовнішній, а дірка у внутрішній, при цьому сила осцилятора квантового переходу мала (штрих-пунктирна лінія на рис. 4). Зі збільшенням  $B$  електрон із зовнішньої потенціальної ями тунелює у внутрішню, тому перекриття ХФ збільшується і, відповідно, зростає сила осцилятора квантового переходу.

Якщо радіус ядра становить  $6 \text{ нм}$ , обидві квазічастинки за відсутності магнітного поля локалізуються у внутрішній потенціальній ямі, тому сила осцилятора значна (точкова крива на рис. 4) і слабо залежить від магнітного поля.

Зміни сили осцилятора квантових переходів з ростом індукції магнітного поля можуть бути застосовані при побудові магніто-оптичних приладів.

#### 4. Висновки

У моделі ефективних мас і прямокутних потенціальних бар'єрів методом розкладу хвильових функцій квазічастинок за повним набором ХФ електрона та дірки за відсутності магнітного поля розв'язано рівняння Шредінгера для електрона та дірки у сферичній двоямній

квантовій точці  $\text{CdSe/ZnS/CdSe/ZnS}$  в магнітному полі.

Побудовано залежності енергій квазічастинок в станах з  $m = 0$  від індукції магнітного поля. Показано, що енергія електрона та дірки зростає зі збільшенням  $B$ . Залежності спектрів квазічастинок містять антиперетини енергетичних рівнів, що пояснюється зміною локалізації квазічастинок з тунелюванням крізь скінченний потенціальний бар'єр з зовнішньої потенціальної ями у внутрішню.

На основі розв'язків рівняння Шредінгера, отримано залежності сил осциляторів міжзонного квантового переходу між найнижчими станами квазічастинок з  $m = 0$  від індукції магнітного поля. Мінімуми цих залежностей відповідають найменшому перекриттю ХФ квазічастинок. Різка залежність сили осцилятора міжзонного квантового переходу від індукції магнітного поля може бути використана для створення нових магніто-оптичних приладів.

#### Список використаної літератури

- [1]. Nizamoglu S., Demir H. V., Onion-like (CdSe)ZnS/CdSe/ZnS quantum-dot-quantum-well heteronanocrystals for investigation of multi-color emission // Optics Express. – 2008. – V. 16, № 6. – P. 3515-3526.
- [2]. Changyu S., CdSe/ZnS/CdS core/shell quantum dots for white LEDs // Proc. of SPIE. – 2008. – V. 7138. – P. 71382E.
- [3]. Berezovsky J., Gywat O., Meier F., Battaglia D., Peng X., Awschalom D. D., Initialization and read-out of spins in coupled core-shell quantum dots // Nature Physics. – 2006. – V. 2. – P. 831-834.
- [4]. Şahin M., Nizamoglu S., Yerli O., and Demir H. V., Reordering orbitals of semiconductor multi-shell quantum dot-quantum well heteronanocrystals // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 023713.
- [5]. Taş H., Şahin M., The electronic properties of a core/shell/well/shell spherical quantum dot with and without a hydrogenic impurity // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 083702.
- [6]. Kostić R., Stojanović D., Influence of the internal heterostructure on nonlinear absorption spectra for intersubband transitions in spherical quantum dot-quantum well nanoparticles // Phys. Scr. – 2012. – V. T149. – P. 014055.

- [7]. Salman Oglı A., Rostami A., Investigation of electronic and optical properties of (CdSe/ZnS/CdSe/ZnS) quantum dot–quantum well heteronano-crystal // 2011. – J. Nanopart. Res. – V. 13. – P. 1197-1205.
- [8]. Rahmani K., Zorkani I., Magnetic and Electric Field Effects on the Binding Energy of a Shallow Donor in Quantum Dot–Quantum Well // M. J. Condensed Mater. – 2009. – V. 11, № 2. – P. 35-39.
- [9]. Xiao Z., Zhu J., He F., Magnetic field dependence of the binding energy of a hydrogenic impurity in a spherical quantum dot // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, № 12. – P. 9181-9187.
- [10]. Corella-Madueño A., Rosas R., Marín J. L., Riera R., Hydrogenic impurities in spherical quantum dots in a magnetic field // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90, № 5. – P. 2333-2337.
- [11]. Jiang H. X., Strong-perturbation theory for impurities in semiconductors // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35, № 17. – P. 9287-9290.
- [12]. Qu F., Dantas N.O., Daud S.P., Alcalde A.M., Almeida C.G., Diniz Neto O.O., Morais P.C., The effects of external magnetic field on the surface charge distribution of spherical nanoparticles // Microelectronics Journal. – 2003. – V. 34. – P. 471-473.
- [13]. Wu S., Wan L., Electronic structures in a CdSe spherical quantum dot in a magnetic field: Diagonalization method and variational method // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 063711.
- [14]. Holovatsky V., Voitsekhivska O., Bernik I., Effect of magnetic field on electron spectrum in spherical nano-structures // Condensed Matter Physics. – 2014. – V. 17, № 1. – P. 13702.
- [15]. Ferron A., Serra P., Osenda O., Near-threshold properties of the electronic density of layered quantum dots // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85, № 16. – P. 165322.
- [16]. Climente J., Planelles J., Jaskólski W., Aliaga J. I. Magneto-optical transitions in multilayer semiconductor nanocrystals // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 3593-3606.
- [17]. Holovatsky V., Bernik I., Yakhnevych M., Effect of magnetic field on electron spectrum and probabilities of intraband quantum transitions in spherical quantum-dot-quantum-well // Physica E. – 2016. – V. 83. – P. 256-262.

Стаття надійшла до редакції 04.07.2016 р.

UDC 621.315.592 PACS 73.21La, 78.67Hc  
DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86643

## MAGNETIC FIELD EFFECT ON OSCILLATOR STRENGTHS OF INTERBAND QUANTUM TRANSITIONS IN SPHERICAL QUANTUM DOT-QUANTUM WELL

*V. A. Holovatsky, I. B. Bernik, M. Ya. Yakhnevych*

*Chernivtsi National University named after Yuriy Fed'kovich,  
Chernivtsi, Kotsubynsky str., 2, 58012, tel. 0372244816, e-mail: ktf@chnu.edu.ua*

### Summary

In the frame of effective masses and finite rectangular potential barriers there are solved the Schrodinger equations to obtain the energy spectra and wave functions (WFs) of the electron and the hole in the semiconductor spherical quantum dot-quantum well (QDQW) in magnetic field. The investigations are performed using the method of quasi-particles WFs expansion on the basis of WFs in the QDQW without the magnetic field.

The effect of magnetic field on the energy spectra and the densities of electron and hole is studied for the nanosystem *CdSe/ZnS/CdSe/ZnS*. The dependences of energy spectra of the quasi-particles in the states with  $m = 0$  on the magnetic field induction are obtained. It is shown that these dependences

contain anti-crossing regions. The probabilities of electron and hole locations in the core of the QDQW as functions of  $B$  are obtained. It is shown that under the field influence the quasi-particles in the ground state can tunnel through potential barrier from the outer potential well into the inner one. For the electron and hole that phenomenon takes place at different values of the induction of magnetic field which in turn depicts on the oscillator strengths of the interband quantum transitions.

On the basis of obtained energies and WFs the dependences of the oscillator strengths of interband quantum transition between the ground states of the electron and the hole in the QDQWs with different sizes of the inner potential well on magnetic field induction are calculated. It is shown that depending on core size, corresponding dependence can vary (to increase monotonously or to be non-monotonous) that can be explained using the probabilities of quasi-particles location in the core of the nanosystem.

**Keywords:** quantum dot-quantum well, magnetic field, energy spectrum, oscillator strength

УДК 621.315.592 PACS 73.21La, 78.67Hc

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86643

## ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СИЛИ ОСЦИЛЯТОРІВ МІЖЗОННИХ КВАНТОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ДВОЯМНІЙ СФЕРИЧНІЙ КВАНТОВІЙ ТОЧЦІ

*В. А. Головацький, І. Б. Бернік, М. Я. Яхневич*

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, тел. 0372244816, e-mail: ktf@chnu.edu.ua*

### Реферат

У наближенні ефективних мас та моделі скінченних прямокутних потенціальних бар'єрів розв'язано рівняння Шредінгера для знаходження енергетичних спектрів та хвильових функцій (ХФ) електрона та дірки в сферичній напівпровідниковій квантовій-точці-квантовій-ямі (КТКЯ), поміщеній в однорідне магнітне поле. Дослідження виконані методом розкладу ХФ квазічастинок на базисі ХФ в КТКЯ без магнітного поля.

Вплив магнітного поля на енергетичний спектр і локалізацію електрона та дірки досліджено на прикладі наносистемі  $CdSe/ZnS/CdSe/ZnS$ . Побудовано залежності енергетичних спектрів квазічастинок в станах з  $m = 0$  від індукції магнітного поля. Показано, що вони містять антиперетини енергетичних рівнів. Отримано ймовірності перебування електрона та дірки в ядрі КТКЯ як функції  $B$ . Показано, що під впливом поля квазічастинки в основному стані можуть тунелювати крізь малопотужний потенціальний бар'єр із зовнішньої потенціальної ями у внутрішню, при чому для електрона та дірки це відбувається при різних значеннях індукції магнітного поля, що відображається на силах осциляторів міжзонних квантових переходів.

На основі отриманих енергій та ХФ квазічастинок розраховано залежності сил осциляторів міжзонного квантового переходу між основними станами електрона та дірки від індукції магнітного поля в наносистемах з різними розмірами внутрішньої потенціальної ями. Показано, що в залежності від розмірів ядра, відповідна залежність може мати різний характер (монотонно зростати або бути немонотонною), який пояснюється на основі ймовірностей перебування квазічастинок в ядрі наносистеми.

**Ключові слова:** квантова точка-квантова яма, магнітне поле, енергетичний спектр, сили осцилятора

# ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

---

## АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

---

---

УДК 621.391:534

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86644

### **ЗАЛЕЖНІСТЬ ВНЕСЕНИХ ВТРАТ СИГНАЛУ ВІД ЧАСТОТИ В ПРИБРОЯХ НА ПАХ З П'ЄЗОКЕРАМІЧНИМ ЗВУКОПРОВОДОМ**

*Я. І. Лепіх*

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при  
Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова  
ndl\_lepikh@onu.edu.ua

### **ЗАЛЕЖНОСТІ ВНЕСЕНИХ ВТРАТ СИГНАЛУ ВІД ЧАСТОТИ В ПРИБРОЯХ НА ПАХ З П'ЄЗОКЕРАМІЧНИМ ЗВУКОПРОВОДОМ**

*Я. І. Лепіх*

**Анотація.** У роботі наведені результати досліджень залежності внесених втрат сигналу від частоти і ширини смуги пропускання у пристроях на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ) з п'єзокерамічними звукопроводами. Описано методику експерименту. Досліджена п'єзокераміка системи цирконат-титанат свинцю (ЦТС) різних марок у складі ліній затримки на ПАХ. Як перетворювачі ПАХ використані неаподизовані еквідистантні зустрічно-штирьові перетворювачі (ЗШП). Визначено діапазон частот із прийнятними для пасивних пристроїв на ПАХ внесеними втратами, а також з оптимальною відносною смугою пропускання.

**Ключові слова:** пристрої на ПАХ, п'єзокераміка, частота, внесені втрати



**DEPENDENCE OF A SIGNAL BROUGHT LOSSES ON FREQUENCY IN DEVICES ON SAW WITH PIEZOCERAMICS ACOUSTIC DUCT**

*Ya. I. Lepikh*

**Abstract.** Researches of signal brought losses dependence of devices on SAW with piezoceramics acoustic duct on frequency and width of a pass band are given. The technique of experiment is described. Piezoceramics of lead zirconate-titanate system of various marks in structure of delay line on SAW have been investigated. As SAW converters nonapodized equidistant interdigital converters have been used. The range of frequencies with acceptable for passive mechanisms on SAW brought losses, and with an optimum relative passband also is determined.

**Keywords:** devices on SAW, piezoceramics, frequency, brought losses

**ЗАВИСИМОСТИ ВНОСИМЫХ ПОТЕРЬ СИГНАЛА ОТ ЧАСТОТЫ В УСТРОЙСТВАХ НА ПАВ С ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИМ ЗВУКОПРОВОДОМ**

*Я. И. Лепих*

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований зависимости вносимых потерь сигнала устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ) с пьезокерамическими звукопроводами от частоты и ширины полосы пропускания. Описана методика эксперимента. Исследована пьезокерамика системы цирконат-титанат свинца различных марок в составе линий задержки на ПАВ. В качестве преобразователей ПАВ использованы неаподизированные эквидистантные встречно-штыревые преобразователи. Определен диапазон частот с приемлемыми для пассивных устройств на ПАВ вносимыми потерями, а также с оптимальной относительной полосой пропускания.

**Ключевые слова:** устройства на ПАВ, пьезокерамика, частота, вносимые потери

**Вступ**

Як відомо, одним з найважливіших параметрів пристроїв на ПАХ є внесені втрати сигналу, що крім дифракції і відхилення акустичного пучка визначаються втратами, пов'язаними з поширенням акустичної хвилі в звукопроводі. Втрати обумовлені дифракцією і відхиленням пучка можна усунути або зменшити конструктивно-технологічними методами. Що стосується втрат на поширення обумовлених частотним механізмом, то для монокристалів  $\text{LiNbO}_3$ , YZ-зрізу і  $\text{SiO}_2$  ST- і X-зрізів ця задача вирішена [1]. Для частот діапазону сотні мегагерц – одиниці гігагерц без повітряного навантаження на робочу поверхню звукопроводу з  $\text{LiNbO}_3$ , YZ-зрізу залежність втрат сигналу  $\beta$  від частоти  $f$  має вигляд

$$\beta \approx 0,19f + 0,88f^{1,9}, \quad (1)$$

а для  $\text{SiO}_2$  ST-зрізу

$$\beta \approx 0,47f + 2,62f^2. \quad (2)$$

Тут  $\beta$  – у дБ/мкс. Розрахунки показують, що для більш низького діапазону частот втратами на поширення в монокристалах можна нехтувати. Наприклад [2], для ліній затримки (ЛЗ) на частоті 70 МГц і з часом затримки  $\tau = 60$  мкс втрати складають 2,52 дБ.

Зовсім інша ситуація з втратами на поширення в полікристалічних матеріалах, область застосування яких у пристроях на ПАХ стрімко розширюється.

В даній роботі ставилася задача експериментального дослідження залежності внесених

втратам сигналу від частоти і полоси пропускання у п'єзокерамічних звукопроводах різних марок.

### Дослідження й обговорення результатів

Для п'єзокераміки, у силу фізичних причин, дифракційні втрати і втрати, що виникають унаслідок відхилення акустичного пучка не властиві. У той же час істотну вагу мають втрати на поширення, пов'язані з фононою взаємодією ПАХ з дислокаціями і розсіюванням, обумовленим структурою матеріалу, тобто розсіюванням на границях зерен і пір. Теоретично ця непроста задача вирішена [2, 3] для кристалітів гексагональної і кубічної структури. Для кубічних кристалітів у випадку  $\lambda > 2\pi D$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі,  $D$  – середній лінійний розмір кристаліта, коефіцієнт розсіювання  $\beta_e \sim D^3 f^4$ , тобто розсіювання носить релеєвський характер, а для випадку  $\lambda > 2\pi D$ , відповідно –  $\beta_e \sim D^3 f^2$ .

Що стосується частотної смуги пропускання пристрою, то оптимальне її значення для звичайного еквідистантного ЗШП визначається [4] зі співвідношення

$$(\Delta f / f_0) = 2(K_p^2 / \pi)^{1/2}, \quad (3)$$

де  $\Delta f$  – смуга пропускання;  $f_0$  – центральна частота.

З (3) випливає, що сильні п'єзоелектрики, до яких відноситься насамперед п'єзокераміка, є більш прийнятними не для вузькополосних, а для широкополосних пристроїв. Внесені втрати сигналу, виходячи з умов електричного узгодження, визначаються [1, 5] для оптимальної апертури ЗШП як

$$L(\text{дБ}) = 20 \lg 2G_L / [G_L + (2\pi f_0 C_0)^2]. \quad (4)$$

де  $G_L$  – провідність випромінювання ЗШП, рівна

$$G_L = (4/\pi) K_p^2 (2\pi f_0 C_0) N^2 W_{\max}; \quad (5)$$

$C_0$  – статична ємність ЗШП, що дорівнює

$$C_0 = MW_{\max} \varepsilon_s (\sin m\pi/2) / K (\cos m\pi/2);$$

де  $M$  – число пар електродів ЗШП;  $W_{\max}$  – максимальна апертура ЗШП;

$K$  – еліптичний інтеграл першого роду;  
 $m$  – коефіцієнт металізації поверхні звукопровода.

З (4) і (5) видно, що внесені втрати пов'язані з умовами узгодження ЗШП і прямо пропорційно залежать від діелектричної проникності діелектрика. Таким чином, у загальні внесені втрати в сильних п'єзоелектриках полікристалічної структури, до яких відноситься п'єзокераміка, істотний внесок вносять два фактори – фізичні властивості матеріалу і його структура.

Нами проведені дослідження залежності внесених втрат від робочої частоти ПАХ і від відносної ширини смуги пропускання ЗШП для п'єзокераміки марок ЦТС-42, ПКР-53 (М) і PZT-2 (Murata, Японія). Дослідження проводилися на ЛЗ на ПАХ. Збудження і прийом ПАХ здійснювалося за допомогою двох неаподизованих ЗШП. Вхідний ЗШП був виготовлений широкополосним, що забезпечує відносну ширину смуги пропускання  $\Delta f / f_0 = 10\%$ , з періодом розстановки електродів рівним  $\lambda/2$ . Вихідний перетворювач у цілому забезпечував смугу  $\Delta f / f_0 = 1\%$ . Для зниження ємнісних втрат і спрощення узгодження з елементами виміральної схеми вихідний ЗШП був виготовлений з періодом розстановки електродів рівним  $pt/\lambda$ . Створення більш вузької смуги пропускання шляхом збільшення числа пар електродів і довжини вихідного перетворювача обмежувалося зростанням спотворень АЧХ, пов'язаних з перебудиттям від електродів ЗШП і складністю узгодження за імпедансами через великі ємності ЗШП (великі значення діелектричної проникності  $\varepsilon_s$  п'єзокераміки). Апертура перетворювачів вибиралася з умови мінімальних дифракційних втрат і складала  $30\lambda$ , а відстань від вхідного ЗШП до найближчої секції вихідного, з метою зменшення сигналу прямого проходження, –  $50\lambda$ .

Для зручності вимірів вихідний еквідистантний ЗШП був розділений на окремі секції, причому секції підключалися до навантаження паралельно в різному сполученні, а вся ЛЗ монтувалася на перехідній платі (рис. 1). Перехідна плата з ЛЗ підключалася до виміральної схеми. АЧХ ЛЗ вимірялася за допомогою приладу для дослідження АЧХ типу XI-49. Зміна ширини смуги пропускання ЛЗ здійснювалося зміною кількості пар електродів вихідного ЗШП

на ЛЗ з одного матеріалу шляхом послідовного відключення його секцій. А робоча частота у вихідному ЛЗ змінювалася зміною кроку розстановки електродів у вихідному ЗПШ ЛЗ на тому ж матеріалі звукопроводу. Надалі все повторювалося з заміною ЛЗ з іншим матеріалом звукопроводу на вимірювальній платі (рис. 1). Втрати сигналу вимірювалися як зміна величини його амплітуди на виході ЛЗ при постійному вхідному сигналі в залежності від зміни частоти при постійній смузі пропускання і навпаки.

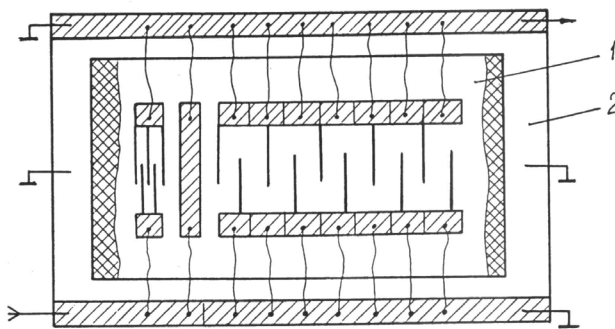


Рис. 1. Досліджувана ЛЗ на ПАХ із платою.  
1 – ЛЗ, 2 – плата.

Експериментальні дослідження втрат показали (рис. 2), що для п'єзокераміки ЦТС-42 і ПКР-53 (М) поблизу частоти 30 МГц має місце різке їхнє зростання і досягає на цій частоті 10 дБ/см. Тому, виходячи з умов необхідності малих втрат, використовувати п'єзокераміку цих марок у пристроях, насамперед у фільтрах і ЛЗ, доцільно на робочих частотах не перевищуючих 30 МГц. На рис. 2, крива 3, показана також залежність втрат для п'єзокераміки PZT-2 виробництва фірми Murata, Японія. Для неї різке зростання втрат настає при більш високих частотах – 45 МГц.

Причиною настільки істотних відмінностей частотних залежностей внесених втрат сигналу для п'єзокерамік ЦТС-42 і ПКР-53(М) з однієї сторони і для п'єзокераміки PZT-2, очевидно, є відмінність структури матеріалів. З ростом частоти сигналу зменшується  $\lambda$  і при деяких її значеннях (~ 30 МГц для ЦТС-42 і ПКР-53(М), і 45 МГц – для PZT-2) близьких до характерного розміру зерна (комірки) починає позначатися резонансний механізм розсіювання акустичної хвилі на зернах кераміки, що призводить до різкого зростання втрат на поширення.

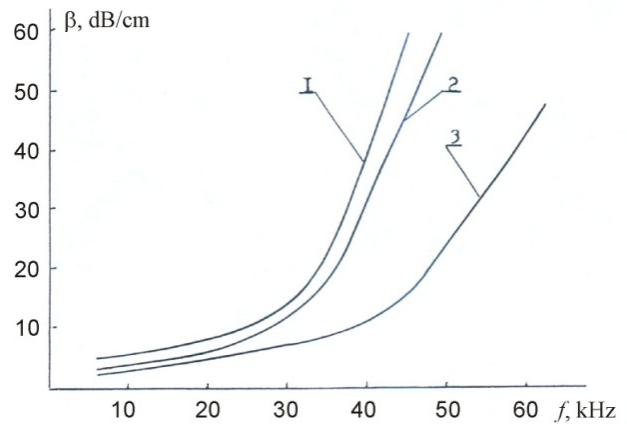


Рис. 2. Залежність внесених втрат у п'єзокераміці від частоти. 1- ЦТС-42, 2 - ПКР-53 (М), 3 - PZT-2.

Як показали дослідження структури матеріалів за допомогою електронної мікроскопії п'єзокераміка PZT-2 має більш дрібну зернистість, меншу пористість і велику щільність структури (рис. 3), ніж кераміка ЦТС і ПКР (рис. 4).

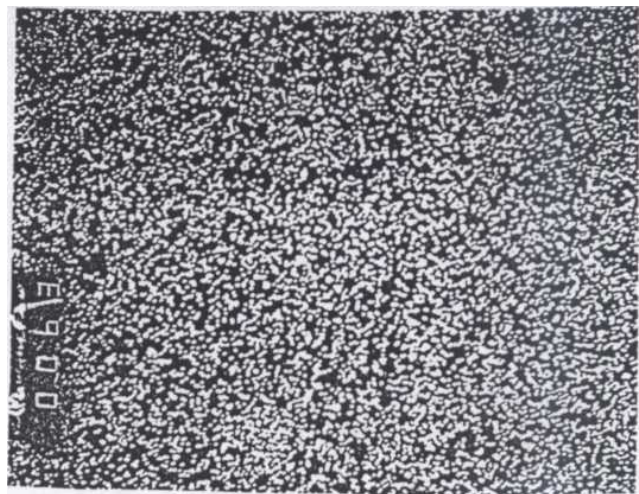


Рис. 3. Структура приповерхневого шару п'єзокераміки PZT-2 (збільшення x400, дозвільна здатність 0,7 мкм, поле зору 400 мкм).

Для п'єзокерамічних матеріалів пористість є важливим структурним параметром, що визначає не тільки їхні акустичні характеристики, насамперед втрати акустичної хвилі на поширення, але і електрофізичні параметри. Наприклад,





Рис. 4. Структура приповерхнього шару п'єзокераміки ЦТС-42 (збільшення  $\times 400$ , дозвольна здатність 0,7 мкм, поле зору 400 мкм).

коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $K_p$  у матеріалів з більшою пористістю відповідно – великим розміром зерна, вище, ніж у більш щільних матеріалів. Це пояснюється, зокрема, тим, що в процесі поляризації в п'єзокераміці з більшою пористістю переорієнтації піддається більше число 70-градусних і 90-градусних доменів, унаслідок чого зростають п'єзомодулі матеріалу [6]. Дослідження пористості п'єзокераміки показали наступні результати: ЦТС-42 - 6%, ПКР-53 (М) - 6%, PZT-2 - 4%.

Характер експериментальних залежностей втрат від частоти (рис. 2) якісно близький до отриманого теоретично [7] для кристалів із сильною анізотропією пружних модулів третього порядку, що підтверджує зазначений механізм втрат. Залежність втрат від ширини полоси пропускання для п'єзокераміки також має свої особливості. Рис. 5 демонструє характер зміни внесених втрат ЛЗ від ширини смуги пропускання для п'єзокераміки ЦТС-42.

Видно, що розширення смуги пропускання веде до зростання внесених втрат. Аналогічні залежності для п'єзокерамік ПКР і PZT-2.

На рис. 6 наведені графіки залежності внесених втрат від відносної ширини смуги пропускання ЛЗ на різних частотах для марок п'єзокераміки, що досліджувалися, отримані за описаною вище методикою.

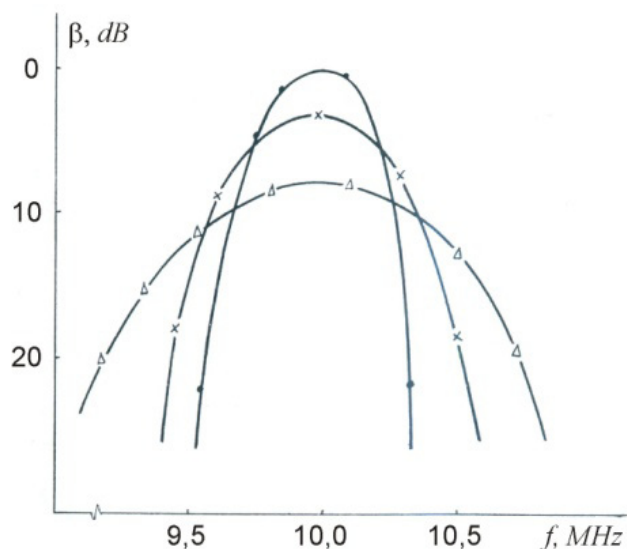


Рис. 5. Характер зміни внесених втрат у п'єзокераміці ЦТС-42 у залежності від ширини смуги пропускання.

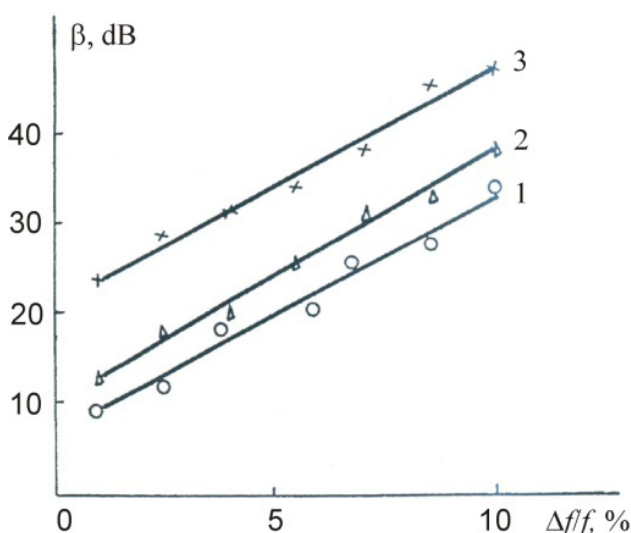


Рис. 6. Залежність внесених втрат  $\beta$  від відносної ширини смуги пропускання для ЦТС-2 на різних частотах. 1 – 10 МГц, 2 – 20 МГц, 3 – 40 МГц.

Видно, що для п'єзокераміки ЦТС-42 залежність носить лінійний характер у широкому діапазоні частот. Причому при  $f_0=10$  МГц і  $\Delta f/f_0=1\%$  внесені втрати складають  $\sim 10$  дБ, а при  $\Delta f/f_0=10\%$  і тій же частоті – 28 дБ. Із зростанням частоти при незмінному значенні  $\Delta f/f_0$  внесені втрати також збільшуються.

### Результати і висновки

Отримано залежності внесених втрат сигналу на основній частоті пристрою на ПАХ

з п'єзокерамічними звукопроводами частоти і смуги пропускання. Для п'єзокерамік типу ЦТС-42 і ЦТС-53 (М) внесені втрати різко зростають поблизу 30 МГц і досягають на цій частоті до 10 дБ/см. Для п'єзокераміки PZT-2 (Murata Японія) різке зростання втрат настає після 45 МГц.

Залежність внесених втрат від ширини смуги пропускання пристрою ПАХ носить лінійний характер для марок п'єзокераміки, що досліджувалися, і збільшуються зі збільшенням ширини смуги.

#### Список використаної літератури

[1] Morgan D. Ustrojstva obrabotki signalov na poverhnostnyh akusticheskikh volnah. Per. s angl, pod red. S. I. Baskakova.-M.: Radio i svyaz', 1990.- 416 s. (*in Russian*).

[2] Hart D., Lote I. Teoriya dislokacij. Per. s angl, pod red. E.H. M. Nadgornogo,- M. Atomizdat, 1972.- 600 s. (*in Russian*).

[3] Poverhnostnye akusticheskie volny. Pod red. A. Olinera. Per. s angl. pod red. I. S. Reza.-M.:

Mir, 1981. – 390 s. (*in Russian*).

[4] Fil'try na poverhnostnyh akusticheskikh volnah. Raschet tekhnologiya i primenenie: Per. s angl. / Pod red. M. Mett'yuza.-M.: Radio i svyaz', 1981. – 472 s. (*in Russian*).

[5] Smith W. R., Redler W. E. Fundamental and Harmonic-Frequence Circuit-Model Analysis of Metallisation Ration and Polarity Segquences // IEEE Trans, on Microwave Theory and Techniques.-1975. – V. MMT.-28. – No. 1 1. – p.853-864.

[6] Lepikh Ya. I. Physical mechanism of temperature oscillations in ferroelectric ceramics conduction // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2000. – V. 3. – No. 3. – P. 308-310.

[7] Ivanov C. N., Kozorezov A. G., Medved' A. V. i dr. Pogloshchenie akusticheskikh voln v kristallah YA103; i Y0,9Lu0,1 xAl3 // FTT-1989.- T.31, Vyp. 2.-S. 13-18. (*in Russian*).

Стаття надійшла до редакції 16.11.2016 р.

UDC 621.391:534

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86644

## DEPENDENCE OF A SIGNAL BROUGHT LOSSES ON FREQUENCY IN DEVICES ON SAW WITH PIEZOCERAMICS ACOUSTIC DUCT

*Ya. I. Lepikh*

*Interdepartmental scientific-educational physics and technical centre of MES and NAS of Ukraine at the Odessa I. I. Mechnikov National University,  
2, Dvorianskaya str., Odessa, 650082, Ukraine  
ndl\_lepikh@onu.edu.ua*

### Summary

Investigations of signal brought losses dependence of devices on SAW with piezoceramics acoustic duct on frequency and width of a pass band are given. The technique of experiment is described. Piezoceramics of lead zirconate-titanate system of various marks in structure of delay line (DL) on SAW have been investigated. As SAW converters nonapodized equidistant interdigital converters have been used.

Investigations of different marks ceramic surface structure are carried out and its connection with the size of losses is shown.

Diagrams of brought losses dependence on relative DL pass band width on various frequencies for investigated piezoceramics are shown.



The range of frequencies with acceptable for passive mechanisms on SAW brought losses, and with an optimum relative pass band also is determined.

Investigations of losses have shown, that for pizoceramics PZT-42 and PZT-53 (M) near to frequency 30 MHz their sharp increase takes place and achieves at this frequency 10 dB/cm. Therefore, under the conditions of necessity of small losses to use pizoceramics of these marks in devices, first of all in filters and DL, is expedient on working frequencies not exceeding 30 MHz.

Dependence of brought losses on width of a pass band of the SAW device has linear character for investigated piezoceramics marks.

**Keywords:** devices on SAW, piezoceramics, frequency, brought losses

УДК 621.391:534

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86644

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ВНЕСЕНИХ ВТРАТ СИГНАЛУ ВІД ЧАСТОТИ В ПРИСТРОЯХ НА ПАХ З П'ЄЗОКЕРАМІЧНИМ ЗВУКОПРОВОДОМ

*Я. І. Леніх*

*Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при  
Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова  
ndl\_lerikh@onu.edu.ua*

### Реферат

У роботі наведені результати досліджень залежності внесених втрат сигналу від частоти і ширини смуги пропускання у пристроях на ПАХ з п'єзокерамічними звукопроводами. Описано методику експерименту. Досліджена п'єзокераміка системи цирконат-титанат свинцю (ЦТС) різних марок у складі ліній затримки (ЛЗ) на ПАХ. Як перетворювачі ПАХ використані неаподизовані еквідистантні зустрічно-штирьові перетворювачі (ЗШП). Проведені дослідження структури поверхні кераміки різних марок і показано зв'язок її з величиною втрат.

Наведені графіки залежності внесених втрат від відносної ширини смуги пропускання ЛЗ на різних частотах для різних марок п'єзокераміки.

Визначено діапазон частот із прийнятними для пасивних пристроїв на ПАХ внесеними втратами, а також з оптимальною відносною смугою пропускання.

Дослідження втрат показали, що для п'єзокераміки ЦТС-42 і ПКР-53 (М) поблизу частоти 30 МГц має місце різке їхнє зростання і досягає на цій частоті 10 дБ/см. Тому, виходячи з умов необхідності малих втрат, використовувати п'єзокераміку цих марок у пристроях, насамперед у фільтрах і ЛЗ, доцільно на робочих частотах не перевищуючих 30 МГц.

Залежність внесених втрат від ширини смуги пропускання пристрою ПАХ носить лінійний характер для різних марок п'єзокераміки.

**Ключові слова:** пристрої на ПАХ, п'єзокераміка, частота, внесені втрати

# ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

---

# АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

---

---

PACS 72.20.Fr

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86647

## PIEZOPHOTOCONDUCTIVITY SPECTRA OF SEMICONDUCTOR LAYERED CRYSTAL

*Y. Stakhira, R. Stakhira*

*Faculty of electronics and computer technology  
Ivan Franko National University of Lviv  
Lviv, Ukraine  
e-mail: stakhira@electronics.lnu.edu.ua*

## PIEZOPHOTOCONDUCTIVITY SPECTRA OF SEMICONDUCTOR LAYERED CRYSTAL

*Y. Stakhira, R. Stakhira*

**Abstract.** The results of investigations of piezophotoconductivity of layered crystals  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , conductivity component which is proportional to the product of the intensity of light and the mechanical stress, are presented. We analyzed the structural changes which are caused by crystal deforming force that has harmonic component of low frequency. It is shown that deforming force leads to a relative shift of the layers and to change a component period grating which is normal to the plane of the layers, which is implemented discretely. We analyzed changes in the structure of the electron states which are caused by the diffraction of Bloch waves created on the Bragg planes, as well as the removal of degenerate energy states of mechanical stress. We clarified the reasons for the time shift between the phases of deforming force and the current of piezophotoconductivity. We estimated aspects of practical application of the effect.

**Keywords:** piezophotoconductivity, layered crystals, layers' shift

## СПЕКТРИ П'ЕЗОФОТОПРОВІДНОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ ШАРУВАТОЇ СТРУКТУРИ

*Й. М. Стахира, Р. Й. Стахира*

**Анотація.** Приведено результати досліджень спектрів п'єзофотопровідності шаруватих кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , складової провідності пропорційної добутку інтенсивності світла на механічну напругу. Проаналізовано структурні зміни кристалу які зумовлені деформуючою силою яка має гармонічну складову низької частоти. Показано, що деформуюча сила призводить до відносного зсуву шарів і до зміни складової періоду ґратки нормальної до площини шарів, яка реалізується дискретно. Проаналізовано зміни у структурі електронних станів які зумовлені дифракцією Блохівських хвиль на створених Бреґівських площинах, а також на знятті виродження енергетичних станів механічною напругою. З'ясовано причини часового зсуву між фазами деформуючої сили і струмом п'єзофотопровідності. Оцінені можливості практичного використання ефекту.

**Ключові слова:** п'єзофотопровідність, шаруваті кристали, зміщення шарів

## СПЕКТРЫ ПЬЕЗОФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ

*И. М. Стахира, Р. И. Стахира*

**Аннотация.** Приведены результаты исследований спектров пьезофотопроводимости слоистых кристаллов  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , составляющей проводимости пропорциональной произведению интенсивности света на механическое напряжение. Проанализированы структурные изменения кристалла обусловленные деформирующей силой которая имеет гармоничную составляющую низкой частоты. Показано, что деформирующая сила приводит к относительному сдвигу слоев и к изменению составляющей периода решетки нормальной к плоскости слоев, который реализован дискретно. Проанализированы изменения в структуре электронных состояний обусловленные дифракцией Блоховских волн на созданных Бреговских плоскостях, а также на снятии вырождения энергетических состояний механическим напряжением. Выяснены причины временного сдвига между фазами деформирующей силы и током пьезофотопроводимости. Оценены возможности практического использования эффекта.

**Ключевые слова:** пьезофотопроводимость, слоистые кристаллы, смещение слоев

### INTRODUCTION

Piezophotoconductivity of material is part of conductivity that is caused by the combined action of light and deformation and is proportional to the product of the intensity of light and mechanical stress. The spectral dependence of this component is formed by certain changes in the structure of electron states resulting deformation of the crystal irradiated with light [1]. In this paper we analyze

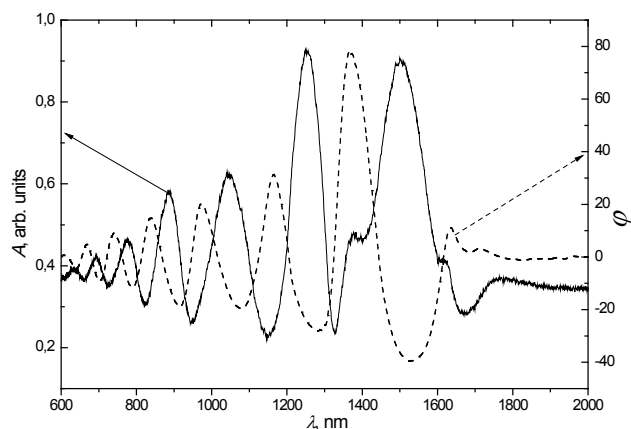
these changes occurring in semiconductor crystals of layered structure under the influence of the force which is the sum of a sustainable and harmonious part, low frequency  $\Omega$ , and light irradiation with light spectrum of interband absorption.

### EXPERIMENTAL

The basis for this review is the results of experimental studies of piezophotoconductivity in

$\text{In}_4\text{Se}_3$  layered crystals.  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals belong to the orthorhombic unit cell, contains 28 atoms, which are located in two neighboring layers. Single layer of crystal has a complex structure, between the atoms of In and Se are not the same type of chemical bonding forces that form structure in a shape the of the string, leading to a sharp anisotropy of the interaction between adjacent layers [2,3].

Figure 1 shows spectral dependencies of piezophotoconductivity and photocurrent phase shift of piezophotocurrent relatively to modulating pressure phase. The spectra are measured in a mode of sample radiation by light with constant intensity and modulating low-frequency distortion. In the frequency range of light that corresponds to interband transitions, spectra of conductivity harmonic component, the frequency of which is equal to the modulating frequency, have oscillation nature. This is reflected in the regular placing in the range of absorption narrow spectral intervals of high piezophotoconductivity value. In this spectral range spectral dependence of phase shift correlated with piezophotoconductivity is realized and the phase shift also has oscillation character.



**Fig. 1. Spectra of piezophotoconductivity and photocurrent phase shift relative to phase of modulating pressure in  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals.**

Piezophotoconductivity and phase shift spectra depends on the temperature of the sample, the initial pressure value and direction of layers' offset. Experimental studies have established that the structure of piezophotoconductivity spectrum and its phase difference relatively to phase of modulating

pressure have oscillation character, spectral dependence of the phase shift clearly correlated with the energy dependence of piezophotoconductivity.

The basic properties of piezophotoconductivity spectra of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals show that their implementation is due to significant changes in the electronic states caused by the combined action of deformation and light. It is assumed that such impact on the electronic system can be realized by small efforts that lead to shear deformation of layers in the layered crystals.

## DISCUSSION

Because of the anisotropy of chemical bond strength separate layer can be considered as an individual structural element whose properties remain unchanged under the influence of external fields. Layered crystal is considered as a system of weakly interacting planar nanostructures in which external deforming force leads to a relative shift between the layers, without significant changes in their structure. This distortion does not change the period of the grid in the plane of the layers ( $x, y$ ), but leads to a change in the period directly perpendicular to the plane of the layers (axis  $z$ ) [4,5].

We will analyze the frequency shift of layered crystal in a direction  $z$ , that is normal to the plane of the layers by force  $F = F_c + F_s \sin \Omega t$  which leads to a shift between adjacent layers at a distance  $L = L_c + L_s \sin \Omega t$ . Because of this deformation we can observe the change in lattice period  $d_z^0$ , which for the non-deformed crystal coincides with the thickness of the layer. In general, the period  $d_z$  of deformed crystal equal to number of displaced layers  $m$  in total length  $\sum_i L_i = d_{xy}$  which is equal to lattice period  $d_{xy}$  in the direction of shift,  $d_z = m d_z^0$ . Integer  $m$ , defining  $d_z$  depends on the shift value  $L$  which changes continuously.

Effective values of the impact of deformation on the electronic states correspond to small value  $m$ . Since  $m = \frac{d_{xy}}{L}$  can be integer can be an integer only for specified values  $L$  small values  $m$  is realized for fixed  $L$  value, for which  $d_{xy}$  is a multiple of the shift value. In the absence of such multiplicity, it can be reached for several periods  $N d_{xy}$ . In general case  $m = \frac{N d_{xy}}{L}$ , where  $N$  is the smallest integer for which  $m$  is an integer for given values  $d_{xy}$  i  $L$ .

Thus, at continuous change of shift value smallest values of grating periods  $d_z$  is implemented only for specified shift values. In between displacement  $L$ , which corresponds to the change of  $m$  in one large  $m$  values and ineffective  $d_z$  periods appear. The smallest  $m$  number corresponds to shift  $L = \frac{1}{2}d_{xy}$ .

Value of  $m$  and period  $d_z$  is discrete functions of time. The value of  $d_z$  period, which is formed with constant deforming force, can be reduced by harmonic component. Increase  $m$  by  $n$  units is realized by reducing the magnitude of  $L$  on

$$\Delta L = \frac{nL}{m+n}, \text{ or decrease } m \text{ by growing } L \text{ on } \Delta L = \frac{nL}{m-n}.$$

The values of these increases occur during the change of the time component of the shift in time  $t_+ = \frac{1}{\Omega} \arcsin \frac{1}{L_s} \frac{nL}{m+n}$  and  $t_- = \frac{1}{\Omega} \arcsin \frac{1}{L_s} \frac{nL}{m-n}$ , correspondingly,  $L_s$  is amplitude of shift harmonic component.

The variable component of the shift creates system of periods  $d_z$  with values that are implemented during the period of deformation force in a given time. Small value of  $m$  is realized for a few moments of shift change due to discrete and frequency nature of shift.

Shear strain between adjacent layers by a force which is the sum of the constant and harmonic components leads to changes in the interaction between the layers and the emergence of space-time deformation perturbation of undeformed crystal. In the case of low frequencies  $\Omega$  of distortion force, which allow consideration of a classic time changes, the impact of such field can be estimated by methods of perturbation theory. The results of this estimation indicate the possibility of a radical change of certain electronic states that are caused by the diffraction of Bloch waves on artificial Bragg planes or removing degenerate energy states by deformation field.

Significant changes in consequence of the removal of degeneracy undergo energy states whose wave vectors  $\mathbf{k}$  has  $k_z$  component, which is equal to a whole number of perturbation wave vectors  $q = n \frac{2\pi}{a_z}$ . The reason for these changes is the emergence of gaps in the functional dependence of energy on  $k_z$  components that manifests itself in a sharp change in the density of electronic states. Disturbing deformation field, which leads to the removal of degeneracy of electronic states leads to energy intervals depending on the en-

ergy of the wave vector, magnitude of which is set by changing the components  $k_z$  within  $\frac{2\pi}{a_z^0} \frac{L_c - L_s}{a_{xy}} < k_z < \frac{2\pi}{a_z^0} \frac{L_c + L_s}{a_{xy}}$ , which is realized in a given time.

## CONCLUSIONS

Deformation of the layer shear is carried by low frequency stress causes space-time disturbance during which potential consistently has in a given time controlled values, which leads to significant changes in the structure of electronic states. The value of the disturbance period is discrete time function that allows estimate times when energy states degenerate. This result coincides with the analysis of Bragg deformation of Bloch waves on planes that are formed by deformation, energy position is set by period  $q$ .

We shall note that the basic properties of the piezophotoconductivity spectra can make conclusions about the practical use of the effect in object recognition systems, on the base of the radiation spectral composition without dispersive elements.

## REFERENCES

- [1]. Stakhira J. M. Piezophotoconductive spectra in monopolar semiconductors / J. M. Stakhira, R. J. Stakhira // Journal of Physical Studies. – 1998. – Vol. 2, No 3. – P. 376–383. (in Ukrainian)
- [2]. Properties of the band structure of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals / D. M. Bercha, O. B. Mitin, L. Y. Kharkhalis, A. I. Bercha // Physics of the Solid State. – 1995. – Vol. 37. – P. 1778–1781.
- [3]. Low energy unparabolicity and condensation states in  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals / D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I. Bercha, M. Shnajder // Fiz. Tehn. Poluprovod. – 1997. – Vol. 31, No 11. – P. 1299–1303. (in Russian)
- [4]. Slipukhina I.V. Influence of shear strains and interstitials on the dispersion laws of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  layer crystals / I.V. Slipukhina, L.Yu. Kharkhalis, I.V. Bercha // Uzhgorod University Scientific Herald. Series Physics. – 2006. – Vol. 19. – P. 14-19. (in Ukrainian)
- [5]. Stakhira J. M. Concentration Mechanism of Piezophotoconductivity / J. M. Stakhira, R. J. Stakhira, V. P. Savchyn // Ukrainian Journal of Physics. – 2005. – Vol. 50, No. 6. – P. 588–594.

Стаття надійшла до редакції 12.12.2016 р.



## PIEZOPHOTOCONDUCTIVITY SPECTRA OF SEMICONDUCTOR LAYERED CRYSTAL

*Y. Stakhira, R. Stakhira*

*Ivan Franko National University of Lviv  
50 Dragomanova Str. Lviv, Ukraine  
e-mail: stakhira@electronics.lnu.edu.ua*

### Summary

The results of investigations of piezophotoconductivity of layered crystals  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , conductivity component which is proportional to the product of the intensity of light and the mechanical stress, are presented. We analyzed the structural changes which are caused by crystal deforming force that has harmonic component of low frequency. It is shown that deforming force leads to a relative shift of the layers and to change a component period grating which is normal to the plane of the layers, which is implemented discretely.

The spectra are measured in a mode of sample radiation by light with constant intensity and modulating low-frequency distortion. In the frequency range of light that corresponds to interband transitions, spectra of conductivity harmonic component, the frequency of which is equal to the modulating frequency, have oscillation nature. This is reflected in the regular placing in the range of absorption narrow spectral intervals of high piezophotoconductivity value.

The basic properties of piezophotoconductivity spectra of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals show that their implementation is due to significant changes in the electronic states caused by the combined action of deformation and light. It is assumed that such impact on the electronic system can be realized by small efforts that lead to shear deformation of layers in the layered crystals.

The basic properties of the piezophotoconductivity spectra can make conclusions about the practical use of the effect in object recognition systems, on the base of the radiation spectral composition without dispersive elements.

**Keywords:** piezophotoconductivity, layered crystals, layers' shift

PACS 72.20.Fr

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86647

## СПЕКТРИ П'ЕЗОФОТОПРОВІДНОСТІ НАШВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ ШАРУВАТОЇ СТРУКТУРИ

*Й. М. Стахіра, Р. Й. Стахіра*

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

*вул. Драгоманова 50, Львів, Україна*

*e-mail: stakhira@electronics.lnu.edu.ua*

### Реферат

Приведено результати досліджень спектрів п'езофотопровідності шаруватих кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , складової провідності пропорційної добутку інтенсивності світла на механічну напругу. Проаналізовано структурні зміни кристалу які зумовлені деформуючою силою яка має гармонічну складову низької частоти. Показано, що деформуюча сила призводить до відносного зсуву шарів і до зміни складової періоду ґратки нормальної до площини шарів, яка реалізується дискретно.

Спектри виміряні в режимі опромінення зразка світлом постійної інтенсивності та модулюючої низькочастотної деформації. У діапазоні частот світла, який відповідає міжзонним переходам, спектри гармонічної складової провідності, частота якої рівна модулюючій частоті, мають осциляційний характер. Це проявляється у регулярному розміщенні, у діапазоні власного поглинання, вузьких спектральних інтервалів підвищеного значення п'езофотопровідності.

Основні властивості спектрів п'езофотопровідності кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  засвідчують, що їх реалізація обумовлена суттєвими змінами системи електронних станів викликаних спільною дією деформації і світла. Допускається, що такий вплив на електронну систему може здійснитись незначними зусиллями які призводять до деформації зсуву шарів у шаруватих кристалах.

Основні властивості спектрів п'езофотопровідності дозволяють зробити висновки щодо практичного використання ефекту у системах розпізнавання об'єктів по спектральному складу випромінювання без використання деспергуючих елементів.

**Ключові слова:** п'езофотопровідність, шаруваті кристали, зміщення шарів

# BIOSENSORS

---

# БІОСЕНСОРИ

---

---

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86648

## ОПТИМІЗАЦІЯ ХОЛІН-ЧУТЛИВОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ РОБОТИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

*Д. Ю. Кучеренко<sup>1,2</sup>, Д. В. Сєдюко<sup>2</sup>, Д. В. Книжникова<sup>2</sup>, І. С. Кучеренко<sup>1,2</sup>, О. О. Солдаткін<sup>1,2</sup>,  
О. П. Солдаткін<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,  
вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна*

*<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна*

*e-mail: didukh.d@gmail.com, daria.siediuko@ukr.net, melonika5@gmail.com,  
kucherenko.i.s@gmail.com, alex\_sold@yahoo.com, a\_soldatkin@yahoo.com*

## ОПТИМІЗАЦІЯ ХОЛІН-ЧУТЛИВОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ РОБОТИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

*Д. Ю. Кучеренко, Д. В. Сєдюко, Д. В. Книжникова, І. С. Кучеренко, О. О. Солдаткін,  
О. П. Солдаткін*

**Анотація.** В роботі проведено оптимізацію роботи амперометричного біосенсора для визначення концентрацій холіну в біологічних рідинах. Для створення біоселективного елементу використовували холін оксидазу, іммобілізовану на поверхні амперометричного перетворювача. Досліджено вплив параметрів робочого буферного розчину (буферна ємність, іонна сила, рН) на характеристики біосенсора. Показано залежність активності іммобілізованого ферменту від рН розчину та визначено рН оптимум роботи біосенсора. Біосенсор характеризується гарною відтворюваністю сигналу та операційною стабільністю. В роботі перевірено можливість зберігання біосенсора за різних умов. Найкращі результати спостерігалися при зберіганні за температури -18 °С. Завдяки використанню мембрани з полі-*m*-фенілендіаміну було значно зменшено вплив інтерферуючих речовин на роботу біосенсора. Досліджено основні аналітичні характеристики біосенсора: чутливість, лінійний діапазон роботи, мінімальну межу визначення,

шум, дрейф, відтворюваність відгуків біосенсора. Розроблений біосенсор можна використовувати для визначення концентрацій холіну в біологічних зразках.

**Ключові слова:** холін, холін оксидаза, амперометричний біосенсор, полі-*m*-фенілендіамін

## OPTIMIZATION OF THE CHOLINE-SENSITIVE BIOSENSOR FOR WORK IN BIOLOGICAL LIQUIDS

*D. Yu. Kucherenko, D. V. Siediuko, D. V. Knyzhnykova, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, A. P. Soldatkin*

**Abstract.** In this work, an amperometric biosensor for determination of choline concentration in biological liquids was optimized. The enzyme choline oxidase was used as a bioselective material and was immobilized by crosslinking with bovine serum albumin via glutaraldehyde on the surface of amperometric platinum disc electrode. Influence of working buffer parameters (buffer capacity, ionic strength and pH) and functional characteristics of the biosensor were investigated. Dependence of activity of the immobilized enzyme on solution pH was showed. Furthermore, biosensor storage stability during long period at different conditions was investigated. The storage at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  showed better results. It was showed, that application of semipermeable membrane – poly-*m*-phenylenediamine, remarkably decreased of the biosensor response to the interfering substances. The main analytical characteristics of developed biosensor such as sensitivity, linear range, detection limit, noise, drift and reproducibility of responses were investigated. The results show that developed biosensor can be used for choline determination in real biological liquids.

**Keywords:** choline, choline oxidase, amperometric biosensor, poly-*m*-phenylenediamine

## ОПТИМИЗАЦИЯ ХОЛИН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО БИОСЕНСОРА ДЛЯ РАБОТЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

*Д. Ю. Кучеренко, Д. В. Седюко, Д. В. Книжникова, И. С. Кучеренко, О. О. Солдаткин, А. П. Солдаткин*

**Аннотация.** В работе проведено оптимизацию работы амперометрического биосенсора для определения концентраций холина в биологических жидкостях. Для создания биоселективного элемента использовали холин оксидазу, иммобилизованную на поверхности амперометрического преобразователя. Исследовано влияние параметров рабочего буферного раствора (буферная емкость, ионная сила и pH) на характеристики биосенсора. Показана зависимость активности иммобилизованного фермента от pH раствора и определен pH оптимум работы биосенсора. В работе проверена возможность хранения биосенсора при различных условиях. Благодаря использованию мембраны из поли-*m*-фенилендиамина было значительно уменьшено влияние интерферирующих веществ на работу биосенсора. Исследовано основные аналитические характеристики биосенсора, такие как чувствительность к холину, линейный диапазон работы, минимальная граница определения, шум, дрейф, воспроизводимость откликов биосенсора. Результаты свидетельствуют о том, что разработанный биосенсор можно использовать для определения концентраций холина в биологических образцах.

**Ключевые слова:** холин, холин оксидаза, амперометрический биосенсор, поли-*m*-фенилендиамин

## Вступ

Холін (гідроокис 2-оксиетилтриметиламонію) є поширеною органічною сполукою, що відноситься до вітаміноподібних речовин [1]. Він є важливою речовиною для нервової системи, тому що з нього синтезується нейромедіатор ацетилхолін. Утворення ацетилхоліну в організмі неможливе без холіну, тому при нестачі холіну виникає ряд нервових розладів [2, 3]. На рівні організму холін бере участь у низці важливих біохімічних процесів, зокрема, в біосинтезі фосфоліпідів [3].

Через важливу роль холіну в організмі дефіцит холіну призводить до затримки розвитку і зростання, підвищенню рівня холестерину в крові, розвитку жирової інфільтрації печінки, варикозу, підвищенню артеріального тиску, надлишковій вазі тіла [3-5].

Діапазон нормальних концентрацій холіну в сироватці крові здорових людей (дітей та дорослих) становить 9,5-13,3  $\mu\text{M}$  [6, 7]. При вагітності концентрація холіну зростає і становить 14,5-17,1  $\mu\text{M}$  [7]. Нестача або надлишок холіну є показниками різних фізіологічних станів організму, зокрема, раку молочної залози [3, 8]. Моніторинг рівня холіну і ацетилхоліну в сироватці крові є важливим для виявлення нейродегенеративних захворювань, таких як нервово-м'язові захворювання, хвороба Альцгеймера, міастенія, порушення холінергічної нейротрансмісії [9, 10].

З вказаних причин кількісне визначення холіну в біологічних зразках є важливим для медичних потреб. Для визначення холіну використовують фізико-хімічні, хімічні та мікробіологічні методи. Сучасні фізико-хімічні методи високоточного визначення холіну, такі як іонна і рідинна хроматографія [11, 12], хромато-мас-спектрометрія [13] та ЯМР [14] потребують наявності кваліфікованого персоналу та складного і дорогого обладнання. Ще одним недоліком наведених вище методів є необхідність в досить складній попередній підготовці проб для аналізу [11].

Хімічний метод аналізу холіну оснований на утворенні забарвленої сполуки при взаємодії холіну з сіллю Рейнека. Цей метод використовують для визначення холіну у великих кіль-

костях за відсутності інтерферуючих речовин, тобто він має низьку специфічність та чутливість [15].

Є повідомлення, що для аналізу холіну в біологічних рідинах розроблено і застосовано біологічний метод оснований на оцінці інтенсивності росту міцеліальних грибів *Neurospora crassa* [16].

Сьогодні актуальним є питання створення більш зручного, точного та дешевого методу визначення вмісту холіну в досліджуваних зразках. Способом вирішення указаних вище проблем є використання нових біоаналітичних приладів – біосенсорів. Вони мають такі переваги як специфічність (дає можливість аналізувати складні суміші без попереднього очищення), висока чутливість (дає можливість визначити дуже низькі концентрації речовини), висока швидкість аналізу та невеликий розмір обладнання. Тому біосенсори добре підходять для швидкого та достатньо точного визначення концентрацій холіну.

Для визначення холіну було розроблено ряд ферментних біосенсорів на основі холін оксидази (ХО), зокрема, амперометричні [17, 18] та (електро)хемілюмінесцентні [19, 20]. Також використовують біосенсори, що містять біферментну систему - холін оксидазу та пероксидазу хрону. Пероксидаза хрону в цьому випадку прискорює розпад перекису водню, утвореного холін оксидазою, що збільшує відгук біосенсора [17]. Втім, розроблені біосенсори часто є складними у виготовленні або використанні.

Метою даної роботи була адаптація характеристик розробленого нами в попередній роботі [21] амперометричного біосенсора для визначення концентрацій холіну у біологічних рідинах.

## 2. Матеріали і методи

### 2.1. Матеріали

В роботі було використано фермент холін оксидазу (ХО) із *Alcaligenes* sp. з активністю 15 од. акт./мг фірми Sigma-Aldrich (Японія). Бичачий сироватковий альбумін (БСА, фракція V), гліцерол, НЕРЕС, 50 % водний розчин глутарового альдегіду (ГА), холін хлорид, m-фенілендіамін, аскорбінова кислота, дофамін, сечова кислота та лимонна кислота були отримані від фірми Sigma-Aldrich Chemie



(Німеччина).  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та інші сполуки, що використовувалися в роботі, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти „х.ч.“ та „ч.д.а.“.

## 2.2. Виготовлення біоселективних елементів біосенсора

Перед створенням біоселективних елементів біосенсорів на чисті перетворювачі наносили напівпроникну додаткову мембрану на основі *m*-фенілендіаміну за методикою, описаною в попередній роботі [22]. Процедура формування додаткової полімерної мембрани полягала в електрополімеризації молекул фенілендіаміну на поверхні перетворювача. Для цього амперометричний перетворювач поміщали у вимірювальну комірку, що містила 5 мМ водний розчин *m*-фенілендіаміну та проводили електрополімеризацію. Отримували 10-12 циклічних вольтамперограм для досягнення однорідного шару полімеру на поверхні сенсора. По закінченні процедури електрополімеризації електроди промивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури.

Біоселективні елементи біосенсорів отримували шляхом ковалентної зшивки ферменту з БСА на поверхні амперометричного перетворювача. Вихідний розчин гелю для приготування ферментної мембрани містив 8 % (тут і далі – масова частка) ХО, 4 % БСА, 10 % гліцеролу в 100 мМ фосфатному буферному розчині, рН 6,5. Гліцерол додавали, щоб стабілізувати фермент впродовж іммобілізації та запобігти передчасному висиханню краплі і поліпшити адгезію мембрани до поверхні перетворювача. Перед нанесенням ферментного гелю на поверхню перетворювачів його змішували з 1,6 % водним розчином глутарового альдегіду (зшиваючого агенту) у співвідношенні 1:1. Одразу після цього отриману суміш наносили на робочі поверхні перетворювачів та тримали протягом 10 хв. на повітрі за кімнатної температури. Після іммобілізації, біосенсори відмивали в робочому буферному розчині від незв'язаних компонентів біоселективної мембрани та надлишку глутарового альдегіду.

## 2.3. Методика вимірювання

В роботі використовувалась триелектродна схема амперометричного аналізу. Як ампероме-

тричні перетворювачі використовували платинові дискові електроди власного виробництва [23]. Робочі електроди, допоміжний платиновий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння (хлорсрібний) підключались до потенціостату PalmSens (Palm Instruments BV, Нідерланди). 8-ми канальний пристрій (CH-8 multiplexer) того ж виробника, що підключався до потенціостату, дозволяв отримувати сигнали одночасно з 8 робочих електродів, проте зазвичай до нього були підключені 3 – 4 робочі електроди. Відстань між допоміжним платиновим електродом та усіма робочими біосенсорами в процесі вимірювання була однаковою і складала приблизно 5 мм.

Перед безпосереднім початком роботи, біосенсор занурювали до вимірювальної комірки, заповненої 25 мМ буферним розчином НЕРЕС (рН 7,4) та витримували декілька хвилин для отримання стабільної базової лінії. Потім додавали певну аліквоту концентрованого модельного розчину холіну (50-200 мМ) та отримували біосенсорний сигнал. Цей сигнал автоматично реєструвався комп'ютером і виводився у графічному вигляді на екран монітора.

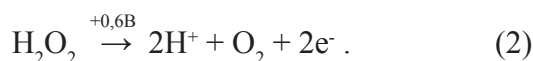
Усі дослідження проводились у трьох повторностях за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці об'ємом 3,5 мл при постійному перемішуванні та при постійному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Більш детально використану схему установки для амперометричних вимірювань можна вивчити в попередніх роботах [24,25].

## 3. Результати та їх обговорення

### 3.1. Принцип роботи біосенсора

В основі роботи амперометричного біосенсора для визначення холіну лежить ферментативна реакція (1), яка відбувається в біоселективній мембрані. В результаті цієї реакції відбувається окиснення холіну з утворенням електрохімічно-активного перекису водню. При прикладанні позитивного потенціалу (+0,6 В) на електроді відбувається реакція розкладу перекису водню (2), в результаті якої змінюється сила струму, що безпосередньо реєструються вимірювальною установкою.





### 3.2. Дослідження впливу буферної ємності

Оскільки мета даної роботи – це використання розробленого біосенсора для аналізу холіну в складних біологічних рідинах, тому перш за все необхідно було дослідити як може залежати робота біосенсора від властивостей буферного розчину, в якому проводять вимірювання.

Спочатку було вирішено дослідити вплив концентрації буферного розчину (буферної ємності, відповідно) на величину відгуків біосенсорів. Для перевірки був використаний робочий буферний розчин HEPES в діапазоні концентрації від 1 мМ до 50 мМ. Результати експерименту представлені на Рис. 1. Величини відгуків біосенсора практично не змінювались зі збільшенням концентрації буферного розчину, що створює передумови використання розробленого біосенсора для визначення холіну в біологічних зразках, що характеризуються різними буферними ємностями.

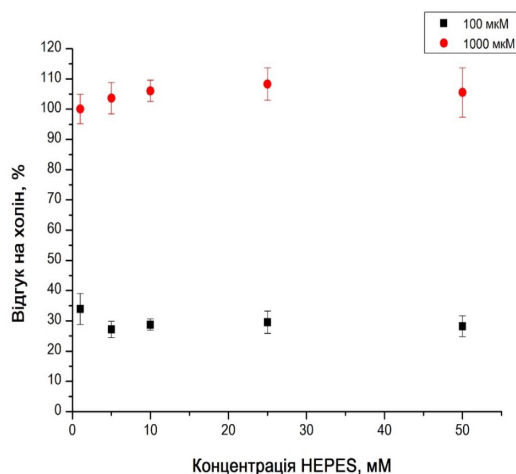


Рис. 1. Залежність величини відгуку біосенсора від концентрації буферного розчину. Концентрації холіну – 100 мкМ та 1000 мкМ. Вимірювання проводились в буферному розчині HEPES за різних концентрацій, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

### 3.3. Дослідження впливу іонної сили

Реальні біологічні зразки можуть характеризуватися значною іонною силою. Наприклад, присутніми можуть бути іони металів, що є в будь-яких клітинах ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та ін.), а також іони органічних та неорганічних кислот. Іонна сила розчину змінюється також залежно від концентрації буферного розчину.

Дослідження величин відгуків біосенсорів в умовах різної іонної сили розчину проводили з використанням робочого буферного розчину, що містив NaCl в концентрації від 0 мМ до 50 мМ (Рис. 2). Більші концентрації NaCl не досліджувались, оскільки в будь-якому разі при вимірюванні буде відбуватися розведення зразку в робочій комірці.

Як бачимо, величини відгуків біосенсорів практично не змінювались зі збільшенням іонної сили. Це свідчить про можливість використання даних біосенсорів для аналізу холіну в біологічних розчинах, що характеризуються різною іонною силою.

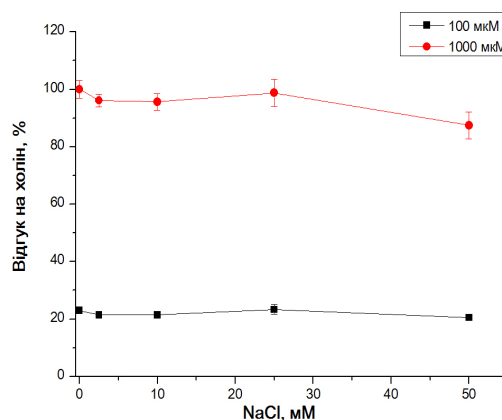


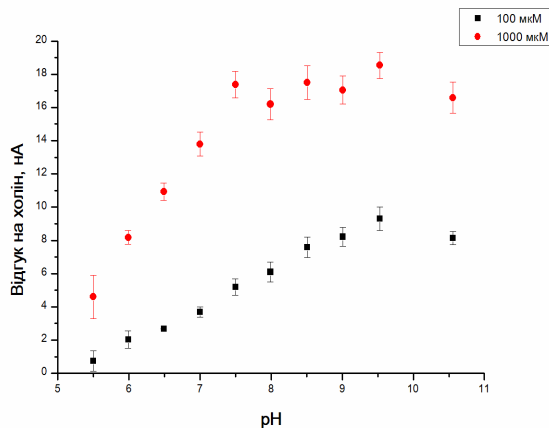
Рис. 2. Залежність величини відгуку біосенсора від іонної сили буферного розчину. Концентрації холіну – 100 мкМ та 1000 мкМ. Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

### 3.4. Дослідження впливу рН

Як відомо, внаслідок іммобілізації ферменту може змінюватись рН оптимум його роботи. Тому було проведено дослідження впливу рН робочого буферного розчину на роботу біосенсора для визначення холіну. Для проведення

експерименту було використано універсальний буферний розчин (що містив тріс-НCl,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , лимонну кислоту та тетраборат натрію в концентраціях 5 мМ), який має однакову буферну ємність у широкому діапазоні значень рН. Дослідження проводились у діапазоні рН від 5,5 до 10,5.

Результати експерименту наведено на Рис. 3. Найвищі відгуки біосенсора спостерігались при значенні рН від 7,5 до 9,5 з максимальним значенням при рН 9,5. За даними виробника, рН-оптимум вільного ферменту складає 8,0 – 8,5. Як відомо, при іммобілізації фермент може змінювати свій рН-оптимум; цим можна пояснити, що максимальна величина відгуків біосенсора спостерігається при рН 9,5. Але оскільки біосенсор призначений в основному для вимірювання холіну в крові, то подальші експерименти проводились при значенні рН 7,4, яке має кров. Хоча відгуки при рН 7,4 були меншими, ніж при оптимальному значенні, проте падіння не було дуже значним, що дозволяло проводити необхідні вимірювання.

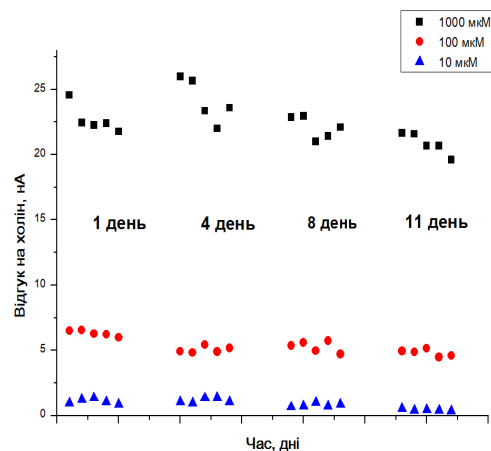


**Рис. 3.** Залежність величини відгуку біосенсора від рН буферного розчину. Концентрації холіну – 100 мкМ та 1000 мкМ. Вимірювання проводились у 5 мМ універсальному буферному розчині при різних значеннях рН за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

### 3.5. Операційна стабільність

Важливою характеристикою біосенсора є можливість його стабільної роботи протягом тривалого часу використання. Тому метою наступного етапу роботи була перевірка опера-

ційної стабільності розробленого біосенсора на основі ХО. Для цього впродовж дня отримували 5 відгуків на три різні концентрації холіну (10 мкМ, 100 мкМ та 1000 мкМ), після чого біосенсор зберігали в сухому вигляді за температури  $-18^{\circ}\text{C}$  до наступного використання. Далі, через кілька діб, експеримент повторювався: знову отримували відгуки біосенсорів на ті ж концентрації холіну. Сумарний термін проведення тесту становив 11 діб. Результати дослідження представлено на Рис. 4. Як видно з рисунку, відгуки біосенсора на усі три концентрації холіну залишались стабільними протягом всього періоду вимірювань.

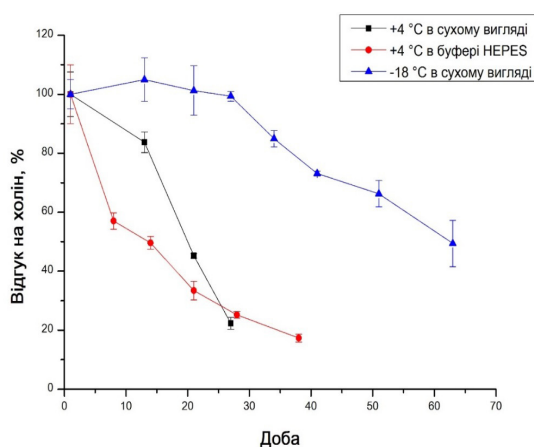


**Рис. 4.** Операційна стабільність відгуків біосенсора впродовж 11 днів. Концентрації холіну – 10 мкМ, 100 мкМ та 1000 мкМ. Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

### 3.6. Зберігання біосенсорів

З метою підбору оптимальних умов зберігання розробленого біосенсора, було перевірено як змінюється чутливість біосенсора до холіну при його зберіганні в різних умовах протягом тривалого часу. Сумарний термін зберігання становив 2 місяці. Результати дослідження зображено на Рис.5. Біосенсори на основі ХО зберігали в наступних умовах:  $+25^{\circ}\text{C}$  в буферному розчині та сухому вигляді,  $+4^{\circ}\text{C}$  в буферному розчині та сухому вигляді,  $-18^{\circ}\text{C}$  в сухому вигляді. При зберіганні за температури  $+25^{\circ}\text{C}$  біосенсори дуже швидко втратили свою

чутливість і стали непридатними для роботи. Тому ми вирішили навіть не приводити отримані результати на графіку. При зберіганні за температур  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  біосенсори були стабільними протягом значно довшого часу. При цьому найкращі результати спостерігалися при зберіганні за температури  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при якій чутливість біосенсорів залишалася незмінною протягом першого місяця, а потім починала падати, але залишалась досить високою і придатною для роботи ще більше, ніж один місяць за умов додаткового калібрування біосенсора.

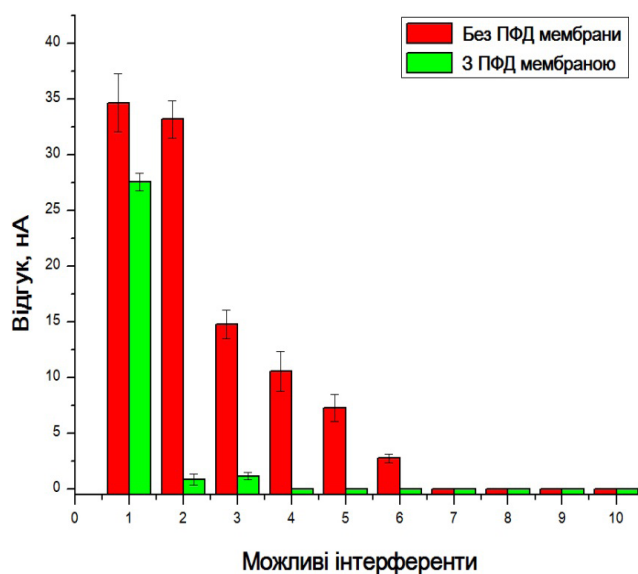


**Рис. 5.** Перевірка можливості зберігання біосенсорів на основі ХО в наступних умовах:  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  в сухому вигляді,  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  в буферному розчині HEPES та  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  в сухому вигляді. Концентрація холіну –  $1\text{ мМ}$ . Вимірювання проводились в  $25\text{ мМ}$  буферному розчині HEPES, pH 7,4, за постійного потенціалу  $+0,6\text{ В}$  відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електрода порівняння.

### 3.7. Селективність біосенсора

В нашій роботі був використаний безмедіаторний біосенсор з відносно високим робочим потенціалом ( $+0,6\text{ В}$  відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електрода порівняння), що створює передумови окиснення ряду електроактивних сполук (які можуть бути присутні в біологічних зразках) на поверхні електрода. Тому селективність амперометричного електрода була покращена шляхом нанесення додаткової напівпроникної полімерної мембрани на основі полі-*m*-фенілендіаміну (ПФД), яка обмежує дифузію інтерферуючих речовин до поверхні електрода. Методика нанесення ПФД-мембрани описана в «Матеріалах і методах».

Для підтвердження покращення селективності модифікованого перетворювача було перевірено чутливість електродів до можливих інтерферуючих речовин. До нанесення ПФД мембрани перетворювач достатньо сильно реагував на використані електроактивні речовини, що могло призвести до проблем при вимірюванні реальних біологічних зразків. Втім, після нанесення ПФД мембрани відгуки біосенсора на інтерферуючі речовини зникли зовсім або зменшились до незначних розмірів, при цьому чутливість перетворювача до перекису водню майже не змінилась (Рис. 6).



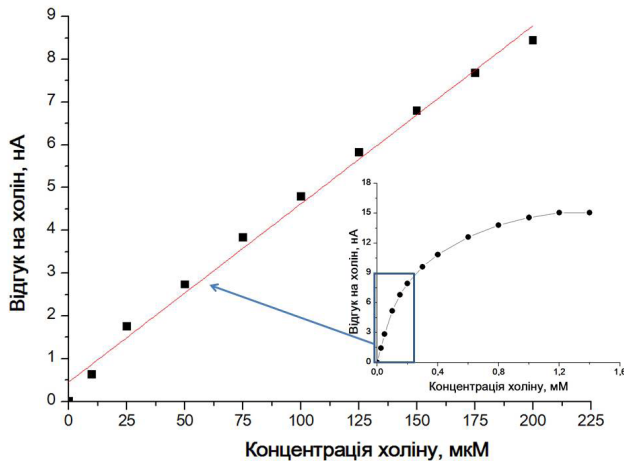
**Рис. 6.** Відгуки амперометричного перетворювача до та після нанесення ПФД мембрани при додаванні до робочої комірки: 1 – перекису водню ( $50\text{ мкМ}$ ), 2 – аскорбінової кислоти ( $500\text{ мкМ}$ ), 3 – дофаміну ( $20\text{ мкМ}$ ), 4 – сечової кислоти ( $100\text{ мкМ}$ ), 5 – парацетамолу ( $100\text{ мкМ}$ ), 6 – цистеїну ( $100\text{ мкМ}$ ), 7 – лимонної кислоти ( $500\text{ мкМ}$ ), 8 –  $\text{NaCl}$  ( $1\text{ мМ}$ ), 9 –  $\text{KCl}$  ( $1\text{ мМ}$ ), 10 –  $\text{CaCl}_2$  ( $1\text{ мМ}$ ). Вимірювання проводились в  $25\text{ мМ}$  буферному розчині HEPES, pH 7,4, за постійного потенціалу  $+0,6\text{ В}$  відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електрода порівняння.

### 3.8. Аналітичні характеристики біосенсора

За оптимальних умов було визначено аналітичні характеристики біосенсора. Типова калібрувальна крива біосенсора для визначення холіну наведена на Рис. 7. Лінійна ділянка даної калібрувальної кривої описується рів-



нянням  $I=41,7 \cdot C + 0,4$  ( $R^2=0,991$ ), де  $I$  – сила струму після виходу відгуку на плато (нА),  $C$  – концентрація холіну (мМ).



**Рис. 7.** Калібрувальна крива біосенсора на основі ХО для визначення холіну. Вимірювання проводились в 25 мМ буферному розчині HEPES, рН 7,4, за постійного потенціалу + 0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Основні аналітичні характеристики біосенсора наведені наведено у Табл. 1. Біосенсор характеризується гарною чутливістю до суб-

Досліджено вплив параметрів робочого буферного розчину на роботу біосенсора: показано, що іонна сила та буферна ємність не впливають на відгуки біосенсора, а також визначено рН оптимум його роботи. Показано, що біосенсор характеризується гарною операційною стабільністю впродовж 11 днів. Перевірено різні умови зберігання біосенсора і встановлено, що найкращим варіантом є зберігання за температури  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  в сухому вигляді. Доведено, що завдяки нанесенню додаткової ПФД мембрани на поверхню амперометричного перетворювача перед іммобілізацією ферменту було значно зменшено вплив основних інтерферуючих речовин на роботу біосенсора.

Виходячи з отриманих після оптимізації аналітичних характеристик біосенсора встановлено, що запропонований біосенсор на основі ХО в подальшому можна використати для вимірювання концентрацій холіну в реальних біологічних зразках та як складову частину масиву біосенсорів для одночасного вимірювання декількох речовин.

#### Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для

Таблиця 1  
**Основні аналітичні характеристики біосенсора для визначення холіну.**

Чутливість, нА/мМ	Лінійний діапазон роботи, мкМ	Мінімальна межа вимірювання, мкМ	Шум базової лінії, нА	Похибка відтворюваності відгуків, %	Дрейф базової лінії, нА/с
39-43	1-200	1-3	0,01-0,02	5-7	0-0,07

страту та відтворюваністю відгуків, а також має досить малий шум сигналу та мінімальну межу вимірювання, що створює передумови його використання для визначення холіну в реальних біологічних зразках.

#### 4. Висновки

В роботі проведено оптимізацію амперометричного біосенсора для подальшого визначення концентрації холіну в біологічних рідинах.

медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація».

#### Список використаної літератури

- [1]. Y.-H. Bai, Y. Du, J.-J. Xu, H.-Y. Chen. Choline biosensors based on a bi-electrocatalytic property of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanoparticles modified electrodes to  $\text{H}_2\text{O}_2$  // *Electrochemistry Communications*, 9(10), pp. 2611-2616 (2007).
- [2]. J. A. Dani, D. Ji, F.-M. Zhou. Synaptic



plasticity and nicotine addiction // *Neuron*, 31(3), pp. 349-352 (2001).

[3]. R. Wurtman, M. Cansev, I. Ulus. Choline and its products acetylcholine and phosphatidylcholine. In *Handbook of neurochemistry and molecular neurobiology*, Ed. A. Lajtha, pp. 443-501, Springer (2009).

[4]. S. Zeisel. Vitamin-like molecules. In *Modern Nutrition and Health and Disease*, Eds. A.C. Ross, B. Caballero, R.J. Cousins, K.L. Tucker, T.R. Ziegler, pp. 440-452, Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins (1998).

[5]. S.H. Zeisel, K. Da Costa, P.D. Franklin, E.A. Alexander, J.T. Lamont, N. Sheard, A. Beiser. Choline, an essential nutrient for humans // *The FASEB journal*, 5(7), pp. 2093-2098 (1991).

[6]. Y.O. Ilcol, R. Ozbek, E. Hamurtekin, I.H. Ulus. Choline status in newborns, infants, children, breast-feeding women, breast-fed infants and human breast milk // *The Journal of nutritional biochemistry*, 16(8), pp. 489-499 (2005).

[7]. Y.O. Ilcol, G. Uncu, I. Ulus. Free and phospholipid-bound choline concentrations in serum during pregnancy, after delivery and in newborns // *Archives of physiology and biochemistry*, 110(5), pp. 393-399 (2002).

[8]. X. Xu, M.D. Gammon, S.H. Zeisel, Y.L. Lee, J.G. Wetmur, S.L. Teitelbaum, P.T. Bradshaw, A.I. Neugut, R.M. Santella, J. Chen. Choline metabolism and risk of breast cancer in a population-based study // *The FASEB Journal*, 22(6), pp. 2045-2052 (2008).

[9]. D.D. Wise, T.V. Barkhimer, P.A. Brault, J.R. Kirchoff, W.S. Messer, R.A. Hudson. Internal standard method for the measurement of choline and acetylcholine by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *Journal of Chromatography B*, 775(1), pp. 49-56 (2002).

[10]. S. Upadhyay, G. Rao, M.K. Sharma, B.K. Bhattacharya, V.K. Rao, R. Vijayaraghavan. Immobilization of acetylcholinesterase-choline oxidase on a gold-platinum bimetallic nanoparticles modified glassy carbon electrode for the sensitive detection of organophosphate pesticides, carbamates and nerve agents // *Biosensors and Bioelectronics*, 25(4), pp. 832-838 (2009).

[11]. M. Sánchez-Paniagua López, J. Hervás Pérez, E. López-Cabarcos, B. López-Ruiz. Amperometric biosensors based on choline oxidase entrapped in polyacrylamide microgels // *Electroanalysis*, 19(2-3), pp. 370-378 (2007).

[12]. K. Oates, L. Chen, B. De Borja, J. Rohrer. Determination of Choline in Infant Formula and Other Food Samples by Ion Chromatography. Thermo Fisher Scientific, 450 p. (2012).

[13]. S.H. Zeisel. Choline: determination using gas chromatography/mass spectrometry // *The Journal of nutritional biochemistry*, 1(1), pp. 55-59 (1990).

[14]. P. J. Bolan, S. Meisamy, E. H. Baker, J. Lin, T. Emory, M. Nelson, L.I. Everson, D. Yee, M. Garwood. In vivo quantification of choline compounds in the breast with <sup>1</sup>H MR spectroscopy // *Magnetic resonance in medicine*, 50(6), pp. 1134-1143 (2003).

[15]. M. M. Phillips. Analytical approaches to determination of total choline in foods and dietary supplements // *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403(8), pp. 2103-2112 (2012).

[16]. O. Wiss. Microbiological estimation of vitamins and amino-acids. Recommendations of the Eidg. Lebensmittelbuch-Kommission // *Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und-Hygiene.*, 41, pp. 225-258 (1950).

[17]. M. Yang, Y. Yang, G. Shen, R. Yu. Bionzymatic amperometric biosensor for choline based on mediator thionine in situ electropolymerized within a carbon paste electrode // *Analytical biochemistry*, 334(1), pp. 127-134 (2004).

[18]. Z. Song, J.-D. Huang, B.-Y. Wu, H.-B. Shi, J.-I. Anzai, Q. Chen. Amperometric aqueous sol-gel biosensor for low-potential stable choline detection at multi-wall carbon nanotube modified platinum electrode // *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 115(2), pp. 626-633 (2006).

[19]. H. Dai, Y. Chi, X. Wu, Y. Wang, M. Wei, G. Chen. Biocompatible electrochemiluminescent biosensor for choline based on enzyme/titanate nanotubes/chitosan composite modified electrode // *Biosensors and Bioelectronics*, 25(6), pp. 1414-1419 (2010).

[20]. A. M. Garcia-Campana. Chemiluminescence in analytical chemistry. CRC Press, New York, 622p. (2001).

[21]. D. Yu. Kucherenko, D. V. Siediuco, D. V. Knyzhnykova, O. O. Soldatkin, A. P. Soldatkin. Development of amperometric biosensor for choline determination // *Biopolymers and Cell*, 32(3), pp. 229-234 (2016).

[22]. I.S. Kucherenko, O.O. Soldatkin, D.Yu. Diduch, A.P. Soldatkin. Characteristics and optimal working conditions of amperometric biosen-

for adenosine triphosphate // *Biotechnologia acta.*, 7(1), pp. 66-74 (2014).

[23]. A.Nazarova, N. Krisanova, A. Borysov., I. Kucherenko, O. Soldatkin., N. Pozdnyakova, A. Soldatkin, T. Borisova. Monitoring of the velocity of high-affinity glutamate uptake by isolated brain nerve terminals using amperometric glutamate biosensor // *Talanta.*, 135, pp. 67-74 (2015).

[24]. I.S. Kucherenko, D.Yu. Didukh, O.O. Soldatkin, A.P. Soldatkin. Amperometric biosensor system

for simultaneous determination of adenosine-5'-triphosphate and glucose // *Analytical Chemistry.*, 86, pp. 5455 – 5462 (2014).

[25]. V.M. Pyeshkova, I.S. Kucherenko, O.O. Soldatkin, S.V. Dzyadevych. Method of testing and optimization of amperometric transducers // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 10(3), pp.88-98 (2013).

Стаття надійшла до редакції 20.09.2016 р.

UDC: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86648

## OPTIMIZATION OF THE CHOLINE-SENSITIVE BIOSENSOR FOR WORK IN BIOLOGICAL LIQUIDS

*D. Yu. Kucherenko<sup>1,2</sup>, D. V. Siediuko<sup>2</sup>, D. V. Knyzhnykova<sup>2</sup>, I. S. Kucherenko<sup>1,2</sup>, O. O. Soldatkin<sup>1,2</sup>, A. P. Soldatkin<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine, Zabolotnogo Str., Kyiv, 150, 03680, Ukraine.*

<sup>2</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str. Kyiv, 64, 01003, Ukraine.*

### Summary

Choline is a widespread organic compound. It is an important substance for the nervous system as a precursor of the neurotransmitter acetylcholine. Choline deficiency causes various nervous and metabolic pathologies. For these reasons, quantitative determination of choline in biological samples becomes relevant in clinical analysis for the identification of various pathologies.

**The aim** optimization of amperometric biosensor work based on choline oxidase detection of choline concentration in biological liquids.

**Methods:** In this work, amperometric method of analysis is used. The disc platinum electrodes were used as amperometric transducers, which were connected to the PalmSens potentiostat. Choline oxidase was immobilized onto amperometric transducer surface by covalent binding of the enzyme with BSA and glutaraldehyde.

**Results:** optimization of the biosensor work for detection of choline concentration in biological liquids was done. Influence of working buffer parameters (buffer capacity, ionic strength and pH) and characteristics of biosensor were investigated. Storage stability at different conditions was studied. Application of additional membrane based on polyphenylenediamine remarkably decreased the biosensor response to interfering substances. The main analytical characteristics of the biosensor were investigated.

**Conclusions:** Developed biosensor has high specificity and stability to choline, has high signal reproducibility and operational stability. The developed biosensor can be used for choline determination in real biological samples or as a structural component of a biosensor array for simultaneous determination of different substances.

**Keywords:** choline, choline oxidase, amperometric biosensor, poly-m-phenylenediamine

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86648

## ОПТИМІЗАЦІЯ ХОЛІН-ЧУТЛИВОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ РОБОТИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Д. Ю. Кучеренко<sup>1,2</sup>, Д. В. Седюко<sup>2</sup>, Д. В. Книжникова<sup>2</sup>  
І. С. Кучеренко<sup>1,2</sup>, О. О. Солдаткін<sup>1,2</sup>, О. П. Солдаткін<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,  
вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна

### Реферат

Холін є поширеною органічною сполукою, що відноситься до вітаміноподібних речовин. Він є важливою речовиною для нервової системи, тому що з нього синтезується нейромедіатор ацетилхолін. При нестачі холіну виникає ряд нервових та метаболічних розладів. Тому кількісне визначення холіну в біологічних зразках є важливим для медичних потреб. На сьогоднішній день існує багато методик визначення концентрації холіну, однак найбільш перспективним є використання біосенсорів, які є дуже точними, швидкими, характеризуються високою селективністю, не потребують попередньої підготовки проби, а також відображають результат вимірювання в режимі реального часу.

**Метою** даної роботи була оптимізація роботи амперометричного біосенсора на основі холін оксидази для визначення концентрацій холіну в біологічних рідинах.

**Методи дослідження:** В роботі використовували амперометричний метод аналізу. Як амперометричні перетворювачі в роботі використовували платинові дискові електроди, які за триелектродною схемою вимірювання під'єднувались до потенціостату PalmSens (Нідерланди). Імобілізація холін оксидази на поверхню перетворювача здійснювалась за допомогою ковалентного зшивання ферменту з БСА глутаровим альдегідом.

**Результати дослідження:** Проведено оптимізацію роботи амперометричного біосенсора для визначення холіну в біологічних рідинах. Досліджено вплив параметрів робочого буферного розчину (буферна ємність, іонна сила, рН) на характеристики біосенсора. Перевірено можливість зберігання біосенсора за різних умов. Завдяки використанню додаткової мембрани з полі-*m*-фенілендіаміну значно зменшено вплив інтерферуючих речовин на роботу біосенсора. Досліджено основні аналітичні характеристики біосенсора.

**Висновки:** Запропонований в роботі біосенсор має високу чутливість та селективність до холіну, характеризується гарною відтворюваністю та операційною стабільністю. Запропонований біосенсор на основі ХО в подальшому можна використати для вимірювання концентрацій холіну в реальних біологічних зразках та як складову частину масиву біосенсорів для одночасного вимірювання декількох речовин.

**Ключові слова:** холін, холін оксидаза, амперометричний біосенсор, полі-*m*-фенілендіамін

# BIOSENSORS

---

# БІОСЕНСОРИ

---

---

УДК 577.15, 543.554

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86653

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ РОЗДІЛЬНОГО БІОСЕНСОРНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНІВ ТА ПЕСТИЦИДІВ

*М. Ю. Коробко<sup>1,2</sup>, К. В. Степурська<sup>1,2</sup>, О. О. Солдаткін<sup>1,2</sup>, В. М. Архипова<sup>1</sup>, С. В. Дзядевич<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, e-mail: dzyad@yahoo.com*

<sup>2</sup> *Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна,*

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ РОЗДІЛЬНОГО БІОСЕНСОРНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНІВ ТА ПЕСТИЦИДІВ

*М. Ю. Коробко, К. В. Степурська, О. О. Солдаткін, В. М. Архипова, С. В. Дзядевич*

**Анотація.** Розроблено та оптимізовано процедуру біосенсорного аналізу мультикомпонентного зразку, в складі якого є як афлатоксини, так і пестициди. Біосенсорне визначення афлатоксинів та пестицидів проводили з використанням інгібіторного ферментного аналізу. Для створення біоселективного елементу біосенсора використовували фермент ацетилхолінестеразу, коїмобілізовану з бичачим сироватковим альбуміном за допомогою ковалентної зшивки глутаровим альдегідом на поверхні потенціометричного перетворювача. Як перетворювачі виступали рН-чутливі польові транзистори. Підібрано робочу концентрацію ацетилхоліну як субстрату для подальшого інгібіторного аналізу, оптимальний час інгібування розчином токсинів, необхідну концентрацію реактиватора піридин-2-альдоксимметилйодиду та часу реактивації ферментної мембрани після її інгібування. Досліджено синергізм дії трихлорофону та афлатоксину В1 при інгібуванні ними іммобілізованої на поверхню рН-чутливих польових транзисторів ацетилхолінестерази. Запропоновано процедуру аналізу, яка дозволяє селективно визначати склад мультикомпонентного зразку, в складі якого є як афлатоксини, так і пестициди.

**Ключові слова:** афлатоксини, трихлорфон, біосенсор, іммобілізована ацетилхолінестераза, рН-чутливий польовий транзистор

## OPTIMIZATION OF PROCEDURE OF SEPARATE BIOSENSOR DETECTION OF AFLATOXINS AND PESTICIDES

*M. Yu. Korobko, K. V. Stepurska, O. O. Soldatkin, V. N. Arkhypova, S. V. Dzyadevych*

**Abstract.** A procedure of separate biosensor analysis of the multicomponent sample with aflatoxins and pesticides has been developed and optimized. Biosensor determination of aflatoxins and pesticides was performed using enzyme inhibition analysis. For creation of bioselective element we used enzyme acetylcholinesterase which is co-immobilized with bovine serum albumin on the surface of potentiometric transducer by glutaraldehyde covalent crosslinking. As transducers were pH-sensitive field effect transistors. The concentration of acetylcholine chloride as a substrate for subsequent inhibition analysis was fit; optimal time of inhibition by toxins solution was determinate together with concentration of reactivator (pyridine-2-aldoxymethylidyd) and time of enzyme reactivation after inhibition. A synergism between trichlorfon and aflatoxin B1 in inhibition of immobilized on a surface pH-sensitive field-effect transistors acetylcholinesterase was investigated. The proposed procedure allows selective determination the composition of the multicomponent sample with aflatoxins and pesticides.

**Keywords:** aflatoxins, trichlorfon, biosensor, immobilized acetylcholinesterase, pH-sensitive field-effect transistors

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ РАЗДЕЛЬНОГО БИОСЕНСОРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АФЛАТОКСИНОВ И ПЕСТИЦИДОВ

*М. Ю. Коробко, К. В. Степурская, А. А. Солдаткин, В. Н. Архипова, С. В. Дзядевич*

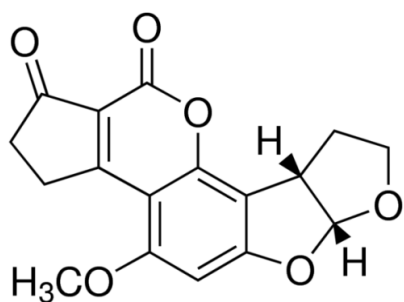
**Аннотация.** Разработана и оптимизирована процедура биосенсорного анализа мультикомпонентного образца, в составе которого есть как афлатоксины, так и пестициды. Биосенсорное определение афлатоксинов и пестицидов проводили с использованием ингибиторного ферментного анализа. Для создания биоселективного элемента биосенсора использовали фермент ацетилхолинэстераза, коиммобилизованный с бычьим сывороточным альбумином с помощью ковалентной сшивки глутаровым альдегидом на поверхности потенциметрического преобразователя. В качестве преобразователей выступали рН-чувствительные полевые транзисторы. Подобраны рабочая концентрация ацетилхолина как субстрата для дальнейшего ингибиторного анализа, оптимальное время ингибирования раствором токсинов, необходимая концентрация реактиватора пиридин-2-альдоксиметилйодид и время реактивации ферментной мембраны после ее ингибирования. Исследован синергизм действия трихлорофона и афлатоксина В1 при ингибировании ими иммобилизованной на поверхность рН-чувствительных полевых транзисторов ацетилхолинэстеразы. Предложенная процедура анализа позволяет селективно определять состав мультикомпонентного образца, в составе которого есть как афлатоксины, так и пестициды.

**Ключевые слова:** афлатоксины, трихлорфон, биосенсор, иммобилизованная ацетилхолинэстераза, рН-чувствительный полевой транзистор

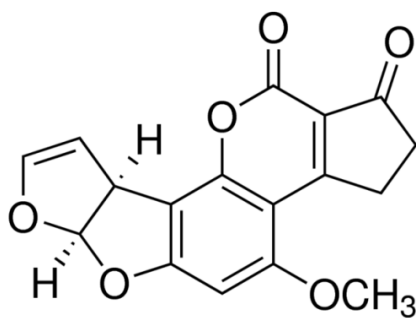


## Вступ

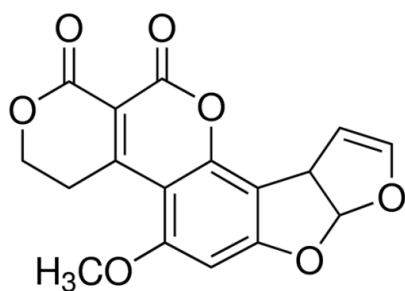
Одним з найбільш розповсюджених класів забруднювачів харчових продуктів є мікотоксини – токсичні органічні сполуки, які продукуються грибами [1]. Афлатоксини є одними з найнебезпечніших мікотоксинів, оскільки мають високу канцерогенну властивість та забруднюють широкий спектр продуктів харчування. Найбільш схильними до ураження афлатоксинами є рис, кукурудза, пшениця, а також горіхи та спеції [2]. В природі виявлено чотири основні афлатоксини: B1, B2, G1 та G2 (рис. 1), окрім них також виявлено ще понад 10 сполук, які є похідними або метаболітами цієї основної групи [3].



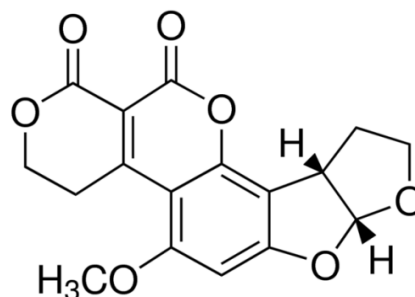
*Афлатоксин B1*



*Афлатоксин B2*



*Афлатоксин G1*



*Афлатоксин G2*

**Рис.1. Хімічна структура природних афлатоксинів B1, B2, G1, G2.**

Разом із забруднювачами природного походження (мікотоксинами), харчові продукти можуть бути забруднені штучними токсинами неприродного походження, такими як пестициди. Як сільськогосподарські інсектициди використовуються фосforoорганічні пестициди. Вони мають високий рівень токсичності, тому в свій час використовувались також як потенційні агенти хімічної зброї [4]. Вплив фосforoорганічних пестицидів на організм людини полягає в інгібуванні ферменту ацетилхолінестерази (АХЕ), що є необхідним для функціонування центральної і периферичної нервової системи людини. Експериментально був знайдений зв'язок між впливом пестицидів на організм людини та хворобами Альцгеймера, Паркінсона та бічного аміотрофічного склерозу [5].

До традиційних методів визначення афлатоксинів відносять тонкошарову хроматографію [6], високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ) [7], різні поєднання рідинної хроматографії з мас-спектрометрією [8] та імуноферментний аналіз [9]. Для визначення фосforoорганічних пестицидів використовують хроматографічні методи [10-13], включаючи ВЕРХ [14, 15] та газову хроматографію [16]. Методи, що дозволяють визначати важкі метали (наприклад, кадмій, ртуть, свинець, миш'як, олово, селен, сурму, мідь, нікель, хром, телур, талій), включають атомно-абсорбційну або емісійну спектроскопію, рентгенівську флуоресцентну спектрометрію, хроматографічні або електрохімічні методи аналізу [17-19].

Ці методи добре вивчені та широко використовуються, але мають деякі недоліки, осно-

вними з яких є довготривалість та складна методика попередньої підготовки проб, висока вартість обладнання і необхідність у висококваліфікованому персоналі. Тому, сьогодні велика увага приділяється розробці експрес-методів аналізу токсикантів, наприклад біосенсорів.

На сьогодні розроблено ряд різноманітних електрохімічних біосенсорів для визначення токсичних речовин: амперометричних [20], потенціометричних [21, 22], колориметричних [23], кондуктометричних [24]. Але зовсім невелика кількість розроблених на сьогодні біосенсорів адаптовано для роботи з реальними зразками. До того ж вони не є повністю селективними до окремих токсинів. В даній роботі був використаний потенціометричний біосенсор на основі ацетилхолінестерази, традиційним недоліком якого є чутливість до широкого класу токсичних речовин різної природи, а тому селективне визначення окремих класів токсинів за його допомогою є нетривіальною задачею. Дана робота присвячена розробці та оптимізації процедури селективного визначення мультикомпонентного зразку, в складі якого є як афлатоксини, так і пестициди, за допомогою біосенсора на основі ацетилхолінестерази.

## 2. Матеріали та методи

### 2.1. Матеріали

Біоселективні мембрани містили фермент ацетилхолінестеразу (АцХЕ) із електричного вугря (ЕС 3.1.1.7) активністю 426 од.акт./мг, альбумін сироватки бика (БСА) (фракція V), 50% водний розчин глутарового альдегіду (ГА) фірми «Sigma-Aldrich Chemie» (Німеччина) та гліцерин вітчизняного виробництва. Як субстрат використовували ацетилхолін в формі ацетилхолінхлориду (АцХХ) фірми «Sigma-Aldrich Chemie» (Німеччина).

Як інгібітори використовували трихлорфон фірми «Riedel-de Haën» (Німеччина) та афлатоксин В1 (АФВ1) фірми «Sigma-Aldrich Chemie» (Німеччина).

Як реактиватор використовували розчин піридин-2-альдоксиметилйодиду (ПАМ-2). Сполуки для приготування буферного розчину та інші неорганічні речовини, що використовувалися в роботі, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти „х.ч.“ та „ч.д.а.“.

### 2.2. Потенціометричні перетворювачі

В роботі використовувалися рН-чутливі сенсори з диференціальної парою р-канальних транзисторів на одному кристалі загальною площею  $8 \times 8$  мм, спроектовані та виготовлені в Інституті фізики напівпровідників імені В. С. Лашкарьова НАН України. Сенсор виготовлений за МОН-технологією на кремнієвих підкладках КЕФ-4.5 з формуванням підзатворного шару діелектрика із термічно окисленої плівки  $\text{SiO}_2$  товщиною 50 нм та осадженої в реакторі зниженого тиску плівки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  товщиною 50-70 нм. Загальний вигляд датчика і мікрозображення біоселективних мембран показані на Рис. 2.

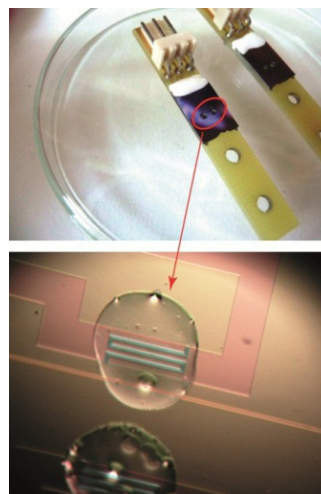


Рис. 2. Загальний вигляд потенціометричного датчика і мікрозображення ферментної і референтної мембран.

### 2.3. Виготовлення біоселективних елементів

Для виготовлення робочих біоселективних мембран використовували наступний розчин: 1 % ацетилхолінестераза, 4 % БСА та 10 % гліцерин у 20 мМ фосфатному буфері, рН 6,5. Суміш для приготування референтної мембрани готували таким же чином, але замість ферменту брали тільки БСА з кінцевою концентрацією 5 %. Після нанесення приготовлених розчинів на робочі поверхні перетворювачів, датчики розміщували у насичених парах глутарового альдегіду на 20 хв., а потім витримували 5 хв. на повітрі за кімнатної температури. Перед початком роботи мембрани відмивали буферним розчином від надлишку незв'язаних компонентів мембрани.

### 3. Результати та обговорення

Серед токсичних речовин, які інгібують АцХЕ є як необоротні (фосфорорганічні пестициди, важкі метали тощо), так і оборотні інгібітори (мікотоксини, глікоалкалоїди та інші) [25]. Пестицид трихлорфон інгібуює АцХЕ необоротно, а в свою чергу афлатоксин В1 є оборотним інгібітором. Механізми дії цих інгібіторів відрізняються, тому перш за все необхідно було визначити оптимальну процедуру біосенсорного вимірювання для кожного.

Перш за все було виявлено, що найкращий рівень інгібування АцХЕ в складі біосенсора спостерігається при 8 мМ АцХХ, тому для проведення наступних експериментів саме 8 мМ АцХХ було обрано як робочу концентрацію субстрату.

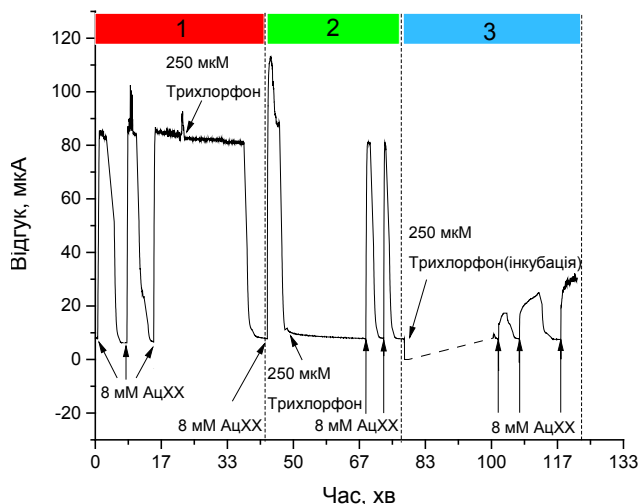
Традиційно для оборотного інгібітора відсутня залежність від послідовності внесення субстрату та токсину в електрохімічну комірку, а також часу, що необхідний для інгібування ферменту після внесення токсичної речовини в комірку [26]. Тому першочерговим завданням був підбір оптимальної процедури інгібування саме пестицидом трихлорфон. Було перевірено три різні процедури інгібування АцХЕ трихлорфоном (рис. 3):

1) Після отримання відгуків біосенсора на додавання субстрату (АцХХ), в комірку вносили пестицид трихлорфон (кінцева концентрація 250 мкМ) і чекали 20 хвилин з інтенсивним перемішуванням. Метод не дав очікуваних результатів, зміни сигналу, а, відповідно, інгібіторного ефекту не було виявлено. Після відмивки біосенсора буферним розчином, додавали знову АцХХ, величина відгуку біосенсора була такою ж, як і раніше, до внесення пестициду.

2) В комірку з біосенсором, що знаходився в буферному розчині, додавали пестицид трихлорфон, чекали 20 хвилин з інтенсивним перемішуванням, після чого отримували біосенсорний відгук на додавання АцХХ. Експеримент знову не дав очікуваних результатів, зменшення відгуку на внесення АцХХ було в межах похибки.

3) Після отримання відгуку на субстрат, біосенсор інкубували в розчині інгібітору протягом певного часу, тобто додавали розчин пестициду трихлорфону концентрацією 250 мкМ

безпосередньо на сам датчик і чекали 20 хвилин. Далі біосенсор відмивали від інгібітору та знову одержували відгук на субстрат. Було отримано зменшення величини відгуку на 70%.



**Рис. 3. Типові сигнали біосенсора за різних процедур інгібування АцХЕ пестицидом трихлорфон (1-додавання трихлорфону в комірку з субстратом; 2 - додавання трихлорфону в комірку за відсутності субстрату; 3 – інкубація біосенсора в каплі розчину трихлорфону).**

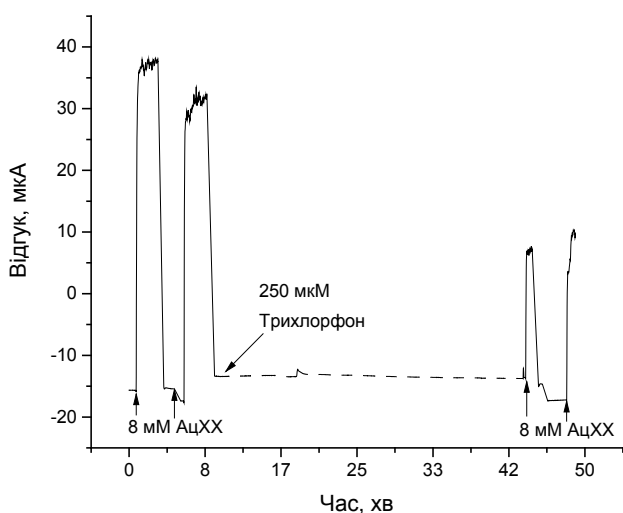
Таким чином ефект інгібування було отримано лише при інкубації біосенсора в розчині трихлорфону, але ця процедура не підходить для роздільного визначення афлатоксинів і пестицидів в мультикомпонентного зразку. Було проведено ще один дослід, в якому пестицид трихлорфон додавали у комірку з буферним розчином, що перемішувався, до кінцевої концентрації 250 мкМ, через 3 хв. перемішування вимикали та додатково чекали ще 30 хвилин, після чого отримували відгуки на субстрат (рис.4).

В результаті експерименту отримали рівень інгібування АцХЕ – 51,8 %. Тому саме цю процедуру інгібіторного визначення пестициду трихлорфон з вимкненим перемішуванням було обрано для проведення подальших експериментів.

Наступним етапом роботи був підбір робочої концентрації ацетилхолінхлориду (АцХХ) як субстрату фермента АцХЕ, для подальшого інгібіторного аналізу. Для цього отримували відгуки на різні концентрації АцХХ. Концен-

трації субстрату в комірці об'ємом 2,5 мл давали додаванням до робочої комірки аліквот концентрованою 500 мМ розчину АцХХ.

У випадку інгібування ферменту афлатоксином АФВ1 додавали невеликі аліквоти концентрованою розчину токсину в робочу комірку з субстратом до кінцевої концентрації 6,4 мкМ, після цього вимірювали зменшення сигналу біосенсора. У випадку інгібування ферменту 75 мкМ трихлорфоном, додавання токсиканту і процедура визначення відбувалися за попередньо вибраним методом (рис. 4). Після кожної процедури біоселективний елемент промивали протягом 5 хв робочим буферним розчином для видалення надлишків субстрату, інгібітору і продуктів реакції.



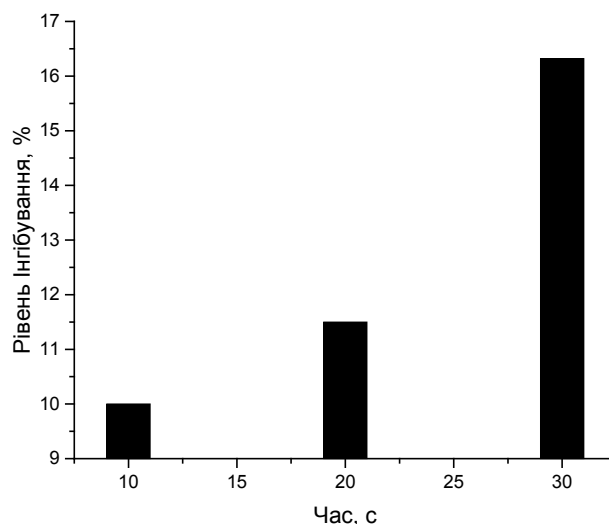
**Рис. 4. Процедура інгібування АцХЕ в складі біосенсора пестицидом трихлорфон з вимкненим перемішуванням.**

Далі необхідно було підібрати оптимальний час інгібування АцХЕ пестицидом трихлорфон концентрацією 75 мкМ. Додавання пестициду відбувалося у комірку з буферним розчином, з вимкненим перемішуванням, згідно з попередньо підбраною процедурою. За результатами дослідження побудовано діаграму залежності рівня інгібування біосенсора пестицидом трихлорфон від часу інгібування (рис. 5).

Згідно отриманих результатів 30 хв було обрано як час інгібування для проведення подальших експериментів.

Наступним кроком було визначення оптимальної концентрації реактиватора ПАМ-2 та

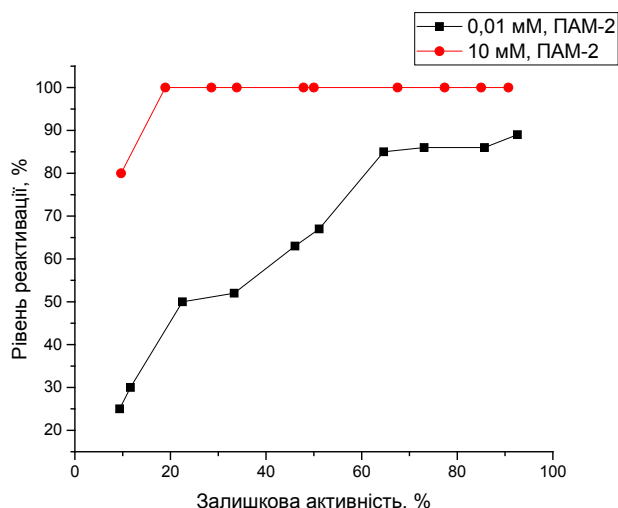
часу реактивації ферментної мембрани після її інгібування трихлорфоном.



**Рис. 5. Залежність рівня інгібування АцХЕ в складі біосенсора пестицидом трихлорфон від часу інгібування. Концентрація АцХХ – 8 мМ, концентрація трихлорфону – 75 мкМ.**

Для оптимізації процедури реактивації були проведені чотири серії експериментів з різними концентраціями ПАМ-2. У кожній серії дослідження відбувалося інгібування біоселективного елементу біосенсора трихлорфоном протягом 30 хв. Підбиралися такі концентрації пестициду, щоб рівень інгібування знаходився в межах від 0 до 100%. В результаті дослідження (рис. 6) отримано, що 0,01 мМ ПАМ-2 виявилось недостатньо для відновлення активності біоселективного елементу навіть тоді, коли рівень інгібування трихлорфоном був низьким. Використовуючи 0,1 мМ ПАМ-2 реактивація біосенсора відбувалась у випадку, коли інгібування ферменту трихлорфоном було не більше 50% (дані не представлено). Концентрації 10 мМ ПАМ-2 виявилось достатньою, щоб реактивувати біоселективний елемент після використання інгібіторів з високою концентрацією (рівень інгібування приблизно 85%). Тому для подальших експериментів була обрана 10 мМ концентрація ПАМ-2 як реактиватора ацетилхолінестерази.

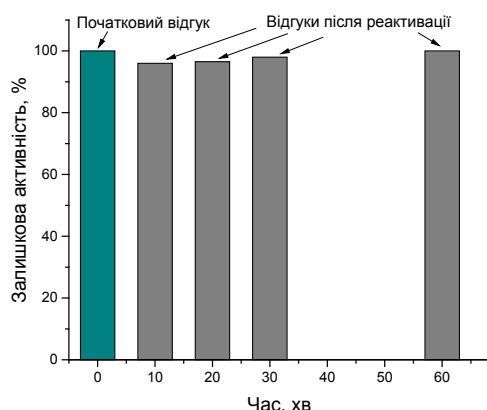




**Рис. 6.** Залежність рівня реактивації ацетилхолінестерази в складі біосенсора від її залишкової активності після попереднього інгібування трихлорфоном для концентрацій ПАМ-2 10 мМ та 0,01 мМ.

Наступним кроком було дослідження рівня реактивації активності іммобілізованого ферменту від часу інкубації біосенсора в 10 мМ розчині ПАМ-2. Після інгібування пестицидом трихлорфон концентрацією 75 мкМ (рівень інгібування приблизно 85%), датчик відмивали та додавали реактиватор ПАМ-2 безпосередньо у комірку з буфером і чекали деякий час, після чого отримували новий відгук на ту ж саму концентрацію АцХХ.

За результатами дослідження побудовано діаграму залежності залишкової активності іммобілізованої АцХЕ від часу реактивації датчика в розчині ПАМ-2 (рис. 7).



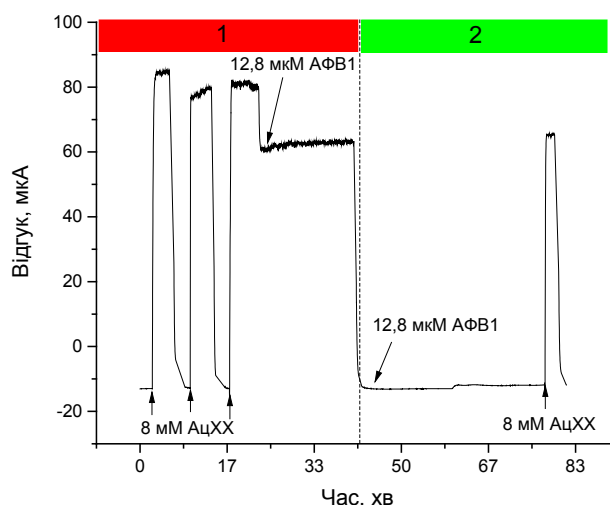
**Рис. 7.** Залежність залишкової активності АцХЕ від часу реактивації в 10 мМ ПАМ-2. Концентрація АцХХ – 8 мМ, концентрація трихлорфону – 75 мкМ.

З отриманих даних видно, що найбільш компромісним часом реактивації є 30 хв, оскільки різниця між відгуками на субстрат (до інгібування та після відновлення) становить приблизно 2%, що з одного боку відповідає майже повній реактивації датчика, а з іншого не потребує так багато часу, як при реактивації протягом 60 хв.

Наступним завданням було підібрати процедуру інгібування іммобілізованої АцХЕ в складі біосенсора афлатоксином В1. Для цього досліджували два варіанти (рис. 8):

1) Додавання АФВ1 в комірку з біосенсором до кінцевої концентрації 12,8 мкМ відбувалось відразу після отримання відгуку на субстрат АцХХ концентрацією 8 мМ. Після цього чекали 30 хвилин, та оцінювали рівень інгібування.

2) Додавали афлатоксин в комірку з біосенсором заповнену буфером (без субстрату), 3 хвилини інтенсивно перемішували, після цього мішалку вимикали і чекали ще 30 хвилин. Потім додавали субстрат АцХХ концентрацією 8 мМ і отримували відгук біосенсора.



**Рис. 8.** Типові сигнали біосенсора за різних процедур інгібування АцХЕ афлатоксином В1 (1 – додавання афлатоксину в комірку з субстратом; 2 – додавання афлатоксину в комірку за відсутності субстрату).

З результатів експерименту видно, що обидві процедури інгібування призводять до одного і того ж рівня пригнічення ферменту (18,4%), тому для подальшої роботи була обра-

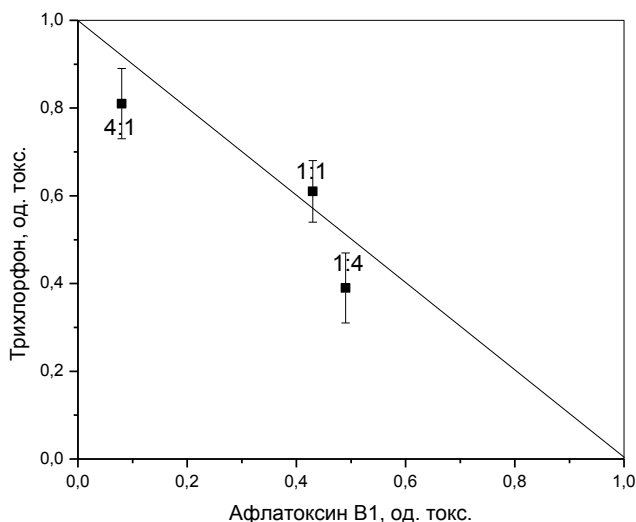


на друга процедура, тому що саме вона є оптимальною для інгібування як афлатоксином, так і трихлорфоном.

Наступним завданням роботи було дослідження синергізму дії трихлорофону та афлатоксину В1 при інгібуванні ними іммобілізованої на поверхню рН-чутливих польових транзисторів ацетилхолінестерази. Для інтерпретації отриманих результатів використовували метод ізоболограм для оцінки синергізму між двома речовинами [27]. На такому графіку дози двох речовин відкладаються на осях  $x$  та  $y$ , а ізоболі представляють собою лінії, що зв'язують рівноеквівалентні дози цих речовин поодиночки та разом.

При побудові такої діаграми кожна компонента перераховується в комплексні одиниці токсичності, які відкладаються на осях  $x$  та  $y$ . Точки, що знаходяться значно нижче кривої концентраційного додавання, визначають ефект синергізму, тобто багатократного збільшення комбінованого ефекту впливу суміші речовин порівняно зі впливом цих компонент окремо. Точки, що знаходяться вище кривої концентраційного додавання, визначають ефект додавання, коли комбінований ефект впливу суміші дорівнює сумарному ефекту впливу цих окремих компонент. Точки, що лежать за межами границі незалежності однієї компоненти від іншої, визначаються як ефект антагонізму, тобто коли відбувається зменшення комбінованого ефекту впливу суміші речовин порівняно зі впливом окремої компоненти. Одиниці токсичності для кожної суміші визначають як відношення ефекту інгібування ферменту кожною компонентою поодиночки до ефекту інгібування ферменту їхньою сумішшю [27]. Ізобольні діаграми для різних співвідношень афлатоксину АФВ1 та пестициду трихлорфон наведено на рис. 9.

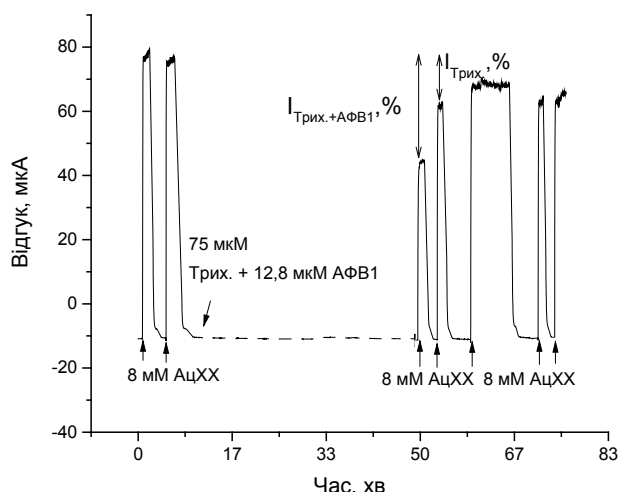
Із рисунка видно, що у випадку інгібування іммобілізованої ацетилхолінестерази різними сумішами афлатоксину АФВ1 та пестициду трихлорфон ми маємо точки, які знаходяться в межах кривої концентраційного додавання, тому можемо рахувати, що маємо ефект до-



**Рис. 9.** Ізобольна діаграма інгібування іммобілізованої АцХЕ сумішами афлатоксину АФВ1 та пестициду трихлорфон з різними співвідношеннями компонент.

Останнім кроком було визначення трихлорофону та афлатоксину В1 в суміші (рис.10). Для цього отримували відгук біосенсора на 8 мМ АцХХ. Після відмикки датчика буферним розчином, відбувалося додавання суміші токсинів безпосередньо у комірку з буферним розчином, чекали 3 хвилини з інтенсивним перемішуванням, після цього перемішування вимикали і чекали ще 30 хвилин. Потім знову відбувалось додавання субстрату АцХХ концентрацією 8 мМ і отримували відгук біосенсора. Рівень сумарного інгібування АцХЕ трихлорфоном та АФВ1 складав  $I_{\text{Трих}} + I_{\text{АФВ1}} = 37,2\%$ .

Після отримання відгуку біосенсор відмиквали та отримували ще один відгук на внесення субстрату, який виявився більшим ніж попередній, що пояснюється тим, що афлатоксин В1 інгібує ацетилхолінестеразу оборотно на відміну від трихлорфону. Після відмикки біосенсора відгук на субстрат збільшився і рівень інгібування вже складав 16,8%, що відповідає незворотному інгібуванню фермента трихлорфоном. Виходячи з цього, можна з легкістю вирахувати інгібування кожного компонента окремо. Отже для пестициду трихлорфон рівень інгібування складає  $I_{\text{Трих}} = 16,8\%$ , а для афлатоксину В1  $I_{\text{АФВ1}} = 37,2\% - 16,8\% = 20,4\%$ .



**Рис. 10.** Типові сигнали біосенсора при одночасному визначенні трихлорфону та афлатоксину В1 в суміші.

Інкубація біосенсора в 10 мМ розчині ПАМ-2 призвела до повного відновлення величини відгука, і біосенсор знову був готовий до проведення досліджень.

## Висновки

Таким чином було розроблено та оптимізовано процедуру селективного аналізу мультикомпонентного зразку, в складі якого є як афлатоксини, так і пестициди за допомогою потенціометричного біосенсора на основі ацетилхолінестерази.

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація».

## Список використаної літератури

[1]. S. Marin, A.J. Ramos, G. Cano-Sancho, V. Sanchis, Mycotoxins: occurrence, toxicology, and exposure assessment // *Food Chem. Toxicol.*, 60, pp. 218–237 (2013).

[2]. I. B. Rejeb, F. Arduini, A. Arvinte, A. Amine, M. Gargouri, L. Micheli, C. Bala, D. Moscone, G. Palleschi, Development of a bioelectrochemical assay for AFB1 detection in olive oil // *Biosensors and Bioelectronics*, 24, pp. 1962–1968 (2009).

[3]. L. Campone, A. L. Piccinelli, R. Celano, L. Rastrelli, Application of dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in cereal products // *Journal of Chromatography A*, 1218, pp. 7648–7654 (2011).

[4]. M. Kazemi, A. M. Tahmasbi, R. Valizadeh, A. A. Naserian, and A. Soni, Organophosphate pesticides: A general review // *Agric. Sci. Res. J.*, 2(9), pp. 512–522 (2012).

[5]. F. Sanchez-Santed, M. T. Colomina, E. Herrero Hernandez, Organophosphate pesticide exposure and neurodegeneration // *Cortex*, 74, pp. 417–426 (2016).

[6]. I. Var, B. Kabak, F. Gok, Survey of aflatoxin B1 in helva, a traditional Turkish food, by TLC // *Food Control*, 18, pp. 59–62 (2007).

[7]. W. S. Khayoon, B. Saad, C. B. Yan, N. H. Hashim, A. S. Mohamed Ali, M. I. Salleh, B. Salleh, Determination of aflatoxins in animal feeds by HPLC with multifunctional column clean-up // *Food Chemistry*, 118, pp. 882–886 (2010).

[8]. M. Solfrizzo, A. De Girolamo, V. M. T. Lattanzio, A. Visconti, J. Stroka, A. Alldrick and H. P. van Egmond, Results of a proficiency test for multi-mycotoxin determination in maize by using methods based on LC-MS/(MS) // *Quality Assurance and Safety of crops & foods*, 5 (1), pp. 15–48 (2013).

[9]. W. Jiang, Z. Wang, G. Nölke, J. Zhang, L. Niu, J. Shen, Simultaneous Determination of Aflatoxin B1 and Aflatoxin M1 in Food Matrices by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay // *Food Anal. Methods*, 6, pp. 767–774 (2013).

[10]. V. Andreu and Y. Picñ, Determination of currently used pesticides in biota // *Anal. Bioanal. Chem.*, 404, pp. 2659–2681 (2012).

[11]. D. Sharma, A. Nagpal, Y. B. Pakade, J. K. Katnoria, Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review // *Talanta*, 82, pp. 1077–1089 (2010).

[12]. G. Martínez-Domínguez, P. Plaza-Bolaños, R. Romero-González, A. Garrido-Frenich, Analytical approaches for the determination of pesticide residues in nutraceutical products and related matrices by chromatographic techniques coupled to mass spectrometry // *Talanta*, 118, pp.

277–291 (2014).

[13]. R. Raina-Fulton, *New Trends in Pesticide Residue Analysis in Food, Dietary Supplements, and Highly Processed Consumer Products* // *J. AOAC Int.*, 98, pp. 1163-1170 (2015).

[14]. K. Sharafi, N. Fattahi, A. H. Mahvi, M. Pirsahab, N. Azizzadeh, and M. Noori, Trace analysis of some organophosphorus pesticides in rice samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography, // *J. Sep. Sci.*, 38(6), pp. 1010–1016 (2015).

[15]. Q. Wang, X. Zhang, Z. Xu, and H. Gao, Simultaneous Determination of Three Trace Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables Using Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography // *Food Anal. Methods*, 8, pp. 2044-2051 (2015).

[16]. X. Miao, D. Liu, Y. Wang, Y. Yang, X. Yang, and H. Gong, Modified QuEChERS in Combination with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of the Floating Organic Droplet Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Milk Samples // *J. Chromatogr. Sci.*, 2, p. bmv089 (2015).

[17]. X. Yuan, R. L. Chapman, Zhiqian Wu, *Analytical Methods for Heavy Metals in Herbal Medicines* // *Phytochem. Anal.*, 22, pp. 189–198 (2011).

[18]. M. Zaib, M. M. Athar, A. Saeed, U. Farooq, Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic // *Biosens. Bioelectron.*, 74, pp. 895–908 (2015).

[19]. G. March, T. D. Nguyen, B. Piro, Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis // *Biosensors*, 5(2), pp. 241-275 (2015).

[20]. Shi chuan Li, Jun hua Chen, Hong Cao, Dong sheng Yao, Da ling Liu, Amperometric biosensor for aflatoxin B1 based on aflatoxin-oxidase immobilized on multiwalled carbon nanotubes // *Food Control*, 22, pp. 43-49 (2011).

[21]. S. Piermarini, L. Micheli, N. H. S. Ammida, G. Palleschi, D. Moscone, Electrochemical immunosensor array using a 96-well screen-printed microplate for aflatoxin B-1 detection // *Biosens. Bioelectr.*, 6, pp. 1434–1440 (2007).

[22]. H. S. Ammida, L. Micheli, S. Piermarini, D. Moscone, G. Palleschi, Detection of aflatoxin

B-1 in barley: Comparative study of immunosensor and HPLC // *Anal. Lett.*, 39, pp. 1559–1572 (2006).

[23]. F. Arduini, I. Errico, A. Amine, L. Micheli, G. Palleschi, and D. Moscone, Enzymatic Spectrophotometric Method for Aflatoxin B Detection Based on Acetylcholinesterase Inhibition // *Anal. Chem.*, 79, pp. 3409-3415 (2007).

[24]. O. O. Soldatkin, O. S. Burdak, T. A. Sergeyeva, V. M. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, Acetylcholinesterase-based conductometric biosensor for determination of aflatoxin B1 // *Sensors and Actuators B*, 188, pp. 999 – 1003 (2013).

[25]. K. V. Stepurska, O. O. Soldatkin, I. S. Kucherenko, V. M. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, A.P. Soldatkin, Feasibility of application of conductometric biosensor based on acetylcholinesterase for the inhibitory analysis of toxic compounds of different nature // *Analytica Chimica Acta*, 854, pp. 161–168 (2015).

[26]. V. N. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, A. V. El'skaya, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Development and optimisation of biosensors based on pH-sensitive field effect transistors and cholinesterases for sensitive detection of solanaceous glycoalkaloids // *Biosensors and Bioelectronics*, 18, pp. 1047–1053 (2003).

[27]. V. M. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, O. P. Soldatkin, Investigation of main potato glycoalkaloids interaction in inhibition of immobilized butyryl cholinesterase by them // *Ukr. biokhim. Zhurnal*, 78(5), pp. 155-161 (2006).

Стаття надійшла до редакції 10.10.2016 р.

УДК 577.15, 543.554

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86653

## OPTIMIZATION OF PROCEDURE OF SEPARATE BIOSENSOR DETECTION OF AFLATOXINS AND PESTICIDES

*M. Yu. Korobko<sup>1,2</sup>, K. V. Stepurska<sup>1,2</sup>, O. O. Soldatkin<sup>1,2</sup>, V. N. Arkhypova<sup>1</sup>, S. V. Dzyadevych<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, 150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup> *Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska str., 01003, Kyiv, Ukraine*

### Summary

Aflatoxins are the most dangerous natural toxins as carcinogenic properties are highly polluting and could contaminated a wide range of food products. In addition, food could be contaminated with toxins of artificial origin, such as pesticides. Today, number of different electrochemical biosensors for detection of toxic substances has been developed, but a very small number of biosensors were adapted for use with real samples. Moreover, they are not completely selective to certain classes of toxins.

**Aim.** Development and optimization of procedure of separate biosensor analysis of the multicomponent sample with aflatoxins and pesticides.

**Methods.** The potentiometric biosensor method of analysis was used. As transducers were pH-sensitive field effect transistors. Acetylcholinesterase was immobilized on the surface of potentiometric transducer using covalent cross-linking of the enzyme with BSA via glutaraldehyde.

**Results.** The concentration of acetylcholine as a substrate for subsequent inhibition analysis was fit (8 mM acetylcholine chloride); optimal time of enzyme inhibition by toxins solution was determinate (30 min) together with concentration of reactivator pyridine-2-aldoxymethylidyd (10 mM) and time of enzyme reactivation after inhibition (30 min). A synergism of trichlorfon and aflatoxin B1 in inhibition of immobilized on a surface pH-sensitive field-effect transistors acetylcholinesterase was investigated.

**Conclusions:** The proposed procedure allows selective determination the composition of the multicomponent sample with aflatoxins and pesticides, and adapted for application to real environmental samples.

**Keywords:** aflatoxins, trichlorfon, biosensor, immobilized acetylcholinesterase, pH-sensitive field-effect transistors

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ РОЗДІЛЬНОГО БІОСЕНСОРНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНІВ ТА ПЕСТИЦИДІВ

М. Ю. Коробко<sup>1,2</sup>, К. В. Степурська<sup>1,2</sup>, О. О. Солдаткін<sup>1,2</sup>, В. М. Архипова<sup>1</sup>, С. В. Дзядевич<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, e-mail: dzyad@yahoo.com

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна,

### Реферат

Афлатоксини є одними з найнебезпечніших токсинів природного походження, оскільки мають високі канцерогенні властивості та забруднюють широкий спектр продуктів харчування. Також харчові продукти можуть бути забруднені штучними токсинами неприродного походження, такими як пестициди. На сьогодні розроблено ряд різноманітних електрохімічних біосенсорів для визначення токсичних речовин, але зовсім невелика кількість із них адаптовано для роботи з реальними зразками. До того ж вони не є повністю селективними до окремих класів токсинів.

**Метою** даної роботи була розробка та оптимізація процедури селективного визначення мультикомпонентного зразку, в складі якого є як афлатоксини, так і пестициди, за допомогою біосенсора на основі ацетилхолінестерази.

**Методи дослідження:** В роботі використовували потенціометричний біосенсорний метод досліджень. Як перетворювачі виступали рН-чутливі польові транзистори. Іммобілізація ацетилхолінестерази на поверхні потенціометричного перетворювача здійснювалась за допомогою ковалентного зшивання ферменту з БСА за допомогою глутарового альдегіду.

**Результати дослідження:** Підібрано робочу концентрацію ацетилхоліну як субстрату для подальшого інгібіторного аналізу (8 мМ ацетилхолін хлорид, АцХХ), оптимальний час інгібування ферменту розчином токсинів (30 хв), необхідну концентрацію реактиватора піридин-2-альдоксиметилйодиду (10 мМ) та часу реактивації ферментної біоселективної мембрани після її інгібування пестицидом (30 хв). Досліджено синергізм дії трихлорофону та афлатоксину В1 при інгібуванні ними іммобілізованої на поверхню рН-чутливих польових транзисторів ацетилхолінестерази.

**Узагальнення та висновки:** Запропонована процедура дозволяє селективно визначати склад мультикомпонентного зразку, що містить як афлатоксини, так і пестициди.

**Ключові слова:** афлатоксини, трихлорфон, біосенсор, іммобілізована ацетилхолінестераза, рН-чутливий польовий транзистор



---

## SENSORS AND MATERIALS

---

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

---

УДК 517.312:621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86655

### ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К МЕТАНУ

*Е. Л. Повзло, А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур*

*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара  
49010, Украина, Днепр, пр. Гагарина, 72, каф. радиоэлектроники,  
тел. +380638409592, e-mail: vdnu@yandex.ua*

### ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К МЕТАНУ

*Е. Л. Повзло, А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур*

**Аннотация.** Целью работы было экспериментальное исследование чувствительности электропроводности керамики ZnO с добавкой серебра к присутствию в воздушной среде метана.

Показано, что исследованная керамика обладает достаточно высокой чувствительностью электропроводности к метану, сравнимой со значениями для других газообразных углеводородов. Ее увеличение может быть достигнуто введением в керамику добавки серебра, что приводит к уменьшению ее плотности.

Установлено, что чувствительность исследованной керамики имеет некоторую селективность. Это проявляется в смещении максимума температурной зависимости отклика в сторону высоких температур для углеводородов с большей молекулярной массой (пропан, бутан) в сравнении с метаном.

**Ключевые слова:** оксид цинка, серебро, сенсор, газочувствительность, электропроводность, метан, керамика, межкристаллитные барьеры

## ЧУТЛИВІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КЕРАМІКИ ZnO З ДОМІШКОЮ СРІБЛА ДО МЕТАНУ

*Є. Л. Повзло, О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур*

**Анотація.** Метою роботи було експериментальне дослідження чутливості електропровідності кераміки ZnO з домішкою срібла до присутності в повітряному середовищі метану, а також зіставлення отриманих результатів з даними про газочутливість цієї кераміки до інших вуглеводнів.

Показано, що досліджена кераміка має досить високу чутливість електропровідності до метану, порівнянної зі значеннями для інших газоподібних вуглеводнів. Її збільшення може бути досягнуто введенням в кераміку домішки срібла, що призводить до зменшення її густини.

Встановлено, що чутливість дослідженої кераміки має деяку селективність. Це проявляється в зміщенні максимуму температурної залежності відгуку в сторону високих температур для вуглеводнів з більшою молекулярною масою (пропан, бутан) в порівнянні з метаном.

**Ключові слова:** оксид цинку, срібло, сенсор, газочутливість, електропровідність, метан, кераміка, міжкристалітні бар'єри

## SENSITIVITY CONDUCTIVITY OF THE CERAMIC ZnO WITH ADDITION OF SILVER TO METHANE

*E. L. Povzlo, A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur*

**Abstract.** Purpose of the paper was the experimental research of sensitivity of the electrical conductivity of ZnO ceramics with the addition of silver to the presence of methane in the air environment, and also obtained results were compared with data of gas sensitivity of ceramics to other hydrocarbons.

It is shown that the conductivity of the ceramic has a sufficiently high sensitivity to methane and is comparable with the values for other gaseous hydrocarbons. Its increase can be achieved by adding silver into the ceramic additive that reduces its density.

It found that the sensitivity of the leaned ceramics has a certain selectivity. This is detected by the displacement maximum of the temperature dependence of response to higher temperatures for the hydrocarbons with a higher molecular weight (propane, butane) in comparison with methane.

**Keywords:** Zinc oxide, silver, sensor, gas sensing, electrical conductivity, ceramics, methane, grain boundary

## 1. Введение

Оксид цинка является одним из наиболее известных материалов для разработки полупроводниковых газовых сенсоров [1-5]. Среди перспективных газочувствительных структур на его основе особое место занимает керамика ZnO с добавкой серебра. С одной стороны она приемлема для разработки полупроводниковых резистивных газовых сенсоров [6,7]. С другой стороны достаточно высокий уровень исследованности структурных особенностей и электронных процессов в таком материале делает его наиболее удобным для теоретических исследований явления газочувствительности к разным газовым окружениям [8-12].

Следует отметить, что структуры из керамического ZnO с добавкой серебра обладают достаточно высокой чувствительностью электропроводности к парам спиртов [2, 4, 12]. В частности, они обнаруживают селективную чувствительность изменения электропроводности (отклик) к парам предельных одноатомных спиртов, что проявляется в температурных зависимостях отклика, кинетических зависимостях и зависимостях отклика от парциального давления паров [13, 14].

В последнее время, особое внимание уделяется изучению особенностей газовой чувствительности электропроводности керамики ZnO с добавкой Ag к газообразным углеводородам. Так в [15] получены данные о применимости близкого по составу к рассматриваемой керамике сенсорного материала, состоящего из наночастиц Ag и ZnO с примесью графена для детектирования ацетилена. В [16] показана перспективность применения керамики ZnO с добавкой Ag к детектированию пропан-бутановой смеси.

Механизмы электронного обмена между поверхностью полупроводника и адсорбирующимися газами во многих случаях очень схожи. Поэтому выявление индивидуальных особенностей газов в формировании газочувствительных характеристик сенсора является актуальной задачей, чему и посвящена данная работа.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований

чувствительности электропроводности одной из наиболее перспективных керамик на основе ZnO с добавкой серебра к метану, находящемуся в воздушной среде.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Использовались образцы, изготовленные из порошков ZnO и Ag<sub>2</sub>O субмикронного размера по описанной в [16] керамической технологии. Количество добавки Ag<sub>2</sub>O варьировалось от 0,001% до 3% по массе. Фазовый состав, микроструктура и электрофизические параметры керамики ZnO-Ag описаны в работе [12]. Образцы представляли собой поликристаллические структуры. Кристаллиты оксида цинка имели средние размеры 300-400 нм. В структурах имелись также вкрапления металлического серебра. Электрические свойства керамики соответствовали представлениям о наличии между зернами ZnO межкристаллитных потенциальных барьеров.

При исследованиях газочувствительных свойств изготовленной керамики в изолированную измерительную камеру объемом 20 дм<sup>3</sup> наполненную воздухом находящимся при атмосферном давлении вводили необходимое количество метана. Метан синтезировался лабораторным методом путем нагревания смеси гидроксида натрия и ацетата натрия [17]:



Для сравнения полученных результатов с данными для других газообразных углеводородов использовалась пропан-бутановая смесь марки ПБА (пропан-бутан автомобильный), содержащий 50±10% пропана, бутан и не более 6% непредельных углеводородов [16].

Концентрация газа в воздушной среде нормировалась по отношению к концентрации молекул газа при нормальных условиях ( $n_{\text{CH}_4}/n_0$ , где  $n_0$  – концентрация молекул воздуха в условиях эксперимента) [16]. Эта величина в условиях эксперимента не превышала 2%. Для восстановления электрических свойств образца после каждого эксперимента он прогревался на воздухе при  $T \sim 720$  К в течении 20 мин. От-

клик сенсора определялся как  $\Delta\sigma/\sigma_0$ , где  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ ;  $\sigma$  – электропроводность сенсора в среде содержащей адсорбат,  $\sigma_0$  – электропроводность на воздухе.

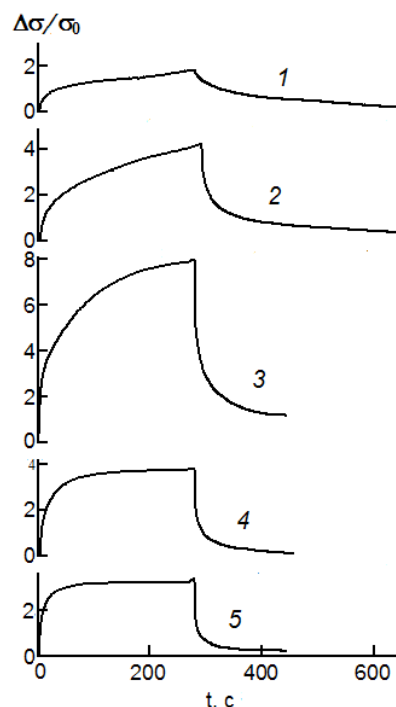
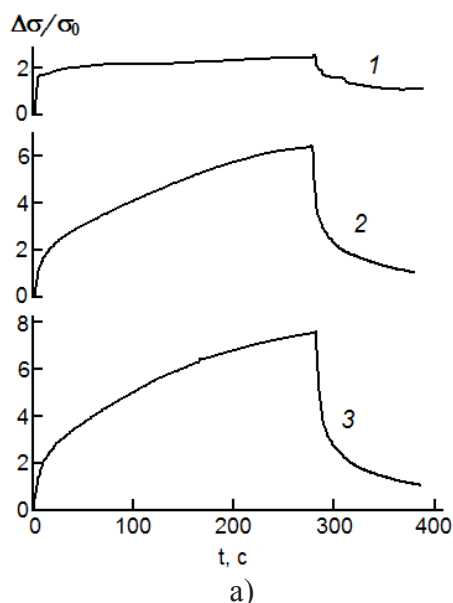
Кинетика отклика изучалась путем помещения-извлечения сенсора в измерительную камеру. Зависимости отклика от парциального давления и температуры использованных газообразных углеводородов были получены на основе кривых кинетики изменения электропроводности путем фиксации значений через определенный промежуток времени от начала измерения.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

#### 3.1. Чувствительность к метану электропроводности керамики ZnO-Ag

Кинетические зависимости изменения отклика образцов исследуемой керамики при их помещении и изъятии из воздушной среды, содержащую метан, представлены на рис. 1.

Как видно, отклик  $\Delta\sigma/\sigma_0$  образца сенсора растет с увеличением концентрации детектируемого газа в окружающей его воздушной среде (рис. 1 а). Приведенные кинетические зависимости  $\Delta\sigma/\sigma_0$ , измеренные при разных температурах (рис. 1 б), указывают на максимум отклика в диапазоне температур в окрестности  $T = 523$  К.



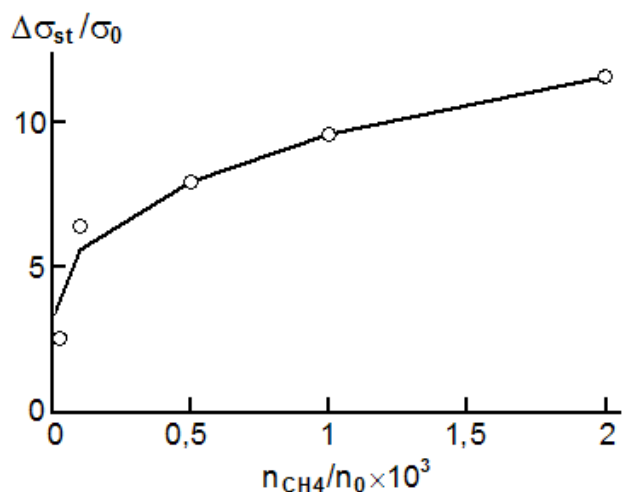
б)

**Рис. 1. Кинетические зависимости отклика образца керамического оксида цинка с добавкой оксида серебра ( $\nu = 1,5$  мас.%) к метану при  $T = 523$  К и относительных концентрациях метана  $n_{\text{CH}_4}/n_0$ : 1 –  $10^{-4}$ ; 2 –  $10^{-3}$ ; 3 –  $10^{-2}$  (а) и при  $n_{\text{CH}_4}/n_0 = 0,005$  температурах  $T$ , К: 1 – 423; 2 – 473; 3 – 523; 4 – 573; 5 – 623 (б).**

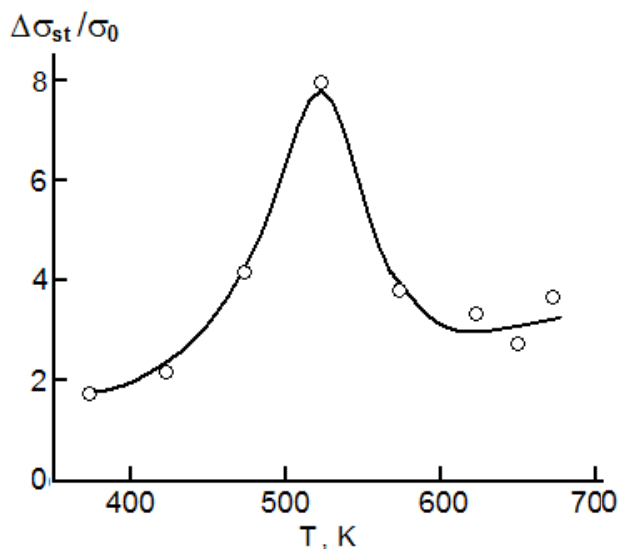
Полученные результаты согласуются с общими закономерностями в кинетике детектирования сенсорами на основе оксида цинка, известными для метана и других восстановительных газов [12, 18, 19]. Особенностью исследованных переходных процессов также является тот факт, что при температуре 523 К и ниже кинетические зависимости не достигают насыщения за достаточно длительный промежуток времени действия активного газа (рис. 1 б, кривые 1, 2 и 3). При температурах существенно превышающих  $T = 523$  К такое насыщение наблюдается (кривые 4 и 5).

Зависимости стационарного значения отклика  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  (здесь и далее – значения отклика через 300 с после начала измерения, так как  $\Delta\sigma/\sigma_0$  не всегда выходит на стационарное значение) от концентрации активного газа и температуры представлены на

рис. 2. С ростом концентрации метана наблюдается его увеличение (рис. 2 а). Температурные зависимости отклика (рис. 2 б) имеют типичный вид для углеводородов [16]: в диапазоне температур 470-620 К зависимость проявляет максимум.



а)



б)

**Рис. 2.** Зависимости стационарного значения отклика  $\Delta\sigma/\sigma_0$  образца керамического оксида цинка с добавкой оксида серебра ( $v = 1,5$  мас.% при  $T = 523$  К) от относительной концентрации метана  $n_{CH_4}/n_0$  (а) и при  $n_{CH_4}/n_0 = 0,005$  от температуры (б).

Экспериментальные данные соответствуют известной барьерной модели газочувствитель-

ных эффектов [20]. В рассматриваемом случае метан ведет себя по отношению к керамике на основе оксида цинка как донорный газ, то есть, увеличивает ее электропроводность. Наиболее вероятным механизмом такого взаимодействия является взаимодействие углеводородов с предварительно хемосорбированным на поверхности кристаллитов ZnO кислородом в виде ионов  $O_2^-$  и  $O^-$ .

Эти ионы в режиме сенсibilизации сенсора образуют отрицательный поверхностный заряд, который обуславливает обедненные основными носителями заряда поверхностные изгибы энергетических зон кристаллитов. Таким образом, образуются межкристаллитные потенциальные барьеры, определяющие электрическую проводимость рассматриваемой керамики. Их уменьшение в процессе реакции детектирования метана обуславливает увеличение проводимости, что и фиксируется как отклик.

Одним из возможных объяснений того, что зависимость отклика от температуры имеет максимум (рис. 2 б), может являться то, что количество хемосорбированного кислорода на поверхности ZnO существенно меняется с температурой (в том числе и без присутствия в воздухе метана). С ростом температуры в диапазоне до  $\sim 523$  К процесс адсорбции ионов  $O_2^-$  и  $O^-$  интенсифицируется: на поверхности их концентрация увеличивается, что ведет к росту отрицательного поверхностного заряда и высоты потенциального поверхностного барьера. В результате диапазон изменения высоты этого барьера, следовательно, и отклик, при взаимодействии с детектируемым газом возрастает. При дальнейшем повышении температуры равновесие адсорбция-десорбция смещается в сторону десорбции. Исходный межкристаллитный барьер снижается, что ведет к сокращению диапазона возможных изменений электропроводности в процессе детектирования и, следовательно, к снижению отклика.

### 3.2. Влияние процентного содержания добавки оксида серебра на газочувствительность керамики

Кинетические зависимости отклика на воздействие метана для образцов исследуемых



керамик с разным содержанием добавки серебра представлены на рис. 3.

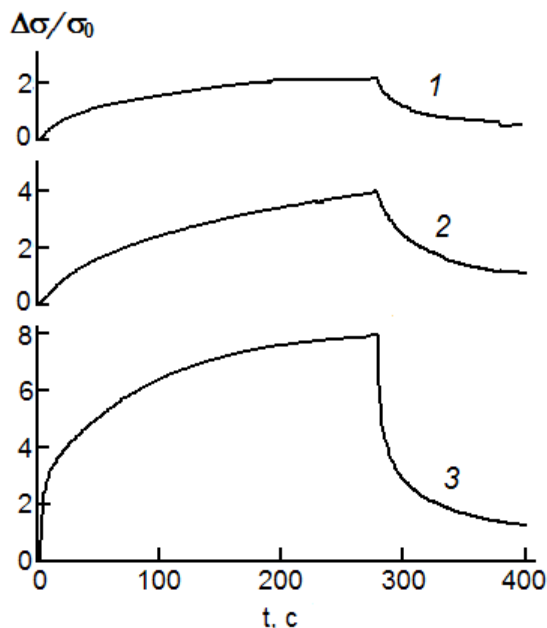


Рис. 3. Кинетические зависимости отклика по отношению к метану ( $n_{CH_4}/n_0 = 0,005$ ;  $T = 523$  К) образцов керамического оксида цинка с добавками оксида серебра  $v$ , мас. %: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 1,5.

Как видно при увеличении количества добавки  $v$  абсолютная величина  $\Delta\sigma/\sigma_0$  возрастает. В то же время существенных отличий в кинетике детектирования (увеличения электропроводности) как и в релаксации после воздействия метана не наблюдается.

Такой результат соответствует представлениям [12, 16] о том, что данный эффект обусловлен уменьшением плотности керамического оксида цинка при введении добавки серебра. Об этом свидетельствуют приведенные на рис. 4 зависимости стационарного значения отклика (кривая 1) и плотности (кривая 2) образцов исследуемой керамики ZnO от содержания добавки оксида серебра, вводимой при ее изготовлении. Кривая 3 демонстрирует линейную зависимость между величиной  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  и плотностью  $\rho$  образца. Возникающие при этом из-за введения добавки поры увеличивают удельную поверхность образца, которая и является местом протекания молекулярных процессов сенсibilизации и детектирования.

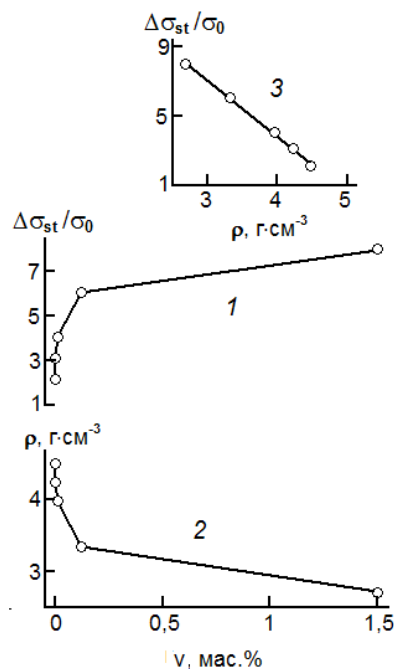


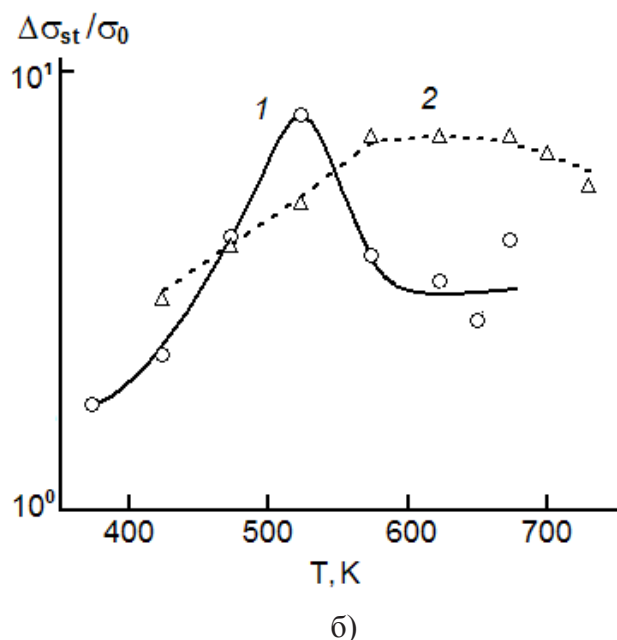
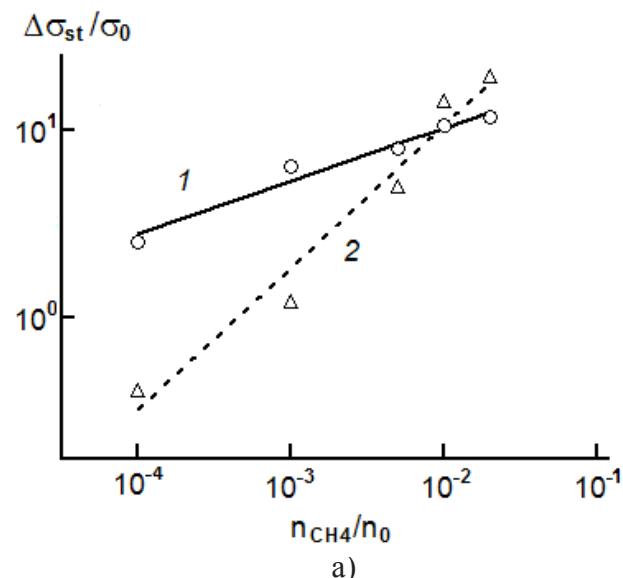
Рис. 4. Зависимости стационарного значения отклика  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  (1) и плотности образца  $\rho$  (2) от содержания добавки оксида серебра  $v$  и зависимость  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  от плотности образца (2).  $n_{CH_4}/n_0 = 0,005$ ;  $T = 523$  К.

### 3.3. Сравнение сенсорных характеристик керамики ZnO-Ag для метана и пропан-бутановой смеси

На рис. 5 приведены зависимости стационарного значения отклика на воздействие метана и технической пропан-бутановой смеси. Такое сравнение представляется важным для оценки селективности газочувствительных свойств исследуемого материала. Выбор технической пропан-бутановой смеси обусловлен тем, что данные о сенсорных свойства керамики на ее воздействие уже представлены в литературе [16]. Логарифмический масштаб использован для более наглядного изображения обсуждаемых закономерностей.

Как видно из рис. 5, зависимости отклика образцов исследуемой керамики на воздействие обоих адсорбатов схожи. Концентрационные зависимости  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  спрямляются в двойных логарифмических координатах (рис. 5 а). Однако, чувствительность керамики на воздействие метана выше при

малых его концентрациях. При высоких концентрациях использованных адсорбатов – наоборот, больший отклик на воздействие пропан-бутановой смеси.



**Рис. 5.** Зависимости стационарного отклика  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  образцов керамического оксида цинка с добавкой оксида серебра  $\nu = 1,5$  мас. % при  $T = 523$  К от относительной концентрации метана (1) и смеси пропана с бутаном (2) (а) и при  $n_{CH_4}/n_0 = 0,005$  от температуры (б).

Температурные зависимости  $\Delta\sigma_{st}/\sigma_0$  имеют максимумы (рис. 5 б). Максимум ука-

занных зависимостей для пропан-бутановой смеси более широкий, что, по-видимому, связано с наличием двух углеводородов в ее составе. Максимум наблюдается на более высоких температурах, чем для метана. Этот результат находится в соответствии с данными для паров предельных одноатомных спиртов [13, 14] и представлениями о том, что с увеличением молярной массы газообразного углеводорода температура максимума смещается в сторону больших температур.

### Выводы

Керамическая система ZnO-Ag обладает достаточно высокой чувствительностью электропроводности к метану, сравнимой с значениями для технической пропан-бутановой смеси.

Для описания механизма газочувствительности керамики ZnO-Ag по отношению к углеводородам применима барьерная модель. Добавка серебра, вводимая в виде его оксида при изготовлении керамики, приводит к уменьшению плотности образцов и следовательно увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению газочувствительности.

Газовая чувствительность керамики на основе ZnO имеет некоторую селективность в отношении исследованных нами газообразных углеводородов. Различия наблюдаются в температурных зависимостях отклика, а также в зависимостях отклика от парциального давления. Для углеводородов с более высокой молярной массой максимум температурной зависимости отклика сдвигается в сторону более высоких температур.

### Список использованной литературы

- [1]. L.A. Obvintseva. Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air, Russian Journal of General Chemistry 78 (12) pp. 2545–2555 (2008).
- [2]. B. Bhooloka Rao. Zinc oxide ceramic semiconductor gas sensor for ethanol vapor, Mater. Chem. Phys. 64, pp. 62-65 (2000).
- [3]. C. C. Hsiao, & L. S. Luo. A rapid process for fabricating gas sensors. Sensors, 14(7), pp. 12219-12232 (2014).

- [4]. R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, & A. Umar. Zinc oxide nanostructures for NO<sub>2</sub> gas-sensor applications: a review. *Nano-Micro Letters*, 7(2), pp. 97-120 (2015).
- [5]. Y. Hong, C. H. Kim, J. Shin, K. Y. Kim, J. S. Kim, C. S. Hwang, & J. H. Lee. Highly selective ZnO gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232, pp. 653-659 (2016).
- [6]. A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur, I.V. Gomiiko. The analysis of gas sensitive effects in the zinc oxide based ceramics systems, *Sens. Electron. Microsyst. Technol.* 3-7 (in Ukrainian). pp. 45-46 (2006).
- [7]. S. S. Karpova, V. A. Moshnikov, S. V. Mjakin, & E. S. Kolovangina. Surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Semiconductors*, 47(3), pp. 392-395. (2013).
- [8]. J. Jose, & M. A. Khadar. Role of grain boundaries on the electrical properties of ZnO-Ag nanocomposites: an impedance spectroscopic study. *Acta materialia*, 49(4), pp. 729-735 (2001).
- [9]. ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, 98, Article ID: 041301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666> (2005).
- [10]. S. T. Kuo, W. H. Tuan, J. Shieh, & S. F. Wang. Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16), pp. 4521-4527 (2007).
- [11]. R. Deng, Y. Zou, & H. Tang. Correlation between electrical, optical properties and Ag 2+ centers of ZnO: Ag thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 403(12), pp. 2004-2007 (2008).
- [12]. A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur, J.A. Aguilar-Martinez, A.B. Glot. ZnO-Ag ceramics for ethanol sensors, *Ceram.Int.* 39 pp. 2323-2330 (2013).
- [13]. A. Y. Lyashkov, & A. S. Tonkoshkur. Gas sensitivity of ZnO-based ceramics to vapors of saturated monohydric alcohols. *Materials Chemistry and Physics*, 140(1), pp. 31-36 (2013).
- [14]. A. Y. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur. The selectivity of gas sensitivity of ZnO ceramics doped with Ag<sub>2</sub>O to alcohol pairs. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 3(9), pp. 70-75 (in Russian) (2012).
- [15]. A. I. Uddin, D. T. Phan, & G. S. Chung. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, pp. 362-369 (2015).
- [16]. A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, E. L. Povzlo. Sensitivity conductivity of the ceramic ZnO with the addition of silver to propane-butane mixture. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, (12, № 2), pp. 71-77 (2015).
- [17]. G.P. Khomchenko. *Himiya. Vysshaya shkola*, M. 368 s. (1989).
- [18]. P. Mitra, & A. K. Mukhopadhyay. ZnO thin film as methane sensor. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Sciences*, 55(3), pp. 281-285 (2007).
- [19]. S. Roy, H. Saha, & C. K. Sarkar. High sensitivity methane sensor by chemically deposited nanocrystalline ZnO thin film. *International journal on smart sensing and intelligent systems*, 3(4) (2010).
- [20]. I.A. Myasnikov, V.Ya. Sukharev, L.Yu. Kupriyanov, S.A. Zavyalov. *Poluprovodnikovyye sensoryi v fiziko-himicheskikh issledovaniyah*. Nauka, M. 327 s. (1991).

Стаття надійшла до редакції 30.11.2016 р.

UDC 517.312:621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86655

## SENSITIVITY CONDUCTIVITY OF THE CERAMIC ZnO WITH ADDITION OF SILVER TO METHANE

*E. L. Povzlo, A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur*

*Department of Physics, Electronics and Computer Systems, Dniepropetrovsk National University,  
Gagarin Av. 72, Dniepro 49010, Ukraine  
Phone. +380638409592, e-mail: vdu@yandex.ua*

### Summary

Purpose of the paper was the experimental research of sensitivity of the electrical conductivity of ZnO ceramics with the addition of silver to the presence of methane in the air environment, and also obtained results were compared with data of gas sensitivity of ceramics to other hydrocarbons.

Research methods. The samples were made of ZnO powders and Ag<sub>2</sub>O submicron ceramic technology. We learned the changes in the electrical conductivity of the experimental samples by placing them in an environment containing methane or other hydrocarbons.

The kinetics of the response was investigated by placing / retrieving the sensor into the measurement cell filled with a mix of air and reactive gas.

We learned the dependence of the response from the time spent in the active medium, from the ceramic temperature and from the concentration of active gas.

Methane was synthesized at the laboratory by heating a mixture of sodium hydroxide and sodium acetate.

We used propane-butane mixture PBA brand (LPG), containing  $50 \pm 10\%$  of propane, butane, and not more than 6% of unsaturated hydrocarbons to compare obtained results with the data for other gaseous hydrocarbons

Results of the research. It found that the sensitivity of the leaned ceramics has a certain selectivity. This is detected by the displacement maximum of the temperature dependence of response to higher temperatures for the hydrocarbons with a higher molecular weight (propane, butane) in comparison with methane.

Conclusions. To describe the gas sensitivity ZnO-Ag mechanism ceramics in relation to hydrocarbons applicable barrier model.

It is shown that the conductivity of the ceramic has a sufficiently high sensitivity to methane and is comparable with the values for other gaseous hydrocarbons. Its increase can be achieved by adding silver into the ceramic additive that reduces its density.

**Keywords:** Zinc oxide, silver, sensor, gas sensing, electrical conductivity, ceramics, methane, grain boundary

## ЧУТЛИВІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КЕРАМІКИ ZnO З ДОМІШКОЮ СРІБЛА ДО МЕТАНУ

*Є. Л. Повзло, О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур*

*Дніпровський національний університет ім. О. Гончара  
49010, Україна, Дніпро, пр. Гагаріна, 72, каф. радіоелектроніки,  
тел. +380638409592, e-mail: vdnu@yandex.ua*

### Реферат

Метою роботи було експериментальне дослідження чутливості електропровідності кераміки ZnO з домішкою срібла до присутності в повітряному середовищі метану, а також зіставлення отриманих результатів з даними про газочутливість цієї кераміки до інших вуглеводнів.

Методика досліджень. Використовувалися зразки, виготовлені з порошків ZnO і Ag<sub>2</sub>O субмікронного розміру по керамічній технології. Вивчалася зміна електропровідності експериментальних зразків при введенні їх до середовища, що містить метан або інші вуглеводні.

Кінетика відгуку досліджувалася шляхом введення - виведення сенсора в вимірювальну камеру заповнену сумішшю повітря і детектуємого газу.

Досліджувалися залежності відгуку від часу знаходження в активному середовищі, від температури кераміки, від концентрації активного газу.

В експериментах використовувався метан синтезований лабораторним методом шляхом нагрівання суміші гідроксиду натрію та ацетату натрію.

Для порівняння отриманих результатів з даними для інших газоподібних вуглеводнів використовувалася пропан-бутанова суміш марки ПБА (пропан-бутан автомобільний), що містить 50 ± 10% пропану, бутан і не більше 6% ненасичених вуглеводнів.

Результати дослідження. Встановлено, що чутливість дослідженої кераміки має деяку селективність. Це проявляється в зміщенні максимуму температурної залежності відгуку в сторону високих температур для вуглеводнів з більшою молекулярною масою (пропан, бутан) в порівнянні з метаном.

Висновки. Для опису механізму газочутливості кераміки ZnO-Ag по відношенню до вуглеводнів може бути застосована бар'єрна модель.

Показано, що досліджена кераміка має досить високу чутливість електропровідності до метану, порівняної зі значеннями для інших газоподібних вуглеводнів. Її збільшення може бути досягнуто введенням в кераміку домішки срібла, що призводить до зменшення її густини.

**Ключові слова:** оксид цинку, срібло, сенсор, газочутливість, електропровідність, бутан, пропан, кераміка, міжкристалітні бар'єри



# SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

## ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРИ

PACS 73.63.-b УДК 669; 621.315; 621.793  
DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86662

### ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК $Al_2O_3$

*А. Ю. Кизяк<sup>1</sup>, А. А. Євтух<sup>1</sup>, О. В. Стеблова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
пр. Науки, 41, 03028, Київ, Україна, delta-epsilon@rambler.ru; anatoliy.evtukh@gmail.com;*  
<sup>2</sup>*Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка,  
Київ, Україна; e-mail: steblovia@gmail.com*

### ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК $Al_2O_3$

*А. Ю. Кизяк, А. А. Євтух, О. В. Стеблова*

**Анотація.** В даній роботі наведені результати отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  в розчинах щавлевої та ортофосфорної кислот. Були отримані експериментальні зразки пористих плівок  $Al_2O_3$  з алюмінієвих шарів товщиною менше 2 мкм лише в певному розчині щавлевої кислоти. Отримані пористі плівки  $Al_2O_3$  мають наступні геометричні параметри: діаметр пор від 20 до 35 нм, відстань між порами від 70 до 150 нм в залежності від напруги анодування. Однак матриця пор плівки  $Al_2O_3$  є не повністю впорядкованою і області впорядкування спостерігаються лише на невеликих площах.

**Ключові слова:** нанопористі плівки  $Al_2O_3$ , нанотехнологія, анодування, самоорганізація, щавелева та ортофосфорна кислоти

### FORMATION OF NANOPOROUS $Al_2O_3$ FILMS

*A. Yu. Kizjak, A. A. Evtukh, O. V. Steblova*

**Abstract.** This paper presents the results on formation of the porous  $Al_2O_3$  films in solutions of phosphoric and oxalic acids. Experimental samples with nanoporous  $Al_2O_3$  films in case of aluminum layers thinner than 2 mm were obtained only in the solution of oxalic acid. The resulting porous  $Al_2O_3$

films have the following geometric parameters: pore diameter from 20 to 35 nm, the distance between the pores from 70 to 150 nm depending on anodizing voltage. However, the matrix of pores in  $Al_2O_3$  film is not quite ordered and ordering is observed only on small areas.

**Keywords:** nanoporous  $Al_2O_3$  film, nanotechnology, anodization, self-organization, oxalic and phosphoric acids

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК $Al_2O_3$

*А. Ю. Кизяк, А. А. Евтух, О. В. Стеблова*

**Аннотация.** В данной работе приведены результаты получения пористых пленок  $Al_2O_3$  в растворах щавелевой и ортофосфорной кислот. Были получены экспериментальные образцы пористых пленок  $Al_2O_3$  из алюминиевых слоев толщиной менее 2 мкм лишь в определенном растворе щавелевой кислоты. Полученные пористые пленки  $Al_2O_3$  имеют следующие геометрические параметры: диаметр пор от 20 до 35 нм, расстояние между порами от 70 до 150 нм в зависимости от напряжения анодирования. Однако матрица пор пленки  $Al_2O_3$  является не полностью упорядоченной и области упорядочения наблюдаются лишь на небольших площадях.

**Ключевые слова:** нанопористые пленки  $Al_2O_3$ , нанотехнология, анодирование, самоорганизация, щавелевая и ортофосфорная кислоты

### Вступ

Оксиди алюмінію, що мають пористу структуру і виготовлені анодуванням алюмінію досліджуються вже понад 40 років [1]. В останнє десятиліття акцентується особлива увага на виготовленні плівок пористого анодного оксиду алюмінію (ПАОА) з впорядкованим масивом пор. Це зумовлено можливістю використання плівок анодного оксиду алюмінію в якості шаблонів або вихідних матеріалів при виготовленні різних наноструктур, таких як нанодроги, нанотрубоки та нанопористі плівки. Ці наноб'єкти були використані в різних перспективних застосуваннях [2], таких як середовища для магнітного запису інформації [3], термоелектричні матеріали [4], оптичні матеріали [5], датчики [6,7,8,9], для зберігання енергії [10], фотокаталіз [11], фотоелектричні пристрої [12] і біоматеріали [13]. На даний час були отримані плівки ПАОА з діаметром пор в діапазоні від 4 до 250 нм, густиною вище, ніж  $10^{15}$  пор/м<sup>2</sup>, а товщина плівки варіюється від 0,1 до 300 мкм. Розподіл діаметру пор в таких плівках є функцією підготовки плівки і, як правило, близький до монодисперсного.

Однак питання отримання структурованих плівок ПАОА з шарів алюмінію товщиною, менше 2-3 мкм на даний час є не достатньо відпрацьованим. В даній роботі представлені експериментальні результати по отриманню структурованих плівок ПАОА з шарів алюмінію товщиною менше 2 мкм.

### Експеримент

**Установка для виготовлення зразків з плівкою ПАОА.** В наших експериментах процеси анодного окислення плівок алюмінію проводились при постійній напрузі. Схеми експериментальної установки та комірки анодного окислення показані на рис.1.

Схема експериментальної установки для вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ, рис.1а) в процесі анодного окислення включає наступні прилади: Б5-50 – стабілізоване джерело напруги ( $U=const$ ); А – PICOAMMETER 6480 KEITHLEY для виміру струму в процесі анодування; V - вольтметр для контролю прикладеної напруги; ЛКД та R складають схему обмеження критичного струму.

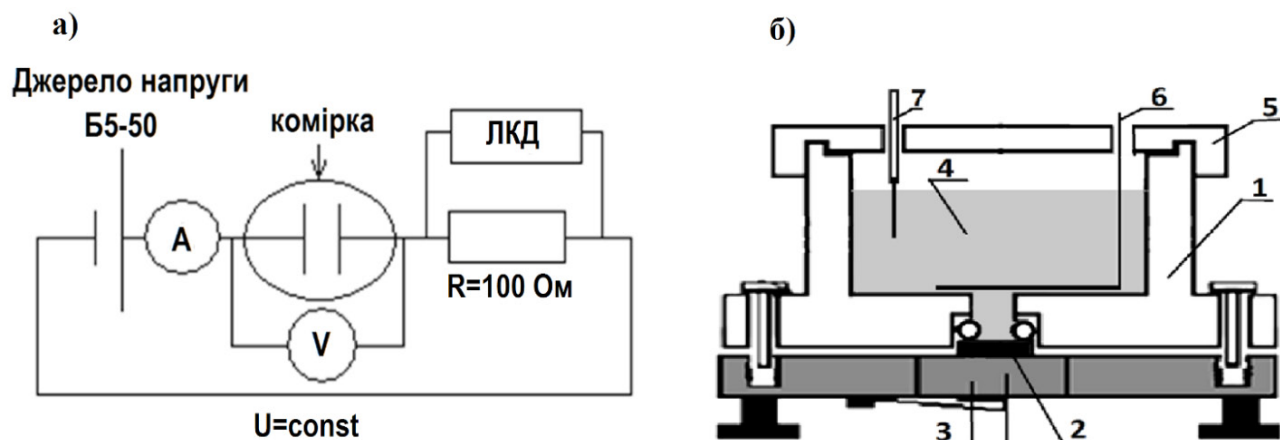


Рис. 1. Схема вимірювання ВАХ при процесі анодування (а) та схематичне зображення комірки анодного окислення (б).

Комірка для анодного окислення (рис.1б) являє собою фторопластовий циліндр 1, в якому є два отвори. Отвір в нижній частині циліндра обмежує площу зразка 2, на якому відбувається процес анодного окислення алюмінієвої плівки. Підкладка 3, на якій розміщений зразок з плівкою алюмінію, служить одним з електродів, що заземляється. Через верхній отвір циліндр заповнюється електролітом 4, а потім закривається кришкою 5. До кришки кріпиться верхній платиновий (Pt) електрод 6, який вводиться в стакан для подачі напруги на зразок. Через отвір в кришці вводиться термометр 7 для періодичного контролю температури електроліту.

#### **Виготовлення експериментальних зразків.**

Зразки були двох видів: 1) на кремнієвій підкладці р-типу (КДБ-40/100) методом магнетронного розпилення була нанесена плівка алюмінію товщиною  $\sim 2$  мкм та 2) на кремнієвій підкладці р-типу (КДБ-40/100) методом магнетронного розпилення була осаджена тонка ( $\sim 5$  нм) плівка золота, а поверх неї нанесена плівка алюмінію товщиною  $\sim 2$  мкм.

Процес анодування алюмінієвої плівки проходив в два етапи [14]. Загальна схема наступна. Кремнієві підкладки з плівкою алюмінію спочатку знежирювали в ацетоні, і потім здійснювали електрополіровку. Далі проводилось двоступеневе анодування. Плівка ПАОА, яка отримана на першому етапі, видалялась з метою формування певного

рельєфу на поверхні алюмінію, який на другому етапі анодування повинен сприяти більш впорядкованому формуванню пор в плівці ПАОА.

## **Результати та обговорення**

### **1. Анодування в щавлевій кислоті.**

**Вплив напруги на процес анодування.** В даних експериментах проводилась розробка технологічного процесу формування плівок нанопористого  $Al_2O_3$  на підкладках без нижнього прошарку золота. Для формування плівок використовувався двостадійний процес анодування, за допомогою якого формуються упорядковані довгі пори. Перед початком анодування, зразок обезжирювали в 5%- розчині NaOH при  $60^\circ C$ , потім нейтралізували в 50% розчині нітратної кислоти і видаляли з нього оксид, після чого прикладали електричне поле в електрохімічній комірці. Перший етап анодного окислення проводився в 0,5 М розчині щавлевої кислоти при напрузі 40 В і температурі  $2,7^\circ C$  протягом 10 хв. Потім весь пористий оксид алюмінію видалявся в суміші кислот 0,2 М  $H_2CrO_4$  і 0,4М  $H_3PO_4$  при  $60^\circ C$  протягом 10 хв. Поверхня алюмінієвої плівки після травлення показана на рис. 2.

Потім знову проводився процес анодування в 0,5 М розчині щавлевої кислоти при напрузі 40 В і температурі  $2,7^\circ C$  протягом 25 хв. На рис. 3 представлені пори отриманні при вище описаних умовах.

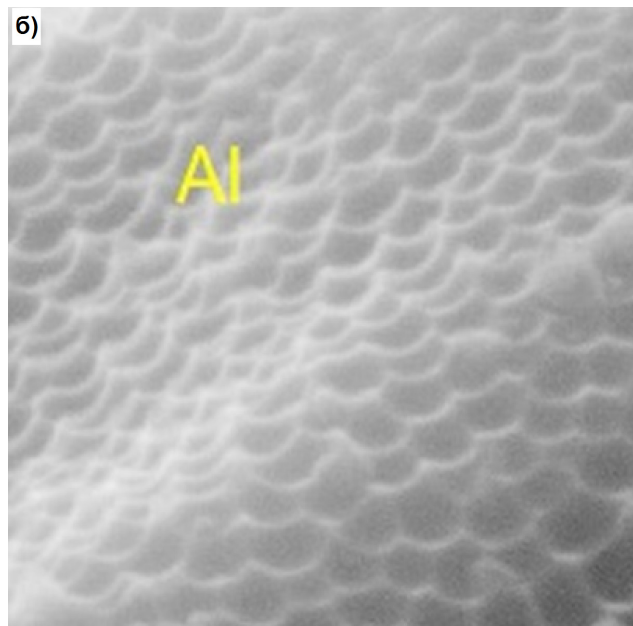
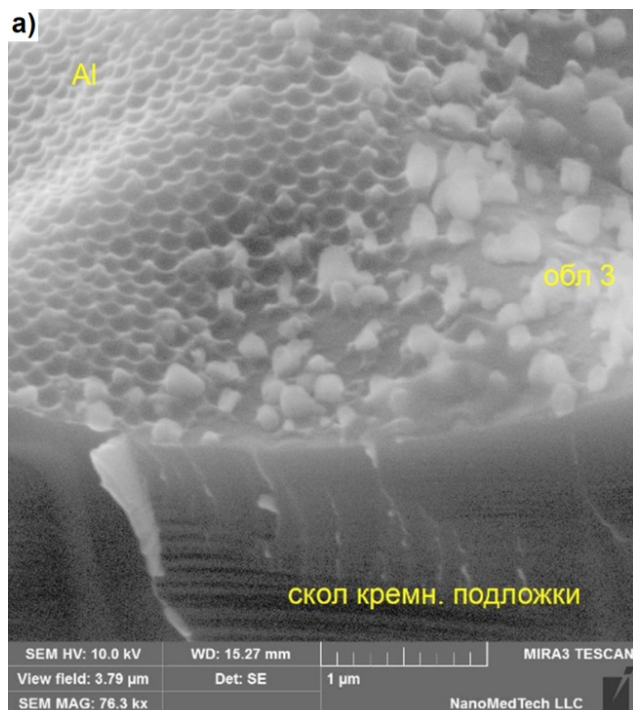


Рис. 2. Поверхня алюмінієвої плівки після травлення першого анодного окисла: а) – (Al – область з плівкою алюмінію, ), б) – збільшений фрагмент.

Часова залежність струму в процесі анодування при постійній напрузі 40 В показана на рис. 4а. Хід залежності струму від часу (рис. 4а) включає згідно загальної схеми наступну послідовність утворення пор: за час від 0 до 25 хв. відбувається утворення плівки бар'єрного типу, та в бар'єрні плівці з'являються окремі проколи і тріщини - по-

передники пор. В інтервалі від 25 хв. і далі, де густина струму починає зростати, формується пориста структура плівки, це підтверджує й рис. 3, який показує, що алюмінієва плівка не дотравлена до кінця, тобто процес формування пор не закінчений.

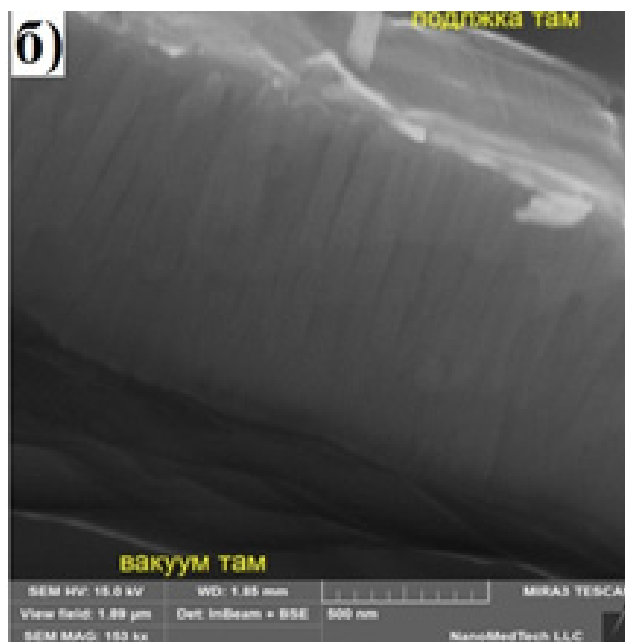
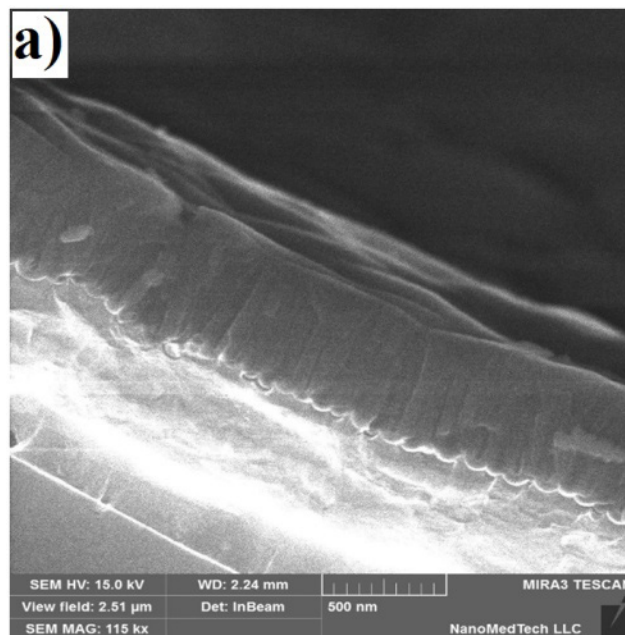


Рис. 3. Пористий  $Al_2O_3$ , діаметр пор  $d \sim 20$  нм,  $(0,5M H_2C_2O_4)$ .



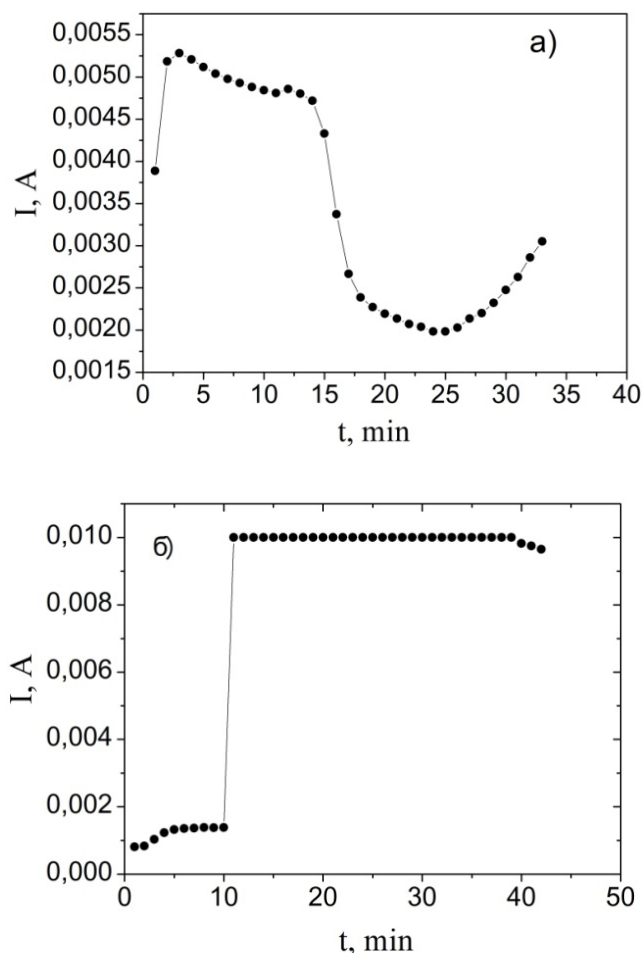


Рис. 4. Часова залежність струму при анодуванні: а)  $U_a = 40$  В; б)  $U_a = 60$  В.

Далі (рис. 4б) представлені результати анодування проведені в аналогічному вище режимі (0,5 М  $H_2C_2O_4$  при  $t=25$  хв,  $T=2,8$  °С,  $H_2C_2O_4$ ), але напруга підвищена до  $U_a = 60$ В. Зображення на SEM отриманої структури показано на рис. 5, а ВАХ на рис. 4б. Поверхня плівки (рис. 5а) характеризується двома рівнями неоднорідностей. Перший рівень характеризується наявністю великих «лускатих» областей, які вказують на неоднорідність по товщині плівки оксиду алюмінію. Розміщені ці області «хаотично» по поверхні. Формально вони не є центрами зародження пор. Другий рівень неоднорідностей характеризується наявністю «лускатих» областей, з яких складаються попередні області. Густина їх значно більша ніж попередніх «лускатих» областей. Точки перетину вершин цих областей і є центрами зародження пор. На рис. 5 вони зображені у вигляді темних точок діаметром менше 50 нм. Густина їх значно більша ніж

«лускатих» областей. Це і є пори які утворилися в результаті процесу анодування алюмінію. Розмір цих пор знаходиться переважно в межах 20-35 нм (рис. 5в,г). Необхідно відмітити також про можливий вплив площини кремнієвої підкладки, яка має не дуже плоску поверхню (рис. 5б), на параметри плівок сформованих на цій поверхні.

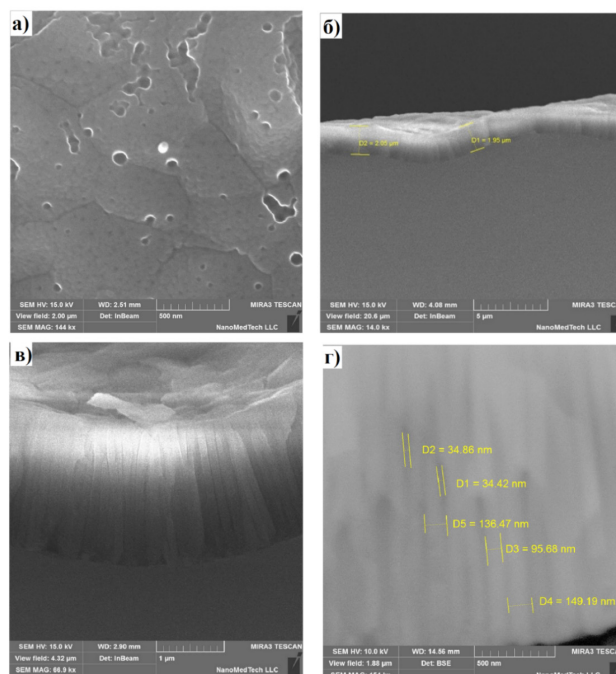


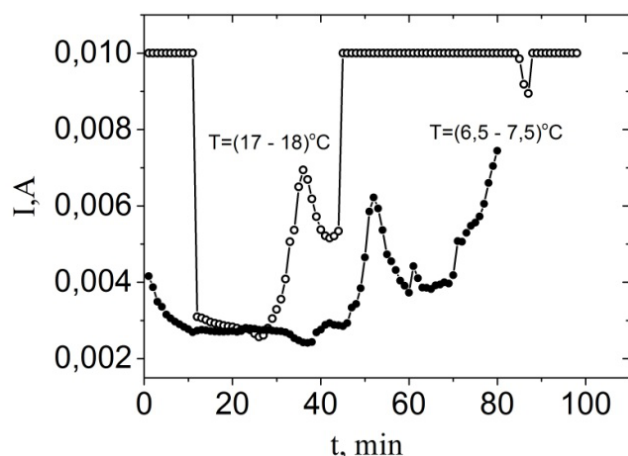
Рис. 5. HR SEM зображення пористого  $Al_2O_3$  отриманого в кислоті  $H_2C_2O_4$  при напрузі 60 В.

Зміна струму в процесі анодування (рис. 4б) показує, що процес анодування проходить значно швидше ніж при напрузі 40 В. Якщо в першому випадку ( $U_a = 40$  В) процес формування пор не закінчився протягом 25 хвилин, то у другому випадку ( $U_a = 60$  В) для повного анодування вистачило приблизно 10 хвилин, на це вказує різкий скачок струму на рис. 4б, а також рис. 5б (плівка алюмінію повністю проанодована).

Перші два етапи (утворення плівки бар'єрного типу, та поява в бар'єрній плівці окремих проколів і тріщин) відбуваються занадто швидко щоб зафіксувати їх на ВАХ. Таким чином підвищення напруги анодування приводить до збільшення швидкості анодування. На розмір пор (діаметр) така зміна напруги майже не вплинула (із порівняння рис. 3б та рис. 5 в,г).



**Вплив температури електроліту на процес анодування.** На рис. 6 показані результати зміни струму від часу анодування. Параметром є температура електроліту. Необхідно уточнити, що в процесі анодування вимірювання температури відбувалось в ванночці, в якій знаходилась комірка. Безпосередньо температура електроліту в комірці для анодування визначалась на початку та в кінці процесу.



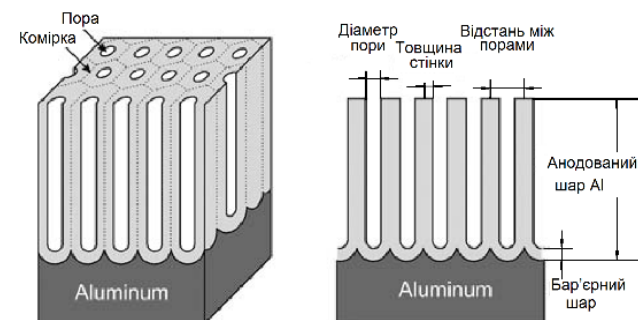
**Рис. 6.** Співвідношення між струмом через структуру та тривалістю процесу анодування для різних температур електроліту. Режим анодування:  $U_a = 40$  В, електроліт  $0,4M H_2C_2O_4$ .

Як видно з рис. 6, температура електроліту в даному випадку суттєво впливає на швидкість процесу. Підвищення температури прискорює процес анодування.

Таким чином в результаті проведених досліджень по отриманню пористої структури оксиду алюмінію були отримані пористі плівки  $Al_2O_3$  з лінійними порами довжиною близько 2 мкм, та діаметром від 20 до 35 нм. Однак необхідно відзначити, що пори в структурі плівки  $Al_2O_3$  розташовані відносно рівномірно по площі, але не відповідають регулярній структурі. Необхідно відзначити, що відомі літературні дані також не вказують на наявність регулярних пористих структур отриманих на плівках алюмінію товщиною не більше 2 мкм, як в нашому випадку.

**Комірка пористого анодного окислу.** Схематичне зображення структури плівки анодного окислу алюмінію (а) та її поперечний

розріз (б) показано на рис. 7. Основними геометричними параметрами комірки є діаметр пори  $D_p$ , та відстань  $D_{int}$  між порами. В силу того, що остаточний механізм анодного окислення не з'ясований до кінця, розрахунок параметрів комірки в основному носить емпіричний характер.



**Рис. 7.** Схематичне зображення структури плівки анодного окислу алюмінію (а) та її поперечний розріз (б).

Одним з найбільш важливих параметрів для визначення геометричних розмірів ПАОА є прикладена напруга. Вплив прикладеної напруги було показано емпірично і в інших роботах, наприклад, в [15,16] і показано, що найбільш суттєве співвідношення між прикладеною напругою ( $U_a$ ) і відстанню між порами ( $D_{int}$ ) в плівках ПАОА (отриманих в щавлевій, сірчаній та фосфорній кислотах) часто задовільно описується наступним виразом

$$D_{int} = 2,5U_a \quad (1)$$

В наших експериментах (зразки виготовлені в щавлевій кислоті) при напрузі  $U_a = 40$  В було отримано відстань між порами  $D_{int} \sim 70-90$  нм (розрахунок згідно виразу (1) дає значення  $\sim 100$  нм), аналогічно для  $U_a = 60$  В маємо  $D_{int} \sim 134-150$  нм (згідно виразу (1)  $\sim 150$  нм).

**Формування плівок  $Al_2O_3$  в структурах з прошарком золота.** Поверхня структури з нижнім прошарком шаром золота перед анодуванням піддавалась травленню в складному травнику ( $H_3PO_4 + H_2CrO_4$ ): (0.2M+0.4M) та промивці в деіонізованій воді (таблиця 1, колонка 2). В режимах анодування

змінювались температура електроліта та час анодування (таблиця 1, колонка 3). Результати спостереження на СЕМ не показали наявності впорядкованих пор в структурах незалежно від різних варіантів анодування в структурах з золотою плівкою. Один з варіантів показаний на рис. 8. З рис. 8 видно, що як на поверхні (а), так і в об'ємі (б) отвори, мають випадкову різноманітну конфігурацію. Це може свідчити про те, що окрім режимів анодування на відсутність лінійної конфігурації пор впливає інший додатковий чинник (можливо контактна різниця потенціалів).

Таблиця 1.

Режими підготовки та анодування алюмінію.

Номер варіанту	Підготовка пластин	Режим анодування
1	2	3
1	N пластини Al_5 <u>Травлення</u> ( $H_3PO_4+H_2CrO_4$ ): (0.2M+0.4M) Час $t=10$ хв; Промивка в деіонізованій $H_2O$ .	<u>Вид кислоти</u> $H_2C_2O_4$ $T_0=1^\circ C$ $T_k = 2.5^\circ C$ Час= 2год $U=40$ В, $I=0.02$ А, $I_k=0,11$ А <u>Електрод (Pt)</u>
2	Вихідний матеріал: Si+Au(5nm)+Al N пластини Al_6 <u>Травлення</u> ( $H_3PO_4+H_2CrO_4$ ): (0.4M+0.2M) Час $t=10$ хв; Промивка в деіонізованій $H_2O$ .	<u>Вид кислоти</u> $H_2C_2O_4$ $T_0=5.6^\circ C$ $T_k = 5^\circ C$ Час= 2год $U=40$ В, $I=0.1$ А <u>Електрод (Pt)</u>
3	Вихідний матеріал: Si+Au(5nm)+Al N пластини Al_7 <u>Травлення</u> ( $H_3PO_4+H_2CrO_4$ ): (0.2M+0.4M) Час $t=10$ хв; Промивка в деіонізованій $H_2O$ .	<u>Вид кислоти</u> $H_2C_2O_4$ $T_0=1.1^\circ C$ $T_k = 2.5^\circ C$ Час= 40 хв. $U=40$ В, $I=0.01$ А <u>Електрод (Pt)</u>

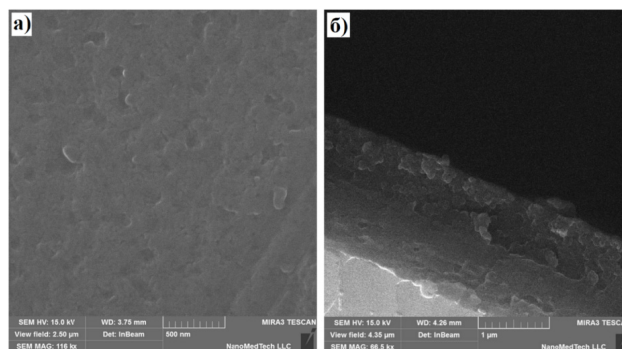


Рис. 8. Зображення поверхні (а) та поперечного розрізу (б) оксиду алюмінію після анодування плівки алюмінію в розчині 0,4 М  $H_2C_2O_4$ . Прикладена напруга 40 В протягом 120 хвилин.

## 2. Анодування в ортофосфорній кислоті $H_3PO_4$ .

На рис. 9 показана поверхня структури після анодування в розчині 0.5M  $H_3PO_4$  при температурі  $T = 1,9^\circ C$ . Була прикладена напруга 75 В протягом 40 хвилин.

Вид поверхні (рис.9) плівки алюмінію, що проходила анодування в розчині 0.5M  $H_3PO_4$  показує наявність пор в плівці. На відміну від пор, які утворюються в щавлевій кислоті і мають переважну форму кола, то в даному випадку сформовані пори мають різну конфігурацію, як в вигляді кола, так і інших фігур. Про структурну впорядкованість говорити неможливо. Поперечний розріз структури (рис. 9б) показує, розмір пор (діаметр пор) не менше 100 нм.

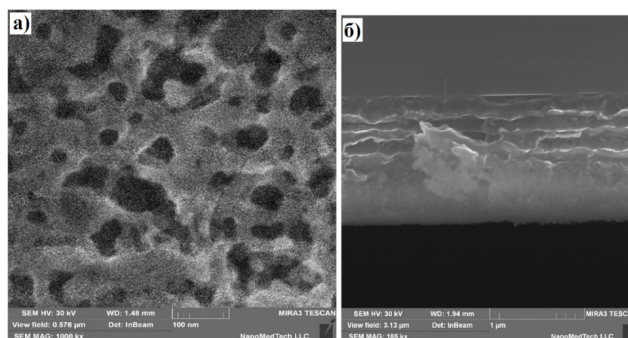


Рис. 9. Зображення поверхні (а) та поперечний розріз (б) структури оксиду алюмінію після анодування плівки алюмінію в розчині 0.5M  $H_3PO_4$  при температурі  $T = 1,9^\circ C$ . Прикладена напруга 75 В протягом 40 хвилин.

В процесі анодування плівки алюмінію з прошарком плівки золота (~5 нм) в електроліті 0.4М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  структура пористого оксиду алюмінію з впорядкованим розташуванням пор не була отримана. Режим анодування наступний: 0.4М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура електроліту < 4,4 °С,  $U_a = 40\text{В}$ ,  $t=80$  хвилин.

### Висновки

У результаті проведених експериментів по формуванню нанопористої плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  були отримані зразки пористих плівок з алюмінієвих шарів товщиною меншою 2 мкм в щавлевій кислоті. Отримані пористі плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мають наступні геометричні параметри: діаметр пор від 20 до 35 нм, відстань між порами від 70 до 150 нм в залежності напруги анодування. Досліджено вплив параметрів процесу анодування (напруга, температура електроліту) і показано, що підвищення прикладеної напруги та температури електроліту прискорює процес анодування. Матриця пор, що отримана на плівках алюмінію товщиною не більше 2 мкм, не структурована, тобто пори рівномірно, але хаотично розміщені по площині плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , впорядковані області спостерігаються лише на невеликих площах. При використанні електроліту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  відтворювану матрицю пор на тонких плівках алюмінію не отримали. Самоформуванням це ймовірно неможливо виконати на даний момент через надто товстий «жертвний шар» після якого пори починають рости в певній упорядкованості. Товщина цього шару Al ймовірно більше 2 мкм.

### Список використаної літератури

[1]. G. D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing // *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Edited by Ali Eftekhari, pp.1 – 116, Weinheim: WILEY –VCH (2008).

[2]. H. Segawa, H. Okano, K. Wada, and S. Inoue. Fabrication of alumina films with laminated structures by ac anodization // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15, 014209 (2014).

[3]. A. L. Friedman and L. Menon. Optimal Parameters for Synthesis of Magnetic Nanowires in Porous Alumina // *J. Electrochem. Soc.*, 154(4), E68-E70 (2007).

[4]. N. Peranio, E. Leister, W. Tillner, O. Eibl and K. Nielsch. Stoichiometry Controlled, Single-Crystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanowires for Transport in the Basal Plane // *Adv. Funct. Mater.*, 22, pp. 151-156 (2012).

[5]. T. Kumeria and D. Losic. Controlling interferometric properties of nanoporous anodic aluminium oxide // *Nanoscale Res. Lett.*, 7, p. 88 (2012).

[6]. E. Kurowska, A. Brzyzka, M. Jarosz, G. D. Sulka, and M. Jaskula. Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$  // *Electrochim. Acta*, 104, pp. 439-447 (2013).

[7]. G. D. Sulka, K. Hnida, and A. Brzyzka. pH sensors based on polypyrrole nanowire arrays // *Electrochim. Acta*, 104, pp. 536-541 (2013).

[8]. C. Marichy, M. Bechelany, and N. Pinna. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications // *Adv. Mater.*, 24, pp. 1017-1032 (2012).

[9]. R. Lü, W. Zho, K. Shi, Y. Yang, L. Wang, K. Pan, C. Tial, Z. Ren, and H. Fu. Alumina decorated  $\text{TiO}_2$  nanotubes with ordered mesoporous walls as high sensitivity  $\text{NO}_x$  gas sensors at room temperature // *Nanoscale*, 5, pp. 8569-8576 (2013).

[10]. S. Mubeen, N. Singh, J. Lee, G. D. Stucky, M. Moskovits, and E. W. McFarland. Synthesis of Chemicals Using Solar Energy with Stable Photoelectrochemically Active Heterostructures // *Nano Lett.*, 13(5), pp. 2110–2115 (2013).

[11]. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima. Self-Organized Nanoporous Anodic Titania Films and Ordered Titania Nanodots/Nanorods on Glass // *Adv. Funct. Mater.*, 15, p. 1343 (2005).

[12]. T. R. B. Foong, Y. Shen, X. Hu, and A. Sellinger. Template-Directed Liquid ALD Growth of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays: Properties and Potential in Photovoltaic Devices // *Adv. Funct. Mater.*, 20, pp. 1390-1396 (2010).

[13]. F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda. Flow-Through-Type DNA Array Based on Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Substrate // *Adv. Mater.*, 16, pp. 2105-2108 (2004).

[14]. H. Masuda, and K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*, 268, pp. 1466 – 1468 (1995).

[15]. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Rob-

inson. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum // J. Electrochem. Soc., 100(9), pp. 411-419 (1953).

[16]. J. P. Osullivan, and G. C. Wood. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous

Anodic Films on Aluminium // Proc. R. Soc. London., Ser. A(317), p. 511 (1970).

Стаття надійшла до редакції 26.05.2016 р.

PACS 73.63.-b UDC 669; 621.315; 621.793

DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86662

## FORMATION OF NANOPOROUS $Al_2O_3$ FILMS

*A. Yu. Kizjak, A. A. Evtukh, O. V. Steblova*

<sup>1</sup>*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine*

*41 pr. Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine, delta-epsilon@rambler.ru; anatolij.evtukh@gmail.com*

<sup>2</sup>*Institute of High Technologies at Taras Shevchenko National University of Kyiv*

*Kiev, Ukraine; e-mail: steblovia@gmail.com*

### Summary

The aim of this work was to study the possibility of porous  $Al_2O_3$  films obtaining in solution of oxalic and phosphoric acids from aluminum layer with thickness less than 2 microns deposited on the silicon substrate.

To obtain the porous  $Al_2O_3$  films the anodic oxidation process of aluminum films were performed at a constant voltage. They were two kinds of the samples. In the first case, the aluminum film was deposited on silicon substrate p-type ( $r = 40 \text{ W} \cdot \text{cm} (100)$ ) by magnetron sputtering of thickness  $\sim 2 \mu\text{m}$ , and in the second case on the same substrate was deposited two layer metal films ( $5 \text{ nm Au} + \sim 2 \mu\text{m Al}$ ). The geometric parameters of the films were analyzed with HRSEM (high-resolution scanning electron microscope). Effect of applied voltage and temperature of the electrolyte in the process of porous  $Al_2O_3$  films growth was analyzed using record of current-voltage characteristics.

As a result of experiments on the formation of nanoporous  $Al_2O_3$  films the samples of porous films with aluminum layers with thickness less than 2 microns in oxalic acid were obtained. The effect of anodizing process parameters (voltage, temperature electrolyte) has been investigated and it has been shown that increasing of the applied voltage and electrolyte temperature accelerate the anodization process. The pores matrix obtained on aluminum films thinner than  $2 \mu\text{m}$  is not structured, i.e. pores homogeneously, but randomly placed on the  $Al_2O_3$  film plane. The ordered regions were only observed on small areas. In case of using of  $H_3PO_4$  electrolyte the pore matrix hasn't been obtained.

So, on the basis of the obtained results we can conclude that for obtaining of porous  $Al_2O_3$  films with a regular arrangement of pores it is necessary the further study of impact on of the "sacrificial layer", after which the pores begin to grow with the certain regularity.

**Keywords:** nanoporous  $Al_2O_3$  film, nanotechnology, anodization, self-organization, oxalic and phosphoric acids



## ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК $Al_2O_3$

А. Ю. Кизяк<sup>1</sup>, А. А. Євтух<sup>1</sup>, О. В. Стеблова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
пр. Науки, 41, 03028, Київ, Україна, [delta-epsilon@rambler.ru](mailto:delta-epsilon@rambler.ru); [anatoliy.evtukh@gmail.com](mailto:anatoliy.evtukh@gmail.com);  
<sup>2</sup>Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, Україна; e-mail: [steblovia@gmail.com](mailto:steblovia@gmail.com)

### Реферат

Метою даної роботи було провести дослідження можливості отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  в розчинах щавлевої та ортофосфорної кислот з алюмінієвих шарів товщиною менше 2 мкм осаджених на кремнієву підкладку.

Для отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  процеси анодного окислення плівок алюмінію проводились при постійній напрузі. Зразки були двох видів. В першому випадку на кремнієвій підкладці р-типу (КДБ-40/100) методом магнетронного розпилення була нанесена плівка алюмінію товщиною  $\sim 2$  мкм, а в другому випадку на такій же підкладці спочатку методом магнетронного розпилення була осаджена тонка ( $\sim 5$  нм) плівка золота, а поверх неї плівка алюмінію товщиною  $\sim 2$  мкм. Геометричні параметри плівок аналізувались за допомогою HRSEM (високороздільного скануючого електронного мікроскопу). Вплив напруги та температури електроліту на процес отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  аналізувався за допомогою вольт-амперних характеристик.

В результаті проведених експериментів по формуванню нанопористої плівки  $Al_2O_3$  були отримані зразки пористих плівок з алюмінієвих шарів товщиною меншою 2 мкм в щавлевії кислоті. Досліджено вплив параметрів процесу анодування (напруга, температура електроліту) і показано, що підвищення прикладеної напруги та температури електроліту прискорює процес анодування. Матриця пор, що отримана на плівках алюмінію товщиною не більше 2 мкм, не структурована, тобто пори рівномірно, але хаотично розміщені по площині плівки  $Al_2O_3$ . Впорядковані області спостерігаються лише на невеликих площах. При використанні електроліту  $H_3PO_4$  відтворювану матрицю пор на тонких плівках алюмінію не отримали.

Таким чином на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що для отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  з регулярним розташуванням пор необхідно подальше вивчення факторів впливу на «жертвний шар», після якого пори починають рости в певній упорядкованості.

**Ключові слова:** нанопористі плівки  $Al_2O_3$ , нанотехнологія, анодування, самоорганізація, щавелева та ортофосфорна кислоти



## До 85-річчя члена-кореспондента НАН України Литовченка Володимира Григоровича



Доктору фізико-математичних наук, професору, члену-кореспонденту НАН України, лауреату двох Державних премій України у галузі науки і техніки, заслуженому діячу науки і техніки України, керівнику відділення Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Президенту Українського фізичного товариства (2004-2013 рр.) Литовченку Володимиру Григоровичу 24 грудня 2016 року виповнюється 85 років.

Володимир Григорович Литовченко у 1955 році закінчив з відзнакою радіофізичний факультет Київського національного університету ім. Т. Шевченка. Рік працював в НВЧ лабораторії під керівництвом акад. В.Є. Лашкарьова. Після закінчення аспірантури в Інституті фізики НАН України, де навчався під керівництвом професора В. І. Ляшенка (1957-1959 рік), захистив кандидатську дисертацію (1960 рік), а у 1970 р. – докторську, у 1974 р.

отримав звання професора. З 1968 р. – зав. відділом, а з 1987 р. – керівник відділення „Фізика поверхні та мікроелектроніка” Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.

Керівник наукової школи “Фізика поверхні напівпровідників” в Україні та міського наукового семінару цієї ж назви.

До числа основних наукових досягнень В. Г. Литовченка слід віднести такі: вперше

були розпочаті і продовжуються теоретичні та експериментальні дослідження нерівноважних квантово розмірних ефектів, що виникають на наноструктурованій поверхні напівпровідників та на їх границях поділу.

Ним відкриті стійкі квантовані поверхневі екситони (GaAs, PbS) та спостережено конденсацію електронно-діркових пар в новий фазовий стан рідкої е-д плазми на поверхні.

Спостережено також низькопорогове лазерне випромінювання з квантованої поверхні.

На базі багато долинних напівпровідників були розроблені квантові катоди високої ефективності.

Слід відзначити також суттєвий вклад В. Г. Литовченка в графенову тематику і фотовольтаїку.

У відділенні, яке очолює Володимир Григорович, функціонують єдині в Україні науково-технологічні служби: іонної імплантації різноманітних елементів з Оже та масспектрометричним пошаровим аналізом; створена плазмова PE-CVD формування високопродуктивна система формування вуглецевих алмазоподібних та графітових фаз; розроблена сертифікована система паспортизації параметрів сонячних батарей; функціонує ІЧ спектроскопічна система реконструктивного аналізу конфігурації нанорозмірної структури слабо упорядкованих середовищ.

У даний час В. Г. Литовченко очолює декілька проектів по вивченню поверхневих та тонкоплівкових наноструктурованих систем для цілей створення нового типу високоефективних сонячних перетворювачів, газових сенсорів контролю екологічно небезпечних газових середовищ, створення масивів для надвисокоємкої нано-пам’яті (по програмах Президії НАН України, Українсько-Німецьких Міжнародних програм, STCU).

Прикладні розробки, які ведуться під керівництвом члена-кореспондента НАН України В. Г. Литовченка включають: оригінальну конструкцію мобільних геліотехнологічних комплексів в рамках Державної програми «Сонячна енергетика», в т.ч. геліозварювальний

комплекс та розробку технологій формування ненапруженого мікроелектронного кремнію та ін. Низка розробок захищено патентами.

В. Г. Литовченком опубліковано понад 10 монографій (2 – одноосібні), видані „Науковою Думкою”, (Київ), у Вільнюсі, в Оксфорді, а також більш як 500 статей та 20 оглядів, брошур та методичних посібників (зокрема запрошений огляд „Vacuum nanoelectronics” (120 стор.), написано ряд статей в енциклопедичному довіднику “Semiconductor Nanostructure and Nano-devices, American Sci.Publishes, 2005). Він має також персональні публікації в журналах Phys.Rev., SEMST, Condensed Matter, УФЖ.

Професор В. Г. Литовченко здійснює велику діяльність по підготовці наукових кадрів вищої кваліфікації. Він підготував 10 докторів та 40 кандидатів фіз.-мат. наук, серед його учнів – 2 члени-кореспонденти НАН України.

Наукові досягнення В. Г. Литовченка відзначено високими державними та галузевими нагородами: орденом „За заслуги” III ст. (2011), він Лауреат Державних премій України в галузі науки і техніки (1971, 1997 р.р.); премії ім. Синельнікова (1988); Заслужений діяч науки і техніки України (1992), відзначений НАН України знаком „За наукові досягнення” (2006); знаком МОН України „За наукові досягнення” (2006); „За підготовку наукової зміни” (2008), орденом “Знак пошани” 3-го ступеня та ін.

Член-кор. В. Г. Литовченко – перший заступник голови Наукової Ради НАН України з проблеми „Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої”, Президент Українського фізичного товариства (2004 – 2013рр.), член Українських та Міжнародних наукових товариств (Європейського Фізичного та Американського Електрохімічного, SPIE, URSI (Голова Української секції), Українського Вакуумного та Оптичного товариств, Почесний член АН Вищої школи України, член наукових вчених та експертних рад України (з фізики напівпровідників, фізики твердого тіла, з фізичних та астрономічних наук), спецрад по захисту дисертацій при Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН

України та при Львівському національному університеті, член редколегій українських та міжнародних наукових журналів (УФЖ, ФХТП, SPQO, «Світ фізики», «Матеріали електронної техніки» (М), «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», член (або співголова) постійно діючих Програмних та Оргкомітетів Українських та Міжнародних наукових конференцій (Фізика напівпровідників; Фізика і хімія тонких плівок; Сенсорна електроніка та мікросистемні технології; Актуальні проблеми фізики напівпровідників; Кремній – 2002-2008 (Росія); Gettering, Defect Engineering – GADEST (Germany); DERMT (Latvia)).

Слід відзначити також велику громадську роботу, яку здійснює Володимир Григорович, зокрема, будучи на посаді Президента Українського фізичного товариства і члена Координаційної ради УФТ, послідовно і наполегливо відстоюючи позиції української фізики і української науки в цілому.

Значну увагу Володимир Григорович приділяє впровадженню української наукової термінології.

Нам приємно відзначити багатолітню і плідну співпрацю з Володимиром Григоровичем, яка має місце, зокрема, у співпраці керованого ним відділенням ІФН ім. В. Є. Лашкарьова НАН України і Міжвідомчого науковонавчального фізико-технічного центру МОН і НАН України при ОНУ імені І. І. Мечникова, у роботі науково-технічної ради МННФТЦ та Програмних комітетів Міжнародних науковотехнічних конференцій, що проводяться на базі нашого університету, а також у редколегії нашого журналу.

Тож вітаючи Вас, Володимире Григоровичу, зі славним Ювілеєм, щиро зичимо Вам доброго здоров'я, щастя, наснаги і подальших творчих успіхів!

*Редколегія*

## Нові книги

Вийшли з друку навчальні посібники і монографія

### Якібчук П. М., Клим М. М.

«Молекулярна фізика». – Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка. 2016. – 544 с.

«Молекулярна фізика» є тією частиною курсу загальної фізики, яка, на відміну від інших розділів, присвячена вивченню взаємзв'язку між макроскопічними властивостями і внутрішньою будовою речовини. Тому глибокі знання з молекулярної фізики є передумовою розуміння інших розділів загальної фізики, а також і спеціальних дисциплін із фізичних та інших спеціальностей.

У більшості опублікованих підручників та посібників розділ «Молекулярна фізика» представлений лише як певна частина курсу, в якій відсутній повний і детальний опис явищ і процесів, які описує цей розділ фізики. З цієї причини особливої уваги заслуговують підручники, в яких молекулярна фізика викладена ґрунтовно з використанням строгих математичних формулювань і глибоким аналізом фізичних явищ та процесів. До такого типу навчальної літератури відноситься даний посібник.

Друге видання доповнене новими параграфами у яких представлено найновіші наукові результати і дане їхнє детальне пояснення на доступному навчально-методичному рівні, після кожного розділу наведені контрольні питання для самоконтролю засвоєння програмного матеріалу. Пропонований підручник ілюстрований портретами і короткими біографіями вчених, які внесли значний внесок у відповідні розділи фізики. Посібник можна рекомендувати як підручник для студентів-фізиків. Підставою для цього є також доповнення у вигляді окремих положень та параграфів.

### О. Я. Оліх

Дефекти у напівпровідникових та діелектричних кристалах – Вінниця : ФОП Корзун Д. Ю., 2016. – 152 с.

У посібнику розглянуто основні типи точкових дефектів, методи їх опису та термодинамічні підходи оцінки рівноважної концентрації. Докладно викладено питання, які стосуються механізмів дифузії точкових дефектів. Проаналізовано шляхи впливу на дефектну підсистему кристалів радіаційного опромінення і термічної обробки. Наведено приклади найпоширеніших точкових комплексів у кремнії, а також розглянуто особливості метастабільних та бістабільних дефектів і центрів з відємною кореляційною енергією. Посібник містить задачі для самостійного розв'язання.

Для студентів фізичних факультетів університетів.

### Швець В. Т.

Екстремальний стан речовини. Металізація газів: монографія / В. Т. Швець – Херсон: Грінь Д. С., 2016. – 272 с.

Розглянуте широке коло питань, пов'язаних із застосуванням традиційних теоретичних методів до розрахунку термодинамічних і кінетичних властивостей металічних водню, гелію, кисню і азоту. В основі викладу знаходиться модель майже вільних електронів. Для числових розрахунків різних характеристик металів використовуються теорії збурень за електрон-іонною взаємодією. Для водню, кисню і азоту які на теперішній час вже отриманий у металічному стані, проводиться співставлення теоретичних і експериментальних результатів. Для гелію, спроби експериментального отримання якого поки що є безуспішними, теоретичні результати мають евристичний характер. У монографії приділена увага і астрофізичним аспектам існування металічних водню та гелію.

Дана монографія є першою у вітчизняній науковій літературі, присвяченою металізації таких елементів як водень, гелій, кисень та азот. Вона може бути цікавою і корисною всім науковцям, що вивчають конденсований стан речовини, зокрема, її екстремальний стан, високотемпературну надпровідність, перспективу створення ракетних палив нового покоління, та всім бажаючим ознайомитись із сучасним станом даної області знань.

## Шановні колеги, автори і читачі журналу “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”!

### До Вашої уваги оновлена інформація про наш журнал

Інтердисциплінарний журнал “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології” зареєстрований у Держкомітеті і видається ОНУ імені І. І. Мечникова з травня 2004 р. і є єдиним в Україні виданням у даній галузі. Журнал виходить регулярно 4 рази на рік і входить до 3-х переліків наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук: з *фізико-математичних, технічних та біологічних наук*. Журнал має міжнародну реєстрацію друкованого видання – ISSN 1815-7459 і електронної версії – ISSN 2415-3508. У ньому публікувались статті авторів з понад 20 країн. При формуванні журналу редколегією проводиться авторитетне внутрішнє та зовнішнє анонімні рецензування матеріалів статей. До складу редколегії журналу входить крім українських сім авторитетних закордонних учених і фахівців за тематикою журналу.

На веб-сторінці видання <http://semst.onu.edu.ua> регулярно подається актуальна інформація для авторів та читачів журналу. Також представлена інформація про зміст номерів журналу та анотації статей, що опубліковані. Друковані версії журналу розсилаються у всі провідні бібліотеки України. Статті друкуються англійською і українською мовами безкоштовно. Вимоги до оформлення статей вказані на сайті журналу.

Міжнародна агенція ISSN встановила скорочену назву нашого журналу: “*Sens. electron. microsist. technol*”. Тому просимо Вас у своїх посиланнях і бібліографічних даних статей використовувати саме таку назву оскільки по ній здійснюється цитування Вашої статті.

Журнал реферується РЖ “Джерело” (Україна) і ВІНІТІ (Росія).

Журнал індексується міжнародними архівами наукових публікацій (наукометричними базами): *Index Copernicus*, наукова електро-

нна бібліотека *Cross Ref. Elibrary*, *Directory of Research Journal Indexing*, *General Impact Factor*.

У співпраці з міжнародним консорціумом Cross Ref нами запроваджено маркування кожної публікації за стандартом DOI (digital object identifier), тобто статтям присвоюється індивідуальний міжнародний номер DOI, що забезпечить більшу доступність Ваших статей для наукового обміну, видимість публікацій в нашому журналі для науковців та наукометричних систем по всьому світу та сприятиме збільшенню кількості цитувань статей журналу.

3 серпня 2015 р. *SCOPUS* згідно поданій заявці здійснює моніторинг нашого журналу щодо включення його у свою базу.

Подана заявка щодо включення журналу у базу *Web of Science*.

Запрошуємо Вас до співпраці!

*З повагою і побажанням творчих успіхів*  
Редакція журналу



**Dear colleagues, authors and readers of  
Journal  
«Sensor electronics and microsystem  
technologies»!**

**To your attention the updated information  
on our Journal**

Interdisciplinary Journal « Sensor electronics and microsystem technologies » is registered in the State Committee and issued by I. I. Mechnikov ONU since May, 2004 and is the single edition in Ukraine in the given area. The Journal issues regularly 4 times per one year and enters into 3 lists of scientific professional editions of Ukraine in which results of dissertational works on receiving of scientific degrees of doctor and candidate of sciences can be published: on *physical and mathematical, technical and biological sciences*. The Journal has the international registration of the printed edition - ISSN 1815-7459 and the electronic version – ISSN 2415-3508. Articles of authors from more than 20 countries have been published in it. At the Journal formation the authoritative internal and external anonymous reviewing of article materials by an editorial board is carried out. Into the structure of the Journal editorial board besides the Ukrainian enters seven authoritative foreign scientists and experts in Journal subjects.

On the edition's *web-site* <http://semst.onu.edu.ua> the actual information for authors and readers of the Journal regularly is submitted. The information on the Journal number contents and the summary of published articles, is submitted also. Journal printed versions are dispatched in all leading libraries of Ukraine. Articles are printed in English and Ukrainian languages free-of-charge. Requirements to article arrangement are specified on the Journal site.

International agency ISSN has established the reduced name of our magazine: “ *Sens. electron. microсист. technol* “. Thus we ask you to use in the references and bibliographic dates of your articles such name because citation of your article is carried out on its.

The Journal is reviewed by ПЖ «Dzherelo» (Ukraine) and VINITI (Russia).

The Journal is indexed by the international archives of scientific publications (scienmetric

bases): *Index Copernicus, scientific electronic library, Cross Ref. Elibrary, Directory of Research Journal Indexing, General Impact Factor*.

In cooperation with international consortium Cross Ref we introduce markings of each publication on standard DOI (digital object identifier), so the individual international number DOI is setted to articles that provides more availability to your articles for a scientific exchange, visibility of publications in our Journal for science exchange and scienmetric systems worldwide and will assist to increase the amount of the Journal articles citations.

Since August 2015 SCOPUS according to the submitted application carries out the monitoring of our Journal concerning its inclusion into its base.

The application concerning inclusion of the Journal into the Web of Science base has been submitted.

We invite you to cooperation!

*Yours faithfully and a wishing creative successes  
Journal Editorial staff*



---

## 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 російською, 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).

3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки 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, англійською і російською мовами.

Для авторів з закордону, які не володіють українською або російською мовами, пп. 2-5 викладаються англійською мовою.

7. До кожного примірника статті додаються реферати українською / російською (в залежності від мови оригіналу статті), 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. Cidilkov skii. *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 надрукований на окремому аркуші і 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 пронуме-

---

ровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т.д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються. Зі зворотної сторони, напишіть олівцем назву, прізвище(а) автора(-ів), номер малюнка і позначте верх стрілкою.

Фотографії повинні бути оригінальними. 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.

---

# 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 conclu-

sions providing the received results essence and their novelty understanding. The authors should avoid the new terms and narrowprofile 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, English, or Russian, 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).

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, Odessa National I.I. Mechnikov University, ISEPTC (RL-3), str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 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, English and Russian languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian or Russian languages, items 2-5 may be presented only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian / Russian (depending on language of the original all authors of article), 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 example:

[1]. I.M. Cidilkov skii. *Elektrony i dyrki v poprovdnikah*. 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. On the backside, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the topside with an arrow.

Photographs should be submitted as original prints. 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.

---

Комп'ютерне верстання – О. І. Карлічук

Підп. до друку 28.12.2016. Формат 60×84/8.  
Ум.-друк. арк. 6,05. Тираж 300 пр.  
Зам. № 1532.

**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