

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

SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2017 — VOL. 14, № 1

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 № 7,*
28, March, 2017

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

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

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2017 — Т. 14, № 1

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 № 7 від 28.03.2017 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'Amiko (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 (Illyichevsk, 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. Джафрезік 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*

THE KINETIC BOLTZMANN EQUATION IN GENERALIZED MODEL OF ELECTRON TRANSPORT FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS..... 5

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ БОЛЬЦМАНА В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ У МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

*V. I. Voichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpun*LIGHT ABSORPTION of SMALL *CdS* QUANTUM DOTS..... 21*V. I. Boychuk, P. Ya. Leshko, D. S. Karpun*ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА МАЛИМИ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ *CdS***Chemical sensors
Хімічні сенсори***I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, Ya. I. Lepikh, E. Rysiakiewicz-Pasek*

FEATURES OF GAS-SENSIBILITY OF DYES ON THE BASE OF 4-VALENCE STANNUM COMPLEXES 31

I. K. Doycho, S. A. Gevelok, Ya. I. Lepikh, E. Rishiakievich-Pasek

ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОЧУТЛИВОСТІ БАРВНИКІВ НА БАЗІ КОМПЛЕКСІВ 4-ВАЛЕНТНОГО СТАНУМУ

**Biosensors
Біосенсори***I. Podgurska, A. Rachkov*INFLUENCE OF HEAVY METAL IONS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF NANOCRYSTALS $AgInS_2/ZnS$ 41*I. Подгурська, А. Рачков*ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ НАНОКРИСТАЛІВ $AgInS_2/ZnS$ *I. S. Kucherenko, O. V. Soldatkina, D. Yu. Kucherenko, O. O. Soldatkin, S. V. Dzyadevych*

ADAPTATION OF THE PROCEDURE FOR POLYPHENYLENE MEMBRANE DEPOSITION ON THE DISK PLATINUM TRANSDUCERS..... 48

I. С. Кучеренко, О. В. Солдаткіна, Д. Ю. Кучеренко, О. О. Солдаткін, С. В. Дзядевич

АДАПТАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ НАНЕСЕННЯ ПОЛІФЕНІЛЕНДІАМІНОВОЇ МЕМБРАНИ НА ДИСКОВІ ПЛАТИНОВІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

**Sensor materials
Матеріали для сенсорів***S. V. Luniov, A. I. Zimych, M. V. Khvyshchun, V. T. Maslyuk, I. G. Megela*

THE INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON TENSORESISTANCE OF SINGLE CRYSTALS n-Ge 58

С. В. Луньов, А. І. Зіміч, М. В. Хвищун, В. Т. Маслюк, І. Г. Мегела

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ТЕНЗООПІР МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

Sensors production technologies Технологія виробництва сенсорів	Персоналії. До 70-річчя доктора фізико-математичних наук, професора Ярослава Ілліча Лепіха..... 71
<i>Ya. I. Lepikh, P. O. Snigur, A. P Balaban</i>	
METHOD OF STENCILLING IN TECHNOLOGY OF DEVICES ON SURFACES ACOUSTIC WAVES 66	Друга IEEE Міжнародна конференція з інформаційно-телекомунікаційних технологій та радіоелектроніки УкрМіКо'2017. Перше інформаційне повідомлення..... 74
<i>Я. І. Лепіх, П. О. Снігур, А. П. Балабан</i>	
МЕТОД ТРАФАРЕТНОГО ДРУКУ В ТЕХНОЛОГІЇ ПРИСТРОЇВ НА ПОВЕРХНЕВИХ АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ	Інформація для авторів. Вимоги до оформлення статей у журнал..... 84
	Information for contributors. The requirements on papers preparation..... 87

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 <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96432>

КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ БОЛЬЦМАНА В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ У МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

*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

КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ БОЛЬЦМАНА В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ У МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, розглядається кінетичне рівняння Больцмана (КРБ), яке в застосуванні до наноелектроніки розв'язує ті ж завдання, що й узагальнена транспортна модель Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ). Для одних задач краще використовувати КРБ, а для других – модель ЛДЛ. За правильного виконання обчислювальних процедур обидва підходи дають один і той самий результат. У цій

статті дано відповідь на такі питання: як скласти рівняння для функції розподілу $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ як розв'язку КРБ за межами рівноваги, як розв'язати це рівняння в режимі лінійного відгуку, як зіставити отримані таким чином результати з тими, які можна отримати в моделі ЛДЛ в дифузійному режимі транспорту, як врахувати зовнішнє магнітне поле і його вплив на електронний транспорт.

Ключові слова: Нанофізика, наноелектроніка, рівняння Больцмана, час релаксації, поверхнева провідність, ефект Холла, холлівська рухливість, холлівський фактор

THE KINETIC BOLTZMANN EQUATION IN GENERALIZED MODEL OF ELECTRON TRANSPORT FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. In a tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students, we study Boltzmann kinetic equation (BKE), which in its application to nanoelectronics serves to solve the same problems as the generalized Landauer-Datta-Lundstrom (LDL) transport model does. For some problems BKE formalism is preferable, for the other – LDL model is. Under correct performance of calculations the two approaches leads to similar results. In this article we answer the following questions: how to compose the equation for distribution function $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ as a solution of BKE beyond equilibrium, how to solve this equation for the linear response regime, how to compare the obtained results with those, which can be obtained within LDL model for diffusive transport regime, how to take into consideration the external magnetic field and its effect on electron transport.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, Boltzmann equation, relaxation time, surface conductivity, Hall effect, Hall mobility, Hall factor

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В методической статье, рассчитанной на исследователей, преподавателей и студентов высшей школы, мы рассматриваем кинетическое уравнение Больцмана (КУБ), которое в применении к нанoeлектронике решает те же самые задачи, что и обобщенная транспортная модель Ландауэра – Датты – Лундстрема (ЛДЛ). Для одних задач лучше пользоваться КУБ, а для других – моделью ЛДЛ. При правильной постановке вычислений оба подхода приводят к одним и тем же результатам. В нашей статье рассматриваются следующие вопросы: как составить уравнение для функции распределения $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ как решения КУБ за пределами равновесия, как решить это уравнение в режиме линейного отклика, как увязать полученные таким образом результаты с теми, которые получаются в модели ЛДЛ в диффузионном режиме транспорта, как учесть внешнее магнитное поле и его влияние на электронный транспорт.

Ключевые слова: Нанофизика, нанoeлектроника, уравнение Больцмана, время релаксации, поверхностная проводимость, эффект Холла, холловская подвижность, холловский фактор

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-Лундстрема (ЛДЛ), яка вже знайшла широке застосування при аналізі як електронного, так і фононного транспорту в 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 і 3D провідників з довільним законом дисперсії і будь-яким режимом провідності: балістичним, дифузійним, або ж перехідним.

З позицій транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрема у [4] побудовано узагальнену модель переносу тепла фононами. У [5] ми розглянули, як узагальнена транспортна модель ЛДЛ описує провідність графену. Нарешті, в [6] ми розглянули роль розсіяння в моделі ЛДЛ й продемонстрували, що при описі транспорту електронів у провіднику в дифузійному режимі важливу роль відіграє середня довжина вільного пробігу λ , яка визначає коефіцієнт проходження τ .

Кінетичне (в англомовній науковій літературі – транспортне) рівняння Больцмана (КРБ) в наноелектроніці [7] застосовують при розв'язанні тих самих задач, що й модель ЛДЛ. Як ми побачимо, для одних задач краще використовувати КРБ, а для інших – модель ЛДЛ. Якщо коректно провести обчислення, то обидва підходи призводять природним чином до однакових результатів. У цій статті ми зупинимося на ролі КРБ у концепції ЛДЛ. Як практич-

не застосування КРБ ми розглянемо поведінку струму в зовнішньому магнітному полі.

Основним завданням теорії транспортних явищ Больцмана [8] є обчислення функції розподілу $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ як імовірності того, що стан у точці \vec{r} з хвильовим вектором \vec{k} (або імпульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$) зайнятий у момент часу t . У рівноважній ситуації відповідь відома: це – функція Фермі $f(E)$. Ми в нашій статті спробуємо висвітлити подальші питання: як записати рівняння для $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ за межами рівноваги, як розв'язати це рівняння в режимі лінійного відгуку (тобто за не дуже великого відхилення від рівноваги), як поєднати отримані таким чином результати з тими, які можна отримати в моделі ЛДЛ у дифузійному режимі транспорту, як врахувати зовнішнє магнітне поле і його вплив на електронний транспорт. Докладніший розгляд цих питань можна знайти, наприклад, у [9 – 14].

2. Кінетичне рівняння Больцмана

Електрони у кристалі, де потенціал електромагнітного поля змінюється повільно, можна розглядати як квазічастинки. З урахуванням трансляційної симетрії кристалу, яке дозволяє уникнути розгляду швидкозмінного граткового потенціалу, для електрона можна записати квазі-Ньютонавське рівняння руху, яке пов'язує похідну від квантованого *квазі*-імпульсу із силою, що діє на електрон з боку тільки *зовнішнього* поля:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} = \vec{F}_e, \quad (1)$$

де зовнішня Лоренцівська сила, яка діє на електрон, визначається градієнтом напруженості електричного поля E_e , магнітною індукцією B , швидкістю електрона \vec{v} та елементарним зарядом q :

$$\vec{F}_e = -\nabla E_e - q\vec{v} \times \vec{B} = -q\vec{E}_e - q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (2)$$

Для знаходження $\vec{k}(t)$ потрібно обчислити

$$\hbar\vec{k}(t) = \hbar\vec{k}(0) + \int_0^t \vec{F}_e(\vec{r}(t'), t') dt'. \quad (3)$$

Знаючи $\vec{k}(t)$ і вигляд зонного спектру, визначаємо швидкість електронів

$$\vec{v}_g(t) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\vec{k}(t)) \quad (4)$$

і потім їхню траєкторію

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \int_0^t \vec{v}_g(t') dt' \quad (5)$$

Рівняння (3) і (5) – це напівкласичні рівняння руху електронів у кристалічному твердому тілі. У напівкласичному підході вважаємо, що потенціал $E_c(\vec{r})$ змінюється повільно, тому квантова інтерференція і тунелювання відсутні й електрони можна розглядати як «індивідуальні» частинки. І координата електрона, і його імпульс визначені одночасно, бо квантовомеханічна невизначеність $\Delta r \Delta p \geq \hbar / 2$ мала.

Рівняння руху описують розташування електрона в фазовому просторі. На рис. 1 зображена довільна траєкторія $T[x(t), p_x(t)]$ руху електрона в двовимірному фазовому просторі (x, p_x) .

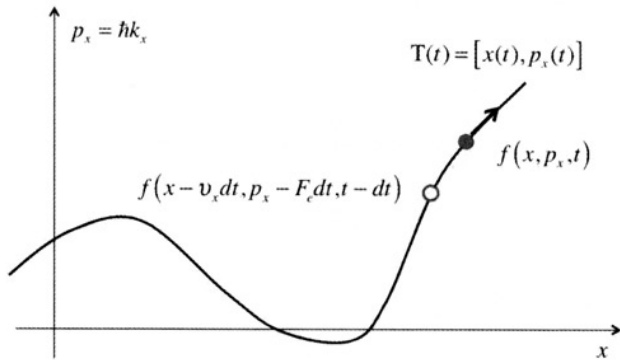


Рис.1. Траєкторія руху електрона $T(t) = [x(t), p_x(t)]$ в фазовому просторі (x, p_x) .

Потрібно визначити ймовірність $f(x, p_x, t)$ того, що стан, позначений чорним кружком, зайнятий у момент часу t . Ця ймовірність має збігатися з ймовірністю того, що попередній стан, позначений світлим кружком, був зайнятий у момент часу $t - dt$.

Чорним кружком на траєкторії позначено стан, для якого ми хочемо визначити ймовірність $f(x, p_x, t)$ того, що він зайнятий. З неперервності руху електрона вздовж траєкторії

впливає, що ця ймовірність має збігатися з такою самою ймовірністю для попереднього стану, зображеного світлим кружком, а саме:

$$f(x, p_x, t) = f(x - v_x dt, p_x - F_e dt, t - dt) \quad (6)$$

Або ж, іншими словами, повна похідна вздовж траєкторії дорівнює нулеві:

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (7)$$

Взявши похідну від функції декількох змінних, одержуємо

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_x} \frac{\partial p_x}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

або, з урахуванням (1)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} v_x + \frac{\partial f}{\partial p_x} F_{e,x} = 0 \quad (9)$$

У тривимірному фазовому просторі маємо

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_r f + \vec{F}_e \cdot \nabla_p f = 0 \quad (10)$$

де

$$\nabla_r f = \frac{\partial f}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial f}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{z} \quad (11a)$$

$$\nabla_p f = \frac{\partial f}{\partial p_x} \hat{p}_x + \frac{\partial f}{\partial p_y} \hat{p}_y + \frac{\partial f}{\partial p_z} \hat{p}_z \quad (11b)$$

Рівняння (10) інколи називають КРБ без зіткнень. Це рівняння описує балістичний транспорт без розсіювання, або ж стан рівноваги, в якому кожний акт зіткнення компенсується протилежним до нього актом у відповідності до принципу детальної рівноваги. Спинімося на останньому твердженні докладніше.

Процеси розсіяння збільшують або зменшують густину електронів, яка припадає на фазовий об'єм $d\vec{k}$. Вводять величини

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right)_{in} \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right)_{out}$$

такі, що вирази

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right)_{in} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} dt \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right)_{out} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} dt$$

дають приріст (*in*) чи зменшення (*out*) числа електронів на одиницю об'єму в елементі об'єму $d\vec{k}$, який охоплює значення \vec{k} , впродовж часового інтервалу dt . У стані рівноваги ці вирази дорівнюють один одному. У напівкласичному підході до транспорту електронів вважають, що розсіяння відбувається під впливом короткодійних сил так швидко, що в процесі розсіяння просторова координата електрона не змінюється, змінюється тільки його імпульс.

При врахуванні розсіяння КРБ набуває вигляду

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_r f + \vec{F}_e \cdot \nabla_p f = \hat{S} f, \quad (12)$$

в якому вигляд оператора розсіяння \hat{S} визначається фізикою задачі й може бути вельми складним. При напівкласичному розгляді зазвичай використовують наближення часу релаксації (ЧР) [14]

$$\hat{S} f = - \left(\frac{f(\vec{p}) - f_0(\vec{p})}{\tau} \right) = - \frac{\delta f(\vec{p})}{\tau}, \quad (13)$$

де δf - відхилення функції розподілу від її рівноважного значення, а τ - характеристичний час релаксації імпульсу [9].

«Відчути» наближення ЧР можна на такому простому прикладі. Нехай ми розглядаємо просторово однорідний матеріал за відсутності електричного й магнітного поля. Тоді другий і третій доданки в КРБ (12) зануляються й залишається просте рівняння

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\delta f}{\tau}, \quad (14)$$

яке має очевидний розв'язок

$$\delta f(t) = \delta f(0) e^{-t/\tau}, \quad (15)$$

згідно з яким порушення функції розподілу, викликане відхиленням системи від рівноважного стану, зменшується експоненційно з характеристичним часом τ . Таким чином, розсіювання відновлює рівновагу.

Наближення ЧР цілком прийнятне для опису квазірівноважного транспорту в режимі лінійного відгуку. Однак, таке наближення для інтегралу зіткнень може бути обґрунтоване тільки

поблизу рівноваги і тільки для пружних і/або рівноважних процесів розсіяння [9]. Проте, це наближення широко використовують для одержання результатів в аналітичному вигляді. Ми так само будемо його використовувати. Слід, однак, пам'ятати, що існує чимало ситуацій, коли наближення ЧР не працює (див., наприклад, [14, 15]).

2.1. Розв'язування КРБ в режимі динамічної рівноваги

Як приклад розв'язування КРБ розглянемо випадок динамічної рівноваги. Зовнішнє магнітне поле ми поки не враховуватимемо. В наближенні ЧР для системи в стані динамічної рівноваги ($\partial f / \partial t = 0$) маємо:

$$\vec{v} \cdot \nabla_r f - q \vec{E} \cdot \nabla_p f = - \frac{\delta f}{\tau}. \quad (16)$$

Розв'язок зводиться до рівноважного значення $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ з урахуванням малої поправки $\delta f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Природно припустити, що

$$\begin{aligned} \nabla_r f &\approx \nabla_r f \\ \nabla_p f &\approx \nabla_p f \end{aligned} \quad (17)$$

Тоді для поправки δf з рівняння (16) одержуємо:

$$\delta f = -\tau (\vec{v} \cdot \nabla_r f_0 - q \vec{E} \cdot \nabla_p f_0). \quad (18)$$

Перетворимо праву частину розв'язку (18) подальшим чином. Рівноважну функцію Фермі запишемо в вигляді

$$f_0(\vec{p}) = \frac{1}{e^{\Theta} + 1} \quad (19a)$$

$$\Theta = \frac{E(\vec{r}, \vec{p}) - E_F(\vec{r})}{kT} = \frac{E_c(\vec{r}) + E(\vec{p}) - E_F(\vec{r})}{kT}, \quad (19b)$$

де $E_F(\vec{r})$ – електрохімічний потенціал. Для градієнтів рівноважної функції Фермі маємо:

$$\nabla_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \Theta} \nabla_r \Theta, \quad (20a)$$

$$\nabla_p f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \Theta} \nabla_p \Theta, \quad (20b)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \Theta} = kT \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (21)$$

Підставляючи (20) і (21) до (18), одержуємо:

$$\delta f = \tau kT \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (\vec{v} \cdot \nabla_r \Theta - q \vec{E} \cdot \nabla_p \Theta). \quad (22)$$

З урахуванням

$$\begin{aligned} \nabla_r \Theta &= \frac{1}{kT} \nabla_r (E_c(\vec{r}) - E_F(\vec{r})), \\ -\nabla_r E_c(\vec{r}) &= -q \vec{E}(\vec{r}), \quad \nabla_p \Theta = \frac{\vec{v}}{kT}, \end{aligned}$$

квазірівноважний розв'язок КРБ (22) остаточно можна записати так:

$$\begin{aligned} \delta f &= \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (\vec{v} \cdot \vec{F}_g), \\ \vec{F}_g &= -\nabla_r E_F(\vec{r}) + T [E_c(\vec{r}) + E(\vec{p}) - E_F(\vec{r})] \nabla_r \left(\frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Силу називають узагальненою силою; саме вона виводить систему зі стану рівноваги. Узагальнена сила містить дві компоненти: градієнт електрохімічного потенціалу й градієнт оберненої температури. Саме ці дві сили виводять у транспортній моделі ЛДЛ систему (провідник) зі стану рівноваги й спричиняють виникнення електричного струму [1, 2]. В моделі ЛДЛ це очевидний фізичний результат, підтверджений тепер математичним розв'язуванням КРБ у квазірівноважному режимі в наближенні ЧР.

2.2. Транспортні коефіцієнти

Перейдімо до обчислення транспортних коефіцієнтів. Маючи розв'язок (23) КРБ в квазірівноважному режимі, можна розрахувати різні властивості провідника. Наприклад, для 2D провідника (найвідоміший приклад [5] – графен) поверхнева густина електронів

$$n_s(\vec{r}) = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} [f_0(\vec{r}, \vec{k}) + \delta f(\vec{r}, \vec{k})] = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} f_0(\vec{r}, \vec{k}), \quad (24)$$

де остаточний результат є наслідком того, що функція $\delta f(\vec{r}, \vec{k})$ непарна за імпульсом і при інтегруванні в k -просторі зануляється. Процедуру інтегрування в k -просторі розглянуто,

наприклад, у другій лекції курсу М. Лундстрома «Електронний транспорт у напівпровідниках» [16].

Навпаки, для обчислення густини струму в 2D провіднику потрібно обчислити тільки

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} (-q) \vec{v}(\vec{k}) \delta f(\vec{k}), \quad (25)$$

(A – нормувальна площа), оскільки істотна тільки поправка; добуток $\vec{v}f$ непарний у k -просторі й при інтегруванні зануляється, а добуток $\vec{v}\delta f$ у (25) парний і дає вклад у густину струму.

Густина енергії електричного струму дається виразом

$$\vec{J}_w(\vec{r}) = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \delta f(\vec{k}), \quad (26)$$

а термострум

$$\vec{J}_Q(\vec{r}) = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} (E - E_F) \vec{v}(\vec{k}) \delta f(\vec{k}), \quad (27)$$

де сумарна енергія електрона $E = E_c(\vec{r}) + E(\vec{k})$. Різниця $E - E_F$ є енергія, яку повинен поглинути електрон, що перебуває в контакті з енергією $E < E_F$, щоб увійти в моду провідника при енергії [2].

Якщо ми почнемо вираховувати зарядовий струм і термострум, виходячи з розв'язку КРБ (23), то для кожного зі струмів одержимо вираз із двома доданками, бо узагальнена сила в (23) дає два вклади – за рахунок різниці електрохімічних потенціалів і за рахунок різниці температур контактів. У підсумку вирази містять чотири термоелектричні коефіцієнти [2, 3, 5]. Обчислимо один із них – поверхневу провідність.

Ми вираховуємо зарядовий струм (25) з урахуванням (23):

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{F}_g) = \quad (28)$$

$$= \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (\vec{v}\vec{v}) \cdot \vec{F}_g,$$

де добуток $(\vec{v}\vec{v})$ у загальному випадку є тензор, тож КРБ дозволяє відносно просто розглядати анізотропний транспорт, для опису якого потрібні тензорні вирази для транспортних коефіцієнтів. Спрощуючи ситуацію, далі розгля-

немо струм тільки в напрямку x у припущенні, що електрохімічний потенціал змінюється тільки в цьому напрямі й температура вздовж провідника стала:

$$\vec{J}_x(\vec{r}) = \left[\frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} q v_x^2 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \right] \frac{dE_F}{dx}, \quad (29)$$

що можна переписати в стандартній формі

$$J_x = \sigma_S \frac{d(E_F/q)}{dx}, \quad (30)$$

де

$$\sigma_S = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} q^2 v_x^2 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \quad (31)$$

Отже, для обчислення питомої поверхневої провідності потрібно взяти в (31) суму в k -просторі.

При скінченних розмірах провідника число електронних станів у ньому злічене. Якщо йдеться про нанопровідник, то число станів невелике й підсумовування в (31) можна здійснити безпосередньо. В достатньо великих об'ємних провідниках стани розташовано щільно й суму в (31) можна замінити на інтеграл:

$$\sum_{\vec{k}} (\bullet) \rightarrow \int (\bullet) N_k d\vec{k}, \quad (32)$$

де N_k - густина станів у k -просторі. Для провідників різної вимірності остаточно маємо [7, 16]:

$$\begin{aligned} 1D: N_k d\vec{k} &= 2 \times \left(\frac{L}{2\pi} \right) dk = \frac{L}{\pi} dk, \\ 2D: N_k d\vec{k} &= 2 \times \left(\frac{A}{4\pi^2} \right) dk_x dk_y = \frac{A}{2\pi^2} dk_x dk_y, \\ 3D: N_k d\vec{k} &= 2 \times \left(\frac{\Omega}{8\pi^3} \right) dk_x dk_y dk_z = \frac{\Omega}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z, \end{aligned} \quad (33)$$

де двійка у всіх виразах враховує виродження за спіном.

Замість (31) з урахуванням додаткового долинного виродження (для графену воно дорівнює 2 [5]) маємо:

$$\sigma_S = \frac{1}{A} g_v \frac{A}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} q^2 v_x^2 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\theta k dk. \quad (34)$$

Взявши інтеграл за кутом, з урахуванням $v_x = v \cos \theta$ одержуємо:

$$\sigma_S = g_v \frac{q^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} v^2 \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) k dk. \quad (35)$$

Для параболічного закону дисперсії

$$k dk = \frac{m^*}{\hbar^2} dE \quad \text{і} \quad v^2 = \frac{2(E - E_c)}{m^*}.$$

Задля спрощення, вважаємо, що характеристичний час розсіяння сталий: $\tau(E) = \tau$. Тоді замість (35) одержуємо:

$$\sigma_S = g_v \frac{q^2 \tau_0}{\pi \hbar^2} \int_0^{\infty} (E - E_c) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (36)$$

що після обчислення інтегралу дає

$$\sigma_S = g_v \frac{q^2 \tau_0 k T}{\pi \hbar^2} \mathfrak{F}_0(\eta_F), \quad (37)$$

де інтеграл Фермі – Дірака порядку j визначається як

$$\mathfrak{F}_j(\eta_F) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^{\infty} \frac{\eta^j}{\exp(\eta - \eta_F) + 1} d\eta,$$

з $\eta_F = (E_F - E_c) / kT$ [1].

Якщо ми згадаємо (ф-ла (97) у [1]), що поверхнева густина електронів

$$n_s = \int_0^{\infty} D_{2D}(E) f_0(E) dE = g_v \frac{m^* k T}{\pi \hbar^2} \mathfrak{F}_0(\eta_F) = N_{2D} \mathfrak{F}_0(\eta_F),$$

то питома поверхнева провідність (37) запишеться у звичному вигляді через рухливість електронів μ :

$$\sigma_S = n_s q \left(\frac{q \tau_0}{m^*} \right) = n_s q \mu. \quad (39)$$

Як цей загальновідомий результат корелює з моделлю ЛДЛ? Для відповіді на це питання слід повернутися до виразу (35) й перейти в ньому до інтегрування за енергією:

$$\sigma_S = \frac{q^2}{2\pi} \int_0^{\infty} v^2 \tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left(\frac{g_v m^*}{\hbar^2} \right) dE. \quad (40)$$

Оскільки густина 2D-станів для параболічного закону дисперсії носіїв стала

$$D_{2D}(E) = \frac{g_v m^*}{\pi \hbar^2},$$

то замість (40) одержимо:

$$\sigma_S = \frac{q^2}{2} \int_0^{\infty} (v\tau) v D_{2D}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (41)$$

Введемо множники $\pi/2$ та $h/4$ й обернені до них і перекомпонуюємо (41) подальшим чином:

$$\sigma_s = \frac{q^2}{2} \frac{4}{h} \int_0^\infty \left(\frac{\pi}{2} v \tau \right) \left[\left(\frac{2}{\pi} v \right) \frac{h}{4} D_{2D}(E) \right] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (42)$$

У підінтегральному виразі перший співмножник у круглих дужках, згідно з формулою (16) з [6], це середня довжина вільного пробігу щодо розсіяння назад $\lambda(E)$, співмножник $2v/\pi$, згідно з (30) із [1], це середня швидкість $\langle v_x^+(E) \rangle$ при енергії E в напрямку $+x$, а весь вираз у квадратних дужках, згідно з (33) із [1], є числом мод провідності $M_D(E)$. Таким чином, отриманий вираз (42) є добре відомим у моделі ЛДЛ (формула (141) у [1]) виразом для поверхневої провідності

$$\sigma_s = \frac{2q^2}{h} \int \lambda(E) M_{2D}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (43)$$

Отже, результатом розв'язування КРБ у квазірівноважному режимі в наближенні ЧР, тобто в дифузійному наближенні, для поверхневої провідності стає звичний для моделі ЛДЛ вираз. Показано також [17], що КРБ у наближенні ЧР дає точно такі ж вирази для коефіцієнта Зеєбека й для електронної теплопровідності, що і транспортна модель ЛДЛ. Перевага моделі ЛДЛ полягає в її фізичній прозорості, а також у тому, що вона дозволяє розглядати квазібалістичний і балістичний режими транспорту так само просто, як і дифузійний режим. З іншого боку, без КРБ не можна обійтися при вивченні анізотропного транспорту. Окрім того, у КРБ легко врахувати наявність магнітного поля, - і ми це покажемо далі. Нарешті, КРБ дозволяє описати транспорт далеко від рівноваги [9].

Перше, аніж перейти до врахування магнітного поля в КРБ, одержимо вираз для усередненого часу розсіяння $\langle\langle \tau \rangle\rangle$.

Якщо при переході від (35) до (36) зберегти залежність часу розсіяння від енергії, то

$$\sigma_s = g_v \frac{q^2}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty \tau(E) (E - E_c) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (44)$$

а найпростіший спосіб врахувати залежність часу розсіяння від енергії - це обрати для апроксимації цієї залежності степеневий закон [6]

$$\tau(E) = \tau_0 \left(\frac{E - E_c}{kT} \right)^s. \quad (45)$$

Поверхнева провідність пропорційна поверхневій концентрації електронів

$$n_s = \int_0^\infty D_{2D}(E) f_0(E) dE = \int_0^\infty \left(g_v \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \right) f_0(E) dE. \quad (44)$$

Множачи й ділячи вираз для (44) на одержуємо

$$\sigma_s = q^2 \frac{\left(\frac{g_v}{\pi \hbar^2} \right) \int_0^\infty \tau(E) (E - E_c) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{m^* \int_0^\infty \left(\frac{g_v}{\pi \hbar^2} \right) f_0(E) dE} n_s, \quad (46)$$

що дозволяє записати поверхневу провідність у вигляді

$$\sigma_s = n_s q \frac{q \langle\langle \tau \rangle\rangle}{m^*}, \quad (47)$$

де введено усереднений належним чином час розсіяння

$$\langle\langle \tau \rangle\rangle \equiv \frac{\int_0^\infty \tau(E) (E - E_c) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int_0^\infty f_0(E) dE}. \quad (48)$$

У припущенні степеневій апроксимації (45)

$$\langle\langle \tau \rangle\rangle = \tau_0 \frac{\int_0^\infty \left(\frac{E - E_c}{kT} \right)^s (E - E_c) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int_0^\infty f_0(E) dE}. \quad (49)$$

Інтегрування знаменника дає $kT \mathfrak{Z}(\eta_F)$, а чисельника - $kT \Gamma(s+2) \mathfrak{Z}_s(\eta_F)$, тож остаточно

$$\langle\langle \tau \rangle\rangle = \tau_0 \frac{\Gamma(s+2) \mathfrak{Z}_s(\eta_F)}{\mathfrak{Z}_0(\eta_F)}. \quad (50)$$

Так само вирази для $\langle\langle \tau \rangle\rangle$ можна отримати для 1D і 3D провідників. Для невідроджених напівпровідників інтеграл Фермі - Дірака перетворюються на експоненти, тож у цьому випадку

$$\langle\langle \tau \rangle\rangle = \tau_0 \Gamma(s+2). \quad (51)$$

При розсіюванні на акустичних фонах у 2D провіднику, а на заряджених домішках \approx . Таким чином, для 2D провідників з такими режимами розсіювання $\langle\langle\tau\rangle\rangle$ перевищує в 1–2 рази.

2.3. Врахування магнітного поля в КРБ

Під впливом магнітного поля транспортні коефіцієнти змінюються. Вимірювання ефекту Холла дозволяє повніше схарактеризувати властивості матеріалу провідника [18]. Розв'язання КРБ з урахуванням магнітного поля в загальному випадку цілком можливе, хоча часом і вимагає значних обчислювальних ресурсів. Ми надалі розглянемо частковий випадок вимірювання провідності в 2D провіднику, розташованому в площині xy , з магнітним полем, направленим перпендикулярно до цієї площини вздовж осі z .

Почнімо з наближення ЧР для системи в стані динамічної рівноваги ($\partial f/\partial t = 0$) і, для спрощення, припустимо просторову однорідність провідника ($\nabla =$). Тоді КРБ (16) з урахуванням магнітного поля запишеться як:

$$-q\vec{E} \cdot \nabla_p f - q[\vec{v} \times \vec{B}] \cdot \nabla_p f = -\frac{\delta f}{\tau}. \quad (52)$$

Відразу хотілося б припустити, що

$$\nabla_p f \approx \nabla f, \quad (53)$$

як це ми вважали раніше в (17), але тепер це неможливо. Наближення (53) прийнятне, як ми бачили вище, для першого доданку з електричним полем у лівій частині (52), але неприйнятне для другого доданку з магнітним полем. Причина полягає в тому, що

$$\nabla_p f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_p E = \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v}. \quad (54)$$

Коли ми підставимо (54) у другий доданок (52), що містить магнітне поле, то одержимо $[\vec{v} \times \vec{B}] \cdot \vec{v} =$. Щоб отримати розв'язок КРБ з урахуванням магнітного поля, рівняння (52) слід переписати в вигляді

$$-q\vec{E} \cdot \nabla_p f_0 - q[\vec{v} \times \vec{B}] \cdot \nabla_p (\delta f) = -\frac{\delta f}{\tau}, \quad (55)$$

де входить в обидві частини рівняння.

Розв'язати його можна параметрично. Нехай розв'язок має вигляд (23), але узагальнену силу в ньому замінімо на невідомий вектор, а саме:

$$\delta f = \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (\vec{v} \cdot \vec{G}), \quad (56)$$

причому шуканий вектор не залежить від імпульсу. Після підстановки цього пробного розв'язку в (55) слід вирахувати $\nabla_p (\delta f)$. Враховуючи (54) й розглядаючи параболічну зонну структуру ($\nabla_p \vec{v} = 1/m^*$), знаходимо, що

$$\nabla_p (\delta f) = \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{\vec{G}}{m^*}. \quad (57)$$

Залишається підставити (54), (56) і (57) в (55). Здійснивши це, ми одержуємо:

$$q\vec{E} \cdot \vec{v} - \frac{q\tau}{m^*} (\vec{v} \times \vec{B} \cdot \vec{G}) + \vec{v} \cdot \vec{G} = 0. \quad (58)$$

Використовуючи властивість потрійного векторного добутку $(\vec{v} \times \vec{B} \cdot \vec{G}) = (\vec{v} \cdot \vec{B} \times \vec{G})$, перепишемо (58) в вигляді

$$\vec{v} \cdot \left(-q\vec{E} + \frac{q\tau}{m^*} [\vec{B} \times \vec{G}] - \vec{G} \right) = 0. \quad (59)$$

Оскільки (59) має виконуватися для будь-якого, то вираз у круглих дужках повинен дорівнювати нулю:

$$\vec{G} = -q\vec{E} + \frac{q\tau}{m^*} [\vec{B} \times \vec{G}]. \quad (60)$$

Відомо, що для векторного рівняння $\vec{c} = \vec{a} + \vec{b} \times \vec{c}$ розв'язком є

$$\vec{c} = \frac{\vec{a} + [\vec{b} \times \vec{a}] + (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{b}}{1 + b^2}. \quad (61)$$

Тоді розв'язком рівняння (60) буде

$$\vec{G} = \frac{-q\vec{E} - (q^2\tau/m^*) [\vec{B} \times \vec{E}] - q(q\tau/m^*)^2 (\vec{E} \cdot \vec{B})\vec{B}}{1 + (\omega_c\tau)^2}, \quad (62)$$

де циклотронна частота

$$\omega_c = \frac{qB}{m^*}, \quad (63)$$

а площина кругової орбіти електрона перпендикулярна до вектора магнітного поля.

Перший доданок у чисельнику дає вклад у провідність, другий доданок «відповідає» за

ефект Холла, третій доданок і знаменник пропорційні і визначають магнетоопір.

Розглянемо стандартну при вимірюванні ефекту Холла ситуацію, коли $\vec{B} \perp \vec{E}$. У цій конфігурації полів третій доданок зануляється. Вважатимемо також, що магнітне поле слабе, чому відповідає

$$\omega \tau \ll 1. \quad (64)$$

В слабких магнітних полях електрон зазнає багатьох зіткнень, перш ніж замкне свою колоу орбіту. Для слабких магнітних полів маємо

$$\vec{G} = -q\vec{E} - (q \tau / m^*) [\vec{B} \times \vec{E}]. \quad (65)$$

Вектор $\vec{G} \perp \vec{B} \perp \vec{E}$, лежить у площині xy з проєкціями на осі

$$G_x = -qE_x + \left(\frac{q^2 \tau}{m^*} \right) E_y B_z, \quad (66)$$

$$G_y = -qE_y - \left(\frac{q^2 \tau}{m^*} \right) B_z E_x.$$

Отже, розв'язок КРБ при наявності магнітного поля в наближенні ЧР одержано. Розв'язком є вираз (56) з вектором (62), або ж вираз (65) при $\vec{G} \perp \vec{B} \perp \vec{E}$. За відсутності магнітного поля розв'язок дається виразом (23). При цьому ми вважали, що градієнти концентрації електронів і температури відсутні. Якщо потрібно врахувати зміну концентрації електронів уздовж провідника чи перепад температури, слід $-q\vec{E}$ замінити узагальненою силою (23).

Тепер розглянемо, як змінюватимуться транспортні коефіцієнти за наявності магнітного поля. Для цього одержані розв'язки слід підставити в (25) та (27) й подивитися, як зміняться зарядовий струм і термострум. Простіше за все розглянути цю ситуацію на прикладі провідності.

Замінімо узагальнену силу в (28) на вектор

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{G}). \quad (67)$$

Проекції вектора густини струму виходять такими:

$$J_x = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v_x (v_x G_x + v_y G_y), \quad (68)$$

$$J_y = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v_y (v_x G_x + v_y G_y).$$

Доданки $v_x v_y = v \cos \theta \sin \theta$ після інтегрування від 0 до π дадуть нуль, так що замість (68) запишемо

$$J_x = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v_x^2 G_x, \quad (69)$$

$$J_y = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v_y^2 G_y.$$

У стані рівноваги $v_x^2 + v_y^2 = v^2$, а після усереднення по кутах $v_x^2 = v_y^2 = v^2/2$. Для параболічної дисперсії $m^* v^2/2 = E - E_c$, так що і в (69) можна замінити на $(E - E_c)/m^*$:

$$J_x = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \frac{(E - E_c) \tau(E)}{m^*} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G_x, \quad (70)$$

$$J_y = \frac{(-q)}{A} \sum_{\vec{k}} \frac{(E - E_c) \tau(E)}{m^*} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G_y.$$

Використовуючи вирази для проєкцій вектора (66), маємо:

$$J_x = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} \frac{(E - E_c) \tau(E)}{m^*} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [q^2 E_x - (q^3 \tau / m^*) E_y B_z],$$

$$J_y = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} \frac{(E - E_c) \tau(E)}{m^*} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [q^2 E_y + (q^3 \tau / m^*) B_z E_x]. \quad (71)$$

Остаточні вирази для компонент густини струму одержимо діленням правих частин (71) на

$$n_s = \frac{1}{A} \sum_{\vec{k}} f_0(E) \quad (72)$$

з одночасним множенням їх на v_x , тож у кінцевому підсумку базові рівняння для струму такі:

$$J_x = \sigma_s E_x - \sigma_s \mu_H E_y B_z, \quad (73a)$$

$$J_y = \sigma_s E_y + \sigma_s \mu_H B_z E_x,$$

або ж у матричній формі

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_s & -\sigma_s \mu_H B_z \\ +\sigma_s \mu_H B_z & \sigma_s \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (73b)$$

і в векторному записі

$$\vec{J} = \sigma_s \vec{E} - \sigma_s \mu_H [\vec{E} \times \vec{B}]. \quad (73в)$$

Пізніше нам потрібен буде запис рівнянь (73) в індексних позначеннях:

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} (B_z) E_j, \quad (73г)$$

де індекси та пробігають усі координатні осі x, y, z або 1, 2, 3. Тензор провідності σ_{ij} подамо матрицею 2×2 (73б). Запис (73г) часто наводять без значка суми:

$$J_i = \sigma_{ij} (B_z) E_j, \quad (73д)$$

за умовчуванням вважаючи, що сума береться за повторюваним індексом.

Вираз (73в) записано в векторній формі. В індексних позначеннях перепишемо його як

$$J_i = \sigma_s E_i - \sigma_s \mu_H \epsilon_{ijk} B_k E_j, \quad (73е)$$

де ϵ_{ijk} - символ Леві-Чівіта, або перестановочний одиничний тензор

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } i, j, k \text{ всі різні й переставляються в циклічному порядку,} \\ -1, & \text{якщо } i, j, k \text{ всі різні й переставляються в ациклічному порядку,} \\ 0 & \text{в інших випадках.} \end{cases}$$

У виразах (73)

$$\sigma_s = n_s q \mu \quad (74)$$

і

$$\mu = \frac{q \langle \langle \tau \rangle \rangle}{m^*} \quad (75)$$

з

$$\langle \langle \tau \rangle \rangle \equiv \frac{\sum_k (E - E_c) \tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)}{\sum_k f_0(E)}, \quad (76)$$

що є тим самим, що й вираз (48).

Холлівську рухливість у (73) визначають як

$$\mu_H = \mu r_H \quad (77)$$

через холлівський фактор, який відіграє важливу роль у холлівських вимірюваннях,

$$r_H \equiv \frac{\langle \langle \tau^2 \rangle \rangle}{\langle \langle \tau \rangle \rangle^2} \quad (78)$$

з

$$\langle \langle \tau^2 \rangle \rangle \equiv \frac{\sum_k (E - E_c) \tau^2(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)}{\sum_k f_0(E)}. \quad (79)$$

Вирази (73) і є шуканими виразами для струму в плоскому зразку в присутності слабкого магнітного поля, направлено перпендикулярно до поверхні зразка. З цих виразів випливає, що за відсутності магнітного поля електричне поле в напрямку x породжує струм у тому ж напрямку, а за наявності магнітного поля, перпендикулярного до поверхні зразка, компонента струму з'являється також і в напрямку y . Таким чином, у присутності магнітного поля провідність набуває тензорного характеру.

Аналогічним чином можна отримати вирази для коефіцієнта Зеєбека і для електронної теплопровідності, і обидва ці термічні коефіцієнти також мають тензорний вигляд [14, 19].

Зробимо ще одне зауваження щодо холлівського фактора у випадку 2D провідників, у яких можна застосувати степеневу апроксимацію (45). Нам потрібно обчислити (79). Оскільки

$$\tau^2(E) = \tau_0^2 \left(\frac{E - E_c}{kT} \right)^{2s}, \quad (80)$$

то при обчисленні (79) результат виявиться такий самий, як і (51), тільки з заміною показника степені на :

$$\langle \langle \tau^2 \rangle \rangle = \tau_0^2 \Gamma(2s + 2), \quad (81)$$

При цьому ми вважали, що йдеться про невироджений напівпровідник.

Тепер холлівський фактор (78)

$$r_H \equiv \frac{\langle \langle \tau^2 \rangle \rangle}{\langle \langle \tau \rangle \rangle^2} = \frac{\Gamma(2s + 2)}{[\Gamma(s + 2)]^2}. \quad (82)$$

Оскільки при розсіянні в 2D провіднику на акустичних фононах і на заряджених домішках показник степені в законі розсіяння (45) змінюється в межах від 0 до 1, то холлівський фактор змінюється від 1 до 1.5. При виконанні холлівських вимірювань фізичний механізм розсіювання в зразку зазвичай невідомий, і

холлівський фактор покладають . Слід, однак, пам'ятати, що такий підхід вносить невизначеність у результати вимірювань.

3. Частотні межі для графенового польового транзистора

Водночас існує широке коло задач, де застосування моделі ЛДЛ має істотні переваги перед розв'язуванням КРБ «напрямую». До них належить задача про частотні межі для графенового польового транзистора. Актуальним технологічним завданням є не тільки зменшення опору графенового каналу, але й підвищення частоти роботи графенових польових транзисторів [5]. Зменшення довжини каналу до 10 нм дозволило на цей час експериментально досягти терагерцового діапазону частот (див. [20] і посилання в ній). Отже, й тут графен виявляє унікальні властивості – адже проблема створення ефективних пристроїв для важливого терагерцового діапазону, який лежить поміж давно освоєними оптичним і радіодіапазонами, досі не вирішена до кінця. Тому важливо оцінити теоретичні межі для частоти роботи графенового польового транзистора.

Розглянемо електричне коло, що включає графеновий резистор, до якого прикладено змінну напругу. Звернімо увагу, що в більшості задач графенової фізики під вольт-амперною характеристикою розуміють залежність струму в графеновому каналі від напруги на затворі, зміною якої забезпечується «легування» графену електронами, або ж дірками. Однак у цьому випадку ми вважаємо, що затвор заземлено.

Як було показано в [21] в наближенні слабого сигналу, КРБ для графенового каналу може бути формально переписано як:

$$L \frac{\partial I}{\partial t} = \frac{\Delta\mu}{q}, \quad (83)$$

де стум у режимі квазірівноважного балістичного транспорту пропорційний різниці хімпотенціалів на контактах і середньому значенню числа мод провідності $\langle M \rangle$ в околі рівноважного значення потенціалу в енергетичній смузі порядку kT :

$$I = \frac{2q}{h} \langle M \rangle \Delta\mu. \quad (84)$$

У (83) внаслідок формальних здійснених над рівнянням Больцмана у [21] перетворень введено кінетичну індуктивність L :

$$\frac{1}{L} \approx \frac{2q^2 \langle M \rangle \langle v_x^2 \rangle}{h v_F l}, \quad (85)$$

де l – довжина графенового каналу. Цей вираз дозволяє трактувати величину L , що в системі СІ має вимірність [Генрі], як індуктивність, що має, однак, не електромагнітну, а кінетичну природу, бо впливає з альтернативного представлення КРБ для мезоскопічної системи [22].

З іншого боку, сумарний заряд графенового каналу можна записати [21] після підсумовування за всіма електронними станами через співвідношення

$$C = \frac{Qq}{\Delta\mu}, \quad (86)$$

де так само формально введено квантову ємність :

$$C \approx \frac{2q^2 \langle M \rangle l}{h v_F}. \quad (87)$$

Вирази (83), (86) дають підставу зобразити еквівалентну схему графенового каналу так, як це показано на рис.2, а вирази (85), (87) дають значення кінетичної індуктивності й квантової ємності.

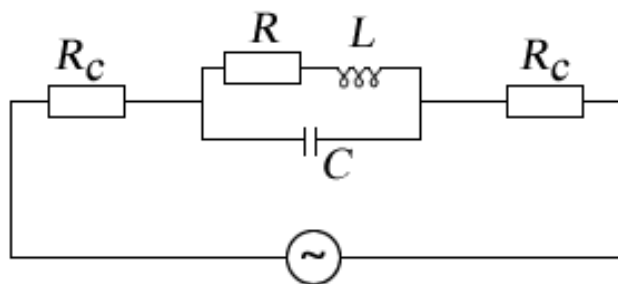


Рис. 2. Еквівалентна схема для графенового провідного каналу [21]. R – омичний опір каналу, R_c – контактні опори, C – квантова ємність, L – кінетична індуктивність.

Імпеданс електричного кола, зображеного на рис. 2, описується відомим виразом:

$$Z = 2R_c + \frac{R(1 - \omega^2 LC) + \omega^2 RLC}{(1 - \omega^2 LC)^2 + (\omega RC)^2} + i \frac{\omega L(1 - \omega^2 LC) - \omega R^2 C}{(1 - \omega^2 LC)^2 + (\omega RC)^2}. \quad (88)$$

Для $\omega = 0$ вираз (88) приводить до тривіального результату:

(89)

Зі зростанням частоти прикладеної змінної напруги на частоті ω , де уявна частина (88) робиться рівною нулеві й опір кола максимальний, спостерігатиметься резонанс. Ця частота визначається як:

$$\omega_r = \omega_o \sqrt{1 - \frac{R^2 C}{L}}; \quad \omega_o = \frac{1}{\sqrt{LC}}. \quad (90)$$

Оцінімо частоти, які передбачаються виразом (90). Для високоякісного графенового резистора Ландауера, де має місце балістичний режим і електрон проходить між контактами без розсіяння, $\langle v_x^2 \rangle \approx v_F^2$. Звідси з (90) з урахуванням (85), (87) маємо:

$$\omega_o \sim \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} / l = v_F / l. \quad (91)$$

Цей інтуїтивно очікуваний вираз призводить до терагерцової частоти для графенового каналу мікронної довжини, що узгоджується за порядком величин з результатами [20]. Однак для довгого вирощеного методом CVD графенового каналу, де рух електрона має дифузійний характер, а $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \sim \mu \bar{E}_{SD}$, де μ – рухливість

електрона, а \bar{E}_{SD} – усереднене в часі електричне поле між контактами, для поля $\bar{E}_{SD} \sim 10^3 \text{ В/м}$ і для рухливості $\mu \sim 10000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (що є типовим значенням для не надто досконалого CVD графену, де носії, зокрема, розсіюються й на межах двовимірних кристалітів) частота матиме порядок мегагерців. Для ще менших полів і менших значень рухливості легко отримати й кілогерцові частоти. Таким чином, варіюючи довжину каналу (від сотень мікронів до міліметрів) і рухливість (у характерному для CVD графену інтервалі $1000 - 10000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), можна сподіватися отримати ефективні фільтри для відповідного частотного діапазону.

Наголосімо: перейшовши тут формально від КРБ до моделі ЛДЛ, ми звели дуже складну задачу до простої радіотехнічної схеми, яка дозволила зробити правильні за порядками величин оцінки для частотних меж роботи гра-

фенового польового транзистора. Натомість розв'язання КРБ «напрямую» наразилося б тут на значні обчислювальні труднощі і могло б привести до великих похибок.

4. Висновки

За відсутності магнітного поля і КРБ і транспортна модель ЛДЛ приводять до однакових результатів для провідників, які працюють у квазірівноважному дифузійному режимі. Модель ЛДЛ приваблює тим, що вона фізично прозора, а також тим, що транспорт у балістичному й квазібалістичному режимах описується так само просто, як і транспорт у дифузійному режимі. Дуже важливо, що транспортна модель ЛДЛ не передбачає наявності періодичної кристалічної структури матеріалу провідника (що є обов'язковою умовою для застосування КРБ – адже тільки за таких умов можемо записати рівняння (1), яке містить у правій частині тільки зовнішню силу без урахування атомного потенціалу). Тому модель ЛДЛ успішно застосовується до аморфних, полікристалічних і нанокompatитних матеріалів. Натомість перевагою КРБ є можливість опису анізотропного транспорту й транспорту в магнітному полі. Крім того, КРБ дозволяє описувати транспорт при значному відхиленні від стану рівноваги, далеко від квазірівноважних умов.

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) [12] 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 yavlyshcha 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 yavlyshcha v hrafeni v uzahalnenii modeli Landauera-Datta-Lundstroma* // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. – 2016. – t. 13, No. 3. S. 5 – 29 (in Ukrainian).
- [6]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. *Urakhuvannia rozsiannia v uzahalnenii modeli Landauera-Datta-Lundstroma* // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. – 2016. – t. 13, No. 4. – S. 5-18.
- [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]. Lyudvig Boltzman, *Izbrannye trudy* (Moskva: Mir: 1984) (in Russian).
- [9]. Mark Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge UK: Cambridge University Press: 2000).
- [10]. M. Lundstrom, C. Jeong, *Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications* (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013); www.nanohub.org/resources/11763.
- [11]. F. M. Sears, G. L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics* (Boston: Addison-Wesley: 1975).
- [12]. Dzh. Zayman, *Printsipy teorii tverdogo tela* (Moskva: Vysshaya shkola: 1974) (in Russian).
- [13]. N. Ashcroft, N. Mermin, *Fizika tverdogo tela* (Moskva: Mir: 1979) (in Russian).
- [14]. V. P. Savchyn, R. Ya. Shavur. *Elektronne perenesennia v napivprovodnykakh i napivprovodnykovykh strukturakh*. (LNU im. I. Franka, Lviv, 2008) (in Ukrainian).
- [15]. D. I. Pikulin, C. -Y. Hou, C. W. J. Beenakker, *Nernst effect beyond the relaxation-time approximation*. *Phys. Rev. B*, **84**, 035133 (2011).
- [16]. Mark Lundstrom, *Electronic Transport in Semiconductors*, 2011; www.nanohub.org/resources/11872.
- [17]. 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.*, **107**, 023707 (2010).
- [18]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha, *Uroky nanoelektroniky: efekt Kholla i vymiriuvannia elektrokhimichnykh potentsialiv u kontseptsii «znyzu-vhoru»*. Sens. elektron. mikrosist. tehnol., t. 11, No 1: 5 – 27 (2014) (in Ukrainian).
- [19]. C. M. Wolfe, N. Holonyak, G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors* (Englewood Cliffs, N. Jersey: Prentice Hall: 1989).
- [20]. J. Zheng, L. Wang, R. Quhe, Q. Liu, H. Li, D. Yu, W. N. Mei, J. Shi, Z. Gao, J. Lu. *Sub-10 nm gate length graphene transistors: operating at terahertz frequencies with current saturation*. *Sci. Rep.* **3**, 1314 – 1322 (2013).
- [21]. M. V. Strikha. *Chastotni mezhi dlia hrafenovoho providnogo kanalu, zumovleni naiavnistiu kvantovoi yemnosti ta kinetychnoi induktyvnosti*. *UFZH* **60**, 355 – 359 (2015) (in Ukrainian).
- [22]. S. Salahuddin, M. Lundstrom, S. Datta. *Transport effects on signal propagation in quantum wires*. *IEEE Transactions on Electron Devices* **52**, 1734 – 1742 (2005).
- [23]. S. Datta, *Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport* (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2012); www.nanohub.org/courses/FoN1.

Стаття надійшла до редакції 29.12.2016 р.

PACS numbers: 72.10.-d, 72.20.Dp, 72.20.Fr, 72.90.+y, 73.63.-b
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96432>

THE KINETIC BOLTZMANN EQUATION IN GENERALIZED MODEL OF ELECTRON TRANSPORT FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS

*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 Hlushkov 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, we study Boltzmann kinetic equation (BKE), which in its application to nanoelectronics serves to solve the same problems as the generalized Landauer-Datta-Lundstrom (LDL) transport model does. For some problems BKE formalism is preferable, for the other – LDL model is. Under correct performance of calculations the two approaches leads to similar results. In this article we answer the following questions: how to compose the equation for distribution function $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ as a solution of BKE beyond equilibrium, how to solve this equation for the linear response regime, how to compare the obtained results with those, which can be obtained within LDL model for diffusive transport regime, how to take into consideration the external magnetic field and its effect on electron transport.

We formulate BKE in the approximation of relaxation time (RT) and search for its solution in the dynamic equilibrium regime. Than we calculate the transport coefficients. We consider the calculation of the surface concentration of electrons in 2D resistor as an example. The solution for BKE in quasi-equilibrium regime within RT approximation is the expression, well known for LDL model. We also demonstrate that BKE within RT approximation leads to the same expressions for Seebeck coefficient and electron thermo-conductivity, as LDL transport model does. The LDL model advantage is its physical transparency and the fact that it enables to consider quasi-ballistic and ballistic transport regimes as simply, as the diffusive one. On the other hand, BKE formalism should be used for studies of the anisotropic transport.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, Boltzmann equation, relaxation time, surface conductivity, Hall effect, Hall mobility, Hall factor

КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ БОЛЬЦМАНА В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ У МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

*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, розглядається кінетичне рівняння Больцмана (КРБ), яке в застосуванні до наноелектроніки розв'язує ті ж завдання, що й узагальнена транспортна модель Ландауера – Датта – Лундстрорма (ЛДЛ). Для одних задач краще використовувати КРБ, а для других – модель ЛДЛ. За правильного виконання обчислювальних процедур обидва підходи дають один і той самий результат. У цій статті дано відповідь на такі питання: як скласти рівняння для функції розподілу $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ як розв'язку КРБ за межами рівноваги, як розв'язати це рівняння в режимі лінійного відгуку, як зіставити отримані таким чином результати з тими, які можна отримати в моделі ЛДЛ в дифузійному режимі транспорту, як врахувати зовнішнє магнітне поле і його вплив на електронний транспорт.

Ми формулюємо КРБ в наближенні часу релаксації (ЧР) й шукаємо його розв'язок у режимі динамічної рівноваги. Потім розраховуємо транспортні коефіцієнти. Як приклад розглядаємо обчислення поверхневої концентрації електронів у 2D провіднику. Результатом розв'язування КРБ в квазірівноважному режимі в наближенні ЧР, або, що те саме, в дифузійному наближенні, для поверхневої провідності стає звичайний для моделі ЛДЛ вираз. Показано також, що КРБ у наближенні ЧР дає ті ж самі вирази для коефіцієнта Зеєбека й для електронної теплопровідності, що й транспортна модель ЛДЛ. Перевага моделі ЛДЛ в її фізичній прозорості, а також у тому, що вона дозволяє розглядати квазібалістичний і балістичний режими транспорту так само просто, як і дифузійний режим. З другого боку, без КРБ не можна обійтися при вивченні анізотропного транспорту.

Ключові слова: Нанofізика, нанoeлектроніка, рівняння Больцмана, час релаксації, поверхнева провідність, ефект Холла, холлівська рухливість, холлівський фактор

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

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

PACS 73.22.-f, 78.67.Bf

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96434>

LIGHT ABSORPTION of SMALL *CdS* QUANTUM DOTS

V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpyn

Department of theoretical and applied physics, and computer simulation
Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University
Stryiska Str., 3, Drohobych, Lviv Region, 82100

LIGHT ABSORPTION of SMALL *CdS* QUANTUM DOTS

V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpyn

Abstract. The energy of interface states was obtained which is caused by the polarization charges at the interfaces. This energy was compared with the energy of electron internal states for *CdS* quantum dot sizes 1,2–2 nm. The interlevel absorption coefficient versus an electromagnetic wave frequency was defined.

Keywords: polarization trap, quantum dot, surface states

ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА МАЛИМИ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ *CdS*

В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин

Анотація. Визначено енергію поверхневих станів, що зумовлені поляризаційними зарядами, які виникають на гетеромежах. Проведено порівняння отриманих енергій з енергіями внутрішніх

© В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин, 2017

станів електрона для квантової точки CdS розмірами 1,2-2 нм. Обчислено коефіцієнт поглинання світла, що зумовлений міжрівневими переходами для різних частот електромагнітної хвилі.

Ключові слова: поляризаційна пастка, квантова точка, поверхневі стани

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА МАЛЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdS

В. И. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин

Аннотация. Определено энергию поверхностных состояний, обусловленных поляризационными зарядами, которые возникают на гетерограницах. Проведено сравнение полученных энергий с энергиями внутренних состояний электрона для квантовой точки CdS размерами 1,2-2 нм. Вычислено коэффициент поглощения света, обусловленный межуровневыми переходами для различных частот электромагнитной волны.

Ключевые слова: поляризационная ловушка, квантовая точка, поверхностные состояния

INTRODUCTION

Already several decades physics of quasizero-dimension semiconductor clusters (nanocrystals, quantum dots) caused evident interest of researches [1-2]. Low dimension of the system evokes a number of interesting changes of physical characteristics of crystals. Among their number properties one can obtain discrete structure of the electron, hole and exciton energy spectrum. The main condition must be true – nanocrystal size is smaller than radius of Wannier-Mott exciton in volume crystals [2-5]. During investigation quasiparticle energy levels, spectroscopy methods play the important role. Modern detail researches confirm existence in nanocrystals the strength quantum restriction particle regime.

In this study significant place had led by heterostructures with CdS quantum dots (QDs). Such QDs will be able become by the substitute of organic substance in the biologic sensors and other optical electronic devices. Therefore the last years many researchers had paid attention to elaborate of the new technology of production high-quality and stable CdS QD in the solid state and polymer matrix.

Many works [4-14] had devoted to investigation of CdS nanocrystal's photoluminescence properties. It was shown, that CdS QDs in polymer matrix contain own defects of two types. It caused of red and green region luminescence. It was de-

termined that defects $Cd_iV_{cd}-V_s$ are reason of the existence mentioned optic strips as in bulk CdS crystals. The analyses of experimental data shows, that physical nature of the matrix do not influence to type of radiation centers in DQ [15,16]. But it was shown, that matrix plays significant role in the proses of luminescence stimulating. Specifically, the gelatin presence much increase intensity of the red luminescence.

The heretosystem interfaces play important role for optic properties of QD's system. The size diminishing QD accompany increasing role of the surfaces for absorption and luminescence spectra. In majority physical situation, red part of the radiation spectrum is not caused by the interband transition, but caused by electrons transition with surface traps participation [14].

In majority works for QD luminescence phenomenon had indicated various causes of the surface states rise. Among their number it was considered broken the electronic couplings and presence of an absorbed atoms in the systems [11-12]. Other reason surface states rise is the interaction charged particles and coupling surface charges on the heterostructure interfaces [17-18]. The physical condition of the display this states are studied less.

In present paper we study CdS/SiO_2 heterostructure with spherical QDs. Interface states energy was calculated. Models of abrupt and fluent coordinate changes of a dielectric permittivity

near surface of QD was considered. The role of interface states on interlevel absorption coefficient was studied.

I. POTENTIAL ENERGY OF THE CHARGED PARTICLE IN QD/MATRIX HETEROSYSTEM

Let us consider heterosystem which is consisting dielectric or semiconductor matrix with contains spherical QDs. Every charged particle is characterized by own effective mass in each medium (). The mediums are described by own dielectric permittivity ().

Modern technology enables to obtain sufficient quality of semiconductor and dielectric nanoheterostructures. In reality, it is difficult to create a heterogeneous system with sharp variable of all physical parameters at the interface, where particle's coordinate $r = a$, (a is QD radius). There is always a transitional layer in with a particular physical parameter (particle's effective mass, dielectric constant) varies from its value in some crystal to the corresponding value in other crystal.

1. Heterosystem with sharp variable of the dielectric permittivity at the interface

We simplify model by assuming that in the point $r=a$ dielectric permittivity is abruptly varied. That is

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_1 \theta(a-r) + \varepsilon_2 \theta(r-a), \quad r \geq a, \quad (1)$$

where $\theta(x)$ is Heaviside function. It can be found potential in the system QD/matrix if one solves Poisson and Laplace equations as in [15]:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{r}_0) = \begin{cases} \Phi_1(\vec{r}, \vec{r}_0), & r < a, \\ \Phi_2(\vec{r}, \vec{r}_0), & r > a, \end{cases} \quad (2)$$

where \vec{r} and \vec{r}_0 are the radius-vectors of an arbitrary point in the space and the particle, respectively. We know that bonded charges arise at the interfaces of the nonhomogeneous environment. A surface density of this charges we can obtain after use of the polarization boundary condition:

$$\sigma = P_{1n} - P_{2n} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \Phi_1(\vec{r}, \vec{r}_0)}{\partial r} - \frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, \vec{r}_0)}{\partial r} \right) \Bigg|_{r=a}. \quad (3)$$

The potential energy of $q=1$ charge with interact with surface bound charges arising from the existence of the same charge is determined by the formula [15]:

$$V_p(r) = \begin{cases} \frac{1}{2a\varepsilon_1} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left[\frac{a^2}{a^2 - r^2} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} F \left(1, \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}; \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} + 1; \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \right], & r < a, \\ \frac{1}{2a\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left[\frac{a^2}{a^2 - r^2} + \left(\frac{a}{r} \right)^2 F \left(1, \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}; \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} + 1; \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right) \right], & r > a, \end{cases} \quad (4)$$

where F – hypergeometric function. Analysis of (4) shows that for the small particle distance to the interface the first term is foundation in both situation: if $r < a$ or $r > a$. In addition the function $V_p(r)$ includes a nonphysical discontinuity in the point $r=a$. If inequality $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ is true, then potential $V_p(r)$ represents by the function as in fig1. Otherwise, a coordinate dependence of the potential changes. It will be characterize by the opposite sign.

2. Heterosystem with smooth variable of the dielectric permittivity at the interface

Let at the interface exist the transitional layer where dielectric permittivity changes from its significance in the QD to corresponding matrix value. In this case one may respect the calculation of [16] and obtain the potential energy of interaction the charge particle and polarization charges as follows:

$$V_p(r) = \frac{\gamma}{4\varepsilon(r)} \int_0^\infty dr_0 \frac{\text{th} \left(\frac{r_0 - a}{L} \right) + \frac{r_0}{L} \text{sech}^2 \left(\frac{r_0 - a}{L} \right)}{r_0^2 - r}, \quad (5)$$

$$\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \left[1 - \gamma \text{th} \left(\frac{r-a}{L} \right) \right], \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (7)$$

L is not transition layer width. L is a parameter which defining transition layer width. Based on the formula (5) the analysis shows that the width of the transitional layer is near crystal constant a_0 , when $L \sim a_0/4$. In fig 1, 2 the potential $V_p(r)$ based on the expression (4) and (5) are shown as function of coordinate r . Potential (4) has discontinuity at the interface, that is why we used only potential (5).

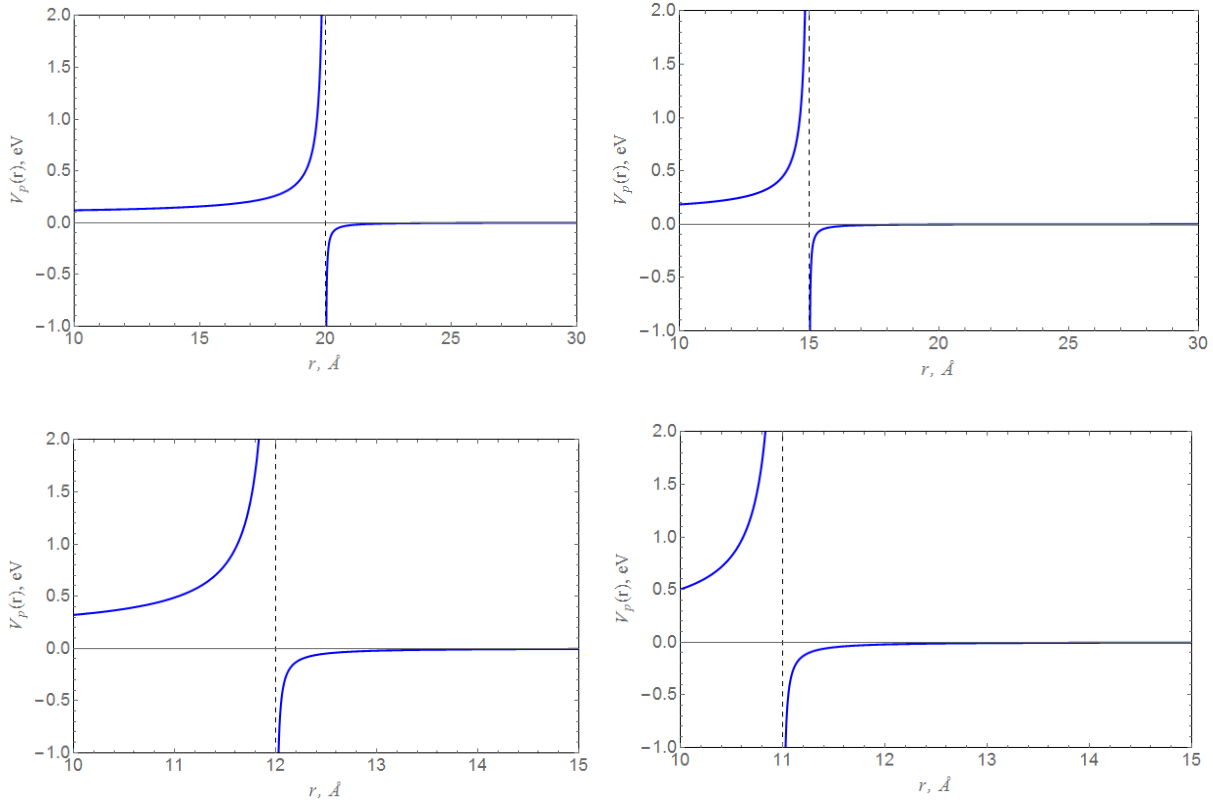


Fig.1. Potential (4) for different QD radii.

II. Schrödinger equation of the charged particle (electron) in the heterosystem

We consider the electron of *CdS* spherical QD in the matrix *SiO₂*. We use the same parameters as in [15] (Table 1). We write the Hamiltonian of the system using Hartree units ($m_0 = 1$, $\hbar = 1$, $e=1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m(r)} \nabla + U(r) + V_p(r), \quad (8)$$

where confinement potential is

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a, \\ U_0, & r > a, \end{cases} \quad (9)$$

and the potential energy $V_p(r)$ expressed by (5). Taking into account the view of total potential energy ($U(r) + V_p(r)$) as the function of the coordinate r it can be assumed that the charge can be localized both in the middle and outside of the QD.

Table 1.

Crystals parameters

	m^*/m_0	ε	U_0, eV
<i>CdS</i>	0.2	5.5	0
<i>SiO₂</i>	0.42	2.1	2.7

It is opportunity to do analysis of the SE for the model with potentials (5). We take into account that in this problem potential (5) is the small perturbation. In zero approximation the solution of the SE can be write [16] as

$$\begin{aligned} \psi_{e;n,l,m}(\vec{r}_e) &= R_{e;n,l}(r_e) Y_{l,m}(\Omega_e) = \\ &= \begin{cases} A_{n,l} j_l(k_{n,l} r_e / a), & r_e \leq a \\ B_{n,l} k_l(x_{n,l} r_e / a), & r_e > a \end{cases} \times Y_{l,m}(\Omega_e), \end{aligned} \quad (10)$$

where

$$k_{n,l} = a\sqrt{2m_{e1}^*E_{e;n,l}}, \quad x_{n,l} = a\sqrt{2m_{e2}^*(U_0 - E_{e;n,l})},$$

and $j_l(x)$, $k_l(x)$ are spherical Bessel functions. The electron energy we found from the boundary conditions (non discontinuity of the wave functions and probability density flux on the QD surface). In this approach the electron even in ground state with a certain probability can penetrable from QD into the matrix because the wave function “tail” is not equal zero in the matrix space due to finite particle confinement. Electron energy we found after the perturbation theory:

$$E_{n,l} = E_{e;n,l} + \langle n,l | V_p | n,l \rangle. \quad (11)$$

First of all, we have been calculated all possible energies levels in the QD without taking into account (5). We find out, that in the range of QD radius $a \in (12 \text{ \AA}, 21 \text{ \AA})$, there are two s-states. That is why we assume, that 3s-state may be in the polarization trap. If it exists, then we can say, that it is caused only by the surface. Also there are other states (beside s-states) in the QD for QD radius $a \in (12 \text{ \AA}, 21 \text{ \AA})$.

Therefore, if the electron is outside of the QD (in polarization trap) it also solved variational problem. In this case trial function s-type we chose in the form

$$\psi_{e;300}^{out}(\vec{r}_e) = D(1 - A_1 r_e)(1 - A_2 r_e^2) \exp\left[-\beta\left(\frac{r_e}{a} - 1\right)^2\right]. \quad (12)$$

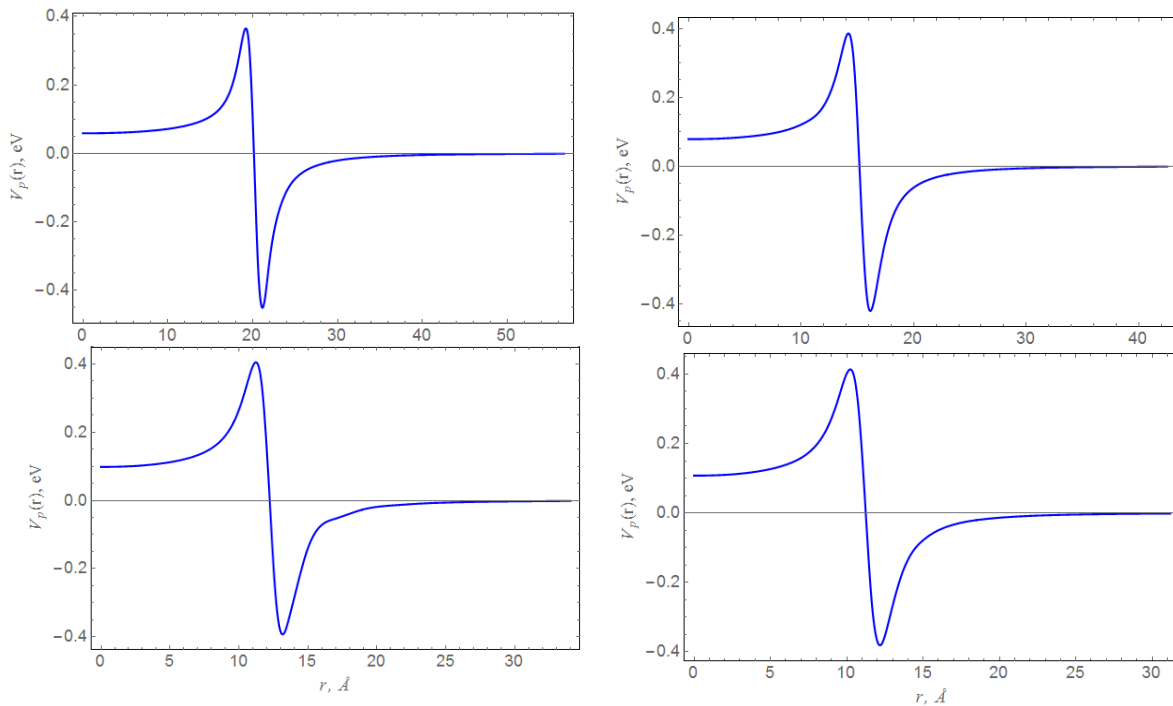


Fig.2. Potential (5) for different QD radii.

Choosing the wave function in the form (12) provides the wave function decreasing versus distance from a boundary of the QD in both on direction (a bound interface state of the electron). Constants A_1, A_2, D can be found from orthogonal conditions and normalization condition:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{e;300}^{out}(\vec{r}_e) | \psi_{e;100}(\vec{r}_e) \rangle &= 0, & \langle \psi_{e;300}^{out}(\vec{r}_e) | \psi_{e;200}(\vec{r}_e) \rangle &= 0, \\ \langle \psi_{e;300}^{out}(\vec{r}_e) | \psi_{e;300}^{out}(\vec{r}_e) \rangle &= 1. \end{aligned} \quad (13)$$

Minimizing a corresponding functional we got electron energy and wave function of the bound interface 3s-state. Since we calculated s-state, (12) will be orthogonal to other types states such as p-, d-, and so on.

We perform calculation in the QD range $(12 \text{ \AA} - 21 \text{ \AA})$. Smaller QD radii we do not consider, because the effective mass approximation in this range cannot be used. Bigger QD radii require to modify (12), because there appears 3s-state (not associated with polarization trap).

Therefore, in the QD range (12 Å – 21 Å) we have only two (1s-, 2s-) states, with associated with QD well (9). Higher energy, which was calculated by the use (12) associated with polarization trap only. Also we consider two parameters L ($a_0/4, a_0/2$).

In fig.3 it can see the dependence of the electron energy as a function of the radius QD for the inside and outside problems. As seen in fig.3, energy of interface state depends on QD radius very weak. If QD radius reduce, this energy lever grows up due to reducing well depth (5). The reason of grows up 1s-, 2s- and 1p-states is quantum localization of the electron.

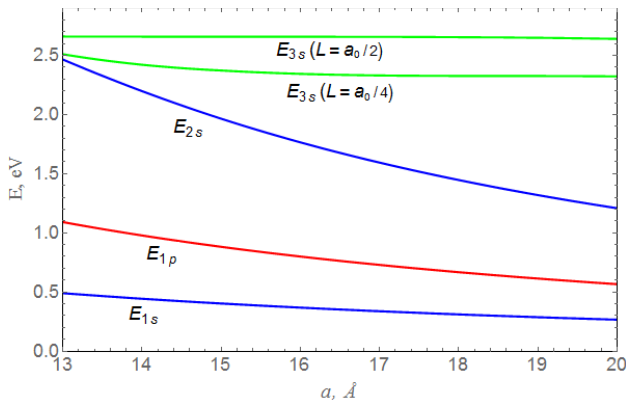


Fig. 3. Electron energy in the QD. Energies E_{3s} (interface energy) were calculated by using (12) with two different parameters L .

To estimate obtained results we also approximate $U(r) + V_p(r)$ by the rectangular quantum wells and barriers as shown in the fig.4. In every region we got exact solution of Schrodinger equation, like in [20] with account different energies regions in potential wells and barriers. Using the parameters from table 1 and fig.4, we perform calculation s-states. We found, that $E_{1s} = 0.32218$ eV, $E_{2s} = 1.31293$ eV, $E_{3s} = 2.69797$ eV. Also we plotted probability density for electron in the 3s-state with account our variational function (12) and exact solution of rectangular well and barriers (fig.5). The graphics show, that both wave functions provides localization of the particle in the polarization trap in the 3s-state.

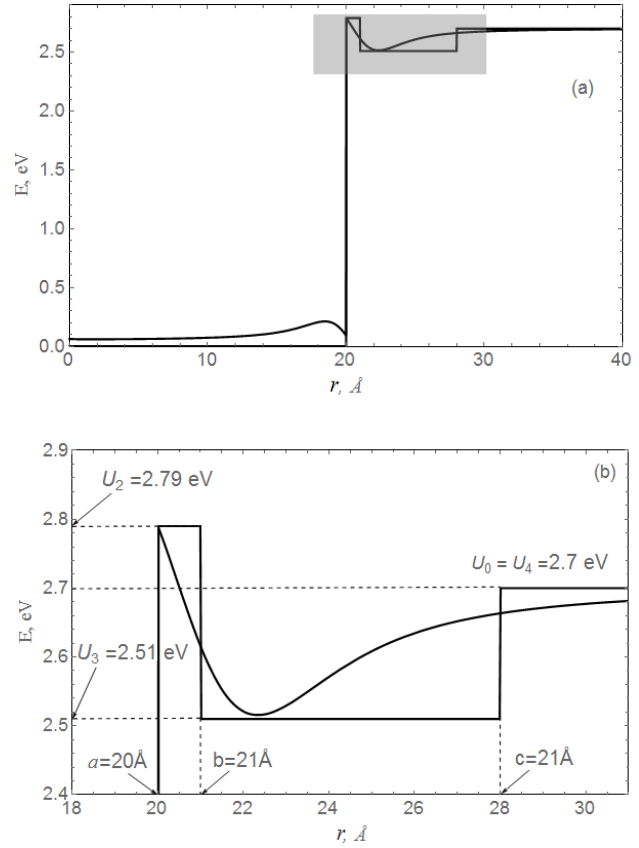


Fig. 4. Total potential energy and approximate potential energy (rectangular potential wells and barriers).

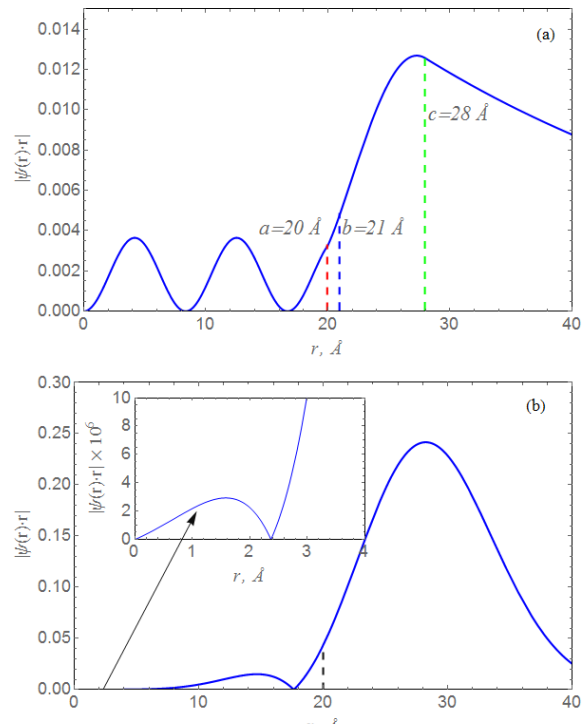


Fig. 5. Probability density of electron in the QD heterosystem. (a) – by the use approximation of rectangular wells and barriers; (b) – by the use (12).

III. INTERLEVEL TRANSITION AND LIGHT ABSORPTION OF THE HETERO-SYSTEM

Let the heterosystem is irradiated by the linearly polarized light along z direction. Then in the dipole approximation the interlevel transitions are possible between states where $\Delta l = \pm 1$ and $\Delta m = 0$. For the QD radius 20 \AA (exciton radius CdS is equal $16,9 \text{ \AA}$) we calculate the energy levels and show the all possible transitions in the fig 6. In this case it is possible 3 transitions which can caused the absorption of the electromagnetic light. Therefore, the density matrix and iterative procedure were applied to derive the absorption coefficient [19]. In this approach the linear absorption coefficient can be expressed as

$$\alpha_{m,n}(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \frac{N |d_{mn}|^2 \hbar \Gamma}{(E_n - E_m - \hbar \omega)^2 + (\hbar \Gamma)^2}, \quad (14)$$

where ε_0 is electric constant, μ_0 is magnetic constant, $\hbar \Gamma$ is the scattering rate caused by the electron-phonon interaction and some other factors of scattering. If $T \approx 4 \text{ K}$ and $\hbar \Gamma$ limits to zero, one can obtain:

$$\begin{aligned} \alpha_{m,n}(\omega) &= \lim_{\hbar \Gamma \rightarrow 0} \left(\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \frac{N |d_{mn}|^2 \hbar \Gamma}{(E_n - E_m - \hbar \omega)^2 + (\hbar \Gamma)^2} \right) = \\ &= \omega \pi \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon}} N |d_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar \omega). \end{aligned} \quad (15)$$

$N \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ is carrier concentration.

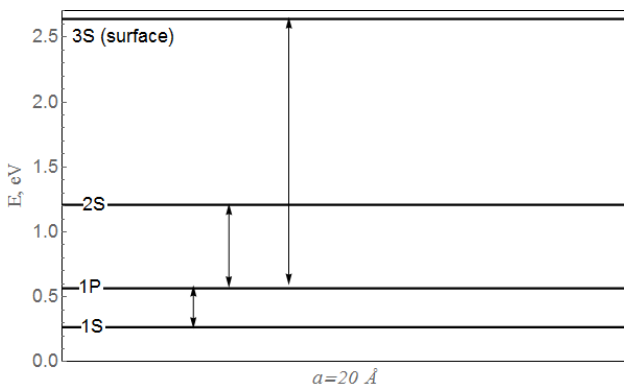


Fig.6. Quantum transitions in the heterosystem. Average radius of the QD is 20 \AA .

In practice, the QDs sets are obtained which are located in crystal and polymer matrix. Whatever method of cultivation is not used, the set of QDs are always characterized by the size dispersion. Let the QD size distribution is approximated by the Gauss function:

$$g(s, \bar{a}, a) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(a - \bar{a})^2}{2s^2}\right), \quad (16)$$

where a is the QD radius (variable), s is half-width of the distribution (16), which is expressed by the average radius \bar{a} and the value σ which is considered as the variance in the QD sizes expressed in the percent: $s = \bar{a} \sigma / 100$. By regarding of the QD dispersion (16) the absorption coefficient had been obtained for the QDs set

$$\alpha_{m,n;\text{system}}(\omega) = \omega \pi \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon}} N \int g(s, \bar{a}, a) |d_{mn}|^2 \delta(E_n(a) - E_m(a) - \hbar \omega) da. \quad (17)$$

After using delta-function properties it has been obtained:

$$\begin{aligned} \alpha_{m,n;\text{system}}(\omega) &= \omega \pi \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon}} N \int g(s, \bar{a}, a) |d_{mn}|^2 \sum_i \times \\ &\times \frac{\delta(a - a_{oi})}{\left| \frac{d}{da} (E_n(a) - E_m(a) - \hbar \omega) \right|_{a=a_{oi}}} da, \end{aligned}$$

where a_{oi} are simple zeros of the function $F(a) = (E_n(a) - E_m(a) - \hbar \omega)$. Therefore,

$$\alpha_{m,n;\text{system}}(\omega) = \omega \pi \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon}} N \sum_i \frac{g(s, \bar{a}, a_{oi}) |d_{mn}(a_{oi})|^2}{\left| \frac{d}{da} (E_n(a) - E_m(a) - \hbar \omega) \right|_{a=a_{oi}}}. \quad (18)$$

The dependence of the absorption coefficient on the energy quant of light for the QD average radius and dispersion $\sigma = 3\%$ was plotted by the use expression (18) and $L = a_0/2$. Fig.7 shows coefficients of light absorption for all possible transition cases (Fig.6). The graphics shows thin absorption bands. Also we indicate, that absorption band from 1p-state to 3s-state (surface state) is smaller than other possible. It caused by the large transition energy and small dipole momentum. Also we can signify that this transition will effect on the pho-

toluminescence spectra which will be studied in our next works.

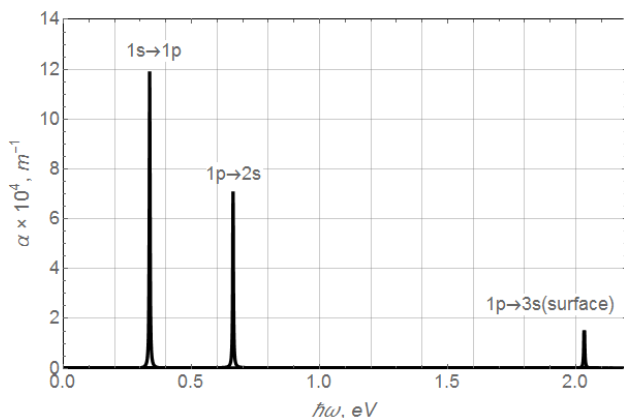


Fig.7. Light absorption coefficient of the heterosystem. Average radius of the QD is 20 Å, $\sigma=3\%$.

REFERENCES

- [1]. A. I. Ekimov, A. A. Onuschenko. The quantum size effect in three-dimensional semiconductor microcrystals // *JETP Letters*. **34** (6), pp. 363-366 (1981).
- [2]. Al. L. Efros, A. L. Efros. The interband absorption of light in the semiconductor layer // *FTP*. **16**(7), pp. 1209-1214 (1982).
- [3]. Y. Kayanuma. Quantum-size-effects of interaction electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape // *Phys. Rev. B*. **38**(14), pp 9797-9805 (1989).
- [4]. P. Nandakumar and C. Vijayan, Y. V. G. S Murti. Optical absorption and photoluminescence studies an CdS quantum dots in Nafion. // *J. of Appl. Phys.* **91**(3), pp. 1509-1514 (2002).
- [5]. D. O. Demchenko and Lin-Wang Wang. Optical transitions and nature of Stokes shift in spherical CdS quantum dots // *arXiv:cond-mat/0603563v1 [cond-mat. mtrl-sci]* (2006).
- [6]. V. M. Skobeeva, V. A. Smyntyna, O. I. Sviridov, D. Struts, A. V. Tyurin. Optical properties of cadmium sulfide nanocrystals produced by sol-gel method in gelatin // *Journal of Applied Spectroscopy*. **75** (4), pp. 556-562 (2008).
- [7]. V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, N. V. Malushin. Fluorescent properties of cadmium sulfide nanocrystals doped with atoms of lithium and aluminum // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. **2** (8), p. 55 (2011).
- [8]. V. Smyntyna, V. Skobeeva, N. Malushin. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // *Radiation Measurements*. **42**. – p. 693-696 (2007).
- [9]. V. I. Fediv, G. Yu. Rudko, A. I. Savchuk, E. G. Gule, A. G. Voloshchuk. Synthesis route and optical characterization of CdS:Mn / polyvinyl alcohol nanocomposite // *Semiconductor physics, quantum electronics and photoelectronics*. **15** (2), pp. 117-123 (2012).
- [10]. D. V. Korbutyak, S. V. Tokarev, S. I. Budzulyak, S. A. Couric, V. P. Kladko, J. O. Polishchuk, O. M. Shevchuk, G. A. Ilchuk, V. S. Tokarev. Optical and structural characteristics of the defective nanocrystals CdS: Cu and CdS: Zn, synthesized polymer matrix // *Phys. and Chem. of Solid State*. **14** (1), pp. 222-227 (2013).
- [11]. D. V. Korbutyak, A. V. Kovalenko, S. I. Budzulyak and others. Light-emitting properties of quantum dot semiconductor compounds A_2B_6 . // *UJP*. **7** (1), pp. 48-95 (2012).
- [12]. M. Romcevic, N. Romcevic, R. Kostic, and other. Photoluminescence of highly doped $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals // *J. of Alloys and Compounds*. **497**, pp. 46-54 (2010).
- [13]. V. I. Boichuk, R. Yu. Kubay, I. V. Bilynskyi. Influence of the image potential on the energy spectrum of electron in complex spherical microcrystal CdS/beta-HgS/H₂O // *JPS*. **3**(2), pp. 187-191 (1999).
- [14]. V. I. Boichuk, R. Yu. Kubay. Effects of the intermediate layer with a variable dielectric constant of the coordinate on the ground state energy of electrons in the spherical complex nanoheterosystems // *FTT*. **43**(2), pp. 226-232 (2001).
- [15]. V. I. Boichuk, I. V. Bilynskyi, R. Ya. Leshko [and other]. The effect of the polarization charges on the optical properties of a spherical quantum dot with an off-central hydrogenic impurity // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. **45**(2), pp. 476-482 (2011).
- [16]. V. I. Boichuk, I. V. Bilynskyi, R. Ya. Leshko [and other]. Optical properties of a spherical quantum dot with two ions of hydrogenic impurity // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. **54**, pp. 281-287 (2013).
- [17]. M. R. K. Vahdani, and G. Rezaei. Linear and nonlinear optical properties of a hydrogenic donor in lens-shaped quantum dots // *Physics Letters A*. **373**(34), pp. 3079-3084 (2009).
- [18]. G. Rezaei, M. R. K. Vahdani, and B. Vaseghi. Nonlinear optical properties of a hydro-

genic impurity in an ellipsoidal finite potential quantum dot // *Current Applied Physics*. **11**(2), pp. 176–181 (2011).

[19]. C. L. Tang, *Fundamentals of Quantum Mechanics for Solid State Electronics and Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

[20]. N. V. Tkach, Yu. A. Seti. Svoystva elektronogo spektra v dvukhyamnoy zakrytoy sfericheskoy kvantovoy tochke i ego evolyutsiya pri izmenenii tolshchiny vneshney yamy // *FTP*. – 2006. – t. 40, No 6. – s. 1111-1119 (*in Russian*).

Стаття надійшла до редакції 17.10.2016 р.

PACS 73.22.-f, 78.67.Bf

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96434>

LIGHT ABSORPTION of SMALL *CdS* QUANTUM DOTS

V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpyn

Department of theoretical and applied physics, and computer simulation
Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University
Stryiska Str., 3, Drohobych, Lviv Region, 82100

Summary

The aim of article is to analyze the conditions of the interface states arise which caused by the polarization trap, and determine the impact of these conditions on the light absorption. Therefore, it was determined the energy of interface states caused by polarization charges arising on heteroboundaries. For calculations we took into account two models: the transition layer on the interface and his absence. In both cases, we shown that polarization traps exist, which can capture the electrons in the case of the small size of quantum dots.

The energy spectrum of surface states was calculated by the Ritz variational method. A comparison of these energy states with energy internal states was made. The internal states are defined accurately using the effective masses approximation and the model of rectangular potential wells and barriers. This made it possible to conclude that for the real quantum dot size, the ground state of an electron is always in the internal states of quantum dot. Excited state is not affected. The dependence of the surface states energy on the quantum dot size was obtained. The corresponding energy of these states increases with decreasing of the quantum dot size. This is due to the polarization dependence of the depth of the trap sizes.

We calculated matrix elements of the dipole moment of interlevel transitions into surface states. The light absorption coefficient caused by the interlevel transitions was defined as a function of the electromagnetic wave frequency. In the final formula of absorption coefficient, we take into account the quantum dots size distribution. It is shown that absorption bands which corresponds to electron transitions into surface states is much smaller than the absorption bands caused by transitions between inner states.

Keywords: polarization trap, quantum dot, surface states

ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА МАЛИМИ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ CdS

В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин

Кафедра теоретичної і прикладної фізики та комп'ютерного моделювання
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка
вул. Стрийська, Дрогобич, Львівська обл., 82100

Реферат

Метою роботи було проаналізувати умови виникнення поверхневих станів, що зумовлені поляризаційною пасткою, і визначити вплив цих станів на поглинання світла. Саме тому було визначено енергію поверхневих станів, що зумовлені поляризаційними зарядами, які виникають на гетеромежах. Для обчислень взято до уваги дві моделі: з урахуванням поверхневого перехідного шару і з його відсутністю. В обох випадках доведено існування поляризаційної пастки, куди можуть потрапляти електрони у випадку малих розмірів квантових точок.

Обчислено енергетичний спектр поверхневих станів варіаційним методом Рітца. Проведено порівняння енергії цих станів із енергією внутрішніх станів, які визначено точно з використання методу ефективної маси в рамках моделі прямокутних потенціальних ям і бар'єрів. Це дало змогу зробити висновок, що для реальних розмірів квантових точок основний стан електрона є завжди у внутрішніх станах КТ (у поверхневі стани не переходить). Збуджених станів це не стосується. Встановлено залежність енергії поверхневих станів від розмірів квантової точки. Відповідна енергія цих станів збільшується при зменшенні розмірів квантової точки. Це зумовлено залежністю глибини поляризаційної пастки від розмірів.

Обчислено матричні елементи дипольного моменту міжрівневих переходів у поверхневі стани. Обчислено коефіцієнт поглинання світла, що зумовлений міжрівневими переходами, як функцію частоти електромагнітної хвилі. У кінцевій формулі коефіцієнта поглинання враховано розподіл квантових точок за розмірами. Показано, що смуги поглинання, які зумовлені переходами електрона у поверхневі стани є набагато меншими, ніж смуги поглинання, що зумовлені переходами між внутрішніми станами.

Ключові слова: поляризаційна пастка, квантова точка, поверхневі стани

CHEMICAL SENSORS

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

PACS: 71.24.+q; 78.55.Mb; 78.66.w; УДК 621.315.592
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96436>

ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОЧУТЛИВОСТІ БАРВНИКІВ НА БАЗІ КОМПЛЕКСІВ 4-ВАЛЕНТНОГО СТАНУМУ

І. К. Дойчо¹, С. А. Гевелюк², Я. І. Лепіх³, Е. Ришякевич-Пасек⁴

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул.Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна, тел.+38(0482)498750, e-mail: viknawsvit@gmail.com

² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул.Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна, тел.+38(0482)526412, e-mail: gevelyuks@gmail.com

³ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул.Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна, тел.+38(048)7233461, e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

⁴ Інститут фізики Вроцлавської політехніки, узб. Вишпяньського, 27, 50370, Вроцлав, Польща, тел.+48(502)120108, e-mail: Ewa.Rysiakiewicz-Pasek@pwr.edu.pl

ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОЧУТЛИВОСТІ БАРВНИКІВ НА БАЗІ КОМПЛЕКСІВ 4-ВАЛЕНТНОГО СТАНУМУ

І. К. Дойчо, С. А. Гевелюк, Я. І. Лепіх, Е. Ришякевич-Пасек

Анотація. Досліджено вплив наявності у доквіллі аміаку або парів хлористого водню на фотолюмінесцентні властивості ансамблю наночастинок барвників на базі комплексів 4-валентного стануму. Виявлено, що чутливими до аміаку є барвники, що містять аміновий замісник бензоїльного типу у гідрозонному фрагменті, а до хлористого водню – барвники із гідроксильним замісником. Обидві групи сполук суттєво зменшують інтенсивність свого світіння при наявності у

довкіллі відповідного газу. Послаблення світіння є досить стійким і поновлення люмінесцентних властивостей зразка можливе лише внаслідок низькотемпературного відпалу.

Ключові слова: барвники, фотолюмінесценція, аміак, хлористий водень, давачі газу, екологія

FEATURES OF GAS-SENSIBILITY OF DYES ON THE BASE OF 4-VALENCE STANNUM COMPLEXES

I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, Ya. I. Lepikh, E. Rysiakiewicz-Pasek

Abstract. Influence of ammonia or hydrogen chloride vapour in environment on the photoluminescence properties of nanoparticles ensemble of dyes on the base of 4-valence stannum complexes is researched. It is found that the dyes containing amine substituent in the hydrazone fragment are sensible to ammonia, whereas ones containing hydroxyl substituent are sensible to hydrogen chloride. The luminescence intensity decreases essentially for both groups of compounds if the environment contains the suitable gas. Weakening of illumination is sufficiently stable and restoration of luminescence properties of sample is able after low-temperature anneal only.

Keywords: dyes, photoluminescence, ammonia, hydrogen chloride, gas sensors, ecology

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ 4-ВАЛЕНТНОГО ОЛОВА

И. К. Дойчо, С. А. Гевелюк, Я. И. Лепих, Э. Рышякевич-Пасек

Аннотация. Исследовано влияние наличия в окружающей среде аммиака или паров хлористого водорода на фотолюминесцентные свойства ансамбля наночастиц красителей на основе комплексов 4-валентного олова. Обнаружено, что чувствительны к аммиаку красители, содержащие аминовый заместитель в гидразонном фрагменте, а к хлористому водороду – красители с гидроксильным заместителем. Обе группы соединений существенно уменьшают интенсивность своего свечения при наличии в окружающей среде соответствующего газа. Ослабление свечения является достаточно устойчивым и восстановление люминесцентных свойств образца возможно лишь после низкотемпературного отжига.

Ключевые слова: красители, фотолюминесценция, аммиак, хлористый водород, газовые датчики, экология

Вступ

З літературних джерел відомо [1], що барвники на базі комплексів 4-валентного стану змінюють свої люмінесцентні властивості залежно від газового складу оточуючої атмосфери. Проте, барвник у розчині є відокремленим від довкілля судиною, що має зменшувати зазначену чутливість. До того ж, центри люмінесценції барвника концентруються на поверхні його молекул [2] і світіння відбувається за рахунок їхньої взаємодії із молекулами розчинювача. З іншого боку, молекули розчинювача пасивують поверхню молекул барвника, що також зменшує його газочутливість. Через це барвники у розчині недоцільно використовувати у якості газових сенсорів. Попри зазначене, наші останні дослідження продемонстрували [3-6], що барвник є спроможним світитися не лише в розчині, але й у вигляді ансамблю наночастинок у шпаристій матриці, яка у цьому випадку відіграє роль своєрідної системи нанорозмірних «пробірок». Такою матрицею може бути шпаристе силікатне скло слушного типу [5, 7], яке є хімічно інертним, досить тривким і не люмінесціює в діапазоні довжин хвиль, у якому світиться барвник. При цьому інтенсивність світіння барвника виявляється завжди більшою, аніж у відповідному розчині [5-6], що, по-перше, пов'язане із унеможливленням агрегування частинок барвника всередині шпарин, забруднених силікагелем [8-9], а, по-друге, із унеможливленням поглинання квантів випроміненого світла розчинником через відсутність останнього. Всередині шпарин речовина барвника диспергується практично до молекулярного рівня, що полегшує частинкам газу, що міститься у довкіллі, взаємодію із центрами світіння. Отже, наночастинки барвника безпосередньо контактують із довкіллям і можуть реагувати на зміни його складу.

На базі комплексів 4-валентного стану існує кілька десятків барвників, що відрізняються координаційним вузлом, типом і складом замісника у гідрозонному фрагменті,

а також його таутометричною формою [5]. Координаційний вузол, зазвичай, являє складну систему хімічно досить інертних бензольних кілець і ліганда на базі Sn та Cl. Зазначені ліганди мають цвітер-йону будову, тобто являють в цілому електро-нейтральну молекулу, яка, проте, у деяких своїх частинах несе як негативний, так і позитивний заряд, що їх локалізовано на несусідніх атомах. У залежності від дентантності ліганда розрізняють 2 типи координаційних вузлів: $\{SnCl_4ON\}$, у якому негативний заряд ододентантного ліганду локалізовано на атомі N (у подальшому $\{SnCl_4\}$), та $\{SnCl_3O_2N\}$ із негативним зарядом дводентантного ліганду, що його локалізовано на атомах N та O (у подальшому $\{SnCl_3\}$). Відповідні структурні формули зображено на Рис. 1, де локалізацію зарядів позначено стрілкою.

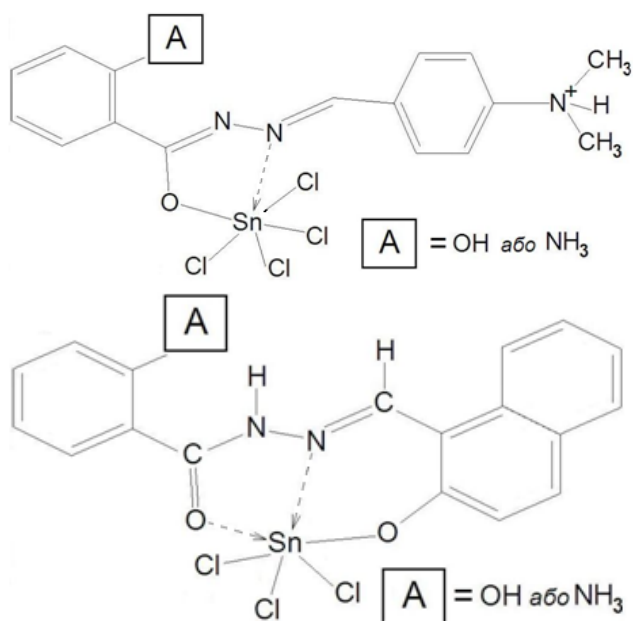


Рис. 1. Будова барвників із координаційним вузлом $\{SnCl_4\}$ (вгорі) або $\{SnCl_3\}$ (насподі).

Методика створення зразків

Для створення ансамблю наночастинок як матриця використовувалося шпаристе скло типу А, що здобувалося з двохфазного натрієboro-силікатного скла. Фази відокремлювалися шляхом витримання при температурі 763 К протягом 165 годин і надалі хімічно

менш стійка натрієборатна фаза усувалася обробкою у 0.5N розчині соляної кислоти. Методом унесення маси [7] визначено, що шпаристість отриманого силікатного скла складала 38%. Розподілення шпарин за розміром визначалося методом адсорбційної шпароскопії [5]. Середній діаметр шпарин складав близько 30 nm, повний середній об'єм порожнин був 292 мм³/г, а середня площа розгорнутої поверхні складала близько 54.7 м²/г. Внаслідок зазначеної хімічної обробки всередині шпарин утворювалася певна кількість дрібнодисперсного залишкового силікагелю [5, 7]. Здобуте на такий спосіб шпаристе скло насичувалося розчином відповідного барвника у диметилформаміді (DMFA) протягом близько 10-12 годин і надалі піддавалося низькотемпературному відпалу, що забезпечувало досить рівномірний просторовий розподіл наночастинок у шпаринах. Фотолюмінесцентні властивості сформованого ансамблю досліджувалися на стандартній установці [10] зі збудженням спектрів ультрафіолетовим лазером LCS-DTL-374QT (довжина хвилі $\lambda=355$ нм, потужність 15 мВт) і відрізнялися в залежності від типу барвника та концентрації насичуючого розчину.

Для вивчення можливої чутливості ансамблі наночастинок барвників досліджуваного типу до присутності аміаку в атмосфері було обране дрібношпаристе силікатне скло із залишковим силікагелем у шпаринах (скло типу А), насичене розчином барвника $2\text{NH}_3\{\text{SnCl}_4\}$ у DMFA із концентрацією $0,5 \times 10^{-3}$ гМоль/л. Вибір було зроблено з наступних міркувань:

- 1) скло типу А найкращим чином перешкоджає агрегуванню наночастинок [8];
- 2) розчинник DMFA має найменшу поглинальну здатність [5, 11];
- 3) саме ця таутометрична форма при насиченні матриці розчином барвника саме із цією концентрацією створює ансамбль наночастинок із максимальною інтенсивністю люмінесценції [4, 5, 12].

Залежність інтенсивності світіння ансамблю наночастинок на базі $2\text{NH}_3\{\text{SnCl}_4\}$ від концентрації насичуючого розчину наведено на Рис. 2. Видно, що за малих концентрацій

розчину інтенсивність світіння незначна, що певне пов'язане із малою кількістю створених частинок барвника, за концентрацією $0,5 \times 10^{-3}$ гМоль/л інтенсивність є максимальною, а перевищення цієї концентрації призводить до падіння інтенсивності світіння внаслідок концентраційного гасіння [5, 12].

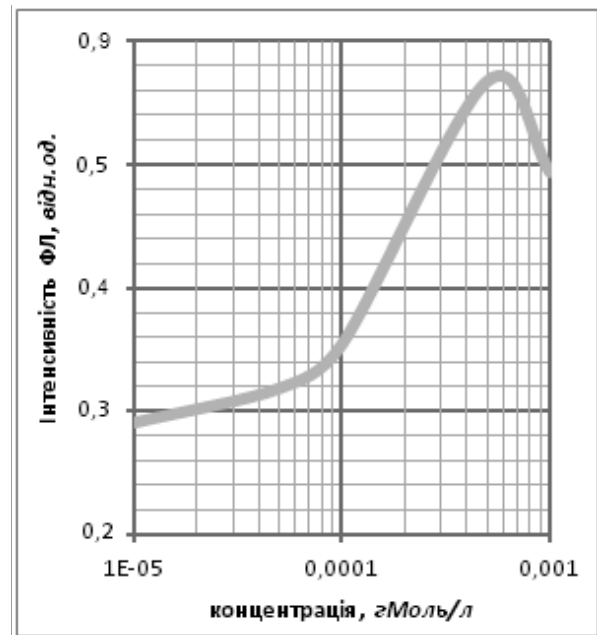


Рис. 2. Залежність інтенсивності світіння ансамблю наночастинок на базі $2\text{NH}_3\{\text{SnCl}_4\}$ від концентрації насичуючого розчину.

Газочутливість до аміаку

Дослідження продемонстрували, що найбільш чутливими до аміаку є ансамблі наночастинок барвників із аміновим замісником бензоїльного типу у гідразонному фрагменті. У ході експерименту спочатку вимірювалася інтенсивність вихідної люмінесценції ансамблю наночастинок $2\text{NH}_3\{\text{SnCl}_4\}$. Надалі зразок занурювався до атмосфери, що містить аміак, і вимірювання повторювалися одразу після занурення та після 10-тихвилинного витримування у зазначеній атмосфері. Потім зразок переносився у звичайну атмосферу і йому надавався добовий «відпочинок». Далі знов вимірювалася інтенсивність

його світіння, після чого його піддавали 10-хвилинному низькотемпературному (при 240°C) відпалу. Результат наведено на Рис. 3 у вигляді гістограми. Видно, що барвник після занурення у атмосферу, що містить аміак, різко і стійко зменшує інтенсивність свого світіння і поновити вихідну інтенсивність можна лише після відпалу.

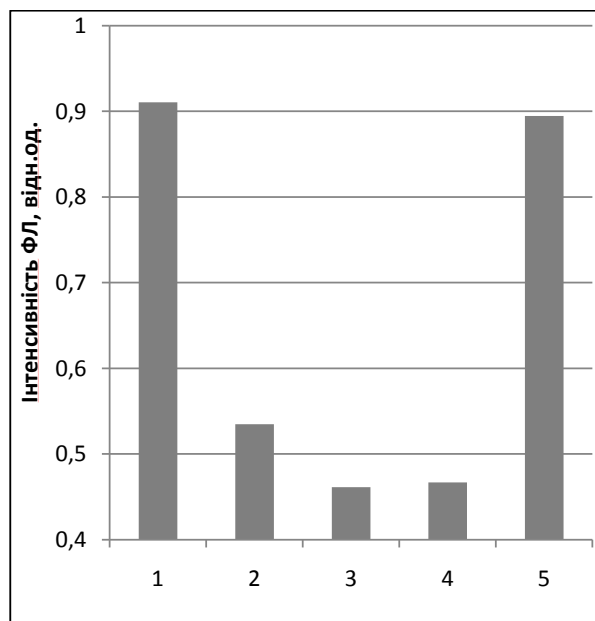


Рис. 3. Залежність інтенсивності люмінесценції ансамблю наночастинок $2\text{NH}_3\{\text{SnCl}_4\}$ від зовнішніх умов:

- 1 – вихідний зразок перед зануренням до атмосфери, що містить аміак;**
- 2 – в атмосфері, що містить аміак;**
- 3 – за 10 хвилин витримування у атмосфері, що містить аміак;**
- 4 – за 1 добу після вміщення у звичайну атмосферу;**
- 5 – після 10-хвилинного низькотемпературного відпалу.**

Для пояснення результату слід згадати, що азот всередині координаційного вузла знаходиться у неактивному стані. Отже можна вважати, що барвник $2\text{NH}_3\{\text{SnCl}_4\}$ первинно містить активний азот (у заміснику). Концентрація розчину, з якого формувався ансамбль наночастинок, відповідала максимуму інтенсивності світіння. Після занурення до аміаку кількість активного азоту

в системі збільшилася, і вона почала поводити себе, наче була сформованою з розчину із більш високою концентрацією, що відповідає меншій інтенсивності світіння (як це добре видно з Рис. 2). Стійкість змін, ймовірно, пов'язана із утворенням аміаком стійких місткових зв'язків всередині шпарин, які можна було порушити лише відпалом. Ця модель підтверджується практично повною нечутливістю ансамблю наночастинок барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ при тих самих умовах. Цей барвник первинно не містить активний азот, тож практично не взаємодіє із аміаком.

Газочутливість до хлористого водню

Дослідження чутливості ансамблів наночастинок барвників на базі комплексів 4-валентного стану до присутності в атмосфері парів HCl продемонстрували певну стійкість люмінесцентних властивостей більшості барвників цієї групи. Виняток склали лише сполуки із гідроксильним замісником бензоільного типу у гідразонному фрагменті. З усіх можливих таутометричних форм було обрано ті, що мають найбільшу початкову інтенсивність світіння, а саме $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ та $2\text{OH}\{\text{SnCl}_3\}$ [5-6].

На відміну від аміакочутливих сполук, що миттєво реагували на присутність аміаку в атмосфері, чутливість зазначених барвників до парів HCl мала певний латентний період. Через це методика експерименту була дещо зміненою. Після запису спектру вихідної люмінесценції зразка він занурявся до атмосфери, що містить пари HCl , і витримувався у зазначеній атмосфері протягом півгодини. Надалі спектр люмінесценції зразка знов записувався і результат порівнювався із початковим спектром. Аніякого зсуву максимуму світіння не відбувалося, що є типовим для барвників із гідроксильним замісником [3, 5], проте спостерігалось суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції, як добре видно на Рис. 4. Використовуючи цю інформацію, фіксувалася довжина хвилі, якій відповідала максимальна інтенсивність світіння (для барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ вона складала 510 нм, а для

барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_3\}$, відповідно, 468 нм), і надалі виконувалося вимірювання кінетики її зменшення у парах HCl .

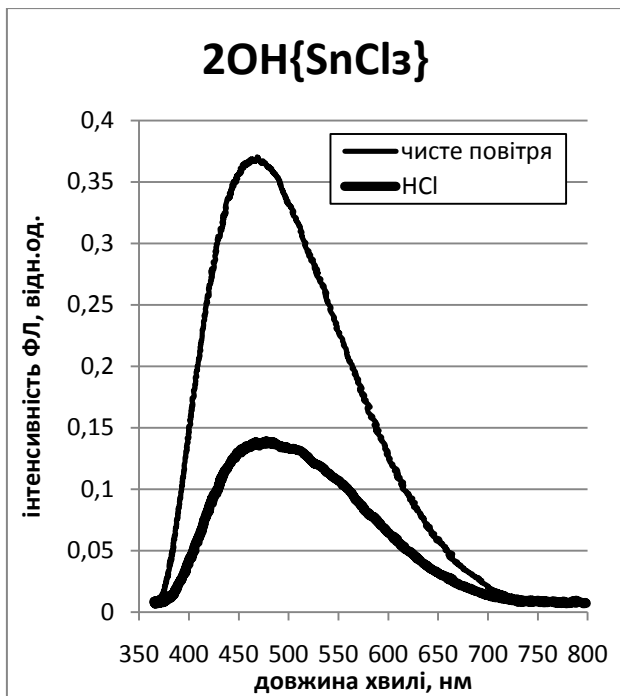
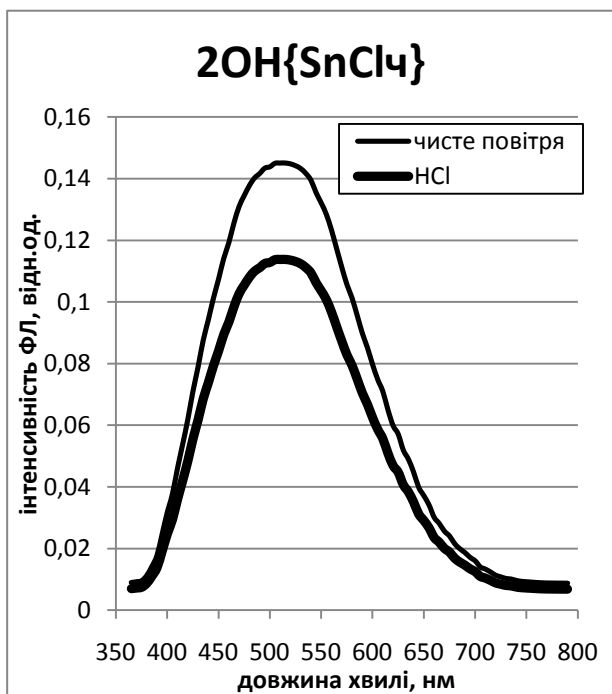


Рис. 4. Змінення спектрів фотолюмінесценції барвників $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ (вгорі) та $2\text{OH}\{\text{SnCl}_3\}$ (насподі) в атмосфері, що містить пари HCl .

Для барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ була отримана така картина. Протягом перших 55 секунд сис-

тема не відчувала наявності забруднюючої атмосфери речовини і зберігала початкову інтенсивність люмінесценції, а далі досить швидко, протягом 5 секунд відбулося переключення на інтенсивність, яка була їй притаманна в атмосфері, що містить пари HCl (див. Рис. 5). Тобто ансамбль наночастинок барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ являє досить швидкодіючу систему, бодай інтенсивність її світіння зменшилася у парах HCl лише на 20%.

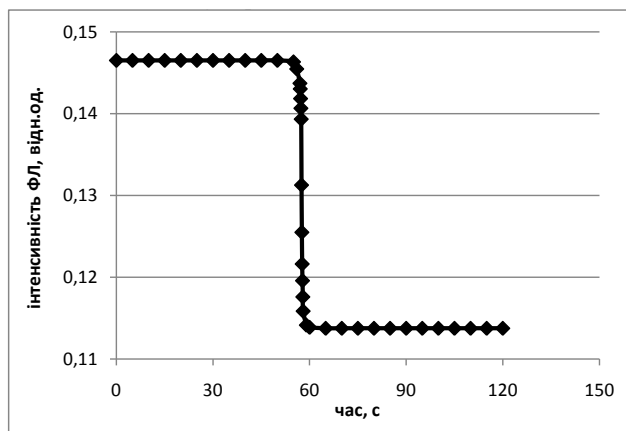


Рис. 5. Кінетика зменшення інтенсивності світіння барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ у парах HCl .

Для барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_3\}$ спостерігалася дещо інша картина. Спочатку майже 10 хвилин система зовсім аніяк не реагувала на наявність в атмосфері парів HCl . Далі інтенсивність світіння системи дуже повільно і «неохоче» почала трохи зменшуватися (від 0,362 до 0,313 відн.од. протягом близько 4 хвилин). І лише після такого, досить тривалого латентного періоду відбулося переключення на інтенсивність, яка була їй притаманна в атмосфері, що містить пари HCl (див. Рис. 6). Щоправда, здобута досить інерційна система після переключення зменшує інтенсивність свого світіння майже втричі.

Для пояснення результату звернемо увагу, що барвник $2\text{OH}\{\text{SnCl}_4\}$ початково містить хлор всередині одностантанного ліганда SnCl_4 із відповідним розподіленням негативного заряду. Сама система являє шпаристе скло, шпарини якого містять барвник і атмосферне повітря. Після занурення зразка у пари HCl у його шпаринах опиняються барвник

і багато йонів хлору. Останні призводять до перерозподілу негативного заряду в системі, що стимулює швидке переключення люмінесценції на меншу інтенсивність. Початковий латентний період відповідає часу, необхідному для витискування атмосферного повітря у шпаринах парама HCl.

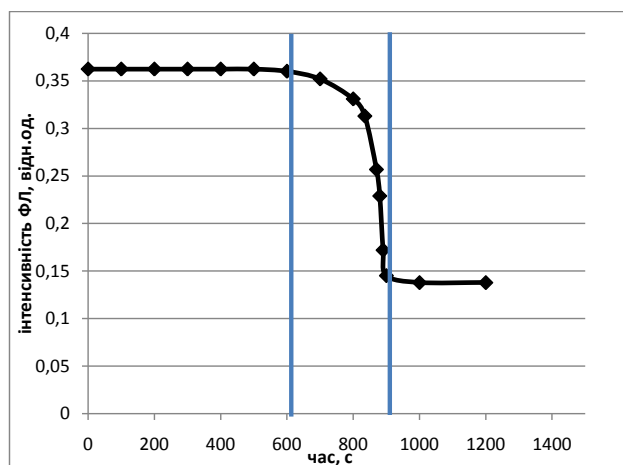


Рис. 6. Кінетика зменшення інтенсивності світіння барвника $2\text{OH}\{\text{SnCl}_3\}$ у парах HCl.

У разі системи з барвником $2\text{OH}\{\text{SnCl}_3\}$ хлор початково міститься всередині двохдентантного ліганда SnCl_3 і негативний заряд розподілено іншим чином. Після збагачення атмосфери в шпаринах йонами хлору, що досить хімічно активні, вони починають донасичувати ліганд до стану SnCl_4 , якому відповідає менша інтенсивність світіння. Латентний період при цьому виявляється значно тривалішим, бо крім витискування атмосферного повітря з шпарин має відбутися і зазначений процес. А після його завершення знов відбувається перерозподіл негативного заряду в системі, якій стимулює швидке переключення люмінесценції на меншу інтенсивність.

Слід зазначити, що відбувається певна селективність газочутливості барвників на базі комплексів 4-валентного стану. Чутливими до аміаку виявляються барвники, що містять активний азот у гідразонному фрагменті. А барвники із гідроксильним замісником залишаються байдужими до наявності аміаку в атмосфері, бо аніяк із ним не

взаємодіють. Натомість, чутливими до парів HCl виявляються барвники із гідроксильним замісником, які зменшують інтенсивність свого світіння завдяки перерозподілу негативного заряду в системі. В той же час для барвників із аміновим замісником зазначений перерозподіл компенсується зсувом максимуму світіння в той або інший бік. А такий зсув може спричинятися не лише перерозподілом заряду, а й багатьма іншими чинниками [5], тож якщо він відбувся, це не обов'язково свідчить про появу парів HCl в атмосфері, і такі системи непридатні у якості давачів HCl.

Висновки

Чутливість ансамблю наночастинок барвника до аміаку виявляється у зменшенні інтенсивності його світіння у порівнянні із фотолюмінесценцією у звичайній атмосфері, якщо барвник містить аміновий замісник бензоільного типу. Ефект певне є пов'язаним із утворенням місткових зв'язків всередині шпарин матриці.

Чутливість ансамблю наночастинок барвника до парів HCl виявляється у переключенні люмінесценції системи на меншу інтенсивність завдяки перерозподіленню негативного заряду в ній під дією надлишку йонів хлору, якщо барвник містить гідроксильний замісник бензоільного типу.

Отже, має місце певна селективність газочутливості барвників на базі комплексів 4-валентного стану. Чутливими до аміаку і стійкими до парів HCl виявляються барвники із аміновим замісником, а чутливими до парів HCl і стійкими до аміаку є барвники із гідроксильним замісником. Тож перспективно використовувати у якості індикаторного люмінесцентного давача одночасно системи на базі обох ансамблів наночастинок: у разі необхідності кожна спрацює на відповідний газ.

Список використаної літератури

1. V. A. Bordovskii, A. B. Zharkoi, R. A. Kastro, A. V. Marchenko. Svoistva i struktura polimernykh materialov, vkluchaiushchih chetyrohvalentnoe olovo // Izvestia RGPU

- im. A. I. Gercena, 38, pp. 41-50 (2007) (*in Russian*).
2. Qian Lei, Jin ZhenSheng, Yang ShengYi, Du ZuLiang, Xu XuRong. Bright visible photoluminescence from nanotube titania grown by soft chemical process // *Chem. Mater.*, 17, pp. 5334-5338 (2005).
 3. N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina, I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, R. V. Viter. Fotoluminescencia nanorazmernih chastic na osnove kompleksov Sn(IV) s gidrazonami // *Spektroskopia koordinacionnyh soedinenii (Materialy X Vserossiiskoi konferencii s mezhdunarodnym uchastiem, 2013, Tuapse, Rossia)*. pp. 140-142 (2013) (*in Russian*).
 4. N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina, I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, V. A. Smyntyna, R. V. Viter. Size effects on photoluminescence spectra of nanoparticles of tin(IV) complexes with hydrazones of 4-dimethylaminobenzaldehyde in silica porous matrix // *Prikladnaia fiziko-neorganicheskaia himia (Materialy II Mezhdunarodnoi konferencii, 2013, Sevastopol, Ukraina)*. DIP, Simferopol, pp. 197-198 (2013).
 5. I. K. Doycho. Issledovanie fotoluminescentnyh svoystv ansamblei nanochastic krasitelei. Chap. 3 in *Neravnovesnye Processy v Sensornyh Strukturah*, Ed. V. A. Smyntyna, pp. 120-170, ONU, Odessa (2015) (*in Russian*).
 6. I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, E. Rysiakiewicz-Pasek. Photoluminescence of tautomeric forms of nanoparticle ensembles of dyes based on the 4-valence stannum complexes in porous silica glass // *Photoelectronics*, 24, pp. 30-37 (2015).
 7. O. V. Mazurin, G. P. Roskova, V. I. Averianov, T. V. Antropova. Dvuhfaznye stokla: struktura, svoistva, primenenie. Nauka, Leningrad. 276 s. (1991) (*in Russian*).
 8. O. V. Tyurin, Y. M. Bercov, S. O. Zhukov, T. F. Levitskaya, S. A. Gevelyuk, I. K. Doycho, E. Rysiakiewicz-Pasek. Dye aggregation in porous glass // *Optica Applicata*, 40(2), pp. 311-321 (2010).
 9. R. V. Viter, S. A. Geveluk, V. A. Smyntyna, I. K. Doycho, E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Buk, K. Kordás. Optical properties of nanoporous glass filled with TiO₂ nanostructures // *Optica Applicata*, 42(2), pp. 307-313 (2012).
 10. S. A. Gevelyuk, I. K. Doycho, D. V. Lishchuk, L. P. Prokopovich, E. D. Safronsky, E. Rysiakiewicz-Pasek, Y. O. Roizin. Linear extension of porous glasses with modified internal surface in humid environment // *Optica Applicata*, 30(4), pp. 605-611 (2000).
 11. U. D. Rossi, S. Daehne, R. Reisfeld. Photophysical properties of cyanine dyes in sol-gel matrices // *Chemical Physics Letters*, 251(5-6), pp. 259-267 (1996).
 12. S. A. Gevelyuk, E. Rysiakiewicz-Pasek, I. K. Doycho. Dependence of photoluminescence of nanoparticle ensembles of stannum (IV) complexes in silica porous matrix on concentration of saturating solution // *Photoelectronics*, 25, pp. 40-47 (2016).

Стаття надійшла до редакції 27.02.2017 р.

PACS: 71.24.+q; 78.55.Mb; 78.66.w; UDC 621.315.592
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96436>

FEATURES OF GAS-SENSIBILITY OF DYES ON THE BASE OF 4-VALENCE STANNUM COMPLEXES

I. K. Doycho¹, S. A. Gevelyuk¹, Ya. I. Lepikh¹, E. Rysiakiewicz-Pasek²

¹ I. I. Mechnikov National University of Odessa

² Institute of Physics, Wrocław University of Technology

Summary

Aim: Regularity detecting of possible sensitivity of nanoparticles ensemble of dyes on the base of 4-valence stannum complexes to presence of ammonia or HCl vapour in environment.

Research methods: Analysis of photoluminescence spectra of specimens with posterior summarizing of obtained experimental results and using the literary data and analogies with results of previous researching.

Results of researching: It's found, that the nanoparticles ensemble of dyes containing the benzoyl type amine substituent in the hydrazone fragment sharp and stably decreases its luminescence intensity about in half after placing into ammonia atmosphere. The initial luminescence intensity may be restored after annealing only. Probably this result is connected with formation of bridge bonds inside the pores of matrix by ammonia molecules. On the other hand, the nanoparticles ensemble of dyes containing the hydroxyl type amine substituent is sensitive to the HCl vapour. They reduce their luminescence intensity about three times due to redistribution of negative charge in system. However, specified changes have a place with some latent period. The initial luminescence intensity also may be restored after annealing in this case.

Conclusion: There is certain selectivity of gas sensitivity of investigated dyes. The dyes containing amine substituent are sensitive to ammonia and insensitive to HCl vapour. The dyes containing hydroxyl substituent are sensitive to HCl vapour and insensitive to ammonia. So it's promise to use as an indicated luminescence gas sensor both systems simultaneously. If it will need, every one snaps into action to appropriate gas.

Keywords: dyes, photoluminescence, ammonia, hydrogen chloride, gas sensors, ecology

PACS: 71.24.+q; 78.55.Mb; 78.66.w; УДК 621.315.592
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96436>

ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОЧУТЛИВОСТІ БАРВНИКІВ НА БАЗІ КОМПЛЕКСІВ 4-ВАЛЕНТНОГО СТАНУМУ

І. К. Дойчо¹, С. А. Гевелюк¹, Я. І. Лепіх¹, Е. Ришякевич-Пасек²

¹ *Одеський національний університет імені І. І. Мечникова*

² *Інститут фізики Вроцлавської політехніки*

Реферат

Мета: Виявити закономірності можливої чутливості ансамблів наночастинок барвників на базі комплексів 4-валентного стануму до присутності в атмосфері аміаку або парів хлористого водню.

Методи дослідження: Аналіз спектрів фотолюмінесценції зразків із наступним узагальненням отриманих експериментальних результатів і використанням літературних даних та аналогій з результатами попередніх досліджень.

Результати дослідження: Виявлено, що ансамбль наночастинок барвників із аміновим замісником бензоїльного типу у гідразонному фрагменті після занурення у атмосферу, що містить аміак, різко і стійко зменшує інтенсивність свого світіння майже удвічі, і поновити вихідну інтенсивність можна лише після відпалу. Ефект певне є пов'язаним із утворенням молекулами аміаку місткових зв'язків всередині шпарин матриці. Натомість, чутливими до парів HCl виявляються ансамблі наночастинок барвників із гідроксильним замісником, які зменшують інтенсивність свого світіння майже утричі завдяки перерозподілу негативного заряду в системі. Щоправда, в останньому випадку зазначені зміни відбуваються із певним латентним періодом. Поновлення початкової люмінесценції при цьому теж можливо лише після відпалу.

Висновки: Має місце певна селективність газочутливості барвників на базі комплексів 4-валентного стануму. Чутливими до аміаку і стійкими до парів HCl виявляються барвники із аміновим замісником, а чутливими до парів HCl і стійкими до аміаку є барвники із гідроксильним замісником. Тож перспективно використовувати у якості індикаторного люмінесцентного давача газу одночасно системи на базі обох ансамблів наночастинок: у разі необхідності кожна спрацює на відповідний газ.

Ключові слова: барвники, фотолюмінесценція, аміак, хлористий водень, давачі газу, екологія

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

PACS 78.55.-m ,81.07.Ta

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96438>

INFLUENCE OF HEAVY METAL IONS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF NANOCRYSTALS $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

I. Podgurska¹, A. Rachkov²

¹National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
37 Prosp. Peremohy, 03056 Kyiv, Ukraine
my_wonderful_life@ukr.net

²Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine,
150 Zabolotnogo Str., 03680 Kyiv, Ukraine
oleksandr_rachkov@yahoo.com

INFLUENCE OF HEAVY METAL IONS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF NANOCRYSTALS $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

I. Podgurska, A. Rachkov

Abstract. The influence of ions of heavy metals Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , and ions, which are common components of natural and drinking water (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) on the photoluminescence of nanocrystals AgInS_2 with ZnS shell (NCs $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$) was investigated. Experimental data obtained confirm the assumption on the relationship between the level of quenching of NCs $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ photoluminescence under exposure to the heavy metal ions and solubility constant of their sulfides. The concentration of ions Cu^{2+} , which caused a statistically significant quenching of NCs $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ photoluminescence, is below their maximum allowable concentration in natural waters. It opens up prospects of NCs $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ for developing methods for environmental monitoring of the copper ions.

Keywords: nanocrystals, photoluminescence, quenching, ions of heavy metals

ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ НАНОКРИСТАЛІВ AgInS₂/ZnS

І. Подгурська, А. Рачков

Анотація. Було досліджено вплив іонів важких металів Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, та іонів, які є звичайними компонентами природної і питної води (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) на фотолюмінесценцію нанокристалів AgInS₂ з оболонкою ZnS (НК AgInS₂/ZnS). Отримані експериментальні дані підтверджують припущення про взаємозв'язок між рівнем гасіння фотолюмінесценції НК AgInS₂/ZnS під впливом іонів важких металів та величиною константи розчинності їх сульфідів. Концентрація іонів Cu²⁺, що викликає статистично значуще гасіння фотолюмінесценції НК AgInS₂/ZnS, виявилась нижчою за їх гранично допустиму концентрацію в природних водах. Це відкриває перспективи НК AgInS₂/ZnS для розробки методів екологічного моніторингу іонів міді.

Ключові слова: нанокристали, фотолюмінесценція, гасіння, іони важких металів

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ AgInS₂/ZnS

И. Подгурская, А. Рачков

Аннотация. Было исследовано влияние ионов тяжелых металлов Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, и ионов, которые являются обычными компонентами природной и питьевой воды (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) на фотолюминесценцию нанокристаллов AgInS₂ с оболочкой ZnS (НК AgInS₂/ZnS). Полученные экспериментальные данные подтверждают предположение о взаимосвязи между уровнем гашения фотолюминесценции НК AgInS₂/ZnS под воздействием ионов тяжелых металлов и величиной константы растворимости их сульфидов. Было выявлено, что концентрация ионов Cu²⁺, вызывающая статистически значимое гашение фотолюминесценции НК AgInS₂/ZnS, оказалась ниже их предельно допустимой концентрации в природных водах. Это открывает перспективы НК AgInS₂/ZnS для разработки методов экологического мониторинга ионов меди.

Ключевые слова: нанокристаллы, фотолюминесценция, гашение, ионы тяжелых металлов

Introduction

The development of industry, transport and intensive use of various chemicals in agriculture made an environmental monitoring as a very actual and necessary task. Ions of heavy metals are among the most dangerous and common environmental pollutants. They are characterized by high stability, solubility in precipitation, and absorption capacity for soil and plants [1-4]. Their accumulation in humans and animals can cause the development of various pathologies: cancer, blood disorders, diseases of endocrine system and so on.

Conventional methods of analysis of heavy metals, such as various types of chromatography and spectrometry, require highly qualified personnel, sophisticated and expensive equipment. Therefore, the development of simple to use, accurate, fast and cheap method for determining the concentration of heavy metals in samples of natural water or food is urgent and important task. To develop such methods, quantum dots, which are semiconductor nanocrystals (NC) capable of photoluminescence may be used [2].

They usually consist of $10^3 - 10^5$ atoms and have a size of 1 to 12 nm. Photoluminescent NC often built with a core represented a relatively narrow-band semiconductor material and a shell with a wide-gap semiconductor such as ZnS or ZnSe, which provides greater photostability and higher quantum yield. The core of nanocrystals may consist of atoms of elements II - VI (ZnS, CdS, CdSe, HgS), III - V (GaAs, InP, InAs, GaN), IV - VI (PbTe, PbSe) groups. Also a core can be formed by ternary compositions CdZnS, CdSSe, InNP, InGaAs, etc. [2-6].

Recently, the researchers from L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine developed the method for preparation of ternary NC AgInS₂, which is one of the best alternatives to NC based on Cd or Pb. Their advantages are low toxicity, a large band gap (from 1.87 to 2.03 eV) and high molar extinction coefficient. NC AgInS₂ used primarily for making photovoltaic devices, but recent studies have shown the prospect of using these quantum dots in cell imaging and analysis of certain substances[7].

The aim of this work is to investigate the influence of ions of heavy metals Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, and ions, which are common compo-

nents of natural and drinking water (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) on the photoluminescence of nanocrystals AgInS₂, to figure out the possibility of the further use of the nanocrystals to determine the ion concentrations.

Materials and methods

To investigate the influence of metal ions on NC photoluminescence, aqueous solutions of CuCl₂·2H₂O, CoCl₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Pb(NO₃)₂, AgNO₃, NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂·6H₂O were used. All of the reagents were obtained from SC “Macrohim” Ukraine. To prepare the solution, the deionized water Milli-Q (type I, R = 18.2 MΩ cm) obtained by “Simplicity Water Purification” (“Millipore”, USA) was used.

Nanocrystals AgInS₂ with ZnS shell (NCs AgInS₂/ZnS) were synthesized and kindly provided by the senior researcher of L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine, Dr. A. Raevskaya.

All photoluminescence measurements, except for obtaining spectra, were performed using scanning spectrofluorometer “Synergy HT Multi-Mode Microplate Reader” (“BioTek”, USA). In experiments using immunological plates with a special non-binding surface that prevents sorption in its wells (“Greiner Bio-One”, Germany). Aqueous solutions of NCs AgInS₂/ZnS (final dilution was 1:100) and the metal ions mixed in the desired concentrations in the wells of immunological plate. For photoluminescence excitation and emission measurement filters 460±40 nm and 590±20 nm, respectively, were used.

Photoluminescence spectra were obtained by spectrofluorometer «Cary Eclipse» («Varian», Australia) at the excitation wavelength 260 nm. Aqueous solutions NC AgInS₂/ZnS and cadmium ions of corresponding concentration were mixed in a quartz cell with optical path length of 1 cm. NC emission was recorded in the range 500 to 750 nm.

Results and Discussion

At the beginning of the investigations of the influence of the heavy metals ions on the photoluminescence of NC AgInS₂/ZnS, a qualitative visual experiment was conducted - solutions of

CuCl_2 , CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 або $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ were added into test tubes with the nanocrystals to a final concentration of 1mM (an appropriate amount of water was added into the control tube) and the tubes put under the rays of ultraviolet lamp. Obviously, the ions Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} caused the almost complete quenching of photoluminescence of NC $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, ions Zn^{2+} did practically no effect on its level, and ions Cd^{2+} influenced on (to some extent) not only the intensity of photoluminescence, but also its color (Fig. 1).

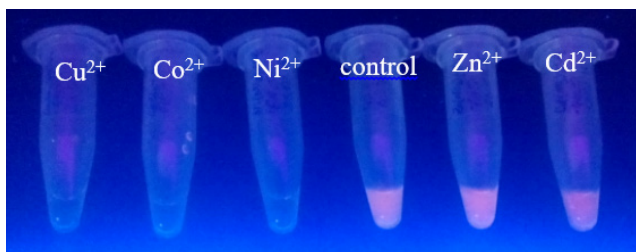


Fig. 1. Photoluminescence of NCs $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ in the presence of the ions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} . Any ions were not added into the control test tube.

A more detailed quantitative experiment to study the effect of ions of nine different metals on photoluminescence of NC $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ was performed using scanning spectrofluorometer “Synergy HT Multi-Mode Microplate Reader” (Fig. 2).

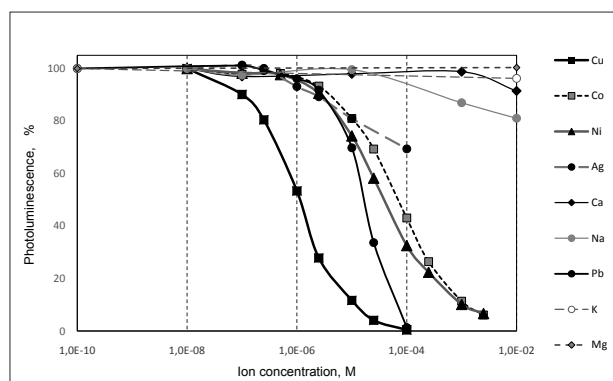


Fig. 2. Changes of normalized photoluminescence of NC $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ in the presence of ions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} . The values of measurement error is less than the size of the marks that have been used for plotting.

The results on the influence of ions that are normally found in natural bodies of water (Na^+ , K^+ ,

Mg^{2+} , Ca^{2+}), said that in relatively high concentrations (10 mM) only ions of sodium and calcium may cause some quenching photoluminescence (19% and 9% with confidence 99% and 95%, respectively). However, in natural fresh water concentration is typically less than 1 mM, and therefore should not significantly affect the level of photoluminescence NC $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.

The strongest photoluminescence quenching happened in the presence of ions Cu^{2+} . Noticeable effect (statistically significant decrease in the intensity of photoluminescence of NC $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$) was observed when adding $0.25 \mu\text{M}$ Cu^{2+} , which is much lower than the permissible content of Cu^{2+} in natural waters. Ions Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ in the range of $0.5\text{--}10 \mu\text{M}$ caused nearly identical photoluminescence quenching.

Photoluminescence quenching of NC by heavy metal ions can be explained by the binding of ions on the surface of the nanocrystals, or rather, the inclusion of the metal ions to the crystal structure of zinc sulfide shell on the surface AgInS_2 . The ions of other metals can displace zinc ions and integrate into the structure of the shell or join unpaired sulfur atoms on the surface of NC [9]. Substitution of zinc in zinc sulfide may depend on the solubility constant (K_{sp}) of heavy metal ion compounds with sulfur (II). If the solubility of the newly formed complex of metal with sulfur (II) is lower than the solubility of zinc sulfide, then this metal is able to fit into a shell of NC displacing of zinc ions and alter the intensity of photoluminescence due to decrease of luminescence centers on its surface.

As shown in the Table. 1, where negative logarithms of solubility constants of certain sulfides are, these figures are quite consistent with our experimental data on the influence of ions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} on photoluminescence of NC $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. Silver ions did not quench photoluminescence stronger than other ions (which would be expected based on the lowest value K_{sp}) perhaps because they are components of core nanocrystals and their integration into crystal shell does not cause fundamental changes in its structure.

Table. 1.
Negative logarithms of solubility constants of the next sulfides [8].

Sulfides	$-\log K_{sp}$
ZnS(β)	21,6
CoS(β)	24,7
NiS(γ)	25,7
PbS	26,6
CdS	27,8
CuS	35,2
Ag ₂ S	49,7

As for the role of ions Cd^{2+} , then an additional experiment was conducted: instead of the changes in photoluminescence of NC AgInS₂/ZnS at a fixed wavelength, the emission spectra in wide range of wavelengths were recorded (Fig. 3). Primary photoluminescence spectra of NC AgInS₂/ZnS (3-4 parallel measurements) for each Cd^{2+} concentration were averaged and fit (Fig. 3). It allows most accurately determine the maximum intensity of the photoluminescence spectrum and the corresponding wavelength.

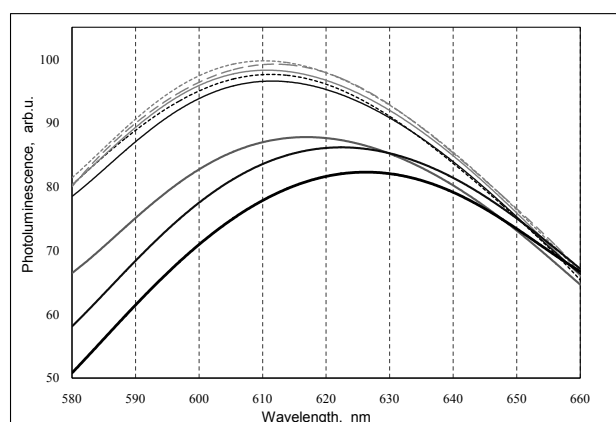


Fig. 3. Photoluminescence spectra of NC AgInS₂/ZnS in the presence of Cd^{2+} ions, from top to bottom 0 nM, 1 nM, 10 nM, 100 nM, 1 μ M, 10 μ M, 100 μ M, 200 μ M Cd^{2+} .

Thus, it was found that the addition of solutions containing Cd^{2+} to NC AgInS₂/ZnS caused some photoluminescence quenching (200 μ M Cd^{2+} reduced the intensity of photoluminescence approximately on 18%) and shift of the photoluminescence peak about 16 nm (at no Cd^{2+} photoluminescence maximum was at 610 nm, after bringing Cd^{2+} concentration to 200 μ M maximum shifted to 626 nm). The shift of the photoluminescence peak with a slight decrease in its intensity can be explained by the formation of new centers of photoluminescence on the surface as a result of substitution of zinc by cadmium in ZnS shell. This assumption is confirmed by the fact that the cadmium sulfide has a lower solubility constant compared with zinc sulfide, and should be largely replace the zinc ions in the shell of nanocrystals.

References

- [1] O. Syshchyk, V. A. Skryshevsky, O. O. Soldatkin, A. P. Soldatkin. Enzyme biosensor systems based on porous silicon photoluminescence for detection of glucose, urea and heavy metals // Biosens. Bioelectron., 66, pp. 89-94 (2015).
- [2] M. Vázquez-González, C. Carrillo-Carrion. Analytical strategies based on quantum dots for heavy metal ions detection // J. Biomed. Opt., 19(10), 101503 (2014).
- [3] H. Mattoussi, G. Palui, H. Bin Na. Luminescent quantum dots as platforms for probing *in vitro* and *in vivo* biological processes // Adv. Drug Deliv. Rev., 64(2), pp. 138-166 (2012).
- [4] J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. The use of luminescent quantum dots for optical sensing // Trends Anal. Chem., 25(3), pp. 207-218 (2006).
- [5] F. A. Esteve-Turrillas, A. Abad-Fuentes. Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes // Biosens. Bioelectron., 41(1), pp. 12-29 (2013).
- [6] S. Andreescu, J. Njagi, C. Ispas, M. T. Ravalli. JEM Spotlight: Applications of advanced nanomaterials for environmental monitoring // J. Environ. Monit., 11(1), pp. 27-40 (2009).
- [7] L. Borkovska, A. Romanyuk, V. Strelchuk, Yu. Polishchuk, V. Klado, A. Raevskaya, O. Stroyuk, T. Kryshtab. Optical characterization of the AgInS₂ nanocrystals synthesized in aqueous media under stoichiometric conditions // Mat. Sci. Semicond. Proces., 37, pp. 135-142 (2015).

[8] J. G. Speight. Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition. McGraw-Hill Education LLC (2005).

[9] J. Chen, A. Zheng, Y. Gao, C. He, G. Wu, Y. Chen, X. Kai, C. Zhu. Functionalized cds quantum

dots-based luminescence probe for detection of heavy and transition metal ions in aqueous solution // Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectrosc., 69(3), pp. 1044-1052 (2008).

Стаття надійшла до редакції 02.03.2017 р.

PACS 78.55.-m ,81.07.Ta

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96438>

INFLUENCE OF IONS OF HEAVY METALS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF NANOCRYSTALS AgInS₂/ZnS

I. Podgurska¹, A. Rachkov²

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37 Prosp. Peremohy, 03056 Kyiv, Ukraine
my_wonderful_life@ukr.net

²Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine,
150 Zabolotnogo Str., 03680 Kyiv, Ukraine
oleksandr_rachkov@yahoo.com

Summary

The aim of this work is to investigate the influence of ions of heavy metals Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, and ions, which are common components of natural and drinking water (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), on the photoluminescence of nanocrystals AgInS₂ with ZnS shell (NCs AgInS₂/ZnS) to figure out the possibility of the further use of the nanocrystals to determine the concentrations of the ions.

Photoluminescence measurements of NCs AgInS₂/ZnS were performed using scanning spectrofluorometer "Synergy HT Multi-Mode Microplate Reader". Photoluminescence spectra were obtained by spectrofluorometer "Cary Eclipse".

Experimental data obtained confirm the assumption on the relationship between the level of quenching of NCs AgInS₂/ZnS photoluminescence under exposure to the heavy metal ions and solubility constant of their sulfides. The order of studied ions by the degree of influence on the NC photoluminescence generally coincides with their order of the decrease of the solubility of their sulfides, with the exception of ions Cd²⁺ and Ag⁺, which, when substituting zinc ions in the shell of nanocrystals may contribute to the formation of a certain amount of new centers of emission. The concentration of ions Cu²⁺, which caused a statistically significant quenching of NCs AgInS₂/ZnS photoluminescence, is below their maximum allowable concentration in natural waters. It opens up prospects of NCs AgInS₂/ZnS for developing methods for environmental monitoring of the copper ions. Such methods have several advantages over conventional methods, among them - high sensitivity to nanomolar concentrations of copper ions, high speed of analysis and safety for both personnel and the environment.

Keywords: nanocrystals, photoluminescence, quenching, ions of heavy metals

PACS 78.55.-m ,81.07.Ta

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96438>

ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ НАНОКРИСТАЛІВ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

І. Подгурська¹, А. Рачков²

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна
my_wonderful_life@ukr.net

²Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України,
вул. Заболотного, 150, 03680 Київ, Україна
oleksandr_rachkov@yahoo.com

Реферат

Метою даної роботи є дослідити вплив іонів таких важких металів, як Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , а також іонів, які є звичайними компонентами природної та питної води (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) на фотолюмінесценцію нанокристалів AgInS_2 з оболонкою ZnS (НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$), щоб з'ясувати можливість використання цих нанокристалів для визначення концентрацій зазначених іонів.

Вимірювання фотолюмінесценції НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ були виконані з використанням сканувального спектрофлуориметра «Synergy HT Multi-Mode Microplate Reader». Спектри фотолюмінесценції були отримані за допомогою спектрофлуориметра «Cary Eclipse».

Отримані експериментальні дані підтверджують припущення про взаємозв'язок між рівнем гасіння фотолюмінесценції НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ під впливом іонів важких металів та величиною константи розчинності їх сульфідів. Порядок досліджуваних іонів за ступенем впливу на фотолюмінесценцію НК, як правило, збігається з порядком зменшення розчинності їх сульфідів, за винятком іонів Cd^{2+} і Ag^+ , які, коли заміщують іони цинку в оболонці нанокристалів, можуть сприяти утворенню певної кількості нових центрів емісії. Концентрація іонів Cu^{2+} , що викликає статистично значуще гасіння фотолюмінесценції НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, виявилась нижчою за їх гранично допустиму концентрацію в природних водах. Це відкриває перспективи НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ для розробки методів екологічного моніторингу іонів міді. Такі методи мають ряд переваг в порівнянні з традиційними методами, серед них - висока чутливість до наномольних концентрацій іонів міді, висока швидкість аналізу та безпека як для персоналу, так і для довкілля.

Ключові слова: нанокристали, фотолюмінесценція, гасіння, іони важких металів

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

УДК 541.13+543.553.8+544.653.23

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96439>

АДАПТАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ НАНЕСЕННЯ ПОЛІФЕНІЛЕНДІАМІНОВОЇ МЕМБРАНИ НА ДИСКОВІ ПЛАТИНОВІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

І. С. Кучеренко¹, О. В. Солдаткіна², Д. Ю. Кучеренко², О. О. Солдаткін^{1,2}, С. В. Дзядевич^{1,2}

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна;

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

e-mail авторів: kucherenko.i.s@gmail.com, olgasoldatkina@yahoo.com, didukh.d@gmail.com, alex_sold@yahoo.com, dzyad@yahoo.com.

АДАПТАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ НАНЕСЕННЯ ПОЛІФЕНІЛЕНДІАМІНОВОЇ МЕМБРАНИ НА ДИСКОВІ ПЛАТИНОВІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

І. С. Кучеренко, О. В. Солдаткіна, Д. Ю. Кучеренко, О. О. Солдаткін, С. В. Дзядевич

Анотація. Селективність амперометричних біосенсорів залежить від чутливості перетворювачів до електроактивних речовин. Одним із варіантів зменшення чутливості перетворювачів до електроактивних речовин є нанесення на них напівпроникних мембран. Метою даної роботи була оптимізація умов нанесення напівпроникної мембрани на основі поліфенілендіаміну (ПФД) на амперометричні перетворювачі, в якості яких використовували дискові платинові електроди. В роботі перевірено чутливість перетворювачів до ряду електроактивних речовин до та після нанесення додаткової напівпроникної мембрани. Досліджено ефективність ПФД мембрани, нанесеної при різній тривалості електрополімеризації та різних концентраціях мономеру *m*-фенілендіаміну, та вибрано оптимальні умови електрополімеризації. Показано, що перетворювачі залишаються нечутливими до електроактивних речовин при тривалій роботі та під час зберігання протягом тижня. Таким чином перетворювачі, модифіковані ПФД мембраною, можна ефективно використовувати для роботи з реальними біологічними зразками, такими як сироватка крові.

Ключові слова: амперометричний перетворювач, біосенсор, поліфенілендіамінова мембрана, електроактивні речовини, платиновий дисковий електрод.

ADAPTATION OF THE PROCEDURE FOR POLYPHENYLENE MEMBRANE DEPOSITION ON THE DISK PLATINUM TRANSDUCERS

I. S. Kucherenko, O. V. Soldatkina, D. Yu. Kucherenko, O. O. Soldatkin, S. V. Dzyadevych

Abstract. The selectivity of biosensors depends on the sensitivity of transducers to electroactive substances. One of the options for decreasing this characteristic is deposition of semipermeable membranes on their surface. This study was aimed at optimization of the conditions of deposition of semipermeable membrane based on polyphenylenediamine (PPD) onto the surface of amperometric transducers. Disc platinum electrodes were used as transducers. In the study presented, the transducer sensitivity to a number of electroactive substrates was tested before and after deposition of the additional semipermeable membranes using different methods. Efficiency of PPD membranes was investigated depending on the time of electropolymerization and concentration of monomer m-phenylenediamine, optimal conditions were determined. It was shown that the transducers stayed insensitive to the electroactive substances over long-term operation and during one-week storage. According to the results obtained, the transducers modified with PPD membrane can be effectively used for analysis of real biological samples, e.g. blood serum assays.

Keywords: Amperometric transducer, biosensor, polyphenylenediamine membrane, interfering substances, platinum disc electrode

АДАПТАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ НАНЕСЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНДИАМИНОВОЙ МЕМБРАНЫ НА ДИСКОВЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

И. С. Кучеренко, О. В. Солдаткина, Д. Ю. Кучеренко, А. А. Солдаткин, С. В. Дзядевич

Аннотация. Селективность амперометрических биосенсоров зависит от чувствительности преобразователей к электроактивным веществам. Одним из вариантов уменьшения чувствительности преобразователей к электроактивным веществам является нанесение на них полупроницаемых мембран. Целью данной работы была оптимизация условий нанесения полупроницаемой мембраны на основе полифенилендиамина (ПФД) на амперометрические преобразователи, в качестве которых использовали дисковые платиновые электроды. В работе было проверено чувствительность преобразователей к ряду электроактивных веществ до и после нанесения полупроницаемой мембраны. Исследована эффективность ПФД мембраны, нанесенной при разной продолжительности электрополимеризации и различных концентрациях мономера м-фенилендиамина, и выбраны оптимальные условия электрополимеризации. Показано, что преобразователи остаются нечувствительными к электроактивным веществам при длительной работе и во время хранения в течение недели. Согласно приведенным результатам, преобразователи, модифицированные ПФД мембраной, можно эффективно использовать для работы с реальными биологическими образцами, такими как сыворотка крови.

Ключевые слова: амперометрический преобразователь, биосенсор, полифенилендиаминовая мембрана, электроактивные вещества, платиновый дисковый электрод

1. Вступ

Біосенсори представляють собою групу новітніх аналітичних приладів, які є альтернативою для класичних методів, таких як хроматографія, спектроскопія, колориметрія, тощо [1, 2]. У порівнянні із традиційними методами, біосенсори є набагато дешевшими і простішими у використанні, проте іноді мають дещо гірші аналітичні характеристики. Тому наразі біосенсорика активно розвивається [3, 4].

Важливою аналітичною характеристикою біосенсорів є їхня селективність, тобто здатність визначати лише одну цільову сполуку і не реагувати на інші супутні речовини. Селективність біосенсора визначається двома факторами – селективністю біологічного матеріалу та селективністю перетворювача [5]. Зазвичай в електрохімічних біосенсорах використовують дуже селективний біоматеріал типу ферментів чи антитіл, проте перетворювачем слугує електрод, який є відносно неселективним. Селективність біосенсора є важливим фактором при роботі з реальними біологічними рідинами та іншими складними зразками, тому дослідження та покращення селективності біосенсора до можливих інтерферуючих сполук є обов'язковим етапом при розробці біосенсорів.

Причиною неспецифічного сигналу амперометричного біосенсора є можливе окиснення або відновлення ряду електроактивних сполук на поверхні електроду. В біологічних зразках, таких як сироватка крові, сеча, спинномозкова рідина, тощо, присутні речовини, які можуть вступати в хімічні реакції на поверхні перетворювачів, спричиняючи утворення помилкового сигналу біосенсора, що, в свою чергу, призводить до помилкових (завищених) результатів біосенсорних вимірювань [6]. Такі речовини називаються інтерферуючими речовинами, або інтерферентами. У випадку амперометричних біосенсорів головними інтерферентами виступають електроактивні речовини, які здатні окиснюватись на робочому електроді і генерувати струм. Основними інтерферентами в біологічних зразках є наступні речовини: аскорбінова кислота, цистеїн, гомоцистеїн, сечова кислота, дофамін, глутатіон, та інші.

Існує два основних напрямки для запобігання окиснення інтерферуючих речовин на електродній поверхні – зменшення робочого потенціалу за рахунок введення в склад біоселективної мембрани додаткових речовин, або нанесення додаткових напівпроникних мембран, які селективно пропускають до поверхні електрода цільову речовину [7]. При цьому, нанесення напівпроникних мембран є методологічно простішим і незначно впливає на роботу біосенсорів, в той час як зменшення робочого потенціалу певними методиками може значно змінити аналітичні характеристики біосенсорів.

Дуже часто в амперометричних біосенсорах використовуються ферменти оксидази, які в процесі ферментативної реакції утворюють перекис водню. Ця сполука відновлюється на електроді, при цьому генерується сигнал біосенсора. Тому розробка нанопористих плівок, які б пропускали до поверхні електроду перекис водню і запобігали проникненню інших речовин, є вельми актуальною. Серед таких мембран значну увагу привертають полімерні плівки на основі фенілендіаміну [8]. Ця мембрана утворює пори, розмір яких є достатнім для проходження низькомолекулярних сполук, зокрема перекису водню, до поверхні електрода, та є недостатнім для проходження більших за розміром речовин. Було запропоновано різні методики формування поліфенілендіамінових мембран, з різними тривалостями та потенціалами окиснення фенілендіаміну. Часто дані методики є складними та суперечливими, оскільки розроблялись для різних електродів та біосенсорів. При використанні різних ізомерів фенілендіаміну, найкраща однорідність пор та селективність була досягнута із використанням мета-ізомеру [9]. Тому метою даної роботи було порівняти різні методики нанесення фенілендіаміну та підібрати оптимальні умови для нанесення поліфенілендіаміну на амперометричні перетворювачі на основі дискових платинових електродів.

2. Матеріали і методи

2.1. Матеріали

В роботі було використано аскорбінову кислоту, сечову кислоту, дофамін, перекис вод-

ню, *m*-фенілендіамін та HEPES фірми Sigma-Aldrich Chemie (США). Інші сполуки, що використовувалися в роботі, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти „х.ч.“ та „ч.д.а.“.

Розчини електроактивних сполук у робочому буфері готували безпосередньо перед проведенням експериментів через спонтанне окиснення даних сполук у розчині. Розчини сечової кислоти готували у дистильованій воді з 5 мМ NaBrO₃ через слабку розчинність сечової кислоти в інших випадках. Фенілендіамін розчиняли у 40 мМ фосфатному буфері, рН 7.4.

2.2. Конструкція амперометричних перетворювачів

В роботі використовували амперометричні перетворювачі власного виробництва на основі платинових дискових електродів. Виготовлення мікроелектродів проводили за відпрацьованим алгоритмом. При їх створенні, спочатку платиновий дріт діаметром 0,4 мм і довжиною 3 мм запаювали в кінцевій частині скляного капіляра із зовнішнім діаметром 3,5 мм. Відкритий торець дроту виступав робочою поверхнею перетворювача. Потім платиновий дріт за допомогою легкоплавкого сплаву Вуда з'єднували з провідником, розміщеним всередині капіляра. На другому кінці провідника приєднували контактну площадку для підключення до вимірювальної установки. Робочу поверхню електродів отримували шліфуванням із використанням порошку оксиду алюмінію (розмір частинок 0,1 мкм та 0,05 мкм) та обробляли спиртом перед іммобілізацією біоселективного елементу. Періодично електродну поверхню поновлювали за допомогою такого ж шліфування. Схематичний вигляд даних перетворювачів наведено в роботі [10].

2.3. Методика вимірювань

В роботі використовувалась триелектродна схема амперометричного аналізу. Робочі амперометричні електроди, допоміжний платиновий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння 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 2 – 3 робочі електроди. Виміри проводили за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці об'ємом 3,5 мл. У випадку хроноамперометричних вимірювань отримання сигналу проводилось при прикладеному до робочого електроду постійному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння при постійному перемішуванні. Робочим буфером виступав 10 мМ HEPES з рН 7,4. Концентрації субстратів у робочій комірці задавали внесенням до комірки концентрованих розчинів речовин.

Циклічну вольтамперометрію проводили в тій же комірці без перемішування. Початковий потенціал складав 0 В, кінцевий потенціал був +0.9 В, швидкість зміни потенціалу була 20 мВ на секунду, крок зміни потенціалу 5 мВ.

Усі дослідження проводились у трьох повторностях.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Дослідження чутливості перетворювача до електроактивних речовин без мембрани

Для того щоб зрозуміти доцільність нанесення додаткової мембрани для покращення селективності амперометричного перетворювача необхідно було перевірити його чутливість та селективність до перекису водню відносно можливих інтерферентів. При перевірці було використано електроактивні речовини в концентраціях, що зустрічаються в сироватці крові, оскільки використання біосенсорів при роботі з даним типом реальних зразків є дуже поширеним. На першому етапі роботи було отримано відгуки перетворювача без мембран на додавання електроактивних речовин (Рис. 1) та вирахована чутливість перетворювача до даних речовин без нанесення додаткової ПФД мембрани (Рис. 2) Як видно з рисунків, перетворювач був найбільш чутливим до аскорбінової кислоти та дофаміну. Чутливість до цистеїну була найменшою. Втім, зважаючи на велику різницю у концентраціях електроак-

тивних речовин в біологічних зразках, зокрема крові, головними інтерферентами можна вважати аскорбінову та сечову кислоти – їх концентрації у біологічних зразках є досить великими, і величина відгуку перетворювача на ці речовини є на порядок більшою за відгук на цільову речовину – пероксид водню. Таким чином, проводити вимірювання біологічних зразків неможливо без зменшення впливу інтерферентів на роботу перетворювача.

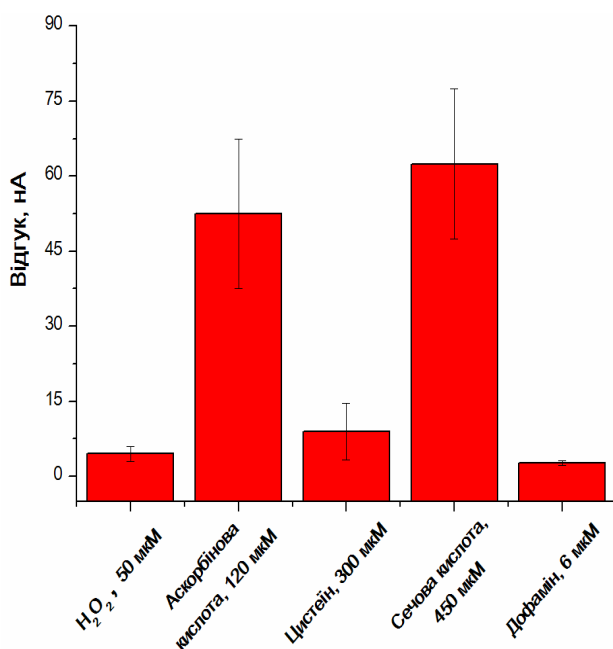


Рис. 1. Величини відгуків платинових дискових перетворювачів на електроактивні речовини без ПФД мембрани. Відгуки отримані в 10 мМ НЕРЕС буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Концентрації інтерферуючих речовин були використані такі, які в середньому присутні в сироватці крові.

3.2. Вибір оптимального методу нанесення ПФД мембрани на перетворювач

На даний момент існує розрізнена інформація стосовно методів нанесення ПФД мембран на перетворювачі. Тому, необхідно було зрозуміти, яка саме методика найбільш перспективна для створення біосенсорів на основі платинових дискових електродів. Відповідно нанесення ПФД мембрани проводили шляхом електрополімеризації молекул мономера – фе-

нілендіаміну на поверхні платинового дискового електроду двома найбільш розповсюдженими та перспективними методами. Було порівняно два варіанти нанесення ПФД мембрани – електрополімеризацію при змінному потенціалі (циклічна вольтамперометрія) та при постійному потенціалі.

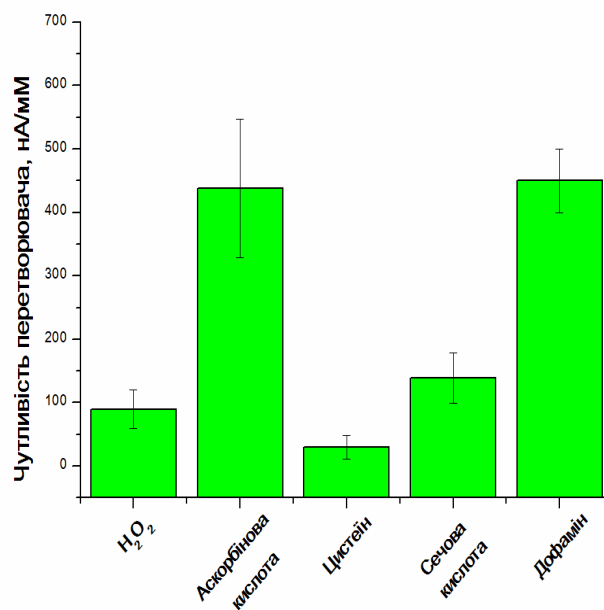


Рис. 2. Чутливість платинового дискового перетворювача без мембран до електроактивних речовин в 10 мМ НЕРЕС буфері, рН 7,4 за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Для проведення циклічної вольтамперометрії, робочі перетворювачі разом з електродом порівняння та допоміжним електродом розміщують в робочій комірці з розчином фенілендіаміну, після чого отримують певну кількість циклічних вольтамперограм [9]. Під час першої вольтамперограми мало місце значне збільшення струму в діапазоні потенціалів від +0,5 В до +0,9 В, викликане окисненням фенілендіаміну. Під час другої та наступних вольтамперограм сила струму значно зменшується, що свідчить про зменшення швидкості електрополімеризації. Втім, ПФД мембрана продовжує формування протягом всіх циклічних вольтамперограм. Типовий вигляд вольтамперограм при окисненні фенілендіаміну було наведено в попередній роботі [11].

Другий метод нанесення ПФД мембрани полягає в окисненні фенілендіаміну на поверхні платинових електродів при постійному потенціалі протягом сталого часу [12]. Порівняння відгуків перетворювачів з мембранами, нанесеними обома методами, наведено на Рис. 3. Оскільки відгуки були практично відсутні, це свідчить, що мембрана, нанесена обома методами, непогано затримувала інтерференти – залишилась лише невелика чутливість до цистеїну. З іншого боку, чутливість перетворювача до пероксиду водню після проведення вольтамперометрії зростає в 2,6 рази. Це пояснюється електроактивацією платини, яка виступає чутливою областю перетворювача, під час вольтамперометрії, а не ефектом від ПФД мембрани. Подібне збільшення чутливості перетворювачів до пероксиду водню спостерігається і після отримання циклічних вольтамперограм у фосфатному буфері без фенілендіаміну. Після нанесення мембрани при сталому потенціалі електроактивації платини не відбувалось і відгуки на пероксид водню залишились незмінними. Таким чином, використання циклічної вольтамперометрії виявилось більш ефективним з трьох причин – менша кількість часу для нанесення одного електроду (15 хвилин проти 40 хв), більш ефективне затримання цистеїну та збільшення відгуків на пероксид водню.

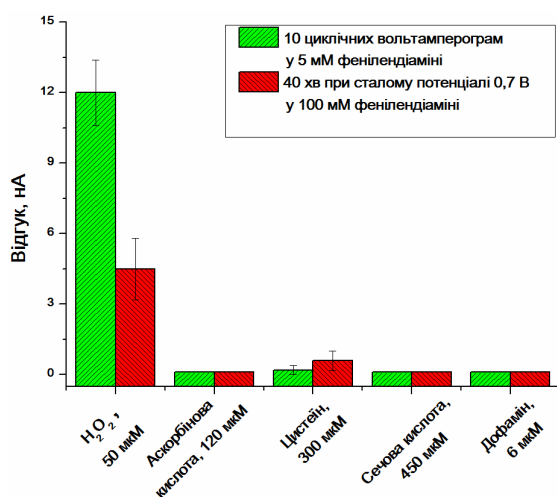


Рис. 3. Порівняння ефективності роботи мембран, нанесених при постійному та змінному потенціалі. Відгуки на електроактивні речовини отримані в 10 мМ НЕРЕС буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Концентрації інтерферуючих речовин були використані такі самі, які в середньому присутні в сироватці крові.

Втім, методика на основі циклічної вольтамперометрії має один недолік – одночасно можливе отримання вольтамперограм лише на одному амперометричному перетворювачі, в той час як при нанесенні мембрани при постійному потенціалі можливо підключати одночасно до 8-16 робочих електродів (в залежності від типу мультиплексора). Тому подальшу роботу необхідно зосередити на оптимізації методики нанесення ПФД мембран на основі циклічної вольтамперометрії з метою зменшення тривалості нанесення напівпроникних мембран на перетворювачі.

Було перевірено ефективність ПФД мембран, які наносили при різних кількостях циклічних вольтамперограм. Нанесення ПФД мембрани лише однією вольтамперограмою було очевидно недостатнім для повного усунення впливу інтерферентів. Проте ефект від електроактивації платини при цьому був найбільшим. При подальшому збільшенні кількості вольтамперограм, відгуки сенсора на інтерференти зменшувались, проте також знижувалась і чутливість перетворювача до пероксиду водню, ймовірно через надто товстий шар ПФД, який створював обмеження для дифузії речовин. Вже трьох циклічних вольтамперограм було достатньо для повного зникнення відгуків сенсора на сечову кислоту та дофамін, і дуже суттєвого зменшення відгуків на аскорбінову кислоту та цистеїн. Тому було вирішено прийняти дану кількість вольтамперограм за оптимальну і збільшити концентрацію фенілендіаміну для повного усунення впливу інтерферентів.

Слід відзначити, що використання 5 мМ фенілендіаміну під час нанесення ПФД мембран було достатнім для усунення відгуків сенсора на невеликі концентрації інтерферуючих речовин, які залишаються після розведення зразків, проте недостатнім для роботи з нерозведеними зразками. Як виявилось, збільшення концентрації фенілендіаміну до 20 мМ і проведення трьох ЦВА під час нанесення мембрани було достатнє для отримання перетворювачів, які були не чутливі до цистеїну та мінімально чутливі до аскорбінової кислоти (0,1% від відгуку на аскорбінову кислоту без ПФД мембрани). У випадку модифікації перетворювачів при концентрації фенілендіаміну

100 мМ, отримані перетворювачі мали вдвічі меншу чутливість до перекису водню, очевидно через надто товстий шар ПФД. Таким чином, оптимальним варіантом нанесення ПФД мембрани є проведення трьох циклічних вольтамперограм у 20 мМ фенілендіаміні. Оскільки тривалість однієї вольтамперограми складає близько 1,5 хв, то для нанесення мембрани на один сенсор достатньо 4,5 хвилини.

Після оптимізації умов нанесення ПФД мембран на платинові дискові електроди була досліджена стабільність додаткових мембран протягом двох годин. Перетворювачі з нанесеною мембраною залишались в робочому буфері і періодично отримували відгуки на електроактивні речовини (Табл. 1). Було з'ясовано, що відгуки перетворювачів на перексид водню зростають протягом роботи, в той час як

Таблиця 1

Відгуки амперометричного перетворювача з ПФД мембраною на електроактивні речовини при безперервній роботі протягом двох годин

Речовина \ Час	Відгуки перетворювача, %*					
	1 хв	20 хв	40 хв	60 хв	90 хв	120 хв
Перексид водню	100	109,5	101,6	121,6	126,1	127,6
Аскорбінова кислота	5,9	2,4	1,6	1,2	1,0	0,8
Цистеїн	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

*за 100% прийнято відгук перетворювача на перексид водню на 1-й хвилині експерименту.

відгуки на інтерференти залишаються дуже маленькими і навіть зменшуються ще більше. Ймовірно цей ефект пояснюється поступовою адсорбцією інтерферуючих речовин на порах мембрани, що утруднює доступ до електроду наступним молекулам інтерферентів. З іншого боку, ПФД мембрана поступово розбухає у робочому буфері і краще пропускає до поверхні маленькі речовини, такі як перексид водню. В цілому, перетворювачі з нанесеною мембраною можуть використовуватись для безперервної роботи щонайменше 2 години без втрати захисних властивостей мембрани.

Крім того, було показано, що при зберіганні перетворювача з ПФД мембраною протягом 8 діб у морозильній камері холодильника чутливість перетворювача до інтерферуючих речовин залишилась незмінно малою, що вказує на гарне зберігання ПФД мембрани.

4. Висновки

В роботі досліджено покращення селективності амперометричних перетворювачів біосенсорів шляхом нанесення на них додаткових мембран на основі поліфенілендіаміну. Порівняно різні методики електрополімеризації фенілендіаміну на поверхню амперометричних перетворювачів, зокрема полімеризацію при змінному та постійному потенціалі і при різних концентраціях мономеру. Оптимізовано методику нанесення ПФД мембрани на дискові платинові електроди. Найкращим варіантом нанесення ПФД мембрани було електрополімеризація протягом трьох циклічних вольтамперограм у 20 мМ фенілендіаміні, при цьому тривалість модифікації одного перетворювача становила 4,5 хвилини. Показано, що нанесена за оптимальних умов напівпроникна ПФД

мембрана дозволяє практично повністю усунути чутливість перетворювачів до інтерферуючих речовин (аскорбінової кислоти, цистеїну, сечової кислоти та дофаміну) при збереженні чутливості до пероксиду водню.

Подяка

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]. R. A. Potyrailo, N. Nagraj, C. Surman, H. Boudries, H. Lai, J.M. Slocik, N. Kelley-Loughnane, R. R. Naik. Wireless sensors and sensor networks for homeland security applications // *TrAC Trends Anal. Chem.*, 40, pp. 133–145 (2012).
- [2]. D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult. *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures* // *Sensors*, 8(3), pp. 1400–1458 (2008).
- [3]. A. P. F. Turner. Biosensors: sense and sensibility // *Chem. Soc. Rev.*, 42(8), pp. 3184–96 (2013).
- [4]. D. W. Kimmel, G. LeBlanc, M. E. Meshievitz, D. E. Cliffel. *Electrochemical Sensors and Biosensors* // *Anal. Chem.*, 84(2), pp. 685–707 (2012).
- [5]. O. M. Schuvailo, O. O. Soldatkin, A. Lefebvre, R. Cespuglio, A. P. Soldatkin. Highly selective microbiosensors for in vivo measurement of glucose, lactate and glutamate // *Anal. Chim. Acta*, 573–574, pp. 110–116 (2006).
- [6]. S. V. Dzyadevych, V. N. Arkhypova, A. P. Soldatkin, A. V. El'skaya, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault. Amperometric enzyme biosensors: Past, present and future // *IRBM*, 29(2–3), pp. 171–180 (2008).
- [7]. S. Cosnier, M. Holzinger. Electrosynthesized polymers for biosensing // *Chem. Soc. Rev.*, 40(5), p. 21–46 (2011).
- [8]. J. Stejskal. Polymers of phenylenediamines // *Prog. Polym. Sci.*, 41, pp. 1–31 (2015).
- [9]. S. J. Killoran, R. D. O'Neill. Characterization of permselective coatings electrosynthesized on Pt–Ir from the three phenylenediamine isomers for biosensor applications // *Electrochim. Acta*, 53(24), pp. 7303–7312 (2008).
- [10]. O. Soldatkin, A. Nazarova, N. Krisanova, A. Borysov, D. Kucherenko, I. Kucherenko, 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).
- [11]. I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, D. Y. Didukh, A. P. Soldatkin. Study of analytical characteristics and optimal working conditions of amperometric biosensor for ATP determination // *Biotechnol. acta*, 7(1), pp. 66–74 (2014).
- [12]. O. O. Soldatkin, O. M. Schuvailo, S. Marinesco, R. Cespuglio, A. P. Soldatkin. Microbiosensor based on glucose oxidase and hexokinase co-immobilised on platinum microelectrode for selective ATP detection // *Talanta*, 78(3), pp. 1023–1028 (2009).

Стаття надійшла до редакції 05.03.2017 р.

UDC 541.13+543.553.8+544.653.23

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96439>

ADAPTATION OF THE PROCEDURE FOR POLYPHENYLENE MEMBRANE DEPOSITION ON THE DISK PLATINUM TRANSDUCERS

I. S. Kucherenko¹, O. V. Soldatkina², D. Yu. Kucherenko², O. O. Soldatkin^{1,2}, S. V. Dzyadevych^{1,2}

¹Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine, Zabolotnogo Str., Kyiv, 150, 03680, Ukraine.

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, olodymyrska Str. Kyiv, 64, 01003, Ukraine.

Summary

The biosensor selectivity is an important factor when working with real biological fluids and other complex samples; therefore, study on the biosensor selectivity towards possible interfering compounds and its improvement is a mandatory step in the development of biosensors. In case of amperometric biosensors, the main interfering compounds are electroactive substances able to oxidize on the working electrode and generate electric current. To eliminate the impact of these compounds, the deposition of semipermeable membranes onto transducer surface may be used, the procedure being methodologically simple and having no significant effect on the biosensor performance.

The aim of this work was to optimize the conditions of deposition of polyphenylenediamine (PPD) based semipermeable membrane onto amperometric transducers.

Methods: Amperometric method of analysis was used. Platinum disc electrodes served as amperometric transducers, they were connected to potentiostat PalmSens (Netherlands) via three-electrode measurement circuit. PPD membranes were deposited onto transducers by phenylenediamine electropolymerisation at a constant or variable potential.

Results: The transducers sensitivity to a number of electroactive substances was determined before and after deposition of the additional semipermeable membrane by different methods. The efficiency of PPD membrane deposited at different time of electropolymerisation and various concentrations of monomer *m*-phenylene diamine was studied. The transducers were shown to remain insensitive to the electroactive substances over long-term use and during one-week storage.

Conclusion: The PPD membrane deposited under optimal conditions allows virtual elimination of transducers sensitivity to interfering substances (ascorbic acid, cysteine, uric acid and dopamine). Therefore, the transducers modified with PPD membranes can be effectively used to work with real biological samples such as blood serum assays.

Keywords: Amperometric transducer, biosensor, polyphenylenediamine membrane, interfering substances, platinum disc electrode

УДК: 541.13+543.553.8+544.653.23

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96439>

АДАПТАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ НАНЕСЕННЯ ПОЛІФЕНІЛЕНДІАМІНОВОЇ МЕМБРАНИ НА ДИСКОВІ ПЛАТИНОВІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

І. С. Кучеренко¹, О. В. Солдаткіна², Д. Ю. Кучеренко², О. О. Солдаткін^{1,2}, С. В. Дзядевич^{1,2}

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

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

Реферат

Селективність біосенсора є важливим фактором при роботі з реальними біологічними рідинами та іншими складними зразками, тому дослідження та покращення селективності біосенсора до можливих інтерферуючих сполук є обов'язковим етапом при розробці біосенсорів. У випадку амперометричних біосенсорів головними інтерферуючими сполуками виступають електроактивні речовини, які здатні окиснюватись на робочому електроді і генерувати струм. Для усунення впливу даних сполук можливе нанесення напівпроникних мембран на перетворювачі, що є методологічно простою процедурою і незначно впливає на роботу біосенсорів.

Метою даної роботи була оптимізація умов нанесення напівпроникної мембрани на основі поліфенілендіаміну (ПФД) на амперометричні перетворювачі.

Методи дослідження: В роботі використовували амперометричний метод аналізу. Як амперометричні перетворювачі в роботі використовували платинові дискові електроди, які за триелектродною схемою вимірювання приєднувались до потенціостату PalmSens (Нідерланди). Нанесення ПФД мембрани на перетворювачі проводили шляхом електрополімеризації фенілендіаміну при прикладанні до електродів постійного чи змінного потенціалу.

Результати дослідження: Перевірено чутливість перетворювачів до ряду електроактивних речовин до та після нанесення різними методами додаткової напівпроникної мембрани. Досліджено ефективність ПФД мембрани, нанесеної при різній тривалості електрополімеризації та різних концентраціях мономеру *m*-фенілендіаміну. Показано, що перетворювачі залишаються нечутливими до електроактивних речовин при тривалій роботі та під час зберігання протягом тижня.

Висновки: Нанесена за оптимальних умов ПФД мембрана дозволяє практично повністю усунути чутливість перетворювачів до інтерферуючих речовин (аскорбінової кислоти, цистеїну, сечової кислоти та дофаміну), тому перетворювачі, модифіковані ПФД мембраною, можна ефективно використовувати для роботи з реальними біологічними зразками, такими як сироватка крові.

Ключові слова: амперометричний перетворювач, біосенсор, поліфенілендіамінова мембрана, електроактивні речовини, платиновий дисковий електрод

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96441>

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ТЕНЗООПІР МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

¹С. В. Луньов, ¹А. І. Зіміч, ¹М. В. Хвищун, ²В. Т. Маслюк, ²І. Г. Мегела

¹Луцький національний технічний університет,
Вул. Львівська 75, м. Луцьк, 43018, luniovser@mail.ru

²Інститут електронної фізики НАН України,
Вул. Університетська, 21, м. Ужгород, 88017, volodymyr.maslyuk@gmail.com

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ТЕНЗООПІР МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

С. В. Луньов, А. І. Зіміч, М. В. Хвищун, В. Т. Маслюк, І. Г. Мегела

Анотація. Досліджено тензоопір при $T=300$ К для опромінених електронами, з енергією 10 МеВ, монокристалів n-Ge, одновісно деформованих вздовж кристалографічних напрямків [100], [110] та [111]. На основі аналізу одержаних залежностей сталої Холла від одновісного тиску було зроблено висновок, що домінуючим механізмом тензоопору опромінених монокристалів n-Ge є зміна співвідношення між концентраціями електронів та дірок при одновісній деформації. Одержана лінійна залежність тензоопору при одновісному тиску $P > 0,25$ ГПа вздовж кристалографічного напрямку [100] може бути використана для конструювання на основі опроміненого n-Ge тензодатчиків для контролю високих одновісних тисків.

Ключові слова: монокристали n-Ge, радіаційні дефекти, тензоопір, стала Холла, одновісний тиск

THE INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON TENSORESISTANCE OF SINGLE CRYSTALS n-Ge

S. V. Luniov, A. I. Zimych, M. V. Khvyshchun, V. T. Maslyuk, I. G. Megela

Abstract. Tensoresistance at $T=300$ K for irradiated by the electrons, with the energy of 10 MeV, single crystals n-Ge, which are uniaxially deformed along the crystallographic directions [100], [110] and [111], is investigated. Based on an analysis of the obtained dependencies of the Hall constant on the uniaxial pressure, it was concluded that the dominant mechanism of tensoresistance of irradiated single crystals n-Ge is a change in the ratio between the concentrations of the electrons and holes at the uniaxial deformation. The obtained linear dependence of the tensoresistance on the uniaxial pressure $P>0,25$ GPa along the crystallographic direction [100] can be used to design based on irradiated n-Ge the pressure sensors for the control of high uniaxial pressure.

Keywords: single crystals n-Ge, radiation defects, tensoresistance, Hall constant, uniaxial pressure

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕНЗОСОПРОТИВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ n-Ge

С. В. Лунёв, А. И. Зимич, М. В. Хвещун, В. Т. Маслюк, И. Г. Мегела

Аннотация. Исследовано тензосопротивление при $T=300$ К для облученных электронами с энергией 10 МэВ, монокристаллов n-Ge, одноосно деформированных вдоль кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. На основе анализа полученных зависимостей постоянной Холла от одноосного давления был сделан вывод, что доминирующим механизмом тензосопротивления облученных монокристаллов n-Ge является изменение соотношения между концентрациями электронов и дырок при одноосной деформации. Полученная линейная зависимость тензосопротивления при одноосном давлении $P>0,25$ ГПа вдоль кристаллографического направления [100] может быть использована для конструирования на основе облученного n-Ge тензодатчиков для контроля высоких одноосных давлений.

Ключевые слова: монокристаллы n-Ge, радиационные дефекты, тензосопротивление, постоянная Холла, одноосное давление

1. Вступ

Розвиток ядерної та термоядерної енергетики, атомної та космічної техніки стимулювало дослідження впливу ядерного випромінювання на властивості твердих тіл. Модифікація властивостей твердих тіл за допомогою ядерного випромінювання є потужним інструментом спрямованої зміни їх властивостей, для створення на основі них нових матеріалів та приладів з наперед заданими характеристиками [1]. Серед таких приладів значна увага приділяється сенсорам механічних величин,

які можуть функціонувати в екстремальних умовах дії низьких або високих температур, сильних електричних та магнітних полів, при впливові термічних ударів, механічних напружень та ударних навантажень, вібрацій, радіаційних випромінювань [2, 3]. Це в свою чергу, висуває нові вимоги до датчиків тиску, які широко використовуються у машинобудуванні, транспорті, авіакосмічній промисловості, енергетиці, наукових дослідженнях та ін. За даними багатьох міжнародних наукових конференцій по сенсорній електроніці, наприклад, Eurosensors, XIII-XXIX, 1999-2015,

напівпровідникові структури на основі багатодолинних напівпровідників Si, GaAs та Ge є елементною базою сучасної мікро та наноелектроніки та викликають найбільший інтерес для створення на основі них різних електронних приладів та датчиків. Стабільність параметрів таких структур обумовлена дефектами і домішками, які виникають при технологічному процесі їх отримання або експлуатації. Тому монокристалічний германій є одним з перспективних напівпровідникових матеріалів, який широко використовується в радіаційних технологіях напівпровідників, напівпровідниковій електроніці та сенсоріці [4-7].

2. Експериментальні результати та їх обговорення

В даній роботі досліджувався тензоопір та тензо-холл-ефект при $T=300$ К для неопромінених та опромінених потоком електронів $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻², з енергією 10 МеВ, монокристалів n-Ge, легованих домішкою Sb, концентрацією $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Одновісний тиск та напрямок струму для досліджуваних зразків n-Ge співпадали з кристалографічними напрямками [100], [110] та [111]. На рис.1 представлено залежності тензоопору для неопромінених монокристалів n-Ge, одновісно деформованих вздовж кристалографічних напрямків [100], [110] та [111], при $T=300$ К.

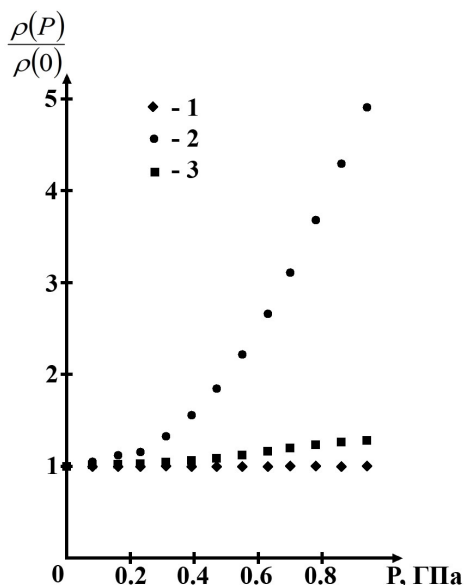


Рис.1. Залежності тензоопору для неопромінених монокристалів n-Ge при $T=300$ К, які одновісно деформовані вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 - [100], 2 - [111], 3 - [110].

Як відомо [8, 9], при одновісній деформації n-Ge вздовж кристалографічного напрямку [100] відсутній деформаційний перерозподіл електронів між L_1 -мінімумами зони провідності германію і відповідно тензоопір (рис. 1, крива 1). Для випадків одновісної деформації n-Ge вздовж кристалографічних напрямків [110] та [111] буде відбуватись перерозподіл електронів з різною рухливістю між мінімумами зони провідності германію, які зміщуються при деформації в протилежних напрямках за шкалою енергій [8]. При цьому середня рухливість електронів зменшується, а питомий опір відповідно зростає при збільшенні одновісного тиску (рис. 1, криві 2 та 3). Як було показано нами раніше [10], для цих же умов опромінення в монокристалах n-Ge утворюються радіаційні дефекти з глибокими енергетичними рівнями $E_C - 0,27$ еВ та $E_V + 0,27$ еВ в забороненій зоні германію, які належать А-центру (комплекс вакансія – кисень) [11, 12].

На рис. 2 представлено температурну залежність сталої Холла для неопромінених та опромінених електронами потоком $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻² монокристалів n-Ge. Для одержаної залежності можна виділити такі три характерні температурні області: 1) область іонізації рівня $E_C - 0,27$ еВ (від 180 до 260 К); 2) область іонізації рівня $E_V + 0,27$ еВ (від 285 до 325 К); 3) область власної провідності ($T > 325$ К).

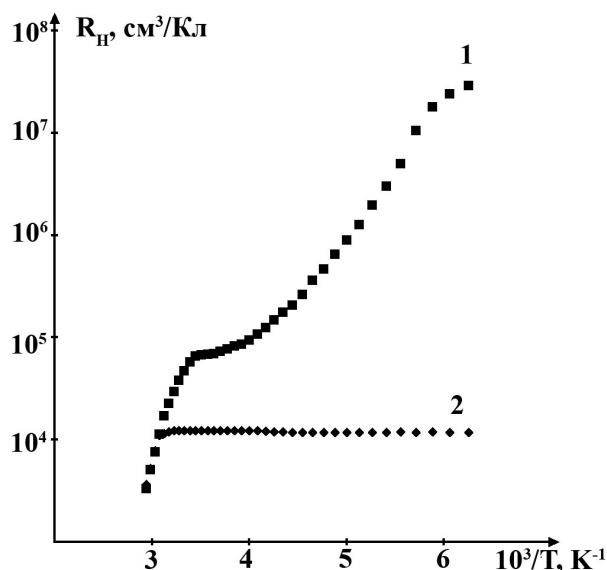


Рис. 2. Температурна залежність сталої Холла для неопромінених (крива 2) та опромінених електронами потоком $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻² монокристалів n-Ge.

Детальний аналіз електричних властивостей опромінених монокристалів n-Ge для першої температурної області було зроблено в роботі [13]. Зокрема, нехарактерне зростання холівської рухливості електронів, порівняно з неопроміненими зразками, при збільшенні величини одновісного тиску вздовж кристалографічного напрямку [100] пояснюється зменшенням градієнтів питомого опору та концентрації заряджених дефектів з рівнем $E_C - 0,27$ еВ при їх перезарядці за рахунок збільшення концентрації електронів в зоні провідності при деформації. Як видно з рис. 2, при $T > 325$ К області власних провідностей для неопромінених та опромінених монокристалів n-Ge повністю співпадають. Очевидно, що для даного випадку радіаційні дефекти, які утворились при електронному опроміненні, не будуть впливати на тензоопір n-Ge. Механізми тензоопору в області власної провідності для неопромінених монокристалів n-Ge детально досліджені в роботах [14, 15]. Практичний інтерес при пошуку тензочутливого матеріалу для тензодатчиків на основі германію представляє дослідження тензоопору опромінених монокристалів n-Ge при кімнатній температурі (область іонізації рівня $E_V + 0,27$ еВ). На рис. 3 представлені залежності тензоопору при одновісному тиску вздовж кристалографічних напрямків [100], [110] та [111] для опромінених електронами монокристалів n-Ge при $T=300$ К. Відомо [16], що зміна величини енергії іонізації глибокого рівня при деформації пояснюється різними значеннями баричних коефіцієнтів зміщення самого рівня та екстремумів зон провідності та валентної. Тому зменшення питомого опору опроміненого n-Ge при збільшенні одновісного тиску, на відміну від неопромінених зразків n-Ge (рис. 1), може бути пов'язане зі зміною концентрації носіїв струму за рахунок зміни енергії іонізації глибокого рівня $E_V + 0,27$ еВ при деформації.

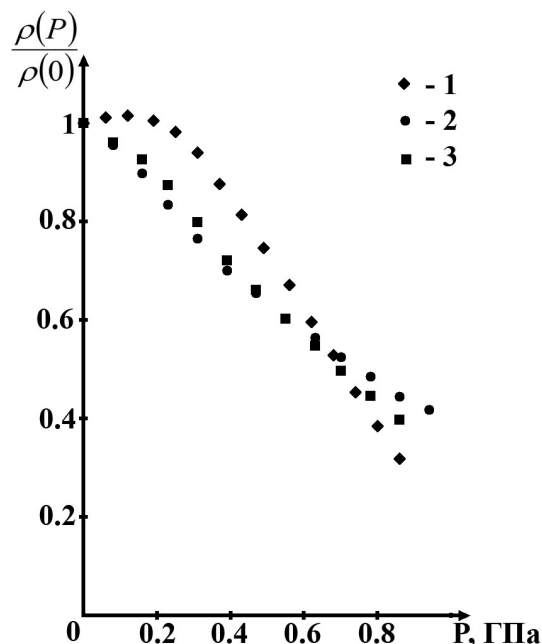


Рис. 3. Залежності тензоопору для опромінених електронами потоком $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻² монокристалів n-Ge при $T=300$ К, які одночасно деформовані вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 - [100], 2 - [111], 3 - [110].

Для більш детального вивчення ефекту тензоопору для опромінених монокристалів n-Ge нами також проводились вимірювання тензохолл-ефекту, які представлені на рис. 4.

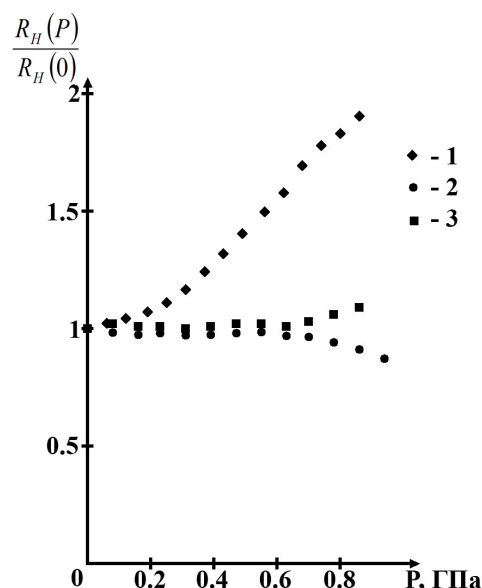


Рис. 4. Залежності сталої Холла для опромінених електронами потоком $\Phi=5 \cdot 10^{15}$ см⁻² монокристалів n-Ge при $T=300$ К, які одночасно деформовані вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 - [100], 2 - [111], 3 - [110].

Як слідує з рис. 4, стала Холла практично не залежить від одновісного тиску вздовж кристаліграфічних напрямків [110] та [111], коли $P < 0,6$ ГПа. Для випадку ж одновісного тиску вздовж кристаліграфічного напрямку [100] спостерігається монотонне зростання сталої Холла (рис. 4, крива 1). Як відомо [17], для носіїв одного типу (з однією ефективною масою) стала Холла обернено пропорційна до їх концентрації. Тому зростання концентрації носіїв струму при деформації мало б призвести як до зменшення питомого опору, так і сталої Холла. А це суперечить експериментальним результатам, які представлені на рис. 4. Як показують вимірювання часових залежностей тензоопору для неопромінених та опромінених монокристалів n-Ge при фіксованих значеннях одновісних тисків, питомий опір досліджуваних зразків n-Ge не залежить від часу експерименту. Це свідчить про відсутність або другорядну роль механізму механіко-стимульованої провідності та рекомбінаційних процесів за участю утворених радіаційних дефектів. Тому одержані аномальні залежності сталої Холла для опромінених монокристалів n-Ge можуть бути пояснені наявністю носіїв струму двох типів: електронів та дірок з співрозмірними концентраціями. Сталу Холла за наявності носіїв струму з різною рухливістю та концентрацією можна записати так [17]:

$$R_H = \frac{q_1 r_1 n_1 \mu_1^2 + q_2 r_2 n_2 \mu_2^2}{(q_1 r_1 n_1 \mu_1 + q_2 r_2 n_2 \mu_2)^2}, \quad (1)$$

де q , r , n , μ - заряд, холл – фактор, концентрація та рухливість носіїв струму першого типу, а q , r , n , μ - відповідно другого. Для всіх випадків одновісного тиску стала Холла не змінювала знак, а опромінені монокристали n-Ge мали n-тип провідності. Величина сталої Холла в одновісно деформованому n-Ge, згідно з виразом (1), буде залежати, в першу чергу, від співвідношення між концентраціями електронів та дірок. Аналіз випадків одновісного тиску вздовж кристаліграфічних напрямків [110] та [111] (рис. 4, криві 2 та 3) є ще складнішим, оскільки при цьому необхідно додатково враховувати залежності рухливості електронів від деформації. Також величина тензоопору та сталої Холла для опромі-

нених монокристалів n-Ge залежить від рухливості дірок, яка зростає при збільшенні одновісного тиску [18, 19].

3. Висновки

Одержані залежності тензоопору при одновісному тиску вздовж кристаліграфічних напрямків [110] та [111] для неопромінених монокристалів n-Ge є нелінійними, особливо при високих одновісних тисках. Даний недолік затрудняє градування на основі германію тензодатчиків і відповідно зменшує точність їх вимірів. Це вимагає додаткової калібровки сигналу датчика. Введення за рахунок електронного опромінення певної концентрації контрольованих радіаційних дефектів дозволяє в широких межах керувати тензочутливістю монокристалів n-Ge. Для випадку одновісного тиску $P > 0,25$ ГПа вздовж кристаліграфічного напрямку [100] опромінених монокристалів n-Ge були одержані лінійні залежності тензоопору. Така особливість тензоопору, на відміну від неопромінених зразків, може знайти своє практичне використання для конструювання на основі опроміненого n-Ge тензодатчиків для контролю високих одновісних тисків.

Список використаної літератури

- [1]. L. S. Smirnov. Voprosyi radiatsionnoy tehnologii poluprovodnikov. Nauka, Novosibirsk 291 s. (1980) (in Russian).
- [2]. A. G. Buryachenko, G. S. Ranchenko, S. M. Ryabokon. Rezultaty issledovaniya parametricheskoy nadezhnosti aviatsionnyih datchikov davleniya // Aviatsionno-kosmicheskaya tehnika i tehnologiya, 8, s. 240–245 (2013) (in Russian).
- [3]. E. A. Mokrov, I. N. Barinov. Razrabotka vyisokotemperaturnyih poluprovodnikovyih datchikov davleniya // Pribory i sistemy. Upravlenie, kontrol, diagnostika, 1, S. 23-27 (2009) (in Russian).
- [4]. C. Claes, E. Simoen Germanium-Based Technologies. Elsevir, Oxford 449 p. (2007).
- [5]. By Shai Levy, Issai Shlimak, David H. et al. Structure and Spatial Distribution of Ge Nanocrystals Subjected to Fast Neutron Irradiation // Nanomater. Nanotechnol, 1(1), pp. 52-57 (2011).

- [6]. Z. F. Krasilnik, K. E. Kudryavtsev, A. N. Kachemtsev et al. Comparative analysis of radiation effects on the electroluminescence of Si and SiGe/Si(001) heterostructures with self-assembled Islands // *Semiconductors*, 45(2), pp. 225–229 (2011).
- [7]. R. A. Andrievski. Nanostructures under extremes // *Phys-Usp*, 57 (10), pp. 945–958 (2014).
- [8]. P. I. Baranskiy, A. V. Fedosov, G. P. Gaydar. Fizichni vlastivosti kristaliv kremniyu ta germaniyu v polyah efektyvnogo zovnishnogo vplyvu. Nadstir'ya, Lutsk 280 s. (2000) (*in Ukrainian*).
- [9]. S. V. Luniov, O. V. Burban, P. F. Nazarchuk, A. I. Zimych. Influence of electron-phonon interaction on piezoresistance of single crystals n-Ge // *Journal of Advances in Physics*, 7(3), pp. 1931–1938 (2015).
- [10]. S. V. Luniov, A. I. Zimych, P. F. Nazarchuk, V. T. Maslyuk, I. G. Megela. Radiation defects parameters determination in n-Ge single crystals irradiated by high-energy electrons, *Nuclear Physics and Atomic Energy*, 17 (1), pp. 47–52 (2016).
- [11]. J. Fage-Pedersen, A. Nylandsted Larsen and A. Mesli. Irradiation-induced defects in Ge studied by transient spectroscopies // *Phys. Rev. B*, 62(15), pp. 10116–10125 (2000).
- [12]. V. P. Markevich, I. D. Hawkins, A. R. Peaker, V. V. Litvinov, L. I. Murin, L. Dobaczewski and J. L. Lindström. Electronic properties of vacancy–oxygen complex in Ge crystals // *Applied Physics Letters*, 81(10), pp. 1821–1823 (2002).
- [13]. S. V. Luniov, A. I. Zimych, P. F. Nazarchuk, V. T. Maslyuk, I. G. Megela. Specific features of electron scattering in uniaxially deformed n-Ge single crystals in the presence of radiation defects // *Radiation Effects and Defects in Solids*, 171 (11), pp. 855–868 (2016).
- [14]. V. Ya. Duchal, V. N. Ermakov, V. V. Kolomoets. Mehanizmy tenzoeffektov v n-Ge v oblasti smeshanoy provodimosti. // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 20 (10), s. 1902 – 1904 (1986) (*in Russian*).
- [15]. A. V. Fedosov, S. A. Fedosov, M. V. Khvyshchun, D. A. Zaharchuk. Osoblivosti pyezoporu germaniyu v oblasti vlasnoyi providnosti // *Naukoviy visnik Volinskogo derzhavnogo universitetu imeni Lesi Ukrayinki*, 7, s. 26–30 (2001) (*in Ukrainian*).
- [16]. A. L. Polyakova. Deformatsiya poluprovodnikov i poluprovodnikovykh priborov. – M., Nauka, 168 s. (1979) (*in Russian*).
- [17]. E. V. Kuchis. Galvanomagnitnyie efekty i metody ih issledovaniya. – M., Radio i svyaz, 264 s. (1990) (*in Russian*).
- [18]. P. I. Baranskiy, V. P. Duchal, V. V. Kolomoets, V. V. Chernyish. Anizotropiya podvizhnosti i deformatsionnyie potentsialyi valentnoy zonyi germaniya pri silnoy odnoosnoy deformatsii // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 20 (11), s. 2112 – 2115 (1986) (*in Russian*).
- [19]. Ma, J., Fu, Z., Liu, P. et al. Hole mobility enhancement in uniaxial stressed Ge dependence on stress and transport direction // *Sci. China Phys. Mech. Astron*, 57, pp. 1860–1865 (2014).

Стаття надійшла до редакції 18.01.2017 р.

THE INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON TENSORESISTANCE OF SINGLE CRYSTALS n-Ge

¹S. V. Luniov, ¹A. I. Zimych, ¹M. V. Khvyshchun, ²V. T. Maslyuk, ²I. G. Megela

¹Lutsk National Technical University,
²Institute of Electron Physics NAS of Ukraine

Summary

Tensoresistance at the uniaxial pressure along the crystallographic directions [100], [110] and [111] for unirradiated and irradiated single crystals n-Ge by the flow of electrons $F=5 \cdot 10^{15}$ el./cm², with the energy of 10 MeV, is investigated in the work. The presence of the tensorresistance for unirradiated single crystals n-Ge by the decrease of the average electrons mobility at the expense the deforming redistribution of electrons between the minima of conduction band of germanium with different mobility is explained. For the irradiated samples n-Ge the resistivity with the increasing uniaxial pressure has decreased for all crystallographic directions. For a more detailed study of the tensorresistance effect of the irradiated single crystals n-Ge, the measurements of tenso-Hall effect also have been conducted. The anomalous dependences of the Hall constant on uniaxial pressure along the crystallographic directions [100], [110] and [111] were obtained. With an analysis of these dependencies concluded that the observed tensorresistance effect for irradiated single crystals n-Ge, mainly, explains by the mechanisms of the mixed conductivity: by the changes of electrons concentration in the conduction band and holes in the valence band by changing the ionization energy of deep level $E_v + 0,27$ eV at the uniaxial pressure. The investigations of tensorresistance and tenso-Hall effect at room temperature were carried out. For irradiated single crystals of n-Ge, at the uniaxial pressure $P > 0,25$ GPa along the crystallographic direction [100], the linear dependence of the tensorresistance was obtained. Such feature of the tensorresistance, unlike the unirradiated samples, can find a practical use for designing based on irradiated n-Ge the pressure sensors for the control of high uniaxial pressure.

Keywords: single crystals n-Ge, radiation defects, tensorresistance, Hall constant, uniaxial pressure

УДК 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96441>

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ТЕНЗООПІР МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

¹С. В. Луньов, ¹А. І. Зіміч, ¹М. В. Хвищун, ²В. Т. Маслюк, ²І. Г. Мегела

¹Луцький національний технічний університет,
²Інститут електронної фізики НАН

Реферат

В роботі досліджено тензоопір при одновісному тискові вздовж кристалографічних напрямків [100], [110] та [111] для неопромінених та опромінених потоком електронів $\Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, з енергією 10 МеВ, монокристалів n-Ge. Наявність тензоопору для неопромінених монокристалів n-Ge пояснюється зменшенням середньої рухливості електронів за рахунок деформаційного перерозподілу електронів між мінімумами зони провідності германію з різною рухливістю. Для опромінених зразків n-Ge питомий опір при збільшенні одновісного тиску зменшується для всіх кристалографічних напрямків. Для більш детального вивчення ефекту тензоопору для опромінених монокристалів n-Ge також проводились вимірювання тензо-холл-ефекту. Були одержані аномальні залежності сталої Холла від одновісного тиску вздовж кристалографічних напрямків [100], [110] та [111]. З аналізу даних залежностей було зроблено висновок, що одержаний ефект теноопору для опромінених монокристалів n-Ge пояснюється, в основному, механізмами змішаної провідності: змінами концентрації електронів в зоні провідності, а дірок у валентній зоні за рахунок зміни енергії іонізації глибокого рівня $E_V + 0,27 \text{ eV}$ при одновісному тискові. Дослідження тензоопору та тензо-холл-ефекту проводились при кімнатній температурі. Для опромінених монокристалів n-Ge, при одновісному тиску $P > 0,25 \text{ ГПа}$ вздовж кристалографічного напрямку [100], була одержана лінійна залежність тензоопору. Така особливість тензоопору, на відміну від неопромінених зразків, може знайти своє практичне використання для конструювання на основі опроміненого n-Ge тензодатчиків для контролю високих одновісних тисків.

Ключові слова: монокристали n-Ge, радіаційні дефекти, тензоопір, стала Холла, одновісний тиск

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

UDC 655.336:621,37/39:534

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96442>

METHOD OF STENCILLING IN TECHNOLOGY OF DEVICES ON SURFACES ACOUSTIC WAVES

Ya. I. Lepikh, P. O. Snigur, A. P. Balaban

Interdepartmental scientific-educational physical-technical center of MES and NAS of Ukraine at
I. I. Mechnikov ONU, E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

METHOD OF STENCILLING IN TECHNOLOGY OF DEVICES ON SURFACES ACOUSTIC WAVES

Ya. I. Lepikh, P. O. Snigur, A. P. Balaban

Abstract. The method of acoustoabsorber putting on acoustic ducts of devices on the surface acoustic waves, basing on stencilling which used at manufacturing of thick-film hybrid integrated circuits is described.

The block diagram of technological process of acoustoabsorber deposition is given. Features of the separate operations are discussed.

Keywords: acoustoelectronic device on surface acoustic waves, acoustoabsorber, stencilling

МЕТОД ТРАФАРЕТНОГО ДРУКУ В ТЕХНОЛОГІЇ ПРИСТРОЇВ НА ПОВЕРХНЕВИХ АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ

Я. І. Лепіх, П. О. Снігур, А. П. Балабан

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ
імені І. І. Мечникова, E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Анотація. У роботі описано метод нанесення акустопоглинача на звукопроводи пристроїв на поверхневих акустичних хвилях, що базується на трафаретному друці, який використовується при виготовленні товстоплівкових гібридних інтегральних схем.

© Я. І. Лепіх, П. О. Снігур, А. П. Балабан, 2017

Приведено структурну схему технологического процессу нанесения акустопоглинача. Обговорюються особливості окремих операцій.

Ключові слова: акустоелектронний пристрій на поверхневих акустичних хвилях, акустопоглинач, трафаретний друк

МЕТОД ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ В ТЕХНОЛОГИИ УСТРОЙСТВ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

Я. И. Лепих, П. О. Снегур, А. П. Балабан

Аннотация. В работе описан метод нанесения акустопоглотителя на звукопроводы устройств на поверхностных акустических волнах, базирующийся на трафаретной печати, использующейся при изготовлении толсто пленочных гибридных интегральных схем.

Приведена структурная схема технологического процесса нанесения акустопоглотителя. Обсуждаются особенности отдельных операций.

Ключевые слова: акустоелектронное устройство на поверхностных акустических волнах, акустопоглотитель, трафаретная печать

Introduction

It is known, [1, 2, 3] that electric characteristics of devices on surface acoustic waves (SAW) are deformed substantially by the false acoustic signals caused by reflections from acoustic duct borders. The basic method of elimination of the SAW reflected from borders is application of acoustoabsorber materials, which apply on the appropriate acoustic duct sites [1, 4]. Till now in most cases the operation of acoustoabsorber ap-

plying is carried out by primitive ways and the means, lowering the effectiveness of devices on SAW as a whole, the basic operations which are manufacturing are carried out by the group methods borrowed from thin-film technology.

The basic part

In the present work one of effective methods of acoustoabsorber applying on acoustic duct - a stencilling method is described.

The method is borrowed from the thick-film

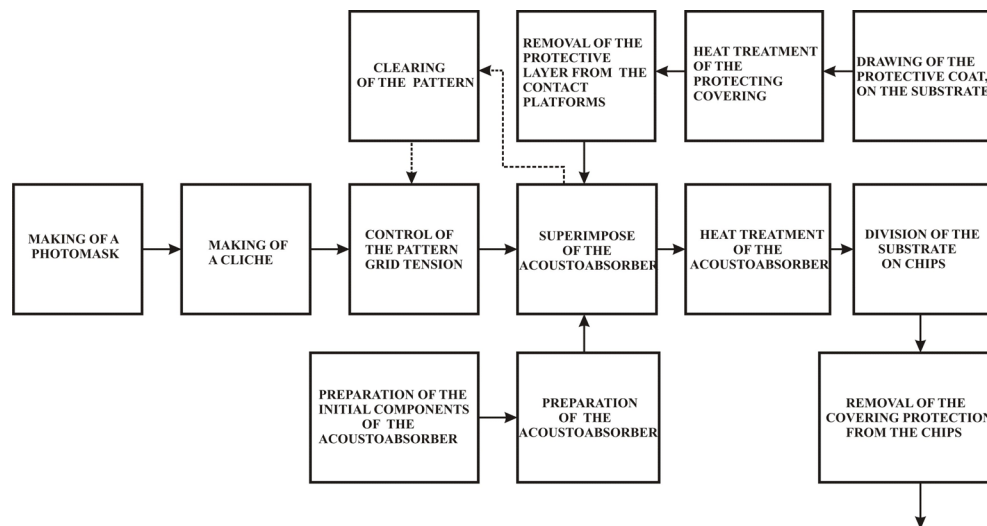


Fig. 1 The block diagram of acoustoabsorber putting technological process.

technology [5-7]. As well as any another it has restrictions in application as technical which are caused, on the one hand, by its specificity, and, on the other hand, by the appropriate characteristics used for this purpose acoustoabsorber materials, and economic. The block diagram of the technological process realizing this method, applicable to devices on SAW is given in fig. 1.

The wide range of characteristics of acoustoabsorber, determining an opportunity of application for their putting a method of stencilling, causes the appropriate range of technological method modes.

Application of the automated special technological equipment thus provides essential decrease of labor expenditures of devices on SAW manufacturing process in conditions of mass production, quality improvement of their characteristics and good economic product parameters.

Quality of the acoustoabsorber putted layers depends on such its characteristics, as spreadability, viscosity, polymerization time, temperature influence on the latter, on physical and chemical acoustoabsorber compatibility and a acoustic duct material, its «life time», and also on a pattern type, its grid tension degree and on parameters of scraper movement of stencilling plant [8, 9]. That's why the modes of putting technological operations are picked in view of used acoustoabsorber and acoustic duct characteristics.

In order to prevent damage of interdigital converters (IDC) and acoustic duct working surface devices on SAW it is necessary to cover it with a protective layer. Good results are achieved by putting on IDC a protective layer from photoresist of any marks used in thin-film technology, for example PhRP-11, PhRN-383. This operation is carried out with the help of the same equipment which is used at a photolithography, for example, plant of photoresist putting by a method of centrifugation PNF-6C-DT30-3 and a plant of photoresist infra-red drying. After protection of a substrate-acoustic duct surface, removal of a protective layer from IDC contact platforms and acoustoabsorber preparation, the latter is put on the assigned sites with the help of stencilling plan for example AUPT-1. The photoresist protective layer does not render negative influence on

acoustoabsorber properties, therefore it can not be removed, from sections under acoustoabsorber as it is offered in [4].

The used machining attachments is determined by substrate-acoustic duct overall dimensions and the geometrical form. The choice of pattern type depends on acoustoabsorber rheological characteristics, and also on the technologist experience. We used a silk screen with capronic grid having the cell size of 120 microns.

Orientation of topology of putted acoustoabsorber concerning SAW converters and borders (or crystallographic axes) of acoustic duct was carried out by overlapping of reference marks on acoustic duct and a pattern. Off-orientation did not exceed 1° , that in most cases is quite sufficient enough, though there is the opportunity of its reduction.

Modes of technological operations are established depending on concrete conditions and can differ essentially. For example, the hydraulic pressure providing inflowing of acoustoabsorber in apertures of a pattern, depends on a corner of a scraper and a pattern surface meeting, its movement speed, scraper blade adjacency density to a pattern, on a gap between a pattern and a substrate. For everyone concrete acoustoabsorber (distinguished by rheological characteristics) these data can change over a wide range.

Scraper movement speed is established in limits from 50 mm/s up to 150 mm/s, and the corner of its meeting with a mask surface (attack corner) is selected depending on acoustoabsorber rheological characteristics in Pe.

For acoustoabsorber [4] scraper attack corner, makes 45° , and its speed - 150 mm/s. The gap between the pattern plane and the acoustic duct surface (substrates) should remain in limits from 0,3 mm up to 0,5 mm in all cases to provide the necessary layer thickness of a putted acoustoabsorber. In the case, when it is not possible to provide the acoustoabsorber necessary layer thickness in one cycle of putting (for one cycle ~30 microns), the putting process must be repeated several of times, using acoustoabsorber drying in an interval between separate operations.

For repeatability increase, quality guarantee of acoustoabsorber putting and increasing of pattern use term it is necessary to make clearing of a pat-

tern grid periodically by chemical solvent which structure is defined by properties of acoustoabsorber used.

The heat treatment of the putted layers which is necessary for removal of flying components from acoustoabsorber, can be carried out in conveyor type thermostove or in of infra-red drying setting from a photolithography line structure (the latter is more preferable), but in all cases the modes should get out in view of necessity of acoustic duct constant piezoelectric properties preservation, i.e. the maximal temperature of heating should not exceed piezoelectric Curie point. At the use of acoustic ducts from $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, LiJO_3 and some other materials it is necessary to avoid significant temperature gradients on substrate volume, otherwise at them cracks can appear.

At the developed technological process, it is necessary to carried out visually surveillance the quality of acoustoabsorber putting, absence of flowings on the converter and breaks of coverings each time at replacement of a material acoustoabsorber or acoustic ducts.

Conclusions

The described technological process of acoustoabsorbers putting go with the requirements of the flexible automated manufacture with the use of the appropriate equipment and provides achievement of high technical and economic parameters in conditions of devices on SAW mass production.

References

- [1]. Filtryi na poverhnostnyih akusticheskikh volnah: raschet, tehnologiya i primeneniye/ Pod red. G. Mettyuza. -M.: Radio i svyaz, 1981, -472 s. (*in Russian*).
- [2]. Campbell, C. Surface Acouatic Wave Devices and Signal Processing Applications [Text] / C. Campbell // Elsevier. -2012, 475 p.
- [3]. Lepikh Ya. I. Frequency dependences of signal insertion losses in devices on SAW with piezoelectric acoustic duct // 8th International Conference on Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals,(UWBUSIS-16), 5-11 September, Odessa,Ukraine, P. 187-189.
- [4]. Poglotitel poverhnostnyih akusticheskikh voln. Zayavka #3936524/23 MKI NOZN (*in Russian*).
- [5]. Karpuk M. M., Kostyuk D. A., Kuzovko Yu. A. i dr. Otrazhenie i prelomlenie akusticheskikh voln na granitse dielektrik – magnitoakusticheskii material // ZhTF, 2003. -T. 73. -Vyip. 7. -S. 97-101 (*in Russian*).
- [6]. Asadchaya M. V., Baev A. R., Sergeeva O. S. Vliyanie parametrov tehnologicheskogo vyistupa na formirovanie akusticheskogo polya preobrazovatelya poverhnostnyih voln // Vestnik Belarus. -Ros. un-ta. 2014, № 1 (42) (*in Russian*).
- [7]. Tolstoplenochnyie tehnologii EIMi (materialy sayta) <http://elmi-ua.com> (*in Russian*).
- [8]. Ivanov S. V., Karelin E. Yu. Analiz tehnologicheskikh protsessov izgotovleniya integralnyih shem i mikro elektromehnicheskikh sistem // Trudy` Mezhdunarodnogo simpoziuma «Nadezhnost` i kachestvo», 2012.- t. 2.- <http://cyberleninka.ru/article/n/analiz-tehnologicheskikh-protsesov-izgotovleniya-integralnyh-shem-i-mikroelektromehnicheskikh-sistem> (*in Russian*).
- [9]. Markov V. F., Muhamedzyanov H. N., Maskaeva L. N. i dr. Materialy sovremennoy elektroniki. – Ekaterinburg 6 iz-vo Uralskogo un-ta, 2014 (*in Russian*).
- [10]. Lepikh Ya. I. Lavrenova T. I., Buhaiova T. M., Lenkov S. V. Funktsionalnyi tovstoplivkovyi material dlia sensoriv ta hibrydnykh intehralnykh skhem na bazi nanokompozitiv “Sklo - $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$, Ag, Pd” // Tezy dopovidei 6-oi Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii “Sensorna elektronika ta mikrosystemni tekhnologii” (SEMST-6), Ukraina, Odesa, “Astroprint”, 29 veresnia – 3 zhovtnia 2014. – S. 137 (*in Ukrainian*).
- [11]. Lepikh Ya. I., Lavrenova T. I., Buhaiova T. M. Nyzkoomnyi rezystivnyi material dlia tovstoplivkovykh elementiv // Patent na korysnu model №90549, nomer zaiavky u201401027 publikatsiia vid 26. 05. 2014, biul. №10/2014 (*in Ukrainian*).
- [12]. Lepikh Ya. I., Lavrenova T. I., Zatovska N. P. Nyzkoomnyi rezistivnyi material dlya tovstoplivkovykh elementiv gibridnih Integralnih shem i mikroelektronnih sensoriv //Zbirnik robit naukovih ustanov Odeskogo regionu – uchasnikov konkursu innovatsiynih proektiv u 2015 rotsi, vip. 1, Odesa, 2015. - S. 26-27 (*in Ukrainian*).

Стаття надійшла до редакції 10.03.2017 р.

UDC 655.336:621,37/39:534

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96442>

METHOD OF STENCILLING IN TECHNOLOGY OF DEVICES ON SURFACES ACOUSTIC WAVES

Ya. I. Lepikh, P. O. Snigur, A. P. Balaban

Interdepartmental scientific-educational physical-technical center of MES and NAS of Ukraine at
I. I. Mechnikov ONU, E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

The method of acoustoabsorber depositing on acoustic ducts of devices on the surface acoustic waves, basing on stencilling which used at manufacturing of thick-film hybrid integrated circuits is described.

The block diagram of technological process of acoustoabsorber deposition is given. Features of the separate operations are discussed.

Examples of typical industrial equipment are specified.

Optimum modes - hydraulic pressure, scraper movement speed, attack angle and the other putting technological modes and their connection with physic-chemical and technical characteristics acoustoabsorber are given.

Keywords: acoustoelectronic device on surface acoustic waves, acoustoabsorber, stencilling

УДК 655.336:621,37/39:534

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96442>

МЕТОД ТРАФАРЕТНОГО ДРУКУ В ТЕХНОЛОГІЇ ПРИСТРОЇВ НА ПОВЕРХНЕВИХ АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ

Я. І. Лепіх, П. О. Снігур, А. П. Балабан

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ
імені І. І. Мечникова, E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Реферат

У роботі описано метод нанесення акустопоглинача на звукопроводи пристроїв на поверхневих акустичних хвилях, що базується на трафаретному друці, який використовується при виготовленні товстоплівкових гібридних інтегральних схем.

Наведено структурну схему технологічного процесу нанесення акустопоглинача. Обговорюються особливості окремих операцій. Вказані приклади типового промислового оснащення.

Наведено оптимальні режими – гідравлічний тиск, швидкість руху ракеля, кут атаки та інші технологічні режими нанесення та їх зв'язок з фізико-хімічними та технологічними характеристиками акустопоглиначів.

Ключові слова: акустоелектронний пристрій на поверхневих акустичних хвилях, акустопоглинач, трафаретний друк

**ДОКТОР ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИХ НАУК,
ПРОФЕСОР ЯРОСЛАВ ІЛЛІЧ ЛЕПІХ
(ДО 70-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)**



Відомому вченому, доктору фізико-математичних наук, професору, директору Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН і НАН України при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова, лауреату Державної премії у галузі науки і техніки, Заслуженому діячу науки і техніки України, академіку Академії наук Вищої школи України, заступнику головного редактора нашого журналу Ярославу Іллічу Лепіху 28 квітня 2017 р. виповнюється 70 років.

Наукову роботу Я. І. Лепіх розпочав в Сухумській філії Акустичного інституту АН СРСР, куди був направлений за пропозицією керівництва філії, де він проходив практику на 3-му, 4-му і 5-му курсах і там же захистив диплом інженера-електрофізика після закінчення в 1970 році навчання на інженерно-фізичному факультеті в Одеському політехнічному інституті. Працював там у відділі доктора фізико-математичних наук, згодом академіка, віце-президента АН СРСР Віктора Івановича Іллічова.

Згодом Ярослав Ілліч повернувся в Одесу і з 1975 р. по 1977 р. працював в Одеському відділенні Інституту математики АН УРСР. З 1977 р. по 1992 р. працював у Науково-дослід-

ному технологічному інституті “Темп” Міністерства промисловості засобів зв’язку СРСР на посадах старшого, провідного інженера, начальника сектора, відділу. В НДТІ “Темп” створив лабораторію акустоелектроніки і тонкоплівкової технології і успішно нею керував.

Після закінчення аспірантури у академіка РАН, тоді академіка АН СРСР Юрія Васильовича Гуляєва (Інститут радіотехніки і електроніки АН СРСР м. Москва, Росія), в 1985 р. захистив дисертацію кандидата фізико-математичних наук. Захист відбувся в Інституті фізики напівпровідників АН УРСР. У 1990 р. ВАК СРСР присвоїв Лепіху Я. І. наукове звання старшого наукового співробітника.

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

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

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

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

Основні наукові інтереси, що сформувалися на початку 80-х років минулого століття знаходяться на стику кількох наукових напрям-

мів – це фізична акустика, акустика твердого тіла, фізика і технологія напівпровідників і діелектриків, акустоелектроніка і сенсорика. В центрі уваги були і залишаються дослідження фізичних явищ, що виникають у полі- і монокристалічних п'єзоелектриках і шаруватих структурах п'єзоелектрик-напівпровідник, п'єзоелектрик-діелектрик при поширенні поверхневих акустичних хвиль, зокрема хвиль Релея, а також явищ, що виникають при взаємодії в таких структурах акустичного поля з полями іншої фізичної природи.

Цим проблемам були присвячені дисертації кандидата і доктора фізико-математичних наук. Цей науковий напрям розвивався також в численних науково-дослідних і дослідно-конструкторських роботах, керівником і безпосереднім виконавцем яких він був. Більшість з цих робіт виконувались в рамках державних і галузевих науково-технічних програм. Результати досліджень в цьому цікавому і продуктивному напрямку відображені у понад 400 наукових публікаціях, у 3-х монографіях, 7-ми навчальних посібниках, понад 30 винаходах, 2-х десятках науково-технічних звітів, а також в дисертаціях, по яких Ярослав Ілліч був науковим керівником.

Ряд результатів досліджень мають пріоритетний характер. До таких, зокрема, відносяться закономірності поширення хвиль Релея у моно- і полікристалічних п'єзоелектриках і шаруватих структурах при безконтактному збудженні їх і детектуванні. Ці результати послужили науковою основою створення нового класу керованих акустоелектронних пристроїв і сенсорів фізичних величин різного функціонального призначення, що разом з тим суттєво розширює можливості акустоелектроніки в цілому. Показано, зокрема, що реалізація ідеї використання кутової залежності фазової швидкості і безконтактного збудження ПАХ у монокристалічних п'єзоелектриках і шаруватих структурах дозволяє суттєво збільшити керованість характеристиками акустоелектронних пристроїв. Зокрема, досягнуто керованості робочою частотою пристроїв в 5-6 разів більше ніж іншими відомими методами.

Ідея селективної поляризації сегнетокераміки, запропонована Лепіхом Я. І., крім розширення функціональних можливостей акусто-

електронних пристроїв, дозволяє кардинально спростити методи проектування пристроїв на ПАХ і вирішити ряд технологічних проблем акустоелектроніки. Зокрема, здійснювати зважування неаподизованих зустрічно-штирьових перетворювачів з незмінним перекриттям електродів шляхом селективної поляризації полікристалічного п'єзоелектричного звукопроводу з топологією відповідно вибраній функції аподизації.

Запропонована Лепіхом Я. І. нова вагова функція, що базується на теоремі Котельникова, для зважування зустрічно-штирьових аподизованих перетворювачів поверхневих акустичних хвиль дозволяє суттєво підвищити ефективність розрахунку і проектування частотно-селективних пристроїв цього класу з більш високими значеннями параметрів, зокрема селективності.

Цікавими і плідними можуть виявитись результати подальших досліджень виявленого явища осциляцій електричної провідності сегнетокераміки при певних температурах.

Дослідження ефектів, що виникають при поширенні ПАХ в шаруватих структурах п'єзоелектрик-плівка Ленгмюра-Блоджетт з нових функціональних матеріалів при взаємодії останніх з газовими аналітами – ще один перспективний науковий напрямок, що розвивається в лабораторії проф. Я. І. Лепіха.

Перспективними є також результати досліджень фізичних явищ в структурах фоточутливий напівпровідник – п'єзоелектрик. Встановлено, що на основі оптоакустичної взаємодії у структурі фоточутливий напівпровідник (CdS) - п'єзоелектрик (SiO₂) можна побудувати ефективні оптоакустичні генератори з суттєво збільшеним керуванням робочою частотою. Досліджено також фототермоакустичний ефект у структурі фоточутливий напівпровідник – п'єзоелектрик, який може бути використано для створення сенсора ІЧ випромінювання.

Значна увага приділяється проф. Лепіхом Я. І. розробкам для потреб реального сектору економіки і, зокрема, для спецтехніки, та їх подальшого впровадження. Зокрема, у співпраці з ДП КБ "Південне" ім. М. К. Янгеля успішно ведеться розробка інтелектуалізованого опто-електронного сенсора для ближньої

дальнометрії по визначенню координат і параметрів руху швидкісних об'єктів за умов жорсткого дефіциту часу обробки сигналів і завод штучного і природного походження.

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

Я. І. Лепіх брав участь у формуванні державних науково-технічних програм, він є членом Науково-координаційної ради Державної цільової програми “Наука в університетах”, членом Наукової ради Державної науково-технічної програми “Наноелектроніка і наноматеріали”.

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

Для студентів 4-го курсу за спеціальністю «Фізика» він розробив спецкурс “Прикладна акустика в медицині» і написав навчальний посібник з такою ж назвою.

Він також читає спецкурс “Електродинаміка і поширення радіохвиль” і також написав 3 навчальних посібника.

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

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

Зокрема, 1-ої – 5-ої Української наукової конференції з фізики напівпровідників, Міжнародних науково-технічних конференцій “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології” (2004-2016 рр.), як вчений секретар конференції і заступник голови, голова оргкомітету.

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

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

– 2004) «Інформаційні технології (КНР, Цзинань, 2006), Ганновер Мессе (Німеччина 2007), “Інформаційні технології”(2012 Харбін, КНР).

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

З 2003 р. Ярослав Ілліч – член Наукової ради з проблеми «Фізика напівпровідників» Відділення фізики і астрономії НАН України.

Значну увагу він приділяє громадській роботі. З 2011 р. він віце-президент Українського Фізичного товариства, з 2013 – член Президії Академії наук вищої школи України.

Переможець Всеукраїнських конкурсів Державної служби інтелектуальної власності України “Винахід-2011” та “Винахід-2012”.

Наукові досягнення Лепіха Я. І. відзначені рядом нагород: Ярослава Мудрого АН ВШ України (2011), Міністерства освіти і науки України “За наукові досягнення” (2007), Національної академії пед. наук України “К. Д. Ушинський” (2010), ради ректорів ВНЗ Одеського регіону “За досягнення у науці” (2012), Почесною грамотою Національної академії наук України (2008), Подякою Президії НАН України (2010), відзнакою Державного фонду фундаментальних досліджень “За внесок у науку” (2012).

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

У 2011 році Журнал «Український тиждень» визнав проф. Лепіха Я. І. лауреатом у номінації “Люди дії-2011”.

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



Перше інформаційне повідомлення

МІНІСТЕРСТВО НАУКИ ТА ОСВІТИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ЗВ'ЯЗКУ ІМ. О. С. ПОПОВА

ПРОВОДЯТЬ

11–15 вересня 2017 р.,

в м. Одеса, Україна

Другу IEEE Міжнародну конференцію

з інформаційно-телекомунікаційних технологій

та радіоелектроніки

(УкрМіКо'2017 / UkrMiCo'2017)



Організатори конференції

Міністерство освіти і науки України,
Національна Академія наук України,
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського",
Одеська національна академія зв'язку ім. О. С. Попова,
IEEE Ukraine ComSoc Chapter, IEEE Ukraine (Kharkiv) Joint Chapter

за участі

Вінницького національного технічного університету;
Державного університету «Люблінська політехніка» (Польща);
Дрезденського технічного університету (Німеччина);
Кібернетичного центру Національної академії наук України;
Молдавського інституту електронної інженерії та нанотехнологій
(Республіка Молдова);
Національного університету "Львівська політехніка";
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;
Відділення радіоелектроніки та засобів зв'язку Академії інженерних наук
України;
ТОВ "Телекарт-Прилад";
Компанії "Nokia – Ukraine";
Компанії "Lifecell";

Напрями роботи конференції

Секція 1. Радіотехніка (теорія кіл, сигналів та процесів у радіотехніці і електроніці, схемотехніка радіоелектронних пристроїв, антени, техніка НВЧ і терагерцового діапазону та інш.).

Секція 2. Електроніка (матеріали електроніки, електронні прилади, наноелектроніка та нанотехнології та інш.).

Секція 3. Телекомунікації (телекомунікаційні системи і мережі, теоретичні основи передавання і обробки інформації у телекомунікаційних системах, SDN- та SDR-технології та інш.).

Секція 4. Інфокомунікації (хмарні та Big Data технології, Е-суспільство, Internet речей та їх розвиток, безпека інформаційних і комунікаційних систем та інш.).

ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

Наша конференція має свої особливості в організації її проведення.

По-перше, це отриманий статус **базової конференції Наукової ради Міністерства освіти і науки України**, що спрямовано на пріоритетний розгляд доповідей, які віддзеркалюють зміст держбюджетної наукової тематики університетів України.

По-друге, конференція має **статус зареєстрованої конференції IEEE**, що дає учасникам можливість розмістити матеріали відібраних доповідей в електронному ресурсі **IEEE Xplore Digital Library**, який індексується в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus, Web of Science, Google Scholar та ін.)

За підсумками проведення конференції **УкрМіКо'2016** 56 доповідей, які виголошені на конференції і рекомендовані Програмним комітетом, опубліковані в 2016 році у США в електронному ресурсі **IEEE Xplore Digital Library**, 9 статей зареєстровані у виданнях, що індексуються в наукометричній міжнародній базі даних Scopus, 12 статей опубліковані у фаховому виданні України.

По-третє, оцінку наукового рівня робіт здійснюють члени Секції № 5 та інших секцій Наукової ради МОН України, які входять до складу Програмного комітету і є учасниками пленарних і секційних засідань конференції.

По-четверте, системна участь у конференції представників профільних підприємств та інноваційно-орієнтованих інформаційно-телекомунікаційних компаній, що має сприяти поглибленню взаємодії університетів і наукових установ з промисловістю та бізнесом.

КЕРІВНИЙ КОМІТЕТ

Науковий керівник конференції

ІЛЬЧЕНКО Михайло Юхимович – академік НАН У, д.т.н., проф., проректор з наукової роботи КПІ ім. І. Сікорського, IEEE Life Senior Member.

Співголови керівного комітету

СТРИХА Максим Віталійович – д.ф.-м.н., заступник Міністра освіти та науки України;

ВОРОБІЄНКО Петро Петрович – член-кореспондент НАПН У, д.т.н., проф., ректор ОНАЗ ім. О. С. Попова.

Співголови програмного комітету за тематичними напрямками:

РАДІОТЕХНІКА

ПРУДИУС І. Н. – д.т.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів;

ПАВЛІКОВ В. В. – д.т.н., с.н.с., НАУ "ХАІ", Харків;

ЕЛЕКТРОНІКА

ЛЕПІХ Я. І. – д.ф.-м.н., проф., ОНУ ім. І. Мечникова, Одеса;

МЕЛЬНИК І. В. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;

ТЕЛЕКОМУНІКАЦІЇ

КРАВЧУК С. О. - д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ;

КИЧАК В. М. - д.т.н., проф., ВНТУ, Вінниця;

ІНФОКОМУНІКАЦІЇ

ТЕЛЕНИК С. Ф. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ;

КЛИМАШ М. М. – д.т.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів.

Координатор з публікацій

УРИВСЬКИЙ Л. О. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ.

Координатор з міжнародних зв'язків

ГЛОБА Л. С. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ.

Модератор керівного комітету

СОЗОННИК Г. Д., – к.т.н., доц., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ.

Члени керівного комітету:

АНДОН П. І. – академік НАН У, академік-секретар Відділення інформатики НАН У, Київ;

БОБАЛО Ю. Я. – д.т.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів;

ДУМІН О. М. – к.ф.-м.н., доц., Харківська філія Українського відділення IEEE, Харків;

КАПТУР В. А. – к.т.н., доц., ОНАЗ ім. О.С.Попова, Одеса;

КОЗЛОВ О. С. – ТОВ «Телекарт-Прилад», Одеса;

ПАВЛОВ С. В. – д.т.н., проф., Вінницький НТУ, Вінниця;

САНДИГА І. В. – к.е.н., МОН України, Київ;

СЕРГІЄНКО І. В. – академік НАН У, д.ф.-м.н., проф., Кібернетичний центр НАН У, Київ;

ЯНОВСЬКИЙ Ф. Й. – д.т.н., проф., Українське відділення IEEE, Київ.

Вчений секретар конференції

СЕМЕНКО А. І. – д.т.н., проф., Державний університет телекомунікацій, Київ.

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ (*)

АГЕЄВ Д. В. – д.т.н., проф., ХНУРЕ, Харків, Україна;
БЕРКМАН Л. Н. – д.т.н., проф., ДУТ, Київ, Україна;
БЛАУНШТЕЙН Н. О. – д.т.н., проф., Ієрусалімський інститут телекомунікацій, Ієрусалім, Ізраїль;
БІЛОУС А. Г. – д.х.н., академік НАН У, ІЗНХ НАН У, Київ, Україна;
БОЮН В. П. – д.т.н., чл.-кор. НАН У, Ін-т кібернетики ім. В.М. Глушкова, Київ, Україна;
ВЕСОЛОВСЬКИЙ К. – д.т.н., проф., Технологічний університет, Познань, Польща
ВОЛЬМАН В. Й. – д.т.н., проф., компанія Lockheed Martin Co., Морристаун, США;
БУНІН С. Г. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ВОРОНОВ С. О. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ВУЙЦИК В. – проф., ДУ "Люблінська політехніка", Люблін, Польща;
ГЕРШТАКЕР В. – проф., Університет Ерлангена-Нюрнберга, Нюрнберг, Німеччина;
ГЕЛЬМАН А. – проф., IEEE, Нью-Йорк, США;
ГОТРА З. Ю. – д.т.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів, Україна;
ГОФАЙЗЕН О. В. – д.т.н., проф., ОНАЗ ім. О. С. Попова, Одеса, Україна;
ДАНЧУК В. Д. – д. ф.-м. н., проф., Національний транспортний університет, Київ, Україна;
ДЕНИСОВ О. Г. – к.т.н, Харбінський технологічний інститут, Харбін, Китай;
ДУБРОВКА Ф. Ф. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ЖУЙКОВ В. Я. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ЗАХАРЧЕНКО М. В. – д.т.н., проф., ОНАЗ ім. О.С.Попова, Одеса, Україна;
КАБАБАТА Широ – проф., Інститут перспективних досліджень, Цукуба, Японія;
КАРМІНЕ А. – проф., Університет в м. Салерно, Салерно, Італія;
КАТОК В.Б. – к.т.н., ПАТ «Укртелеком», Київ, Україна;
КУСМАРЦЕВ Фео – проф., Лафборський університет, Лафбор, Велика Британія;
КРІЖАНОВСЬКИЙ В. Г. – д.т.н., проф., Донецький НУ, м. Вінниця, Україна;
ЛИСЕНКО О. М. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ЛУНТОВСЬКИЙ А. О. – д.т.н., проф., Державна академія Саксонії «Беруфсакадемія», Дрезден, Німеччина;
МАНСУРОВ Тофік М. – д.т.н., проф., Азербайджанський технічний університет, Баку, Азербайджан;

(*) *Склад Програмного комітету може бути уточнений.*

МІУ Л. – проф., Національний інститут фізики матеріалів, Бухарест, Румунія;
МІНХО Йо – д.т.н., проф., Технічний університет, Сеул, Корея;
НАКОНЕЧНИЙ О. Г. – д.ф.-м.н., проф., КНУ ім. Т.Г. Шевченка, Київ, Україна
НАРИТНИК Т. М. – к.т.н., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
НЕЛІН Є. А. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ОПАНАСЮК А. С. – д.т.н., проф., Сумський ДУ, Суми, Україна;
ПАЛАГІН О. В. – д.т.н., проф., акад. НАНУ, Інститут кібернетики ім. В.М. Глушкова, Київ, Україна;
ПІДЧЕНКО С. К. – д.т.н., доц., Хмельницький НУ, Хмельницький, Україна;
ПІЗА Д.М. – д.т.н., проф., ЗНТУ, Запоріжжя, Україна;
ПОЛІТАНСЬКИЙ Л. Ф. – д.т.н., проф., Чернівецький Національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці, Україна;
ПОПЛАВКО Ю. М. – д.ф.-м.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
ПОПОВ В. І. – д.ф.-м.н., проф., Ризький технічний університет, Рига, Латвія;
ПОПОВСЬКИЙ В. В. – д.т.н., проф., ХНУРЕ, Харків, Україна;
ПРОКОПЕНКО І. Г. – д.т.н., проф., НАУ, Київ, Україна;
РОГОЗА В.С. – д.т.н., проф., проф., Західнопоморський технологічний університет, Щецин, Польща;
РОЛІК О. І. – д.т.н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна;
СИДОРЕНКО А. С. – член-кор. АН Молдови, д.т.н., проф., Інститут електронної інженерії та нанотехнологій, Кишинів, Молдова;
СЛЮСАР В. І. – д.т.н., проф., ЦНДІ озброєнь і військової техніки ЗСУ, Київ, Україна;
СМІРНОВ О. А. – д.т.н., проф., КНТУ, Кропивницький, Україна;
СТРЕЛКОВСЬКА І. В. – д.т.н., проф., ОНАЗ ім.О.С.Попова, Одеса, Україна;
УБІЗСЬКИЙ С. Б. – д.ф.-м.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів, Україна;
ФЕЛЬДМАН М. – к.т.н., Технічний університет, Дрезден, Німеччина;
ФРАНК Ян – проф., Інститут фізики Карл-університету, Прага, Чехія;
ХАН Хорст – проф., Інститут нанотехнологій, Карлсруе, Німеччина;
ЧУ Джин Гуй – проф., Харбінський технологічний інститут, Харбін, Китай;
ЧУРЮМОВ Г. І. – д.т.н., проф., ХНУРЕ, Харків, Україна;
ШІЛЛЬ А. – д.т.н., проф., Дрезденський технічний університет, Дрезден, Німеччина;
ШОСТКО І. С. – д.т.н., проф., ХНУРЕ, Харків, Україна;
ШУЛЬГА В. М. – д.т.н., академік НАН У, РАІ НАН У, Київ, Україна;
ЯЩИШИН Є. М. – д.т.н., проф., Варшавська політехніка, Варшава, Польща.

ВИКОНАВЧИЙ КОМІТЕТ

Голова виконавчого комітету

Каптур В. А. – к.т.н., доц., проректор з наукової роботи ОНАЗ ім. О.С. Попова, Одеса.

Члени виконавчого комітету:

Шульган О. О. – к.т.н., проректор з міжнародних зв'язків ОНАЗ ім. О.С. Попова, Одеса;

Барба І. Б. – к.т.н., ОНАЗ ім. О.С. Попова, Одеса;

Бокла Н. І. – к.т.н., Державний університет телекомунікацій, Київ;

Дерев'янку Ю. П. – ТОВ «Телекарт-Прилад», Одеса;

Павлов В. В. – курортно-комерційний холдинг «Дім Павлових», Одеса;

Міночкін Д. А. – к.т.н., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ;

Новогрудська Р. Л. – к.т.н., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ;

Осипчук С. О. – к.т.н., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ;

Трубаров І. В. – к.т.н., КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ.

РЕГЛАМЕНТ РОБОТИ КОНФЕРЕНЦІЇ

11 вересня, понеділок – реєстрація учасників конференції;

12 вересня, вівторок – відкриття конференції, пленарне засідання;

13-15 вересня, середа-п'ятниця – робота секцій;

15 вересня, п'ятниця - заключне пленарне засідання.

Конференція проводиться в Одеській національній академії зв'язку ім. О. С. Попова, м. Одеса.

Програма конференції передбачає проведення пленарних та секційних засідань. Доповіді на пленарному засіданні – до 20 хв., на секційному засіданні – до 10 хв.

Забезпечується супровід доповідей перекладачем.

Ілюстрації до доповіді виконуються у вигляді презентації на мультимедійному проекторі.

УВАГА! Учасник конференції може бути автором /співавтором не більше ДВОХ доповідей. Авторами однієї доповіді мають бути не більше 4 осіб.

Проживання учасників конференції – в гостинному дворі «Будинок Павлових», розташованому на березі моря:

<http://www.otdyhnamore.com/odessa/gostinyi-dvor-dom-pavlovyh.html>

ПОДАННЯ МАТЕРІАЛІВ ДОПОВІДЕЙ

Автори мають надати електронну редакцію матеріалів, які складені англійською, українською або російською мовою і оформлені у відповідності до вимог конференції у термін

до 15 квітня 2017 р.

Матеріали, що надаються за перерахованими вище напрямками, представляються в готовому для публікації вигляді. Надані матеріали мають бути логічно закінченими повідомленнями, що містять нові ідеї, гіпотези, результати досліджень та/або нові технічні рішення, не опубліковані раніше.

Обсяг наданих матеріалів, включаючи анотації, ілюстрації та список літератури – 4-6 повних сторінок А4 (210x297 мм).

Текст наданих матеріалів має бути структурованим і містити всі основні частини, які характерні для опису наукового дослідження: вступ (відображає актуальність, формулювання мети і завдань дослідження); сутність (виклад основного матеріалу дослідження з описом ідеї, методу і обґрунтуванням отриманих наукових результатів); висновки (відображають результати дослідження, їхню наукову новизну і практичну значимість, порівняння зі світовими аналогами, перспективи).

Надані матеріали мають містити:

- назву;
- відомості про авторів (прізвище, ім'я по батькові, організація, місто, країна; електронна адреса);
- анотацію в обсязі до 50 слів з інформацією щодо проблематики, мети роботи, методики реалізації, основних результатів);
- перелік ключових слів в обсязі не більше 7;

Науковцям університетів України рекомендується давати відповідні посилання в наданих матеріалах, зміст яких ґрунтується на виконанні держбюджетних тем, які відібрані секціями № 5 ("Радіотехніка, електроніка та зв'язок") та № 2 ("Інформатика та кібернетика") Наукової ради Міністерства освіти і науки України.

Вся інформація про порядок подання матеріалів розташована на сайті конференції

<http://ukrmico.kpi.ua/>

Подробиці щодо вимог до оформлення матеріалів містяться на сайті:

www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/Multi_Sub_Guidelines_Intro.html

Для всіх авторів важливе розуміння того, що наявність плагиату не прийнятне в будь-якій формі:

http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/plagiarism.html

ФОРМУВАННЯ ПРОГРАМИ

Відбір наданих матеріалів доповідей і формування програми конференції буде проводитись на основі незалежного рецензування у системі EasyChair матеріалів, отриманих Програмним комітетом до 15.04.2017.

Реєстраційні картки, які є заявкою на участь в конференції, надсилаються на адресу Програмного комітету ukrmico@kpi.ua після одержання авторами рішення про включення доповіді у програму конференції до 20.06 2017.

Програма буде опублікована на сайті конференції

до 31 липня 2017 р.

Рукописи не редагуються, за науковий зміст і оформлення матеріалу відповідає автор.

Відібрані доповіді публікуються в Збірнику конференції.

Кращі англійські доповіді у вигляді статті обсягом від 4 стор. за рішенням конференції надсилаються на електронний ресурс IEEE Xplore Digital Library, який індексується в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus, Web of Science, Google Scholar та ін.), для рекомендації щодо їх до публікації.

ОРГАНІЗАЦІЙНІ ВНЕСКИ

- для учасників з України – 500 грн.,
- для аспірантів і студентів – 200 грн.,
- для іноземних учасників – 100 \$.

Витрати за проживання, харчування та проїзд несуть учасники конференції.

Програмою проведення конференції додатково передбачено організацію культурно-ознайомчих заходів, а також нарада членів Секції № 5 «Електроніка, радіотехніка та зв'язок» Наукової ради МОН України.

АДРЕСА КЕРІВНОГО КОМІТЕТУ

03056, Київ, пр. Перемоги, 37, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського".

АДРЕСА ВИКОНАВЧОГО КОМІТЕТУ

65 029, Одеса, вул. Ковальська 1, Одеська національна академія зв'язку ім. О. С. Попова.

КОНТАКТНА ІНФОРМАЦІЯ:

Інформація про конференцію УкрМіКо'2017 на web-сторінці:
ukrmico.kpi.ua

КОНТАКТНІ ОСОБИ:

З питань роботи Керівного та Програмного комітетів

Созонник Галина Дмитрівна

+ 38(067) 220-13-75

e-mail: *ukrmico@kpi.ua*

З організаційних питань

Вчений секретар конференції

Семенко Анатолій Іларіонович,

+38 (050) 385- 20- 36.

e-mail: *setel@ukr.net*

З питань розміщення та перебування у м. Одеса

Голова виконавчого комітету

Каптур Вадим Анатолійович

+38 (066) 229- 61- 32,

+38 (048) 705-04-60

e-mail: *vadim.kaptur@onat.edu.ua*

З питань оплати участі у конференції

Дуля Юлія Анатоліївна

+38 (096) 440 32 90

e-mail: *Duliaulia1976@gmail.com*

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 28.03.2017. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 10,46. Тираж 300 пр. Зам. № 1568.

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