

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

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

**СЕНСОРНА
ЕЛЕКТРОНІКА
І МІКРОСИСТЕМНІ
ТЕХНОЛОГІЇ
2023 – Т. 20, № 4**

**SENSOR
ELECTRONICS
AND MICROSYSTEM
TECHNOLOGIES
2023 – VOL. 20, No. 4**

Науково-технічний журнал

Scientific and Technical Journal

Заснований 13.11.2003 року
Виходить 4 рази на рік

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

УДК 681.586

UDC 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

Founded by Odesa I. I. Mechnykov
National University

За підтримки Українського фізичного
товариства

At support of the Ukrainian Physical
Society

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 8131

Certificate of State Registration
KB № 8131

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

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

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

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

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 5 від 12.12.2023 р.

Publishes on the resolution of Odesa
I. I. Mechnykov National University
Scientific Council
Transaction No. 5, 12.12.2023

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

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

Редакційна колегія

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

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

Editorial Board

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

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

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

ЗМІСТ CONTENTS

Біосенсори Biosensors

*O. L. Kukla, A. S. Pavluchenko,
V. M. Arkhypova, A. Errachid, S. V. Dzyadevych*
DETERMINATION OF THE
INFLUENCE OF TEMPERATURE
AND UV TREATMENT ON THE
CHARACTERISTICS OF
DIFFERENTIAL ISFET ELECTRODES... 4

*O. Л. Кукла, А. С. Павлюченко,
В. М. Архипова, А. Еррашид, С. В. Дзядевич*
ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРА-
ТУРНОЇ ТА УФ ОБРОБКИ НА ХАРАК-
ТЕРИСТИКИ ДИФЕРЕНЦІЙНИХ ІСПТ
ЕЛЕКТРОДІВ

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

*Yu. A. Nitsuk, S. F. Huseynova,
Ye. O. Mamoilenko, Ya. I. Lepikh,
Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova*
NATURE OF ZINC OXIDE
COLLOIDAL NANOCRYSTALS
PHOTOLUMINESCENCE 19

*Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова,
Є. О. Мамойленко, Я. І. Леніх,
Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова*
ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ
КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ
ОКСИДУ ЦИНКУ

Матеріали для сенсорів Sensor materials

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh
NANOSTRUCTURED POROUS SILICA
GLASS AS PROMISING MATERIAL
FOR SENSORS (REVIEW)..... 27

I. K. Doycho, Ya. I. Lenix
НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ
СИЛІКАТНЕ СКЛО ЯК ПЕРСПЕКТИВ-
НИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРИКИ
(ОГЛЯД)

Сенсори та інформаційні системи Sensors and information systems

*A. A. Ashcheulov, O. S. Verenko,
M. Ya. Derevianchuk, D. O. Lavreniuk*
THE INFLUENCE OF EDDY CURRENTS
ON PARAMETERS OF ANISOTROPIC
UNIPOLAR THERMOELEMENT 45

*A. A. Ащеулов, О. С. Веренко,
М. Я. Дерев'янчук, Д. О. Лавренюк*
ВПЛИВ ВИХРОВИХ СТРУМІВ
НА ПАРАМЕТРИ АНІЗОТРОПНОГО
УНІПОЛЯРНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

Ya. I. Lepikh, A. O. Karpenko
METHOD OF REDUCING
THE LEVEL OF BACK RADIATION
OF ELECTROMAGNETIC WAVES
OF APERTURE ANTENNAS 53

Я. І. Леніх, А. О. Карпенко
МЕТОД ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗВОРОТ-
НОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЕЛЕКТРО-
МАГНІТНИХ ХВИЛЬ АПЕРТУРНИХ
АНТЕН

**Інформація для авторів. Вимоги
до оформлення статей у журнал..... 60**

**Information for authors.
Paper preparation requirements 63**

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294628>

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ТА УФ ОБРОБКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФЕРЕНЦІЙНИХ ІСПТ ЕЛЕКТРОДІВ

О. Л. Кукла¹, А. С. Павлюченко¹, В. М. Архипова², А. Еррашид³, С. В. Дзядевич²

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

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

вул. Заболотного, 150, Київ, 03680, Україна, dzyad@yahoo.com

³Інститут аналітичних наук, Університет Клода-Бернара Ліон 1, вул. Дуа, 5,
Віллербан, Франція

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ТА УФ ОБРОБКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФЕРЕНЦІЙНИХ ІСПТ ЕЛЕКТРОДІВ

О. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, В. М. Архипова, А. Еррашид, С. В. Дзядевич

Анотація. При використанні біосенсорів на основі іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ) виникає необхідність в обробці поверхневого діелектричного шару транзисторів, що може включати нагрівання кристалів ІСПТ у електродній збірці, опромінення їх ультрафіолетовими (УФ) променями, та проведення ряду додаткових хімічних обробок кристалів. Робота присвячена визначенню впливу подібного роду обробок на характеристики транзисторних елементів. Експерименти на ряді як нових, так і вживаних зразків диференційних ІСПТ показали, що УФ-обробка значно впливає на їх характеристики (порогову напругу та різницю струмів каналів). Запропоновано введення попередньої УФ-обробки електродів для стабілізації характеристик ІСПТ та можливості виконання подальших операцій УФ-опромінення при нанесенні на електроди біомембран з фотополімерними властивостями. Визначено границі допустимих температур нагріву ІСПТ електродів різними методами, які не призводить до виходу їх з ладу. Досліджено вплив ряду додаткових хіміко-технологічних обробок на характеристики ІСПТ електродів, а також розглянуто модифікацію ІСПТ-кристалів наночастинками золота та срібла з метою покращення їх здатності до іммобілізації біореагентів.

Ключові слова: Іон-селективний польовий транзистор, диференційний режим вимірювання, модифікація діелектричного шару, УФ-опромінення, температурна обробка

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND UV TREATMENT ON THE CHARACTERISTICS OF DIFFERENTIAL ISFET ELECTRODES

O. L. Kukla, A. S. Pavluchenko, V. M. Arkhypova, A. Errachid, S. V. Dzyadevych

Abstract. For application of biosensors based on ion-selective field-effect transistors (ISFET), there is a need to process of surface modification of the dielectric layer of the transistors, which may include heating the ISFET crystals in the electrode assembly, irradiating them with ultraviolet (UV) rays, and carrying out a number of additional chemical treatments of the crystals. The work is devoted to determining the influence of this type of modification on the characteristics of transistor elements. Experiments on a number of both new and used samples of differential ISFET showed that UV treatment significantly affects their characteristics (threshold voltage and channel current difference). It is proposed to introduce pre-UV treatment of electrodes to stabilize the characteristics of ISFET and to perform further UV irradiation operations when biological membranes with photopolymer properties are applied to the electrodes. Limits of permissible heating temperatures of ISFET electrodes by various methods, which do not lead to their failure, have been determined. The influence of a number of additional chemical and technological treatments on the characteristics of ISFET electrodes was studied, and the modification of ISFET crystals with gold and silver nanoparticles in order to improve their ability to immobilize biological reagents was investigated.

Keywords: Ion-selective field-effect transistor, differential measurement mode, dielectric layer modification, UV irradiation, temperature treatment

Вступ

Процес дослідження та розробки ферментних біосенсорів на основі іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ) потребує модифікації поверхневого діелектричного шару транзистора шляхом нанесення на нього різних за природою речовин (полімерних мембран, цеолітів, каліксаренів та ін.), що є одним з етапів іммобілізації хемо- чи біоселективної мембрани. Операції, що при цьому проводяться, можуть включати як нагрівання кристалів ІСПТ у електродній збірці, так і їх опромінення ультрафіолетовими (УФ) променями, що може негативно вплинути на характеристики електродів або вивести їх з ладу. Так, обробка ультрафіолетовим опроміненням викликає зміну порогових напруг ІСПТ [1], внаслідок чого при нанесених на диференційний електрод полімерних мембранах існує імовірність значної несиметричності перехідних характеристик транзисторів [2] та практичної неможливості проводити вимірювання в диференційному режимі (через значну різницю струмів обох транзисторів близько робочої точки) [3, 4]. В той же час деякі типи

біологічних модифікацій транзисторних кристалів, наприклад, нанесення шару цеолітів на діелектричну поверхню [5], потребують застосування досить високої температурної обробки зібраних електродів, що може призводити до порушення внутрішнього контактування до кристалу, а також відшарування від нього захисного герметика.

Виходячи з цього, метою даної роботи було:

- Дослідити вплив УФ-опромінення поверхонь ІСПТ кристалів на їх характеристики (порогову напругу та різницю струмів каналів) та визначити довготерміновий ефект такого впливу, що виражається у вигляді тимчасового дрейфу цих параметрів;

- Оцінити можливість використання УФ випромінювання для відновлення характеристик ІСПТ електродів та поліпшення симетричності каналів (зменшення різниці їх струмів при однакових робочих напругах) попередньо відбракованих електродів;

- Визначити межі допустимих температур нагріву ІСПТ електродів різними методами, які не призводить до їх виходу з ладу;

– Дослідити вплив різних типів додаткових хіміко-технологічних обробок на характеристики ІСПТ електродів.

ІСПТ електроди та схема їх вимірювань

В даній роботі були застосовані кремнієві кристали з диференційною парою двох ідентичних *p*-каналних рН-чутливих польових транзисторів (рН-ПТ) на одному кристалі загальною площею 8x8 мм². Кристал з дифе-

ренційною рН-ПТ-парою монтувався на спеціально виготовленій друкованій платі, його контактні площини за допомогою мікрозварювання з'єднувались з платою тонкими дротами та ізолювались герметичним компаундом. На рис. 1 наведено схематичну конструкцію такого диференційного електроду та фото зібраних на монтажних платах рН-ПТ електродів.

Для багатьох практичних застосувань дуже важливим є режим диференційних вимірювань для симетричної пари транзисторів, один з яких використовується як референтний

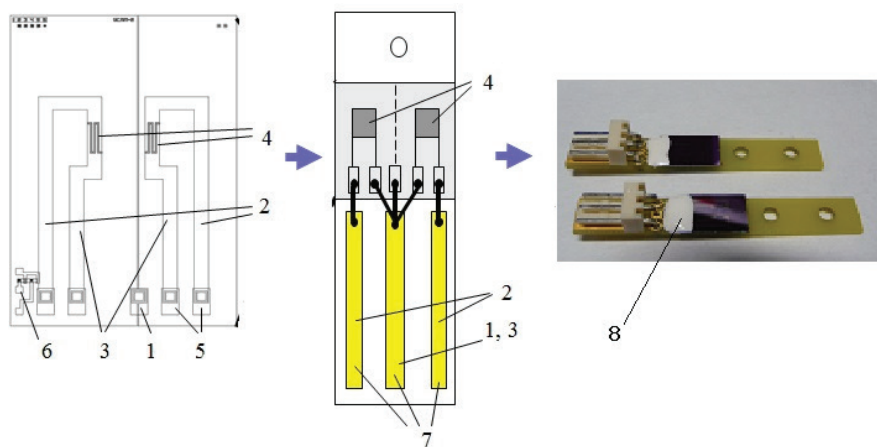


Рис. 1. Конструкція рН-ПТ електроду на основі іон-селективних польових транзисторів.

1 – контакт до *n*-підкладки (в центрі), 2, 3 – *p*+-дифузійні шини від областей стоків та витоків кожного із транзисторів, відповідно, 4 – зигзагоподібні області затворів, 5 – алюмінієві контактні площини до транзисторних виводів, виведені на край кристалу, 6 – два тестових МОН-транзистори з металевими заслонами, 7 – контактні провідники на друкованій платі, 8 – захисна герметизація у зоні приєднання провідників до контактних площинок кристалу, встановленого на монтажній платі.

(відліковий), а другий виконує роль активного чутливого елемента (наприклад, з нанесеною хемо- або біоселективною мембраною). Цей режим дозволяє суттєво покращити чутливість аналізу завдяки придушенню в різницевому сигналі синфазних перешкод, які виникають внаслідок дії різних зовнішніх факторів (світла, температури, електромагнітних полів) або властивостей досліджуваного розчину (іонної сили, буферної ємності розчину та величини його рН). В той же час особливістю схеми підключення кристалу диференційного ІСПТ для одночасного вимірювання струмів обох каналів є те, що керування напругою затвор-витік

$U_{зв}$ для них здійснюється нероздільно [6, 7], тому характеристики обох транзисторів мають бути близькими. Однак за значного розкиду цих параметрів порушується симетричність каналів, що приводить до збільшення похибки вимірювань відгуків у диференційному режимі. Тому характеристики симетричності обох транзисторних каналів розглядаються як одні з головних для диференційної пари ІСПТ [3,4].

Для проведення вимірювань основних характеристик диференційних ІСПТ (порогової напруги та симетричності струмів обох каналів) використовувалась вимірювальна установка, блок-схема якої наведена на рис. 2.

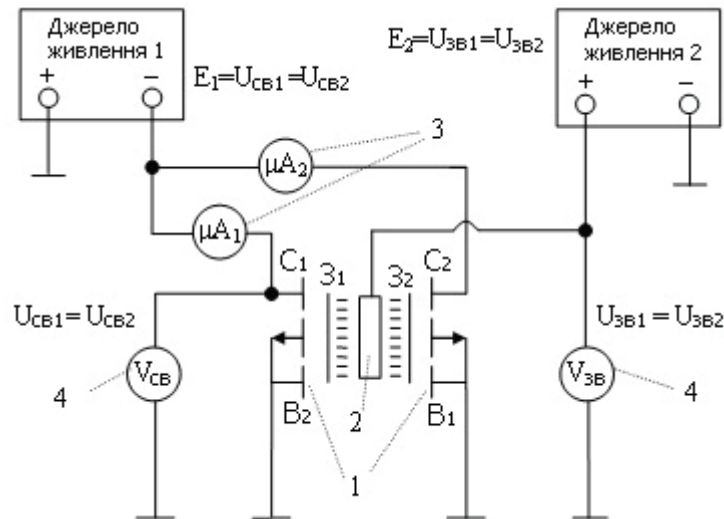


Рис. 2. Схема дослідження параметрів ІСПТ:

1 – два досліджувані транзисторні елементи на одному кристалі,
2 –хлор-срібний електрод порівняння; 3 – мікроамперметри, 4 – вольтметри.

1. Вплив УФ випромінювання на параметри ІСПТ

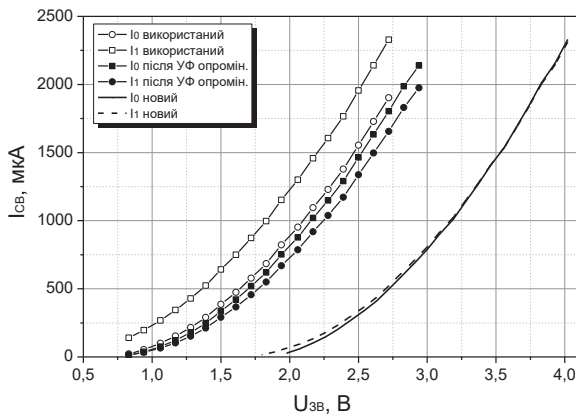
Першу групу зразків ІСПТ, на яких досліджувався вплив ультрафіолетового опромінення, складали робочі зразки електродів, на які наносилися ферментні біомембрани. В ході біотехнологічних операцій ці електроди піддавалися експозиції УФ променями з метою скріплення (зшивки) ферменту до біомембрани, що є одним із зручних способів іммобілізації ферментів. Тестові електроди мали значний вихідний розкид порогових напруг, що призводило до значної різниці струмів у каналах до 100...300 мкА.

Відомо, що УФ випромінювання впливає на характеристики МДН структур [8, 9], «анігілюючи» заряди у діелектрику. Зменшення густини вбудованого в діелектрик заряду призводить до зменшення абсолютного значення порогової напруги для p -канальних транзисторів та до її збільшення для n -канальних. Таким чином, опромінення ІСПТ електродів з нанесеними біочутливою та референтною мембранами могло призвести до неоднакового зсуву порогових напруг транзисторів внаслідок різних коефіцієнтів поглинання УФ випромінювання цими мембранами. Щоб підтвердити таке припущення, 8 зразків тестових транзисторів були очищені від біомембран та піддані

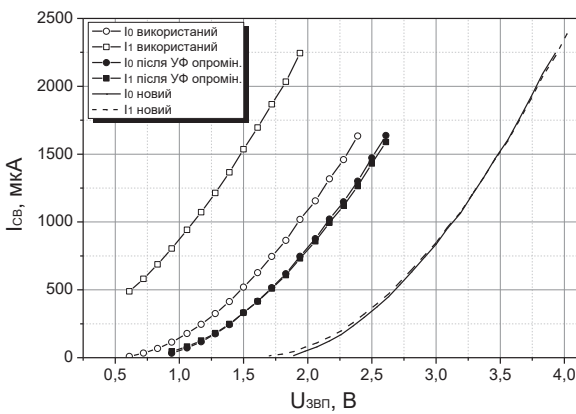
УФ опроміненню протягом 5 хвилин лампою КФ-4М на відстані біля 15 см, після чого вимірювались їх вольт-амперні характеристики. На рис.3 наведені такі характеристики (струми I_0 та I_1 для обох транзисторів на кристалі), де показані криві для нових зразків у їх вихідному стані, після використання їх в біосенсорних експериментах, та остаточно після їх УФ-опромінення. Як можна бачити, використані зразки мали більш низькі порогові напруги, очевидно внаслідок їх обробки при іммобілізації біомембран, причому суттєво неоднакові по каналах/мембранах, але опромінені електроди вже мали невелику різницю струмів каналів (менше 50 мкА) при збереженні в цілому вихідної порогової напруги.

З отриманих даних витікає, що використання процесу нанесення на ІСПТ фотополімерних біомембран з різними покриттями дійсно може призводити до збільшення розбіжності порогових напруг транзисторів диференційного електроду. З іншої сторони, надалі можна зменшити цю розбіжність також за допомогою додаткової УФ обробки.

Експерименти із дослідження впливу УФ-опромінення були продовжені на ряді нових невживаних зразків ІСПТ (з чистою поверхнею, на яку не наносились біомембрани), які були попередньо відібрані за певною ве-



(а)

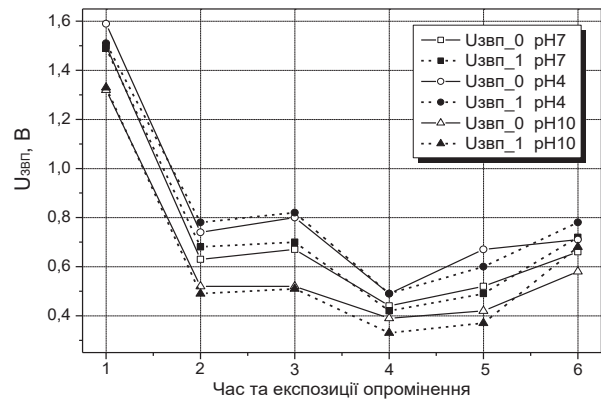


(б)

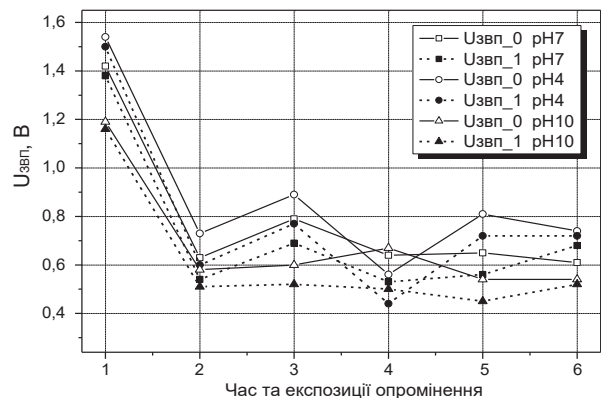
Рис. 3. Серії вольт-амперних характеристик для двох протестованих зразків ІСПТ (а) та (б), що отримали значну різницю струмів каналів після їх використання в біоекспериментах; на рисунках для порівняння наведені криві у їх вихідному стані, та після УФ-опромінення.

личною вихідної порогової напруги. Їх обробка включала опромінення декілька разів та вимірювання ВАХ у такій послідовності: 1-а експозиція (5 хв.) – вимірювання – вимірювання через добу – 2-а експозиція (5 хв.) – вимірювання – вимірювання через добу – 3-я експозиція (20 хв.) – вимірювання. На рис. 4, а, б у відповідності до цієї схеми зображена поступова зміна порогової напруги $U_{зеп}$ для двох типових зразків диференціальних електродів при різних значеннях рН розчину. Видно, що в результаті такої обробки вона помітно зменшується та стабілізується у часі.

Таким чином, видається перспективною ідея використання УФ-опромінення як додаткової обробки при створенні біосенсорних ІСПТ-електродів з метою забезпечення їх кращої подальшої стабільності та можливості ви-



(а)



(б)

Рис. 4. Зміна порогової напруги $U_{зеп}$ обох каналів диференційного електроду внаслідок декількох послідовних УФ-опромінь для двох протестованих зразків ІСПТ (а) та (б) при різних значеннях рН розчину: 1 – вихідний стан, 2 – після 1-ї експозиції (5 хв.), 3 – вимірювання через 1 добу, 4 – після 2-ї експозиції (5 хв.), 5 – вимірювання через 2 доби, 6 – після 3-ї експозиції (20 хв.).

конання певних біотехнологічних операцій при нанесенні на електроди ферментних мембран.

Надалі був досліджений ефект УФ-опромінення на групі зразків ІСПТ з великою вихідною різницею струмів каналів (більше 50–100 мкА), які за методикою метрологічного тестування [3, 4] відразу підпадали до групи відбракованих електродів. Над попередньо відбракованими за цим параметром 16-ма зразками електродів проводились операції опромінення УФ за вказаною хронологією (табл.1). Практично для всіх зразків було зменшено розбіжність вольт-амперних характеристик (різницю струмів каналів біля робочої точки 500 мкА). На рис. 5 наведена візуалізація отриманих даних для типового зразка ІСПТ із дослідженої групи.

Табл. 1

Послідовність проведення операцій УФ обробки з поточним контролем за ВАХ порогової напруги та різниці струмів каналів диференційних ІСПТ.

№	Операція обробки	Порогова напруга Узвп_0, В	Порогова напруга Узвп_1, В	Різниця струмів, мкА
1	Початкове вимірювання	1,15	1,17	60
2	60 хв. опромінення УФ (1-й раз)	0,46	0,44	13,42
3	60 хв. опромінення УФ (2-й раз)	0,67	0,65	12,45
4	Зберігання протягом 2 днів	0,77	0,72	9,6
5	60 хв. УФ опромінення (3-й раз)	0,7	0,71	21,41
6	60 хв. УФ опромінення (4-й раз)	0,76	0,76	26,6
7	Зберігання протягом 10 днів	0,88	0,83	22,28
8	Зберігання протягом 35 днів	0,88	0,84	24
9	Зберігання протягом 6 міс.	0,9	0,89	23,6

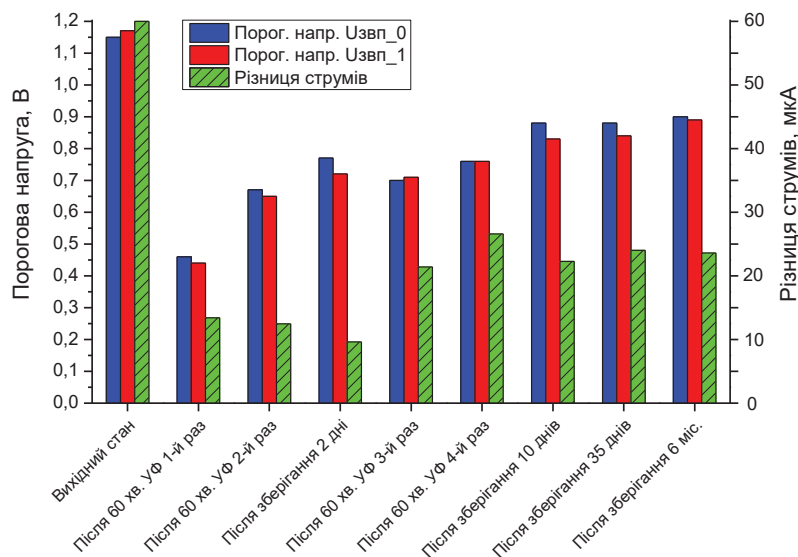


Рис. 5. Еволюція порогової напруги та різниці струмів обох каналів типового зразка диференційного ІСПТ при вказаних операціях УФ обробки.

Показано, що після зазначеної УФ обробки більшість електродів з несиметричними ВАХ у початковому стані набували набагато кращої симетричності (вихідна різниця струмів до 150 мкА при напрузі робочої точки після обробки зменшувалась до 20..30 мкА). Водночас порогові напруги також помітно зменшувались й з часом стабілізувалися з виходом на приблизно постійний рівень. Дрейф релаксаційного процесу після УФ-опромінення тривав протягом перших 10 днів зберігання, а порогова напруга поверталася із рів-

ня – (0,5..0,4) В одразу після УФ-опромінення до значень – (1..0,9) В після зазначеного строку. Таким чином, процедуру витримування чистих електродів під УФ-лампою (до 1 год.) доцільно проводити з електродами з несиметричними характеристиками, однак використовувати ці електроди слід не раніше ніж через 10 днів після обробки.

Розглянуто наступний механізм впливу УФ-опромінення на транзисторну МДН структуру [10]. Близький УФ викликає надбар'єрну емісію електронів з підкладки до підзатвор-

ного діелектрика SiO₂, та захоплення електронів у його пастки, внаслідок чого відбувається часткова компенсації вбудованого в діелектрик позитивного заряду, що зменшує абсолютне значення порогової напруги р-канальних транзисторів.

2. Визначення впливу температурної обробки на порогові напруги та симетричність характеристик ІСПТ електродів

Метою даної частини роботи було визначення меж допустимих температур нагріву ІСПТ електродів різними способами (нагрів у пічці з розжарювальним елементом, пічці з інфрачервоним нагрівачем, нагрів опроміненням галогенової лампи), які б зберігали характеристики електродів та не призводили би до виходу їх з ладу.

У експерименті було задіяно 16 зразків ІСПТ електродів (10 відібраних годних та 6 відбракованих за значною різницею струмів каналів більше 50 мкА близько робочої точки). Застосоване обладнання для нагріву включало: піч на тенах із регулюванням температури

(макс. 170°C); інфрачервона піч з регулюванням (макс. 200°C), галогенова лампа 50 Вт; стенд із УФ лампою КФ-4М. Для всіх відібраних ІСПТ були попередньо виміряні перехідні вольт-амперні характеристики у буферному розчині Hamilton DuraCal pH 7.00 при кімнатній температурі 21..22°C.

Для визначення максимально допустимої температури нагріву було взято 6 попередньо відбракованих ІСПТ та поміщено у пічку при 170°C на 1 год. В результаті 2 з 6 транзисторів вийшли з ладу. При витримці ІСПТ у пічці при 170°C протягом 5 годин всі транзистори досліджуваної групи вийшли з ладу (був відсутній струм в одному або обох каналах через обрив контактів до кристалу).

Для 10-ти наступних відібраних зразків ІСПТ проводилася наступна температурна обробка, хронологія операцій якої з контролем за ВАХ порогової напруги та різниці струмів відображена у табл.2. Спочатку всі електроди були піддані нагріванню та витримці при 100°C протягом 2 год. В результаті жоден з транзисто-

Табл. 2

Послідовність проведення операцій температурної обробки ІСПТ з поточним контролем за ВАХ порогової напруги та різниці струмів каналів диференційних ІСПТ.

№	Операція термообробки	Порогова напруга U _{g1} , В	Порогова напруга U _{g2} , В	Різниця струмів, мкА
1	Початкове вимірювання	1,49	1,48	21,28
2	120 хв. у пічці при 100°C	1,51	1,49	16,95
3	60 хв. у пічці при 130°C (1-й раз)	1,17	1,17	42,41
4	60 хв. у пічці при 130°C (2-й раз)	1,23	1,23	47,23
5	Зберігання протягом 7 днів	1,24	1,24	30,64
6	120 хв. у пічці при 130°C	1,23	1,23	40,52
7	Зберігання протягом 25 днів	1,12	1,13	36,15
8	60 хв. у ІЧ пічці при 130°C (1-й раз)	1,04	1,03	50,54
9	60 хв. у ІЧ пічці при 130°C (2-й раз)	0,99	0,99	31,84

рів не вийшов з ладу. При обробках протягом 1 год. при 130°C один з транзисторів вийшов з ладу (був відсутній струм у одному каналі). У подальшому 9 зразків, що залишилися, були піддані нагріванню та витримці вже протягом 2 год. при 130°C. Жоден з них не вийшов з ладу. За умов того, що при технологічних операціях

біомодифікації поверхонь транзисторів потрібно їх витримування при високій температурі не більше 2 год., можна зробити висновок, що температура 130°C є гранично можливою для зібраних ІСПТ електродів даної конструкції. На рис. 6 наведена візуалізація отриманих даних для типового зразка ІСПТ із дослідженої серії.

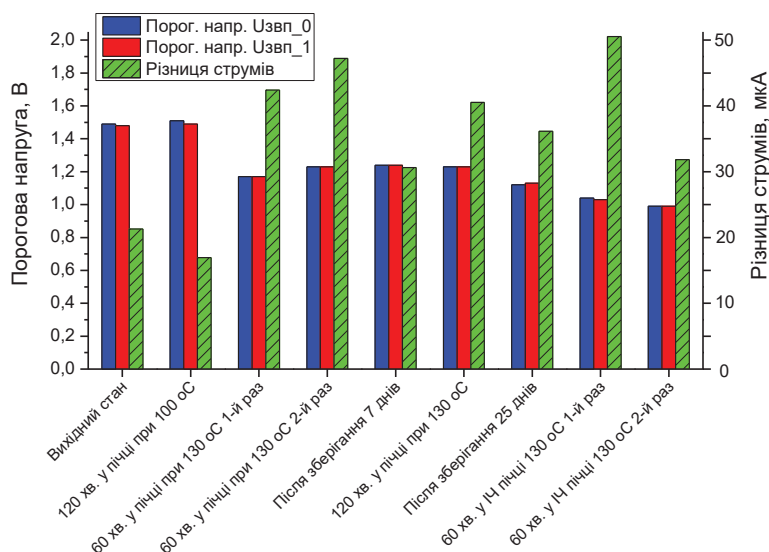


Рис. 6. Зміни порогової напруги та різниці струмів обох каналів типового зразка диференційного ІСПТ при вказаних операціях його температурної обробки.

Надалі на тих же ІСПТ додатково був досліджений ефект нагріву у пічці з інфрачервоним нагрівачем. Як видно, температура досить мало впливала на величини порогових напруг (невелике зменшення), однак різниця струмів суттєво збільшувалась при кожному циклі нагріву (дещо зменшуючись при довготривалому зберіганні). З цього витікає, що довготривалі високі температури є небажаними для даних зразків ІСПТ, оскільки призводять до помітного збільшення різниці струмів, а також можливого порушення контактних площин, вкритих герметичним компаундом.

На кінець зразки ІСПТ були піддані нагріванню опроміненням галогеновою лампою, що розміщувалась в безпосередній близькості до поверхні електрода, а рефлектор торкався до саморобного тепловідводу. Показано, що при нагріві до температури 130 °С відбувався зсув вольт-амперної характеристики до $-(0,5..0,4)$ В. Цей ефект викликаний поглинанням кремнієвим кристалом частини спектру лампи в діапазоні 400–500 нм та є подібним до ефекту опромінення УФ. Електроди не вийшли з ладу, але через можливе несиметричне зміщення характеристик було вирішено не використовувати цей метод нагріву.

3. Вплив додаткових типів обробок на параметри ІСПТ електродів

Обробка поверхні рН-ПТ хромовою сумішшю

Перед застосуванням рН-ПТ електродів зазвичай застосовується процедура хімічної обробки поверхні сенсора, оскільки при тривалому зберіганні електродів поверхня може дещо деградувати (додаткове окиснення, забруднення, та ін.), внаслідок цього чутливість електрода зменшується. Обробка хімічним розчинником в значній мірі видаляє непотрібні поверхневі забруднення і електрод відновлює свою початкову чутливість.

Досліджено вплив обробки поверхні транзисторів хромовою сумішшю шляхом порівняння характеристик рН-чутливості й швидкості дрейфу струмів в обох каналах для ряду зразків рН-ПТ, оброблених та необроблених хромовою сумішшю. Встановлено, що така обробка в цілому позитивно впливає на їх характеристики, а саме, дещо збільшує рН-чутливість (на 3–7 мкА/рН), в ряді випадків значно зменшується різниця струмів в каналах. При цьому електроди, що раніше вважалися непридатними за цим параметром, набувають задовільного стану. Це можна пояснити двома факторами: по-перше, хімічна обробка вида-

ляє деякі забруднення діелектричної поверхні, які можуть впливати на порогову напругу та крутість перехідної характеристики, подруге, обробка в сильно кислому середовищі може сприяти протонуванню поверхні нітриду кремнію, що в свою чергу зменшує час реакції датчика при значних перепадах величини рН, відповідно зменшується похибка вимірювання, обумовлена динамікою відгуку.

Модифікація ІСПТ-кристалів золотими гребінчастими електродами

З метою дослідження можливості створення вбудованих мікроелектродів порівняння замість стандартних зовнішніх електродів порівняння, необхідних для роботи ІСПТ, а також можливості подальшої біомодифікації поверхні, на області затворів обох транзисторів диференційної пари за допомогою фотолітографії були нанесені золоті гребінчасті електроди площею біля 1 мм^2 із розміром шин та міжелектродного зазору близько 20 мкм (рис.7).

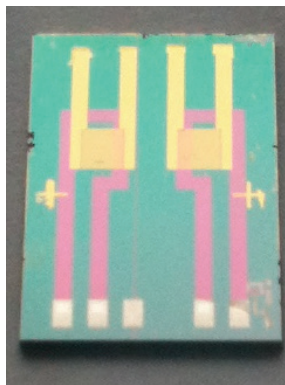


Рис. 7. Кристал модифікованого диференційного ІСПТ з нанесеними на області затворів золотими гребінчастими електродами.

Для таких кристалів (14 зразків) були проведені дослідження параметрів перехідних ВАХ, рН-чутливості і кінетичних характеристик із використанням стандартного Ag/AgCl електроду порівняння, а також кінетичних характеристик кристалів із нанесеними золотими гребінками в якості квазі-електродів порівняння. Аналогічні вимірювання проводилися паралельно для звичайних немодифікованих зразків ІСПТ.

З одного боку, виявлено деяке збільшення рН-чутливості та порогової напруги моди-

фікованих ІСПТ порівняно з немодифікованими. З іншого боку, золоті гребінчасті електроди призвели до нетипового шумового характеру дрейфу навіть при використанні стандартного Ag/AgCl електроду. При цьому для всіх модифікованих зразків дрейф різниці струмів був явно більший, ніж для немодифікованих ІСПТ аналогічної групи. При використанні ж золотих гребінчастих електродів як квазі-електродів порівняння спостерігався значний неповторюваний та довготривалий шумовий дрейф струмів як окремих ІСПТ, так і їх різниці. При цьому величина дрейфу була досить неповторювана від електроду до електроду. Із отриманих даних можна зробити висновок, що нетиповий дрейф та нестабільність різниці струмів каналів обумовлені саме нанесеними золотими гребінчастими електродами.

Очевидно нестабільність характеристик була викликана зміною параметрів подвійного шару на межі поділу золото-електроліт, а також можливістю додаткової модуляції провідності каналів ІСПТ через золоті гребінки. При близьких до нуля потенціалах на золотому електроді джерелом нестабільності може слугувати ємність подвійного шару метал – електроліт ($10..20 \text{ мкФ}/\text{см}^2$), що поступово перезаряджається, призводячи до повільного дрейфу.

В результаті проведених досліджень зроблено висновок про нетипову поведінку основних характеристик ІСПТ (ВАХ, кінетичні, рН-чутливі та дрейф струму) та показано, що як квазі-електрод порівняння такі золоті мікроелектроди не придатні.

Модифікація ІСПТ-кристалів наночастинками срібла

Мета даної модифікації нітридно-кремнієвих поверхонь ІСПТ полягала у намаганні покращити її спроможність для іммобілізації різних біореагентів. В свою чергу, нанесення наночастинок металів (золота, срібла) на поверхню ІСПТ потребує її попередньої силанізації [11, 12]. Після проведення процедури силанізації поверхня має містити силанольні групи Si-OH . На поверхні нітриду кремнію цих груп значно менше, ніж на діоксиді кремнію, який частіше використовується для силанізації. Тому поверхня нітриду кремнію оксидується,

в нашому випадку розчином «піранья» (70v% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\text{v}\% \text{H}_2\text{O}_2$), замість нього може використовуватись також розчини кислот HCl та HNO_3 .

Обробка розчином «піранья» збільшує рН-чутливість ІСПТ внаслідок видалення забруднень та збільшення густини поверхневих сайтів. Силанізація ІСПТ проводилась за протоколом, описаним у роботі [11], з повним зануренням зразків в об'єм 3% розчину 3-амінопропіл)триетоксисилану (АПТЕС) у толуолі та витримування у ньому 3 год. при 120°C (рис. 8). Для іншої групи ІСПТ використовувався модифікований протокол силанізації, де крапля суміші АПТЕС у толуолі наносилась на поверхню до висихання.

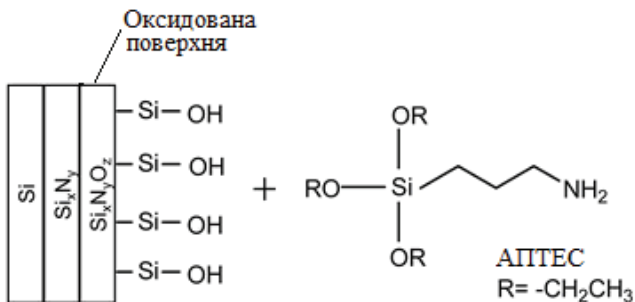


Рис. 8. Схема утворення моношару аminosилану на поверхні нітриду кремнію в процесі силанізації за допомогою 3-амінопропіл)триетоксисилану.

Виявлено, що процедура силанізації не зменшує рН чутливість нітриду кремнію. В той же час мало місце зменшення величини гістерезису відгуків на зміну рН при послідовній зміні рН 7–10–7 до 0,05–0,1 рН (тоді як гістерезис несиланізованих зразків складав 0,4...0,5 рН). Ефект зменшення гістерезису може бути пояснений тим, що силанольні групи (Si-OH), завжди присутні на поверхні нітриду кремнію, зв'язуються силаном та більше не приймають участь в обміні протонами із водним розчином. Залишаються незв'язаними амінні групи (Si-NH_x), які й забезпечують рН-чутливість нітриду кремнію, що підтверджується отриманими даними. Отже, основний вклад в гістерезис зменшується за рахунок нейтралізації силанольних груп. При цьому густина силанольних груп у порівнянні

с амінними може слугувати критерієм якості рН-чутливого шару для сенсорних елементів.

Силанізовані зразки обох досліджуваних груп покривались наночастинками срібла шляхом відновлення із розчину AgNO_3 за допомогою боргідриду натрію NaBH_4 . Для другої групи, що були силанізовані висиханням розчину АПТЕС у толуолі, спостерігалось значне випадання в осад наночастинок. Це можна пояснити тим, що на поверхні нітриду утворювався не моношар силану, а його скупчення, що надалі відшаровувалось від поверхні. Таким чином силанізація зразків має проводитись витримуванням у об'ємі розчину, при цьому необхідно перешкоджати його передчасному висиханню на поверхні зразків. Поверхні отриманих зразків досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та виявлено наночастинки розмірами 20–30 нм із відстанями між ними біля 40 нм.

Отримані з ВАХ та кінетичних характеристик дані для вкритих наночастинками зразків ІСПТ (у порівнянні з просто силанізованими зразками) свідчать, що покриття зразків Ag -наночастинками не впливає на рН-чутливість, однак зменшує нелінійність характеристики перетворення струм – рН. Гістерезис відгуку при послідовній зміні рН 7–10–7 становив 0,01–0,02 рН, тобто покриття наночастинками дещо зменшувало гістерезис у порівнянні з силанізованими зразками.

4. Дослідження впливу золотих наночастинок у складі ферментної мембрани на відгуки біосенсорів

Метою цього дослідження було вивчення можливості збільшення міцності зв'язування біомембран із поверхнею нітридно-кремнієвих рН-ПТ та покращення характеристик біосенсорних відгуків за рахунок присутності у біоселективній мембрані золотих наночастинок. Проведено серію експериментів з вивчення впливу наночастинок золота на ферментну активність мембран, при цьому був протестований ряд біосенсорів з різними способами виготовлення ферментних мембран:

1. Ферментна мембрана – 2.5% бутирил холінестерази (БуХЕ); референтна мембрана – 5% БСА;

2. Ферментна мембрана – 5% БуХЕ у суміші з колоїдним розчином золотих наночастинок діаметром 10 нм у співвідношенні 1:1; референтна мембрана – 5% БСА; кінцева концентрація за ферментом складала 2.5% вмісту мембрани.

3. Ферментна мембрана – суміш 5% БуХЕ з колоїдним розчином золотих наночастинок діаметром 10 нм у співвідношенні 1:1; референтна мембрана – суміш 10% БСА з розчином золотих наночастинок (співвідношення 1:1);

4. Ферментна мембрана – суміш 5% БуХЕ з H_2O (співвідношення 1:1); референтна мембрана – 10% БСА у суміші з водою (1:1).

5. Попередня силанізація поверхні рН-ПТ, на модифіковану поверхню наносились ферментна мембрана 5% БуХЕ з колоїдним

розчином тих самих золотих наночастинок у співвідношенні 1:1; референтна мембрана – суміш 10% БСА з розчином золотих наночастинок (1:1).

В останньому випадку силанізація поверхонь транзисторних кристалів проводилась наступним чином: на поверхню транзисторів наносилась велика крапля 10% розчину аміносилану АПТЕС, отримана в двох розчинниках – етанолі та толуолі. Потім кристали з нанесеними шарами силанів піддавалися термічній обробці при температурі 80°C, після чого промивались етанолом, дистильованою водою та висушувались.

Результати вимірювань тестових відгуків ряду сенсорів за описаними вище методиками виготовлення біочутливих шарів представлені в табл. 3.

Табл. 3

Відгуки групи досліджених ІСПТ-біосенсорів на додавання 1 мМ бутирилхолін хлориду відповідно до способу виготовлення біоселективної мембрани (див. вище, пп. 1–5).

Відгуки сенсорів, мкА					
Сенсор №	Спосіб виготовлення ферментної мембрани				
	1	2	3	4	5
1	4.5 ± 0.5	18.7 ± 0.9	6.8 ± 0.1	6.9 ± 0.2	13.5 ± 0.3
2	8.3 ± 0.1	21.1 ± 0.1	20.8 ± 0.1	5.0 ± 0.2	24.9 ± 0.5
3	3.5 ± 0.2	27.6 ± 1.5	24.5 ± 0.2	8.4 ± 0.1	18.5 ± 0.2
4	4.8 ± 0.2	14.6 ± 0.1	13.2 ± 0.4	6.7 ± 0.2	18.3 ± 0.6
5	4.9 ± 0.4	15.1 ± 0.1	15.2 ± 0.2	7.1 ± 0.2	27.4 ± 0.2
6	5.2 ± 0.2	16.1 ± 1.1	28.0 ± 0.5	8.5 ± 0.3	25.2 ± 0.4

Із отриманих даних табл. 3 витікає, що використання у складі біоселективної мембрани наночастинок золота призводить до помітної зміни величини відгуку. Якщо при звичайній іммобілізації (спосіб 1) тестові відгуки сенсорів на 1 мМ бутирилхолін хлориду (БуХХл) не перевищували 8 мкА, то при додаванні у робочу ферментну мембрану наночастинок золота відгуки зросли до 18–27 мкА для всіх досліджених датчиків. При додаванні колоїдного розчину золота в обидві мембрани (ферментну та референтну) можна спостерігати ще більш помітне збільшення відгуків. В контрольному експерименті при нанесенні обох мембран в суміші з водою (спосіб 4) всі

сенсори знову повернулися до величин відгуків 7–8 мкА. Зауважимо, що іммобілізація біомембран, модифікованих наночастинами золота, на попередньо силанізовану поверхню транзисторів (спосіб 5) не призвела до принципової зміни роботи сенсорів, проте помітно, що збільшення відгуків відбулося більш рівномірно для всіх сенсорів. Однак складність роботи з силанізованими поверхнями полягала в тому, що експеримент виходить «одноразовим» через практичну неможливість очищення поверхонь від аміносиланів. Таким чином силанізація поверхні, з одного боку, не приводить до яких-небудь істотних змін в роботі біосенсора, а з іншого боку, є небажаною для

застосування, оскільки на поверхні відбувається необоротне пришивання аміносилану.

Позитивний результат проведеного дослідження полягає у тому, що було показано, що використання наночастинок золота для модифікації біоселективних елементів призводить до значного збільшення робочих відгуків ферментних біосенсорів. Продовженням цієї роботи є встановлення механізму такого впливу золотих наночастинок, визначення лінійного діапазону відгуків модифікованих золотими наночастинами біосенсорів та порівняння їх з немодифікованими зразками з перспективою їх використання як удосконалених первинних перетворювачів.

Висновки

Досліджено вплив ультрафіолетової обробки на характеристики рН-ПТ електродів. Виявлено необоротний у часі та досить значний за величиною симетричний зсув порогових напруг рН-ПТ на кристалі (у обох транзисторів) у бік зменшення їх абсолютного значення від $-(1.5-1.6)$ В до -0.6 В. Показано, що більшість електродів з несиметричними ВАХ у початковому стані стають майже симетричними після УФ обробки, що дає можливість їх використання як диференційних електродів. Встановлено, що релаксаційний процес після УФ-опромінення на 90% завершується протягом перших 10 днів.

Запропоновано введення додаткової технологічної операції – попередньої УФ обробки електродів для стабілізації характеристик ІСПТ (порогової напруги) та можливості виконання подальших операцій УФ-опромінення при нанесенні на електроди біомембран, а також для запобігання впливу сонячних променів на характеристики транзисторів при використанні в реальних польових умовах.

Показано, що для зібраних диференційних ІСПТ електродів описуваної конструкції максимальна безпечна температура нагріву електродів складає не більше 100°C при витриманні протягом 2-х годин (у пічці з розжарювальним елементом або інфрачервоним нагрівачем). При нагріванні до температури 130°C

протягом 2-х годин у близько 10% електродів порушилась симетричність вольт-амперних характеристик, та виникав дрейф різниці струмів у робочій точці, що тривав протягом наступних 2-х діб після температурної обробки.

Відроблено технологію виготовлення ІСПТ кристалів з золотим растровими ґратками, нанесеними на поверхні затворів транзисторів, з метою дослідження можливості створення вбудованих мікроелектродів порівняння, а також подальшої модифікації поверхні. Однак отримані ВАХ, кінетичні, рН-чутливі та дрейфові характеристики модифікованих кристалів свідчили про нетипову і неповторявану поведінку цих параметрів. Показано, що як квазі-електрод порівняння такі золоті мікроелектроди не придатні.

Показано, що обробка поверхні розчином «піранья» збільшує рН-чутливість транзисторів. Відроблено протоколи ефективної очистки та силанізації чутливих поверхонь ІСПТ. З'ясовано, що гістерезис відгуків транзисторів після силанізації зменшується до $0.05-0.1$ рН у порівнянні з немодифікованими зразками за рахунок зв'язування силанольних сайтів, а чутливість рН-ПТ не зменшується. При цьому силанізація не змінює характер та величину довготривалого дрейфу базової лінії при незмінній величині рН розчину.

Проведено дослідження із модифікації ІСПТ електродів наночастинами срібла для покращання іммобілізації біореагентів. Осадження наночастинок срібла проведено відновленням із розчину AgNO_3 за допомогою NaBH_4 . Поверхні отриманих зразків досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та виявлено наночастинок розмірами $20-30$ нм з відстанню між ними біля 40 нм. Показано, що покриття поверхонь ІСПТ Ag -наночастинами незначно зменшує гістерезис та не змінює рН-чутливість у порівнянні з немодифікованими зразками.

Модифікація біоселективних елементів сенсорів за допомогою золотих наночастинок показала, що використання колоїдних наночастинок золота в складі ферментної мембрани призводить до значного збільшення робочих відгуків ферментних біосенсорів. При цьому

застосування попередньої силанізації не покращувало адгезію ферментної мембрани до поверхні ІСПТ й не призводило до будь-яких істотних змін в роботі біосенсорів.

Подяка. Робота була проведена завдяки фінансовій підтримці від Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу проєктів “Наука для безпеки і сталого розвитку України” (проєкт 2021.01/0010) та програми ЄС Horizon 2020 (проєкт BIONANOSENS).

Список використаної літератури

[1]. S. V. Lozovyi, O. L. Kukla, O. S. Pavluchenko, Yu. V. Holtvianskyi, M. M. Pryshchepa. Rozrakhunok elektrofizychnykh parametriv ionoselektivnykh polovykh tranzystoriv: teoretychni ta praktychni aspekty // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 2013, T. 10, No. 2, P. 50–61 (*in Ukrainian*).

[2]. S. S. Levitchev, A. L. Smirnova, V. L. Khitrova, L. B. Lvova, A. V. Bratov, Yu. G. Vlasov. Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives // *Sensors and Actuators B*, 1997, Vol. 44, P. 397–401.

[3]. A. L. Kukla, S. V. Lozovoj, A. S. Pavluchenko, S. N. Nagibin. Issledovanie metrologicheskikh parametrov datchikov na osnove rN-chuvstvitel'nykh polevykh tranzistorov // *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, 2013, No. 2–3, P. 61–68 (*in Russian*).

[4]. S. Lozovoy, A. Kukla, A. Pavluchenko. Investigation of Metrological Performance of the ISFET-Based pH Sensors // *Sensors and Transducers Journal*, 2014, Vol. 27, MADICA 2012 Special Issue, P. 225–232.

[5]. E. Soy, V. Arkhypova, O. Soldatkin, M. Shelyakina, S. Dzyadevych, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., B. Akata. Investigation of characteristics of urea and butyrylcholine chloride biosensors based on ion-selective field-effect transistors modified by the

incorporation of heat-treated zeolite Beta crystals // *Materials Science and Engineering C*, 2012, Vol. 32, Issue 7, P. 1835–1842.

[6]. A. S. Pavluchenko, A. L. Kukla, Yu. V. Goltvyanskij. Primeneniye ionoselektivnykh polevykh tranzistorov dlya fermentnogo analiza toksichnykh primesej v vodnykh rastvorah // *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, 2010, № 3 (87), P. 35–46 (*in Russian*).

[7]. O. L. Kukla, O. S. Pavluchenko, Yu. V. Holtvianskyi, O. O. Soldatkin, V. M. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, O. P. Soldatkin. Sensorni masyvy na osnovi dyferentsiinykh ISPT-elementiv dlia monitorynhu toksychnykh rehovyn pryrodnoho ta shtuchnoho pokhodzhennia // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 2008, No. 2, P. 58–68 (*in Ukrainian*).

[8]. P. A. Hammond, D. Ali, and D. R. S. Cumming. Design of a single-chip pH sensor using a conventional 0.6- μm CMOS process // *IEEE Sensors Journal*, 2008, 4(6) P. 706–712.

[9]. M. N. Levin, V. R. Gitlin, S. G. Kadmensky, S. S. Ostrouhov, V. S. Perchenkov. X-Ray and UV controlled adjustment of MOS VLSI circuits threshold voltages // *Microelectronics Reliability*, 2001, Vol. 41, No 2, P. 185–191.

[10]. V. R. Gitlin, A. V. Tatarincev, V. A. Makarenko, M. N. Levin. Modelirovaniye processov radiacionnoy tekhnologii v proizvodstve MDP integral'nykh skhem // *Vestnik VGU, Seriya: fizika, matematika*, 2004, No. 2, P. 16–24 (*in Russian*).

[11]. R. E. Fernandez, et al. Covalent immobilization of *Pseudomonas cepacia* lipase on semiconducting materials // *Applied Surface Science*, 2008, Vol. 254, P. 4512–4519.

[12]. J. Diao, D. Ren, et. al. A surface modification strategy on silicon nitride for developing biosensors // *Analytical Biochemistry*, 2005, Vol. 343, P. 322–328.

Стаття надійшла до редакції 03.10.2023 р.

UDC621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294628>

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND UV TREATMENT ON THE CHARACTERISTICS OF DIFFERENTIAL ISFET ELECTRODES

O. L. Kukla¹, A. S. Pavluchenko¹, V. M. Arkhypova², A. Errachid³, S. V. Dzyadevych²

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

²Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine
150 Zabolotnogo Street, Kyiv, 03143, Ukraine, dzyad@yahoo.com

³Institut des Sciences Analytiques, Université Claude Bernard Lyon 1, 5 Rue de La Doua, F69100
Villeurbanne FRANCE

Summary

The work is devoted to the study of the influence of temperature, UV radiation and a number of additional chemical treatments of crystals of ion-selective field-effect transistors in the electrode assembly in order to carry out appropriate types of chemical-technological treatments of the crystal surface and improve its ability to immobilize biosensitive elements.

The influence of ultraviolet treatment on the characteristics of differential pH-FET (threshold voltage and channel current difference) was studied and the long-term effect of such influence was determined. Irreversible in time and significant symmetrical shift of the threshold voltages of both transistors on the crystal in the direction of a decrease in their absolute value from $-(1.5-1.6)$ V to -0.6 V was revealed. It was shown that most electrodes with asymmetric I-V characteristics in the initial state become almost symmetrical after UV treatment, which makes it possible to use them as differential electrodes. It has been established that the relaxation process after UV irradiation is 90% complete within the first 10 days.

Limits of permissible heating temperatures of ISFET electrodes of the described design, which do not lead to their failure, have been established. It is shown that the maximum safe heating temperature of the assembled electrodes is no more than 100°C when kept for 2 hours, and when heated to a temperature of 130°C for 2 hours, the symmetry of the current-voltage characteristics was violated in about 10% of the electrodes, and a drift of the current difference occurred, which lasted for the next 2 days after the temperature treatment.

The influence of a number of additional chemical and technological treatments (with the help of a chromium mixture, a «piranha» solution and silanization of the nitride-silicon surface of the crystals) on the parameters of ISFET electrodes was studied. Protocols for effective cleaning and silanization of sensitive surfaces of transistors have been developed.

A study on the modification of ISFET electrodes with silver and gold nanoparticles in order to improve their ability to immobilize biological reagents was carried out. It is shown that the use of gold nanoparticles in the composition of the enzyme membrane leads to a significant increase in the operating responses of enzyme biosensors.

Keywords: Ion-selective field-effect transistor, differential measurement mode, dielectric layer modification, UV irradiation, temperature treatment

УДК 621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294628>

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ТА УФ ОБРОБКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФЕРЕНЦІЙНИХ ІСПТ ЕЛЕКТРОДІВ

О. Л. Кукла¹, А. С. Павлюченко¹, В. М. Архипова², А. Еррашид³, С. В. Дзядевич²

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

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
вул. Заболотного, 150, Київ, 03680, Україна, dzyad@yahoo.com

³Інститут аналітичних наук, Університет Клода-Бернара Ліон 1, вул. Дуа, 5,
Віллербан, Франція

Реферат

Робота присвячена дослідженню впливу температури, УФ-опромінення та ряду додаткових хімічних операцій на кристали іон-селективних польових транзисторів у електродній збірці з метою проведення відповідних типів хіміко-технологічних обробок поверхні кристалів та покращення їхньої спроможності до іммобілізації біочутливих елементів.

Досліджено вплив ультрафіолетової обробки на характеристики диференційних рН-ПТ (порогову напругу та різницю струмів каналів) та визначено довготерміновий ефект такого впливу. Виявлено необоротний у часі та значний за величиною симетричний зсув порогових напруг обох транзисторів на кристалі у бік зменшення їх абсолютного значення від $-(1.5-1.6)$ В до -0.6 В. Показано, що більшість електродів з несиметричними ВАХ у початковому стані стають майже симетричними після УФ-обробки, що дає можливість їх використання як диференційних електродів. Встановлено, що релаксаційний процес після УФ-опромінення на 90% завершується протягом перших 10 днів.

Встановлено межі допустимих температур нагріву ІСПТ електродів описуваної конструкції, які не призводять до їх виходу з ладу. Показано, що максимальна безпечна температура нагріву зібраних електродів складає не більше 100°C при витримуванні протягом 2-х годин, а при нагріванні до температури 130°C протягом 2-х годин у близько 10% електродів порушувалась симетричність вольт-амперних характеристик, та виникав дрейф різниці струмів, що тривав протягом наступних 2-х діб після температурної обробки.

Досліджено вплив ряду додаткових хіміко-технологічних обробок (за допомогою хромової суміші, розчину «піранья» та силанізації нітридно-кремнієвої поверхні кристалів) на параметри ІСПТ електродів. Відпрацьовано протоколи ефективного очищення та силанізації чутливих поверхонь транзисторів.

Проведено дослідження із модифікації ІСПТ електродів наночастинками срібла та золота з метою покращення їхньої здатності до іммобілізації біомембран. Показано, що використання наночастинок золота в складі ферментної мембрани призводить до значного збільшення робочих відгуків ферментних біосенсорів.

Ключові слова: Іон-селективний польовий транзистор, диференційний режим вимірювання, модифікація діелектричного шару, УФ-опромінення, температурна обробка

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>

ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова, Є. О. Мамоїленко, Я. І. Лепіх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова, Є. О. Мамоїленко, Я. І. Лепіх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Анотація. Проведено дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції люмінесценцію колоїдних нанокристалів оксиду цинку. Дослідження спектрів оптичного поглинання показало, що основними факторами, що визначають розмір нанокристалітів є концентрація прекурсорів та наявність стабілізаторів росту. Показано, що окрім добре дослідженої крайової та зеленої люмінесценції для нанокристалів оксиду цинку є притаманним ефективно випромінювання в синьо-блакитній та жовто-помаранчевій областях спектру. Встановлено, що випромінювання в видимій області спектру визначаються випромінювальними переходами в межах донорно-акцепторних пар, утворених власними дефектами.

Ключові слова: нанокристали ZnO, колоїдний синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, донорно-акцепторні пари, власні дефекти

NATURE OF ZINC OXIDE COLLOIDAL NANOCRYSTALS PHOTOLUMINESCENCE

Yu. A. Nitsuk, S. F. Huseynova, Ye. O. Mamoilenko, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova

Abstract. Optical absorption and photoluminescence of colloidal zinc oxide nanocrystals were studied. The study of optical absorption spectra showed that the main factors determining the size of nanocrystallites are the concentration of precursors and the presence of growth stabilizers. It is

shown that, in addition to the well-studied edge and green luminescence, zinc oxide nanocrystals have effective emission in the blue-blue and yellow-orange regions of the spectrum. It was established that radiation in the visible region of the spectrum is determined by radiative transitions within donor-acceptor pairs formed by native defects.

Keywords: ZnO nanocrystals, optical absorption, photoluminescence, donor-acceptor pairs, native defects

ВСТУП

Нанокристали оксиду цинку привертають увагу дослідників завдяки великій ширині забороненої зони та сумісності з біологічними системами. Завдяки цим властивостям нанокристали ZnO використовуються в світлодіодах, УФ-лазерах, сонячних батареях, системах біомедицинської візуалізації, транспорту та антибактеріальної обробки.

В останні роки наноматеріали на основі оксиду цинку широко використовуються в якості люмінесцентних сенсорів іонів металів, небезпечних газів та біомолекул [1,2].

Основною перепоною для використання напівпровідникових нанокристалів в сенсоріці є залежність спектрального складу люмінесценції від розміру наночастинок. Це накладає обмеження на використання простих та дешевих методів колоїдного синтезу. Крім великої дисперсії колоїдних наночастинок іншим недоліком даного методу є неконтрольоване легування атомами прекурсорів.

В даній роботі зроблено спробу уникнення вказаних недоліків шляхом використання прекурсорів, які важко вбудовуються в ґратку оксиду цинку (SO_4 та К).

Використання запропонованої технології синтезу дозволило отримати ефективне видиме випромінювання, спектральне розташування якого не залежить від розмірів нанокристалітів в діапазоні 3–16 нм.

Метою даної роботи є визначення природи центрів, відповідальних за видиме випромінювання нанокристалів оксиду цинку.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджено нанокристали, отримані методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів цинку був 10% водний розчин сульфату цинку,

а джерелом іонів кисню – 10% розчин гідроксиду калію виробництва компанії Merck. В якості стабілізатора росту наночастинок використовували 5% розчин желатину. Для дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції на кварцові підкладки наносили плівки.

Дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції проводили за допомогою монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками 2400 та 1200 штр/мм. Перша ґратка використовувалась в ультрафіолетовій області спектру, а друга – в видимій. В якості приймача світлового потоку використовувався фотопомножувач ФЕУ-100.

Для збудження фотолюмінесценції використовувався світлодіод з довжиною хвилі 290 нм.

Розмір наночастинок оцінювали за зсувом краю фундаментального поглинання в наближенні ефективних мас (табл.1) за формулою Вонга [3].

Таблиця 1

Результати розрахунків оптичного поглинання

№	ZnSO ₄ , КОН	Концентрація желатину	E _g , eВ	ΔE _g , eВ	R, нм
1	10%	5%	4.4	1.2	3.7
2	20%	5%	4.2	1.0	4.1
3	50%	5%	4.0	0.8	4.5
4	10%	0%	3.5	0.3	7.7
5	20%	0%	3.3	0.1	13

Результати розрахунків підтверджені дослідженнями скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). На рис. 1 показано утворення нанокристалів ZnO розміром до 15 нм.

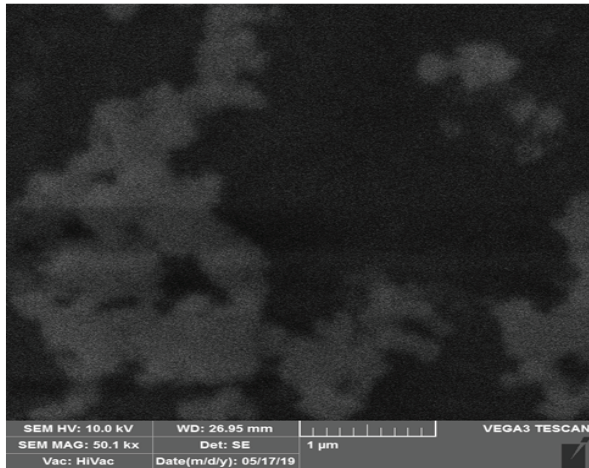


Рис. 1. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO (зразок № 4).

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ

Дослідження оптичного поглинання проводили в діапазоні довжин хвиль 370–800 нм. На рис. 2 наведено спектри поглинання нанокристалів ZnO в області краю фундаментального поглинання за наявності (а) та відсутності стабілізатора (б). В обох випадках встановлено, що зі збільшенням концентрації прекурсорів край поглинання зсувається в область менших енергій. Це пов'язано зі збільшенням розмірів нанокристалітів (табл.1). В більш низькоенергетичній області спектру будь-які особливості поглинання не виявлені.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Люмінесценція досліджуваних колоїдних нанокристалів аналізувалася в двох спектральних областях – ультрафіолетовій та видимій.

Спектри фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області характеризуються трьома лініями випромінювання, розташування яких залежить від концентрації прекурсорів, тобто від ширини забороненої зони. В зразку № 1, ширина забороненої зони якого (4.4 eV) більша за енергію квантів збуджуючого випромінювання світлодіода (4.27 eV) фотолюмінесценція не збуджувалась.

В спектрах фотолюмінесценції зразків № 2 та № 3 (рис. 3) перші два максимуми лі-

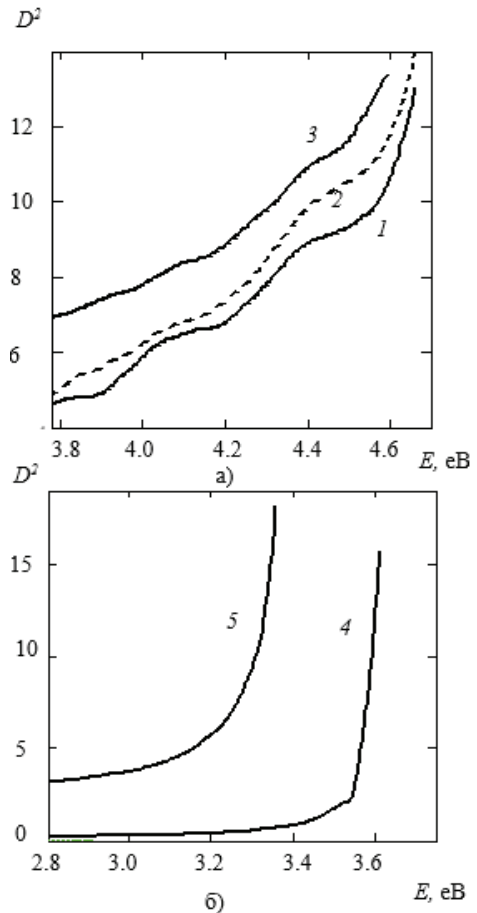


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO. Зразки № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), № 4 (4), № 5 (5). $T_{\text{вим}} = 300$ К.

ній випромінювання співпадають з енергіями другої та третьої лінійних ділянок відповідних спектрів оптичного поглинання (рис. 2, а), що свідчить про їх екситонну природу.

Перші лінії випромінювання (3.8 eV та 3.6 eV), відповідно, можуть бути пов'язані з екситонами, зв'язаними з нейтральними донорами. Таким донором, згідно [4], може бути міжвузельний атом цинка Zn_i^0 , з глибиною залягання 0.40 eV від зони провідності. Другі лінії випромінювання на 3.64 та 3.44 eV, відповідно, можуть бути пов'язані з випромінювальними переходами за участю екситонів, зв'язаних з нейтральних вакансіях цинку V_{Zn}^0 , з глибиною залягання 0.56 eV від стелі валентної зони [5].

Третя лінія випромінювання, положення якої корелює з шириною забороненої зони, відноситься до рекомбінаційної люмінесценції за участю глибоких центрів з енергією 0.74 eV.

Такими центрами згідно [6] можуть виступати міжвузельні атоми цинку в зарядовому стані +2 (Zn_i^{+2}).

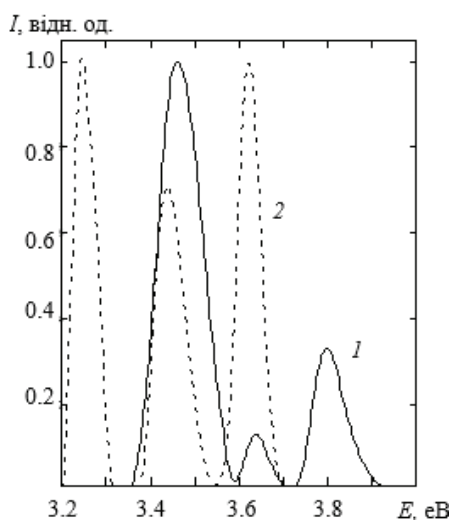


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції в УФ-області. Зразки № 2 (1), № 3 (2). $T_{вим} = 300$ К.

В видимій області спектри фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO характеризуються широкими неелементарними смугами випромінювання в синьо-зеленій та жовто-червоній областях спектру. При ретельному аналізі спектрів виділяються елементарні лінії випромінювання на 2.82 eV, 2.72 eV, 2.62 eV, 2.50 eV, 2.38 eV, 2.30 eV, 2.17 eV, 2.06 eV, 1.88 eV та 1.70 eV (рис. 4). На відміну від ліній ультрафіолетового випромінювання, смуги видимого випромінювання не зсуваються зі зміною ширини забороненої зони. Відсутність ліній видимого поглинання свідчить про відсутність домішкових центрів в досліджуваних нанокристалах ZnO, тому спостережувані лінії видимого випромінювання обумовлені оптичними переходами в межах донорно-акцепторних пар, утворених власними дефектами.

На противагу люмінесценції об'ємних кристалів та більшості наноструктурованих матеріалів оксиду цинку лінія зеленого випромінювання на 2.5 eV має найменшу інтенсивність. Це можна пояснити тим, що вакансії цинку, що входять до складу центрів $(Zn_i^0, V_{Zn}^0)^*$, при високих концентраціях прекурсорів переважно заповнені.

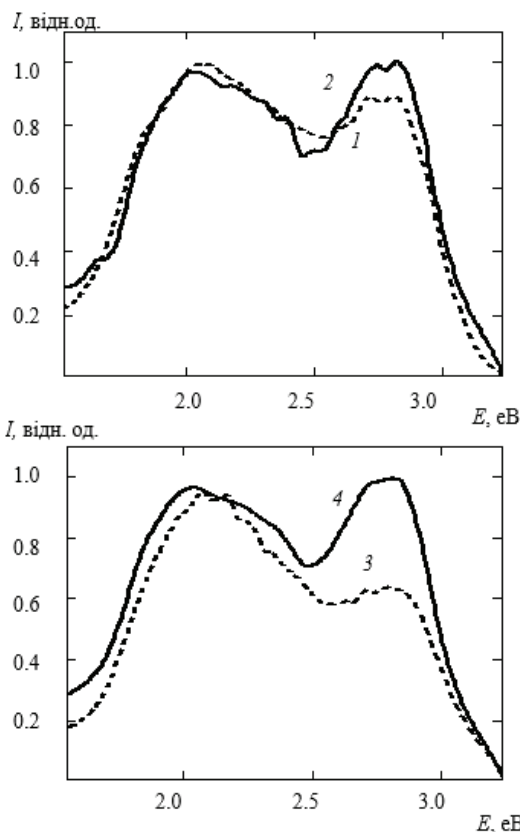


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції в видимій області спектру. Зразки № 2 (1), № 3 (2), № 4 (3) та № 5 (4). $T_{вим} = 300$ К.

В підтвердження цього твердження спостерігається зростання інтенсивності ліній в синій області спектру (2.82 eV, 2.72 eV та 2.62 eV) із збільшенням концентрації прекурсорів цинку та кисню. Вказані лінії можуть бути обумовлені міжвузловинними атомами цинку та кисню [7]. Аналіз енергетичних станів в нанокристалах оксиду цинку дозволяє припустити, що блакитні лінії на 2.82, 2.72 та 2.62 eV можуть бути обумовлені переходами за участю центрів $(Zn_i^0, O_i^0)^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. В [8] глибина залягання донорного рівня Zn_i^0 варіюється від 0.4 eV до 0.46 eV від дна зони провідності та 0.98–1.04 eV від стелі валентної зони для рівня центрів O_i^0 [9].

Зростання інтенсивності блакитного випромінювання корелює зі зростанням інтенсивності першої лінії екситонного випромінювання, пов'язаної з екситонами, зв'язаними на нейтральних донорах.

При цьому існує певна кореляція інтенсивності синіх ліній в спектрах люмінесценції та концентрації прекурсорів. Це може свідчити про те, що при збільшенні концентрації прекурсорів з 20% до 50% відбувається збільшення вмісту міжвузольних атомів цинку Zn_i^0 . Тоді це може пояснити, чому у короткохвильових спектрах інтенсивність лінії D^0X зростає в зразку № 3.

Лінії жовто-зеленого випромінювання на 2.3 та 2.38 еВ можуть бути обумовлені переходами в межах донорно-акцепторних центрів $(Zn_i^+, V_{Zn}^-)^*$ з глибиною залягання донорних центрів Zn_i^+ 0.5 еВ від дна зони провідності та глибиною залягання 1.2 еВ від стелі валентної зони для V_{Zn}^- [10].

Лінії випромінювання в червоно – помаранчевій області з енергіями 2.17 еВ, 2.06 еВ, 1.88 еВ обумовлені, скоріше за все, переходами в межах нейтральних асоціативних центрів $(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*$ або $(V_O^{+2}, O_i^{-2})^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. Глибина залягання рівнів Zn_i^{+2} варіюється в [11] від 0.63 до 0.74 еВ в залежності від ширини забороненої зони зразків, а глибина залягання V_O^{+2} становить порядку 0.6 еВ від дна зони провідності [12].

Таким чином, крайове випромінювання колоїдних нанокристалів ZnO характеризується головним чином екситонним випромінюванням, а довгохвильове – виключно випромінюванням на донорно-акцепторних парах, до складу яких входять власні дефекти.

ВИСНОВКИ

Результати проведених досліджень дозволили сформулювати наступні висновки:

Ультрафіолетове випромінювання колоїдних наночастинок оксиду цинку пов'язане з переходами за участю зв'язаних екситонів.

Видиме випромінювання обумовлено переходами в межах донорно-акцепторних пар. Встановлена природа центрів рекомбінації.

Зміною технологічних умов синтезу можна контролювати спектральні характеристики ультрафіолетового випромінювання (енергетичний зсув) та інтенсивність випро-

мінювання в видимій області спектру (перехід від теплого білого кольору випромінювання до холодного білого).

Список використаної літератури

- [1]. Wibowo A., Marsudi M. A., Amal M. I., Ananda M. B., Stephanie R., Ardy H., Diguna L. J. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications // RSC Adv.– 2020. – V. 10. – P. 42838–42859.
- [2]. Zhang Z. -Y., Xiong H. -M. Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications // Mater. 2015. – V. 8. – P. 3101–3127.
- [3]. Nitsuk Yu. A., Kiose M. I., Vaksman Yu. F., Smyntyna, V. A., Yatsunskyi I. R. . Optical Properties of CdS Nanocrystals Doped with Zinc and Copper // Semiconductors.– 2019. – V. 53, N3. – P. 361–367.
- [4]. Meyer B. K., Sann J., Lautenschläger S., Wagner M. R., Hoffmann A. . Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO // Phys. Rev. B.– 2007. – V. 76. – N18. – P. 4120–4131.
- [5]. Zhou J., Zhao F., Wang Y., Zhang Y., Yang L. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties // Journal of Luminescence.– 2007. – V. 122–123. – P. 195–197.
- [6]. Willander M., Nur O., Sadaf J., Qadir M., Saima Z., Zainelabdin A., Bano N., Hussain I. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices // Materials.– 2010. – V. 3. – P. 2643–2667.
- [7]. Sharma A., Singh B. P., Dhar S., Gondorf A., Spasova M. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route // Surface Science.– 2012. – V. 606. – L13 – L17.
- [8]. Vempati S., Mitra J., Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore // Nanoscale research letters.– 2012. – V. 7. – P. 470.
- [9]. Raji R., Gopchandran K. G., Raji R., Gopchandran K. G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing // Journal

of Science: Advanced Materials and Devices.– 2017. – V. 2. – P. 51–58.

[10]. Sharma P. K., Pandey A. C., Zolnierkiewicz G., Guskos N., Rudowicz C. Relationship between Oxygen Defects and the Photoluminescence Property of ZnO Nanoparticles: A Spectroscopic View // Journal of Applied Physics.– 2009. – V. 106. – No. 9. P. 094314–094314–5.

[11]. A. Oudhia, A. Choudhary, S. Sharma, S. Aggrawal, S. J. Dhoble. Study of defect

generated visible photoluminescence in zinc oxide nano-particles prepared using PVA templates // Journal of Luminescence.– 2014. – V. 154. – P. 211–217.

[12]. Kumar S., Sahare P.D. Observation of band gap and surface defects of ZnO nanoparticles synthesized via hydrothermal route at different reaction temperature // Optics Communications.– 2012. – V. 285. – P. 5210–5216.

Стаття надійшла до редакції 21.11.2023 р.

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>

NATURE OF ZINC OXIDE COLLOIDAL NANOCRYSTALS PHOTOLUMINESCENCE

Yu. A. Nitsuk, S. F. Huseynova, Ye. O. Mamoilenko, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova

Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

The purpose of the study is to determine the nature of the radiative transitions responsible for the visible radiation of zinc oxide nanocrystals. Show that the size of nanocrystallites does not affect the spectral composition and location of long-wave luminescence.

ZnO nanocrystals obtained by the method of colloidal synthesis with or without gelatin stabilization were investigated in the paper. The size of the nanocrystallites was determined in the approximation of the effective masses by the magnitude of the fundamental absorption edge shift. The results of calculating the size of nanocrystallites agree well with the results of SEM studies. It is shown that the main factor affecting the size of nanocrystallites is the concentration of precursors.

Photoluminescence spectra of colloidal ZnO nanocrystals were studied in two spectral regions – ultraviolet and visible. Photoluminescence spectra in the ultraviolet region are characterized by three emission lines, the location of which depends on the concentration of precursors, that is, on the width of the band gap. Analysis of the energy states of intrinsic defects in nanostructured zinc oxide showed that the first two emission lines are associated with radiative transitions of excitons bound on neutral interstitial zinc atoms and on neutral zinc vacancies. The third line of ultraviolet radiation is caused by radiative transitions with the participation of deep donors, which are interstitial zinc atoms in the +2 charge state.

The visible radiation spectra of colloidal ZnO nanocrystals are characterized by broad non-elemental emission bands in the blue-green and yellow-red regions of the spectrum. A detailed analysis of the spectra at different concentrations of precursors showed that the change in concentrations of precursors does not affect the spectral location of elementary emission lines. The absence of impurity absorption lines indicates that the centers responsible for visible radiation are donor-acceptor pairs. The analysis of the ratio of the emission lines intensities with increasing concentrations of the

precursors shows that interstitial zinc and oxygen atoms dominate in the studied nanocrystals at high concentrations. As a result, in samples with a high concentration of precursors, blue radiation dominates over yellow and green.

Thus, the study shows that by changing the concentrations of precursors, it is possible to influence both the spectral location of the edge ultraviolet luminescence and the intensity of individual long-wave luminescence components. The resulting colloidal ZnO nanocrystals can be used as luminescent sensors.

Keywords: ZnO nanocrystals, optical absorption, photoluminescence, donor-acceptor pairs, native defects

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>

ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова, Є. О. Мамойленко, Я. І. Леніх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Реферат

Метою дослідження є визначення природи випромінювальних переходів, відповідальних за видиме випромінювання нанокристалів оксиду цинку. Показати, що розмір нанокристалітів не впливає на спектральний склад та розташування довгохвильової люмінесценції.

В роботі досліджено нанокристали ZnO, отримані методом колоїдного синтезу зі стабілізацією або без стабілізації желатином. Розмір нанокристалітів визначався в наближенні ефективних мас за величиною зсуву краю фундаментального поглинання. Результати розрахунку розмірів нанокристалітів добре співпадають з результатами досліджень СЕМ. Показано, що основним фактором, що впливає на розмір нанокристалітів є концентрація прекурсорів.

Спектри фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO досліджувалися в двох спектральних областях – ультрафіолетовій та видимій. Спектри фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області характеризуються трьома лініями випромінюваннями, розташування яких залежить від концентрації прекурсорів, тобто від ширини забороненої зони. Аналіз енергетичних станів власних дефектів в наноструктурованому оксиді цинку показав, що перші дві лінії випромінювання пов'язані з випромінювальними переходами екситонів, зв'язаних на нейтральних атомах міжвузловинного цинку та на нейтральних вакансіях цинку. Третя лінія ультрафіолетового випромінювання обумовлена випромінювальними переходами за участю глибоких донорів, якими виступають міжвузельні атоми цинку в зарядовому стані +2.

Спектри видимого випромінювання колоїдних нанокристалів ZnO характеризуються широкими неелементарними смугами випромінювання в синьо-зеленій та жовто-червоній областях спектру. Детальний аналіз спектрів при різних концентраціях прекурсорів показав, що зміна концентрацій прекурсорів не впливає на спектральне розташування елементарних ліній випромінювання. Відсутність ліній домішкового поглинання свідчить про те, що центрами, відповідальними за видиме випромінювання є донорно-акцепторні пари. Аналіз співвідношення

інтенсивностей ліній випромінювання при збільшенні концентрацій прекурсорів свідчить, що в досліджуваних нанокристалах при високих концентраціях домінують міжвузловинні атоми цинку та кисню. Як наслідок цього в зразках з високою концентрацією прекурсорів блакитне випромінювання домінує над жовтим і зеленим.

Таким чином, в роботі показано, що зміною концентрацій прекурсорів можна впливати як на спектральне розташування крайової ультрафіолетової люмінесценції так і на інтенсивність окремих індивідуальних компонент довгохвильової люмінесценції. Отримані колоїдні нанокристали ZnO можуть бути застосовані в якості люмінесцентних сенсорів.

Ключові слова: нанокристали ZnO, колоїдний синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, донорно-акцепторні пари, власні дефекти

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 53.01/07:620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294629>

НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ СИЛІКАТНЕ СКЛО ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРІКИ (Огляд)

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

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

НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ СИЛІКАТНЕ СКЛО ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРІКИ (Огляд)

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Анотація. Огляд присвячено дослідженню можливостей використання шпаристих силікатних стекол у сенсоріці. Зазначені речовини є перспективними через власну хімічну стійкість, механічну тривкість та значну розгорнутість внутрішньої поверхні шпарин. Завдяки особливостям своєї будови ці стекла можуть використовуватися як матриця для формування ансамблів наночастинок слухних речовин, які здатні утворити всередині шпаристого зразка провідну фазу.

Ключові слова: наноструктуроване шпаристе силікатне скло, сенсорика

NANOSTRUCTURED POROUS SILICA GLASS AS PROMISING MATERIAL FOR SENSORS (review)

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Abstract. This review is devoted to research of possibilities for use of porous silica glasses in sensors. These substances are promising due to their chemically stable, mechanically lasting and rather developed inner surface of pores. The peculiarities of these glasses structure permit their using as a matrix for the nanoparticle ensembles formation of suitable substances, which are able to form a conductive phase inside the porous sample.

Keywords: nanostructured porous silica glass, sensors

Вступ

Огляд присвячено актуальній проблемі поширення царини використання шпаристих силікатних стекол у наноелектроніці та сенсоріці. Як відомо, завдяки своїм механічним, хімічним та люмінесцентним властивостям, шпаристі силікатні стекла широко використовуються як матриця для формування ансамблів наночастинок речовин, корисних для подальших застосувань, зокрема для створення сенсорів нового покоління. В огляді коротко описуються способи створення шпаристих силікатних стекол різного типу, а також способи формування в них ансамблів наночастинок деяких сполук і особливості властивостей зазначених систем. Традиційне використання шпаристих стекол у сенсоріці переважно на безконтактний спосіб пояснюється високою ніздрюватістю їхньої поверхні, що перешкоджає формуванню надійних контактів до них. До того ж власний електричний опір таких систем занадто великий, що вадить плідним електрофізичним вимірюванням. В огляді показано як усунути зазначені недоліки вбудовою провідної фази у шпарини матеріалу. Показано, що зазначеним методом можна як знизити власний опір зразка, так і створити надійний омичний контакт до будь-якої шпаристої речовини. Це дозволяє використовувати системи на базі шпаристого скла як активні елементи сенсорів, зокрема, резистивного типу.

Шпаристе силікатне скло як модельне середовище

Зазвичай доцільно формувати ансамблі наночастинок речовин, які здатні відігравати роль активних елементів сенсорів тих параметрів досліджуваної системи, що є пов'язаними із поверхневими явищами. Це забезпечує максимальне розгортання поверхні активної речовини, отже сприяє максимальній чутливості відповідного сенсору. Перш за все йдеться про газові сенсорні. Максимально можливого розгортання поверхні речовини, яка здатна бути активним елементом газового сенсора, можна досягти шляхом диспергування зазна-

ченої речовини до нанометрових розмірів (або до майже молекулярного рівня у випадку молекулярного кристалу). Слід наголосити, що плідно працювати із окремими частинками нанометрових розмірів неможливо, тож вони мають бути вміщеними у систему якихось пробірок відповідного розміру. Роль такої системи нанорозмірних пробірок може відігравати матриця, яка містить дрібні порожнини у вигляді наскрізних шпарин. При цьому утворюється ансамбль наночастинок, що складається з зазначених дрібних частинок речовини і самої матриці, у яку їх вміщено.

Оскільки матриця є частиною ансамблю, вона має відповідати певним обмеженням, завдяки яким її наявність не впливатиме на чутливість активної речовини і, до того ж, позитивно впливатиме на її люмінесцентні властивості. Одним з головних таких обмежень є хімічна інертність, тобто матриця не має вступати у хімічну взаємодію із активною речовиною і змінювати при цьому її (або власний) хімічний склад. По-друге, вона має мати досить тривкий кістяк, який запобігатиме як агрегуванню наночастинок ансамблю, так і механічному руйнуванню створеної системи. І нарешті, вона має бути нелюмінесцюючою (або світитися у ділянках спектру, що несуттєві для досліджуваної речовини). Деякі автори використовують як матрицю полімери [1] або желатину [1–2]. Ці сполуки світяться лише у ділянках спектру, що несуттєві для досліджуваної речовини і є досить хімічно інертними. Завдяки особливостям своєї будови вони здатні утримувати сформовані всередині них кластери досліджуваної речовини. Проте зазначені кластери можуть мати довільні розміри і форму, і їхнє розростання аніяк не стримуватиметься полімером або желатиною, а навпаки, вони самотужки неконтрольовано формуватимуть кістяк матриці.

Зазначеної вади позбавлене шпаристе силікатне скло із наскрізними порожнинами нанометрових розмірів. Розміри взаємопрониклих шпарин при цьому можуть змінюватися від кількох нанометрів до кількох сотень нанометрів. До того ж, кварцовий кістяк сполуки є досить тривким, отже обмежує розмір,

частинок, що формуються, бо вони не можуть перебільшувати розмір шпарин. Колонкова будова скла дозволяє впливати як на внутрішню поверхню шпарин, так і на створені всередині них наночастинки. У більшості випадків зазначені наночастинки зручно створювати шляхом насичування матриці розчинами слухних речовин. Отже, шпаристе силікатне скло чудово відповідає вимогам, що ставляться до матриці, проте його в природі не існує. Тим не менш, його можна створити з двофазного натріє-боро-силікатного скла шляхом не дуже складної технології [3–4].

Двофазне натріє-боро-силікатне скло має складну хімічну формулу $\text{SiO}_2 \times [\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3]$. Температура плавлення такого скла перевищує 750°C . Проте, температура плавлення силікатної складової скла значно перевищує температуру плавлення натріє-боратного комплексу, через це існує стан скла, при якому натріє-боратна складова скла перебуває у рідкому стані, тоді як його силікатна складова є просто дуже нагрітою. Такому стану відповідає температура 650°C . Якщо шихту для варіння двофазного скла, що її доведено до 750°C , адіабатично охолодити до 650°C , щоб розділення фаз відбувалося при зазначеній температурі, то натріє-боратний комплекс ще топиться, утворюючи крупні бульбашки, які й формуватимуть силікатній кістяк. Через в'язкість розплаву його витримують в таких умовах продовж кількох сотень годин, доки обидві фази взаємно цілком розчиняться одна в одній, а надалі повільно охолоджують його до температури приміщення. Здобуте двофазне скло являє собою досить великі (до сотень нанометрів) ділянки взаємно сплетених силікатної та натріє-боратної фаз. Ці фази, зокрема, виявляють неоднакову хімічну стійкість, завдяки чому сумішню плавикової, азотної та крижаної кислот можна спромогтися цілком витравити натріє-боратну фазу, при цьому майже не впливаючи на силікатну фазу, від якої залишається кварцовий кістяк із наскрізними порожнинами на місці витравленої натріє-боратної фази. Ці порожнини мають досить великі розміри, проте, через взаємне розчинення, всередину натріє-боратної фази потрапляють

і досить дрібні, порохоподібні частинки SiO_2 , які після її витравлення осідатимуть всередині виниклих шпарин. Такі осілі порохоподібні частинки зветься залишковим силікагелем. Хімічно вони цілком ідентичні кварцовому кістякові і відрізняються від нього лише дрібнодисперсністю. Виникле в такий спосіб скло умовно зветься шпаристим склом типу *C*. Таке скло є непридатним для низки застосувань, бо через досить великі шпарини в ньому формуватимуться частинки досліджуваної речовини значних розмірів, отже досягнення достатньої розгорнутості її поверхні залишиться неможливим.

Для формування у склі більш дрібних шпарин слід дещо змінити технологічні режими створення двофазного скла. Шихту для його варіння треба адіабатично охолоджувати до більш низької температури, яка є близькою до температури плавлення натріє-боратної фази, але нижча за неї (близько 490°C). Якщо витримувати шихту за такої температури також впродовж сотень годин, це призведе до утворення натріє-боратною фазою досить дрібних бульбашок і, після охолодження до температури приміщення, відбудеться розділення фаз, внаслідок якого двофазне скло являтиме собою дрібні (близько десятків нанометрів) ділянки взаємно сплетених силікатної та натріє-боратної фаз. Після витравлювання нестійкої натріє-боратної фази за вищеписаним способом, утвориться досить дрібношпаристе силікатне скло, що теж міститиме залишковий силікагель у шпаринах. Виникле таким чином скло умовно зветься шпаристим склом типу *A*.

Наявність силікагелю всередині шпарин у залежності від умов конкретної наукової проблеми може бути як бажаним, так і шкідливим. Так, наявність силікагелю робить скло більш дрібношпаристим, але при цьому зменшує вільний простір для формування наночастинок досліджуваної речовини. З іншого боку, наявність силікагелю покращує адсорбційні властивості скла, але погіршує його механічні властивості (через набрякання гелю у вологому середовищі може відбуватися деформація зразка [5–7]). Щоправда спеціальною обробкою можна поліпшити механічні властивості скла,

але це не завжди позитивно впливатиме на його інші властивості [8]. В межах проблеми розгортання поверхні речовини, придатної як активний елемент газового давача, безумовно корисною є сепаративна здатність силікагелю, яка запобігає процесові агрегування частинок ансамблю, що формується у шпаринах [9]. Тим не менш, для випадків, коли наявність силікагелю у шпаринах є шкідливою, розроблено кілька методик, які позбавляють скло від цього утворення.

Досить застосовною є описана у [3–4] методика вилуджування силікагелю. Згідно цій методиці готове скло піддається травленню

у лужному травлювачі на базі КОН. Цей травлювач досить швидко взаємодіє із дрібнодиспергованим силікагелем і значно повільніше діє на суцільні (бодай шпаристі) стінки матриці. Через це переважна частина силікагелю виявляється усунутою, в той час як стінки кістяка матриці лише незначно підтравлюються [3–4]. Оброблене в такий спосіб скло типу *A* умовно зветься склом типу *B*, а скло типу *C* – склом типу *D*.

На Рис. 1. зображено результати дослідження будови усіх 4-ох вищезазначених типів стеклок за допомогою електронного мікроскопу. Добре помітно, що стекла типів *A* та *B* є

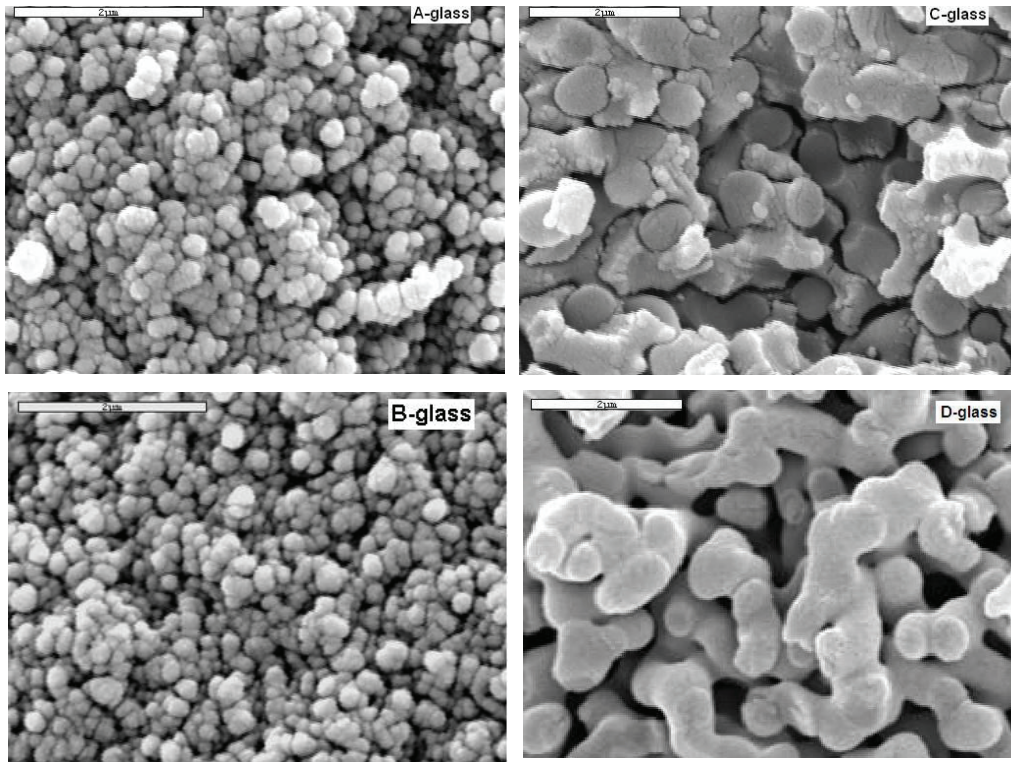


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення будови чотирьох типів шпаристого скла.

дрібношпаристими, тоді як шпарини у стеклах типів *C* та *D* значно крупніші. Частинок залишкового силікагелю на зображеннях, що відповідають стеклам *A* та *C*, виглядають як білі плями. У склі типу *C* вони крупніші, в стеклах типу *B* їх майже непомітно (це підтверджує, що техніка вилуджування веде лише до збіднення скла силікагелем [3–4]), а в стеклах типу *D* їх взагалі практично нема.

На Рис. 2. для усіх зазначених типів стеклок зображено розподіли шпарин за розмірами, отримані методом адсорбції-десорбції води [3]. Можна впевнитися, що у кожному з типів стеклок існують переважно дві фракції розмірів шпарин, проте будь-який з типів у незначній кількості містить будь-які шпарини від близько 10 до понад 100 нанометрів.

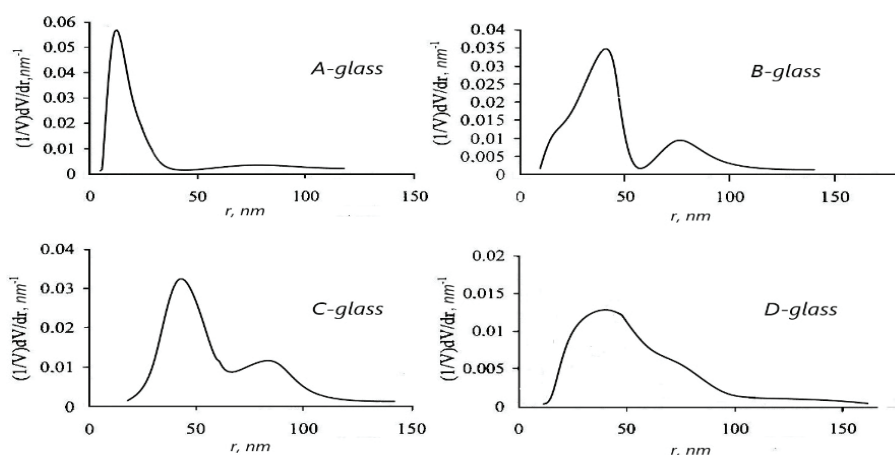


Рис. 2. Типовий розподіл шпарин за розмірами для чотирьох типів шпаристого скла.

Шпаристі силікатні стекла можуть використовуватися як матриці для формування ансамблів наночастинок для сенсорів завдяки своїй колонковій будові. Проте, їхній власний електричний опір є зavelиким, і через це такі системи використовують переважно для сенсорів люмінесцентного типу. Пропонується формувати всередині шпарин ансамблю наночастинок провідної речовини, що має суттєво зменшити електричний опір зразка. Це має забезпечити доцільність його застосування як активного елементу сенсорів газів резистивного типу.

Формування кластерів у шпаристій матриці

При створенні кластерів речовин, що є застосовними в електроніці, сенсоріці, у шпаристій матриці важливо впевнитися, чи не є ця речовина її складовою. У випадку шпаристого скла, яке хімічно являє собою майже чистий оксид кремнію, тут йдеться лише про кремнієві кластери. Вони можуть бути сформованими шляхом слушної обробки самої матриці за рахунок кремнієвих атомів, що містяться у її складі. В інших випадках речовини, що диспергують у шпаринах матриці до розміру нанокластерів, слід вводити у неї ззовні.

Кластери кремнію

Як відзначено вище, кремнієві кластери у матриці шпаристого силікатного скла можуть

бути сформованими за рахунок кремнієвих атомів самої матриці. Зрозуміло, що при цьому будова матриці певною мірою зміниться, тож зміняться і її властивості. Іноді такі зміни є корисними, а інколи – небажаними.

Кремнієві кластери виникають внаслідок насичення матриці глюкозою, яка терморозкладенням поновлюється до вуглецю. Виниклий вуглець внаслідок відпалу окислюється до вуглекислого газу за рахунок кисню матриці. Оскільки вуглекислий газ є важчим за повітря, він запобігає швидкому проникненню останнього у шпарини, що вадить повторному окисленню виниклих кремнієвих атомів із обірваними зв'язками, і вони об'єднуються у кластери, створюючи ковалентні зв'язки Si–Si. Перш за все, це стосується атомів більш диспергованого силікагелю. Фактично поверхня стінок шпарин скла покривається за їхній рахунок гронами шпаристого кремнію.

Збільшувати кількість зазначених кластерів і впливати на їхній розмір можна повторенням описаного процесу. При цьому головна відмінність між такими двома послідовними обробками полягає в тому, що при першій обробці у процесі перетворення беруть участь переважно молекули силікагелю, тоді як при другій і при всіх наступних обробках у процес втягуються і молекули SiO₂, що формують стінки шпарин. При цьому, як продемонстровано у праці [10], утворюються кластери, що складаються переважно з семи або восьми координаційних сфер. Це пов'язане із фактом, що

кластери розміром менш ніж 7 координаційних сфер не є стабільними через велику кількість обірваних зв'язків, тоді як кластери розмір яких перевищує 8 координаційних сфер, просто не встигають утворитися до завершення процесу обробки. В праці [11] розглянуто, як змінюються властивості скла впритул до 14 таких обробок. В усіх випадках формувалися лише кластери зазначених розмірів.

Це єдиний випадок, коли кластери в шпаринах скла формувалися за рахунок його безпосередньої термохімічної обробки. Формування кремнієвих кластерів є альтернативним способом позбутися вторинного силікагелю у шпаринах, коли процес вилуджування не є бажаним. Проте для розв'язання більшості практичних задач доцільним є формування ансамблів наночастинок не кремнію, а інших речовин, що здебільшого мають напівпровідникові властивості. Такі речовини слід вводити у матрицю ззовні. Для формування ансамблів відповідних наночастинок у кожному конкретному випадку доводиться використовувати технології із певними особливостями.

Наночастинки барвників

У найпростішому випадку необхідна речовина є розчинною у певному розчиннику, який не руйнує матрицю, отже шпаристе скло може бути просоченим відповідним розчином безпосередньо. Після низькотемпературного відпалу розчинник цілком або частково випарюється, а наночастинки необхідної речовини рівномірно розподіляються всередині шпарин.

Найтипівішими речовинами, ансамблі наночастинок яких можна сформувати на зазначений спосіб, є барвники. Це органічні сполуки, що являють собою високомолекулярні утворення, які здебільшого складаються з сукупності бензольних кілець, що поєднані між собою безпосередньо або за допомогою азотних містків. Всередині молекули барвники часто містять ліганд, який в залежності від своєї дентантності тим або іншим чином впливає на властивості барвника. Зазначені утворення світяться при розчиненні у стандартних органічних розчинниках.

Речовин такого типу існує безліч, і з них нас перш за все цікавитимуть такі, що є газочутливими [12], отже, можуть використовуватися як активні елементи газових сенсорів [13–14]. Це велика група барвників на базі чотиривалентного стануму, тобто такі, що містять у своїй молекулі ліганд SnCl_4 (однодентатний) або SnCl_3 (двохдентатний). Гідрозонний фрагмент у обох може бути бензоїльного типу із замісниками OH або NH_3 чи нікотиноїльного типу із замісником NH^+ . Усі різновиддя барвників такого типу чудово розчинюються у диметилформаїді $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$. Цей розчин дуже добре проникає у шпарини і розчинник є досить прозорим для світла, що може випромінюватися барвником. При відпалі він майже цілком випарюється з шпарин и при цьому його невеличкої залишкової частини достатньо, щоб забезпечувати наявність електронноколивальних станів, переходи між якими і забезпечують світіння барвника. Якщо використовувати як матрицю стекла, що містять залишковій силікагель, наявність останнього запобігатиме агрегуванню наночастинок, що утворюватимуться [9]. Властивості зазначених систем докладно вивчалися в монографії [3] та у працях [15–16], і на базі результатів цих досліджень, нами було розроблено і запатентовано давач аміаку [17] і давач парів HCl [18].

Наночастинки деяких нерозчинних речовин

Деякі речовини, які є корисними для певних застосувань, не розчиняються у розчинниках, що не руйнують їх або матрицю. Через це ансамблі їхніх наночастинок неможливо сформувати безпосереднім просочуванням у шпарини. Проте, здебільшого ці речовини є продуктом реакції якихось розчинних у воді солей і можуть бути синтезованими безпосередньо всередині матриці, якщо її шпарини послідовно наситити складовими реакції. Зокрема це стосується такого поширеного напівпровідникового матеріалу, як CdS . Кластери цього матеріалу, як продемонстровано у працях [19–21], формуються наступним чином. У дистилаті розчинюють $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і у розчин,

як каталізатор додають NaPO_3 у співвідношенні 3 частини каталізатора на одну частину кадмієвої солі. Матрицю шпаристого скла просочують здобутою сумішшю і витримують впродовж 2 годин при температурі близько 30°C для забезпечення рівномірного розподілу у шпаринах молекул, що містять Cd. Надалі, щоб усунути зі шпарин зайву воду, систему близько пів години висушують при температурі 150°C . Сульфідизація системи досягається шляхом вміщення зразків, що їх підготовано за зазначеним способом, у потік газоподібного H_2S впродовж 2 годин при кімнатній температурі. Аби досягти більшої концентрації наночастинок CdS, зазначену процедуру можна повторити кілька разів. Фотолюмінесцентні властивості виниклого ансамблю наночастинок CdS у матриці зі шпаристого скла суттєво відрізняються від звичних. Так, виникає серія екситонних піків із фононними повтореннями у короткохвильовій частині спектру [20–21], а при вимкненні збудження на кінетичних кривих початково спостерігається короткочасний спалах світіння і лише згодом інтенсивність світіння сходить нанівець [22].

Інша речовина, що широко використовується у фотографії, це AgBr. Він є частково розчинним, але спроби сформувати ансамбль наночастинок AgBr для поліпшення властивостей фотографічних емульсій натикається на неможливість проникнення його молекул у шпарини через майже повне розтікання відповідного розчину поверхнею. Аби змусити відповідну емульсію потрапляти у шпарини, до неї слід додавати зв'язувальну речовину. Традиційна желатина при цьому є непридатною для зазначеної ролі через дуже великий розмір своїх молекул [2]. В цьому випадку у пригоді стає полівініловий спирт (або полінол), додання якого до розчину AgNO_3 успішно зтягує його молекули у шпарини матриці. Після півгодинної витримки зразка при температурі 40°C (знов-таки для рівномірного розподілення розчину всередині шпарин), його вміщують у потік парів бромиду протягом доби, що й призводить до виникнення ансамблю наночастинок AgBr [23]. Світлини, здобуті із ви-

користанням такої системи замість традиційних емульсій, мають більш чітке зображення.

Наночастинки диоксиду стануму

При насиченні матриці певними розчинами неабияке значення має їхня концентрація. Яскравим прикладом цього є спроба створення ансамблю наночастинок SnO_2 . Ця досить застосовна напівпровідникова сполука є зовсім нерозчинною у будь-якому з відомих розчинників. Практично її отримують термовинтезом з SnCl_4 [24], який добре розчиняється у етиловому спирті. Проте такий розчин являє собою дуже міцний клей для скла і незворотно псує шпаристу матрицю. Дослідження продемонстрували, що обмежено придатним для просочення у шпарини є розчин із концентрацією, що не перевищує 30%. Найкращі результати при створенні ансамблю наночастинок SnO_2 дає просочення матриці розчином із концентрацією від 5 до 7.5 відсотків [25]. Переменшення 5-тивідсоткової концентрації розчину призводить до заниженої концентрації наночастинок у системі, а при перебільшенні 7.5-відсоткової межі починає давати ознаки склеювальна здатність речовини. Найефективніше здійснювати термосинтез при температурі близько 600°C , проте така температура наближається до температури варіння скла [3] і руйнує матрицю.

Термосинтез є можливим і при більш низьких температурах (близько 400°C). При цьому процес суттєво сповільнюється, проте це певною мірою корисне явище, бо забезпечує виникнення більш дрібних кластерів SnO_2 [26]. Здобуті на такий спосіб ансамблі наночастинок є чутливими до кислотності середовища. При зміні рН середовища у «кислотний» або «лужний» бік інтенсивність люмінесценції системи змінюється за неоднаковими законами [27–28]. Це пов'язане із тим, що при вміщенні зразків у аміачне середовище (що є типово лужним) молекули аміаку утворюють із розміщеними у шпаринах наночастинами SnO_2 нестійкі аміачні комплекси $\text{SnO}_2[\text{NH}_3]$. Ці комплекси неперервно розпадаються, але, за наявності аміачної атмосфери весь час по-

новлюються [29]. Тобто встановлюється динамічна рівновага між процесами їхнього виникнення і розпаду. Зазначені аміачні комплекси мають досить великий переріз захоплення і інтенсивно поглинають, перш за все виниклі підчас рекомбінації носіїв низькоенергетичні кванти світла [12]. Цим пояснюється різке падіння інтенсивності світіння зразків. Натомість, при вміщенні зразків у середовище, що містить пари HCl (типове кислотне середовище), його молекули, потрапивши до шпарин дисоціюють під дією атмосферної вологи, що завжди є присутньою у шпаринах, до йонів Cl⁻. Ці йони є зарядженими, отже не утворюють із наночастинками SnO₂ аніяких комплексів, але при цьому самі по собі є центрами поглинання низькоенергетичних квантів світла [12, 29]. Проте, цей процес відбувається повільно і плавно через малий переріз захоплення. З Рис. 3. добре видно різницю поведінки кінетичних кривих для ансамблю наночастинок SnO₂ у лужному і кислотному середовищах.

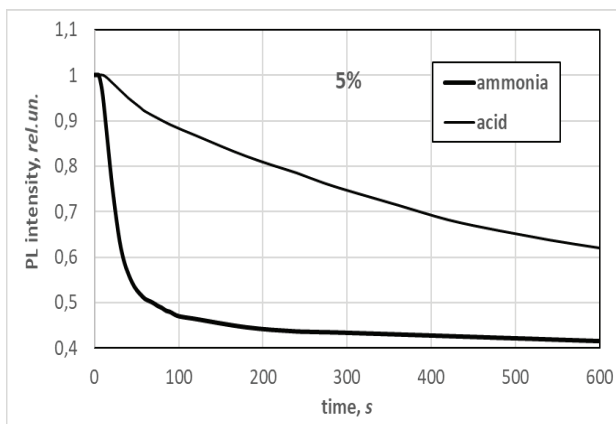


Рис. 3. Кінетика фотолюмінесценції ансамблю наночастинок SnO₂ в лужному та кислотному середовищах.

Треба відзначити, що центри люмінесценції системи ніяким чином не змінюються. Вони лише сильніше (лужна атмосфера) або слабше (кислотна атмосфера) пасивуються середовищем. На користь цього свідчить факт самотужного поновлення початкової інтенсивності люмінесценції в обох випадках після повернення зразків у звичайну атмосферу. При цьому притік молекул NH₃ або HCl припиняється і незначного проміжку часу виявляється

достатньо щоб вони, як більш легкі, ніж молекули повітря, залишили шпарини із повним поновленням вихідного світіння зразка [30]. Система може відігравати роль активного елемента сенсора аміаку. Відзначною рисою такого сенсора, на відміну від сенсора на базі барвників, є спонтанне поновлення початкового рівня інтенсивності люмінесценції після спрацювання, без додаткових відпалів.

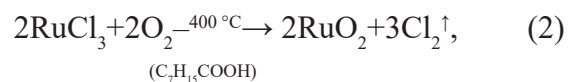
Наночастинки RuO₂

Підчас термостимульованого синтезу наночастинок безпосередньо у шпаринах матриці неабияку роль відіграє температура при якій відбувається процес. Так, термовзаємодія трихлориду рутенію, водним розчином якого насичено матрицю, із атмосферним киснем при 650 °C призводить до виникнення наночастинок вибухонебезпечного RuO₄:



тоді як реакція тих самих реагентів при 400 °C призводить до формування у шпаринах наночастинок цілком нешкідливого RuO₂. Щоправда, останню реакцію крім більш низької температури слід здійснювати у середовищі, що збагнене киснем [31–32], що досягається доданням у камеру, де відбуватиметься реакція каприлової кислоти C₇H₁₅COOH як каталізатора.

Оксид рутенію RuO₂, що утворюватиметься внаслідок зазначеної взаємодії



є досить стійким і, в разі необхідності, може бути доокисленим до RuO₄ лише при 1800 °C. Однак він не є придатним для застосування у сенсоріці, проте, він через наявність двох незавершених електронних оболонок у атомів рутенію здатний бути використаним для каталітичного окислювання ароматичних забруднювачів промислових витоків. Зазначені забруднювачі, на кшталт фенолу або гідрокінону, після окислювання випадають у осад, що призводить до очищення промислових витоків [33].

Особливості властивостей вищезгаданих речовин після їхнього диспергування до рівня наночастинок та застосування виниклих ансамблів зведено у наступну таблицю:

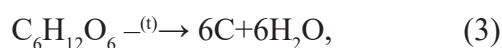
Табл. 1.

Особливості деяких речовин при диспергуванні до рівня ансамблю наночастинок та їхнє застосування

Речовина	Особливості	Застосування
Барвники на базі 4-Sn	Підвищення інтенсивності світіння та покращення газочутливості	Створення сенсорів аміаку та парів HCl
SnO ₂	Чутливість до кислотності довкілля	Безінерційні сенсори NH ₃
AgBr	Підвищення світлочутливості	Покращення чіткості світлин
CdS	Виникнення фоновної серії екситонних піків у короткохвильовій ділянці спектру при кімнатній температурі та короточасний сполох світіння при вимкненні збудження	
Si	Короткохвильовий зсув спектрів люмінесценції	Звільнення шпаристої матриці від силікагелю
RuO ₂	Розгортання поверхні	Очищення промислових витоків від ароматичних забруднювачів

Формування провідної фази у шпаристім склі

Провідна фаза у шпаристім склі являє собою ансамбль наночастинок речовини, що має високу електропровідність. Найслучнішою речовиною для формування зазначеного ансамблю є вуглець, графітний політип якого має чудові провідні властивості. Для створення графітної провідної фази слід впродовж доби насичувати шпаристе силікатне скло будь якого типу 40-відсотковим водним розчином глюкози. Зазначений розчин за умови двогодинного низькотемпературного (близько 180 °C) відпалу безпосередньо у порожнинах скла поновиться до вуглецю у формі графіту із виділенням води. Цей процес описується відомим рівнянням



і триває близько доби. Його завершення можна візуально фіксувати з почорніння зразка. Зазначений процес зветься первинною вуглецевою обробкою [3, 10, 34–35]. Внаслідок такої обробки зразок зі стандартними розмірами 1×0.5×0.1 см³, опір якого зазвичай складає десятки тера-Ом, зменшує його на кілька порядків.

Сенсор вологості на шпаристім склі

Вбудова провідної фази з наночастинок графіту у шпарини силікатного скла будь якого типу здатна суттєво зменшити його електричний опір. Це дуже важливо для використання виниклої системи із провідною фазою як активного середовища для давача вологості резистивного типу [36], адже водяна пара, що завжди є присутньою в атмосфері, потрапляючи всередину шпарин, додатково підсилює зменшення електричного опору системи. І це додаткове зменшення тим більш помітне, чим менше власний опір системи, який одночасно має залишатися досить великим, аби не шунтувати систему.

Через обов'язкову присутність в атмосфері певної кількості вологи, шпаристі стекла, як і будь яка інша шпариста система, здатні самотужки насичуватися парами води. Водяна пара суттєво зменшує електричний опір системи, що наводить на думку використання шпаристого скла як активного елемента давача вологості резистивного типу. Принцип дії резистивного сенсора вологості базується на властивості провідних шпаристих або порохоподібних матеріалів змінювати свій електрич-

ний опір під дією вологи довілля. Активний елемент сенсора вологості такого типу, завдяки доступності матеріалу і нескладній технології створення без застосування дорогих громіздких приладів, має низку переваг у порівнянні із тими, що використовуються у емнісних традиційних сенсорах.

Традиційні емнісні сенсори вологості вимагають застосування складних технологічних процесів для формування на підкладці чутливої частини сенсорів різного типу, що взаємоперетинаються, але не контактують між собою. Це є умовою працездатності сенсора у широкому діапазоні вологостей [37]. Із метою покращення його метрологічних і конструктивно-технологічних характеристик у цьому розділі ставилася задача виявити і дослідити можливість використання шпаристого силікатного скла як чутливого елементу сенсора вологості. Будь-який з типів зазначеного матеріалу [3–4, 38] являє собою систему взаємопрониклих порожнин різних розмірів у діапазоні від 10 до понад 100 нанометрів, як можна побачити з Рис.2. Отже, для будь-якого діапазону вологостей завдяки самій будові шпаристої пластини всередині неї завжди знайдеться система шпарин, розміри яких пасують саме для цього діапазону. Наявність широкого діапазону розмірів шпарин відповідає умові гідрофільності системи у широкому діапазоні вологостей [37]. Тим не менш, на ваді використання нанорозмірної системи на базі шпаристого скла, як активного елементу сенсору вологості резистивного типу, стоїть великий електричний опір цих сполук. Для зразків стандартного розміру $1 \times 0,5 \times 0,1$ см³ він досягає сотень тераОмів і зменшення його при підвищенні вологості довілля навіть на десятки гігаОм залишиться майже непомітним на цьому тлі. Саме тут у пригоді стає використання первинної вуглецевої обробки, яка завдяки провідним властивостям графіту здатна знизити початковий опір здобутої системи на кілька порядків [38].

Слід відзначити, що не будь-який тип скла є придатним для використання його як матриці для активного елементу давача вологості. Так, скло типу *A* не є слухним, бо якщо його

наситити недостатньою кількістю глюкози, то опір отриманого після відпалу скла залишиться високим, а надлишок глюкози, перетворившись після відпалу на наночастинки графіту, укупі із великою кількістю залишкового силікагелю захарастить шпарини і зробить систему невологочутливою. Це саме стосується і до скла типу *C*, яке, до того ж, через більшу шпаристість має й підвищену ніздрюватість поверхні [4] і до неї важко буде забезпечити надійний контакт. А провідна фаза всередині скла типу *D* взагалі здатна шунтувати зразок. Отже, слухним для використання як матриці для сенсора вологості слід визнати скло типу *B*, всередині шпарин якого сформовано провідну фазу. І насправді, воно переважно містить досить дрібні шпарини із незначною кількістю силікагелю, і для нього є типовою помірна ніздрюватість поверхні.

Важливою перевагою зазначеного матеріалу є його працездатність у досить широкому діапазоні температур, від таких, що є близькими до кімнатної, до негативних. Останнє пов'язане із тим, що при негативних температурах вологість визначається кількістю сублімованих у повітрі молекул води. Потрапляючи з довілля у порожнини шпаристої пластини, зазначені молекули утворюють ансамбль наночастинок води. У такому стані молекули води не взаємодіють одна із одною, отже не утворюють льоду, який при негативних температурах осаджується на гноті аспіраційних гігрометрів, роблячи їх непрацездатними.

Ізотерми залежності опору пластини шпаристого силікатного скла типу *B* із вбудованою провідною фазою з наночастинок графіту від вологості довілля при кімнатній температурі зображено на Рис.4. З Рис.4 можна бачити, що при зростанні вологості довілля синхронно зменшується опір пластини, бо всередині неї поступово формується додаткова провідна фаза з молекул води. Зменшення опору системи при збільшенні відносної вологості довілля від 10 до 99% сягає майже трьох порядків. Відзначимо, що подібні ізотерми можна побудувати за будь-яких робочих (тобто таких, що не руйнують зразок) температур і вони практично не відрізнятимуться одна від

одної при будь-яких температурах експерименту у цілковитій відповідності до результатів праць [5, 7]. Це твердження стосується навіть негативних температур, адже при негативній температурі вологість повітря визначається сублімацією льоду. А окремі наночастинки води, що сорбуються системою, є відокремленими одна від одної силікагелем та наночастинками графіту, отже вони не взаємодіють одна із одною, тобто для них не існує агрегатного стану. Зазначені ізотерми є наслідком термодинамічної рівноваги поміж частинками води, що визначають вологість повітря, і тими, що формують ансамбль наночастинок всередині шпарин. Умови такої рівноваги зберігаються при різних температурах, бо це пов'язане із одночасністю збільшення кількості молекул води ззовні активного елемента сенсора і всередині шпарин при збільшенні вологості, а також, зі сталою конфігурацією конкретного шпаристого зразка, на базі якого виготовлено чутливий елемент, незалежно від температури.

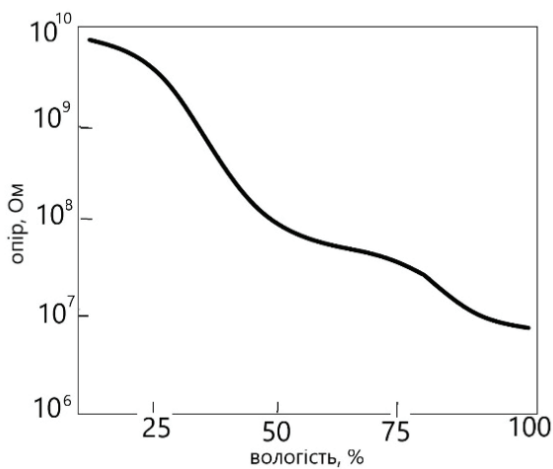


Рис.4. Залежність опору ансамблю наночастинок графіту у склі типу *B* від вологості довкілля при кімнатній температурі.

Ізотерму, що її зображено на Рис.4, можна використовувати у діапазоні температур від 30 °С до –20 °С. Вологості при більш низьких температурах нами не досліджувалися. У разі подальшого підвищення температури довкілля до значень, що суттєво перевищують кімнатну, виникає залежність ізотерм від напрямку змінення вологості. Якщо при збільшенні во-

логості довкілля відповідна крива зберігається такою самою, якою була при більш низьких температурах [36, 38], то при зменшенні вологості відбувається розгалужування ізотерм із виникненням так званого сорбційного гістерезису. Це пов'язане із утворенням у дрібних шпаринах менісків з частинок води [5, 7], що потрапили туди при насиченні пластини вологою.

При високих температурах зменшення вологості довкілля призводить до дуже швидкого зменшення кількості води ззовні зразка, тоді як всередині шпарин звільнення від молекул води відбувається повільніше через наявність зазначених менісків. Ефект запізнення, що виникає при цьому, сповільнює вивільнення пластини від вологи, отже, тій самій вологості відповідатиме занижене значення опору пластини, що добре помітно з Рис. 5. Можна бачити, що якщо зазначене запізнення при 40 °С є незначним, то при 60 °С воно вже досить суттєве, і цей ефект буде тим сильнішим, чим вище температура повітря [28, 39].

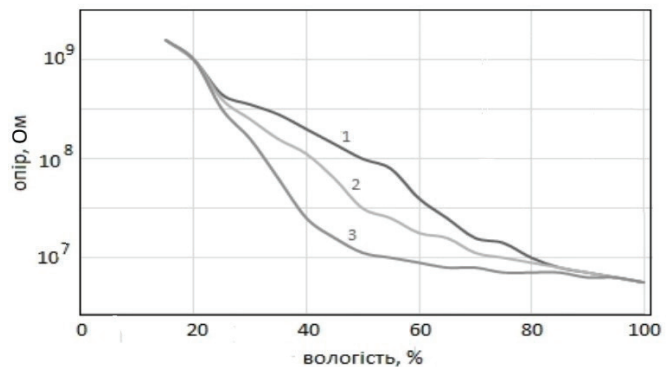


Рис. 5. Ізотерми залежності електричного опору шпаристих стекол від вологості довкілля:

- 1 – при зростанні вологості або її зменшенні у межах температур від –20 °С до 30 °С;
- 2 – у разі зменшення вологості при температурі 40 °С;
- 3 – у разі зменшення вологості при температурі 60 °С.

Отже, при зменшенні вологості для кожної температури треба будувати дві відповідні окремі гілки сорбційного гістерезису залежності опору від вологості. Через це, використання сенсорів подібного типу для контролю

вологості при тропічному кліматі вимагатиме компенсаційних пристроїв із мікропроцесорною технікою, які б, в залежності від напрямку змінення вологості, автоматично перемикали сенсор вологості на необхідну гілку гістерезису. Зазначені пристрої даний час не складають технічної проблеми і їхня вартість не є обтяжною. Такі пристрої, до того ж, можуть виконувати і певні сервісні функції, що робить сенсори інтелектуалізованими і розширюють сферу їхнього застосування.

Зазначений гістерезисний ефект несуттєво впливає на роботу резистивного сенсора вологості в умовах помірного клімату, оскільки він спостерігається лише при температурах, що значно перевищують кімнатну. Разом із тим суттєвою перевагою сенсорів зазначеного типу є працездатність при низьких температурах, в тому числі, негативних, що дає змогу використовувати їх, наприклад, у сільському господарстві для підтримання необхідних умов у овочесховищах тощо.

Створення омичного контакту до шпаристих ситем

Як наголошувалося вище, невирішеною проблемою при розширенні царини застосування шпаристих систем взагалі, і шпаристих силікатних стекол зокрема, залишається висока ніздрюватість поверхні зразків [3–4, 35, 38–39], що ускладнює утворення надійного контакту для вимірювання опору. Через це звичайний зразок шпаристого силікатного скла навіть після вбудови провідної фази в спосіб, зазначений у попередній частині цього підрозділу, не може безпосередньо відігравати роль активного елемента резистивного сенсора вологості [35, 38]. Ця проблема теж розв'язується первиною вуглецевою обробкою, проте, вона має бути частковою, тобто шляхом маскування [35] із використанням спеціально розробленого струбциноподібного утримувача зразка торкатися лише торців пластини. При цьому на них створюються ділянки із підвищеною концентрацією графіту, що має подолати підвищену ніздрюватість поверхні пластини і забезпечити можливість формування омично-

го контакту до чутливого елемента. Прийнятні контакти до нього можна створити за допомогою індій-галієвої, силіконової або іншої провідної пасти.

Підчас часткової первинної вуглецевої обробки стандартний зразок за допомогою струбциноподібного утримувача занурюється торцями 5×0.5 мм² у розчин глюкози завглибшки на $0.5 \div 1$ мм. Це створює умови, що майже відповідають типовій задачі щодо дифузії зі сталого джерела. Згідно другого закону Фіка на етапі заганняння домішки у систему за час t на відстані x від межі розділу між розчином глюкози та пластиною виникне концентрація глюкози C_x

$$C_x = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (4)$$

Тут C_0 – початкова концентрація просочуючого розчину. Коефіцієнт D є певним аналогом коефіцієнту дифузії і зветься коефіцієнтом просочування. Він суттєво відрізняється від коефіцієнту дифузії, бо на відміну від нього описує проникнення не окремих атомів домішки у міжатомний простір зразка, а просочування досить крупних молекул глюкози у наношпарини шпаристого скла, які у порівнянні із міжатомними відстанями теж досить великі (див. Рис. 2). Коефіцієнт просочування залежить від типу скла, точніше таких його параметрів, як шпаристість, розподілення шпарин за розмірами, наявність залишкового силікагелю у шпаринах та його кількість, а також від температури, при якій відбувається просочування.

Розподілення глюкози всередині пластини шпаристого скла після насичення нею зразка з обох торців схематично зображено на Рис. 6.



Рис. 6. Розподілення глюкози всередині пластини шпаристого скла.

Пунктирною лінією позначено глибину занурення пластини у розчин. Звернемо увагу, що обидві криві демонструють не конфігурацію профілю просоченої глюкози, а лише відображають зменшення її концентрації при віддаленні від джерела просочування.

Відзначимо, що додаткова функція помилок досить повільно збігається при спробі розкладення у ряд. Тому для аналітичної оцінки концентрації прониклої глюкози на невеличку відстань x від джерела, зазвичай, використовується розкладення у ряд Маклорена, тоді як на великих відстанях краще віддати перевагу асимптотичному зображенню цієї функції. У першому випадку маємо

$$C_x = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^{2n+1}}{n!(2n+1)} \right], \quad (5)$$

а у другому

$$C_x = C_0 \frac{\exp\left(-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right)}{\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\sqrt{\pi}} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n)!}{n! \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)^{2n}} \right]. \quad (6)$$

Незважаючи на дуже повільний збіг, практично для кожного конкретного випадку у зазначених межах можна зберегти у цих досить громіздких виразах лише кілька перших доданків. Отже маємо для малих x :

$$C_x \approx C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x^3}{6\sqrt{(Dt)^3}} \right) \right], \quad (7)$$

а для великих:

$$C_x \approx C_0 \frac{\exp\left(-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right)}{\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2Dt}{x^2} + \frac{12(Dt)^2}{x^4} \right]. \quad (8)$$

Надалі пластина шпаристого скла, насичена з обох протилежних торців глюкозою на зазначений вище спосіб, піддається відпалу із метою термічного розкладення прониклої глюкози безпосередньо у шпаринах, під час якого одночасно відбувається розганяння графіту, що утворюється. Цей процес є певним аналогом задачі щодо дифузії з обмеженого джерела. Якщо вважати, що концентрація глюкози на торцях пластини у момент початку процедури терморозкладення співпадала із C_0 , а у довільній точці x визначалася наведеними вище рівняннями і дорівнювала C_x , то нова концентрація C_{x1} у момент часу t визначатиметься виразом:

$$C_{x1} = C_x \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (9)$$

Розподілення наночастинок графіту у сформованому зазначеною вище термообробкою ансамблі зображено на Рис. 7. Тут зображені криві знов відповідають не конфігурації графіту у шпаристому склі, а лише зменшенню його кількості при віддаленні від торця пластини.



Рис. 7. Розподілення наночастинок графіту у сформованому ансамблі.

Порівняння зображень на Рис.6 та Рис.7 демонструє, що частинки графіту у сформованому ансамблі, на відміну від наночастинок глюкози, сконцентровано переважно біля торців і при віддаленні від них зазначена концентрація досить швидко сходиться нанівель. Таким чином на торцях пластини утворюються ділянки із підвищеною провідністю, наявність яких аніяк не впливає на властивості решти зразка. За допомогою обробки місця, де сконцентровано наночастинки графіту, силіконовою або якоюсь іншою провідною пастою, на торцях зразка виникає омичний контакт до пластини шпаристого скла. Виниклі провідні ділянки мають вигляд скла типу А, підданого первинній вуглецевій обробці, що плавно переходить у чисте скло типу А (і теж саме у випадку зразків інших типів). Слід відзначити, що в такий спосіб можна позбутися ніздрюватості для будь-якої шпаристої системи і сформувати до неї омичний контакт [35,38].

Висновки

Шпаристі силікатні стекла завдяки своїм хімічним, механічним, абсорбційним та люмінесцентним властивостям являють собою слушне модельне середовище для формування

ансамблів наночастинок речовин, що застосовні у наноелектроніці та сенсоріці.

Крім зазначених переваг шпаристе силікатне скло має певні недоліки, а саме, його власний електричний опір є дуже великим, а поверхня є дуже нідздрюватою, що унеможливує створення надійного контакту.

Зазначені недоліки не заважають на безконтактній основі використовувати люмінесцентні властивості ансамблів наночастинок у шпаристих стеклах.

Зазначену ваду можна усунути шляхом формування провідної фази всередині шпарин скла у вигляді ансамблю наночастинок речовини із високою провідністю.

Це відкриває можливість використання шпаристого силікатного скла для електричних застосувань, зокрема для створення на його базі чутливого елемента сенсора вологості резистивного типу, оскільки зазначена речовина із вбудованою у неї струмопровідною фазою являє собою вологочутливу систему.

Важливою перевагою сенсорів вологості зазначеного типу є їхня працездатність при негативних температурах і можливість їхньої інтелектуалізації із використанням мікропроцесорної техніки.

Список використаної літератури

[1]. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V. The boundary influence on the optical and luminescent properties of the quantum dots of the CdS in a polymer // *Fizika i khimiya tverdogo tela*, 12(2) (2011) 355–358.

[2]. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V. Influence of the Surface on the Spectrum of Luminescence NC CdS in Gelatine Matrix // *Photoelectronics* 21 (2012) 50–56.

[3]. Doycho I. K. Study of the photoluminescent properties of nanoparticles ensembles of dyes // In the book: *Non equilibrium processes in the sensor structures* / V. A. Smyntyna (ed.), ONU, Odesa (2015) 120–170.

[4]. Doycho I. K., Grinevych V. S., and Filevska L. M. Porous Silica Glasses as a Model Medium for the Formation of Nanoparticles Ensembles: Review // In the book: *Advanced*

Nanomaterials for Detection of CBRN, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology / J. Bončca, S. Kruchinin (eds.), Springer Nature B. V. (2020) 283–294; https://doi.org/10.1007/978-94-024-2030-2_21.

[5]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K. Relative changes of porous glass dimensions in humid ambiance // *Journal of Porous Materials*, 7 (2000) 465–467.

[6]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Lishchuk D. V., Prokopovich L. P., Safronsky E. D., Rysiakiewicz-Pasek, E., Roizin Ya. O. Linear extension of porous glasses with modified internal surface in humid environment // *Optica Applicata*, 30(4) (2000) 605–611.

[7]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Safronsky E. D. Humidity dependencies of porous sol-gel and silica glass linear sizes // *Material Science*, 20(2) (2002) 23–27.

[8]. Rysiakiewicz-Pasek E., Vorobyova V. A., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T. Effect of potassium nitrate treatment on the adsorption properties of silica porous glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346 (2004) 260–264.

[9]. Tyurin O. V., Bercov Y. M., Zhukov S. O., Levitskaya T. F., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E. Dye aggregation in porous glass // *Optica Applicata*, 40(2) (2010) 311–321; http://opticaapplicata.pwr.edu.pl/files/pdf/2010/no2/optappl_4002p311.pdf.

[10]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K. The influence of anneal of incorporated carbon on the photoluminescence properties of porous glass and porous silicon // In the book: *Polish Ceramic Bulletin 19, Ceramics 57 / Porous and Special Glasses (Proceedings of the 4-th International Seminar PGL'98)* / L. Stoch (eds.), Polish Ceramic Society, Krakow (1998) 59–64.

[11]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Safronsky, E. D. Influence of carbon multiple treatments on the photoelectrical properties of porous glasses // *Radiation Effects &*

- Defects in Solids, 158 (2003) 427–432; Doi: 10.1080/1042015022000037292.
- [12]. Doycho I. K., Filevska L. M., Grinevych V. S. Gas sensitivity of some nanoparticles ensembles in porous glass // *Photoelectronics*, 30 (2021) 67–74.
- [13]. Doicho I. K., Heveliuk S.A., Lepikh Ya. I., Rysiakiewicz-Pasek E. Osoblyvosti hazochutlyvosti barvnykiv na bazi kompleksiv 4-valentnoho stanumu // *SEMST*, 14(1) (2017) 31–40; DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96436>.
- [14]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Lepikh Ya. I., Rysiakiewicz-Pasek E. Nature of gas sensitivity of dyes on the base of Sn(IV) complexes // *Optica applicata*, 49(3) (2019) 427–436; http://opticaapplicata.pwr.edu.pl/files/pdf/2019/no3/optappl_4903p427.pdf.
- [15]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Rysiakiewicz-Pasek E. Photoluminescence of tautomeric forms of nanoparticle ensembles of dyes based on the 4-valence stannum complexes in porous silica glass // *Photoelectronics*, 24 (2015) 30–37.
- [16]. Gevelyuk S. A., Rysiakiewicz-Pasek E., Doycho I. K. Dependence of photoluminescence of nanoparticle ensembles of stannum (IV) complexes in silica porous matrix on concentration of saturating solution // *Photoelectronics*, 25 (2016) 40–47.
- [17]. Patent Ukrainy na vynakhid № 119092, Sensor amiaku: MPK G01N21/64 (2006. 01) / Heveliuk S.A., Doicho I.K., Lepikh Ya. I.; zareiestrovano u Derzhreiestri patentiv na vynakhody 25.04.2019.
- [18]. Patent Ukrainy na vynakhid № 118415, Sensor pariv khlorystoho vodniu: MPKG01N21/76 (2006. 01) / Lepikh Ya. I., Doicho I. K., Heveliuk S. A.; zareiestrovano u Derzhreiestri patentiv na vynakhody 10.01.2019.
- [19]. Rysiakiewicz-Pasek E., Zalecka M., Polańska J. Optical properties of CdS-doped porous glass // *Optical Materials*, 30(5) (2008) 777–779.
- [20]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T., Zhukov S. A. Photoluminescence and structural properties of nano-size CdS inclusions in porous glasses // *Photoelectronics*, 16 (2007) 75–79.
- [21]. Rysiakiewicz-Pasek E., Polańska J., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T., Zhukov S. A. The photoluminescent properties of CdS clusters of different size in porous glasses // *Optica Applicata*, 28(1) (2008) 93–100.
- [22]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Ptashchenko O. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Zhukov S. O., Luminescence kinetics peculiarities of porous glasses with CdS inclusions // *Photoelectronics*, 17 (2008) 43–47.
- [23]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Ptashchenko O. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Tolmachova T. N., Tyurin O. V., Zhukov S. O. Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrixes // *Optica Applicata*, 40(2) (2010) 323–332.
- [24]. Hiroaki Uchiyama, Yuya Shirai, Hiromitsu Kozuka. Formation of spherical SnO₂ particles consisting of nanocrystals from aqueous solution of SnCl₄ containing citric acid via hydrothermal process // *Journal of Crystal Growth*, 319 (2011) 70–78.
- [25]. Gevelyuk S. A., Grinevych V. S., Doycho I. K., Lepikh Ya. I., Filevska L. M. Photoluminescence of SnO₂ nanoparticle ensemble in porous glass with column structure // In the book: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL), Sozopol, Bulgaria, (2019) 416; doi:10.1109/CAOL46282.2019.9019433.
- [26]. Lim H. N., Nurzulaikha R., Harrison I., Lim S. S., Tan W. T., Yeo M. C. Spherical Tin Oxide SnO₂ Particles Fabricated via Facile Hydrothermal Method for Detection of Mercury (II) Ions // *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 4329 <http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6094329.pdf>.
- [27]. Doycho I. K., Filevska L. M., Gevelyuk S. A., Grinevych V. S. The medium influence on the luminescence intensity of SnO₂ nanoparticles ensembles in a porous silicate glass matrix // In the book: Book of Abstracts of the 8th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2020), August 26–29, Lviv (2020) 79.

- [28]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Filevska L. M., Grinevych V. S. The Medium Influence on the Luminescence Intensity of SnO₂ Nanoparticles' Ensembles in a Porous Silicate Glass Matrix // In the book: *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications (NANO 2020)* / O. Fesenko, L. Yatsenko (eds), Springer Proceedings in Physics 264, Springer Cham. (2021) 75–81, https://doi.org/10.1007/978-3-030-74800-5_5.
- [29]. Gevelyuk S. A., Grinevych V. S., Doycho I. K., Filevska L. M. The active environment influence on the luminescence of SnO₂ nanoparticles' ensembles in a porous matrix // *Applied Physics A*, 126(12) (2020) art. id. 919; <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04101-4>.
- [30]. Gevelyuk S. A., Grinevich V. S., Doycho I. K., Lepikh Ya. I., Filevska L. M. The Radiation Peculiarities of Nanoscale SnO₂ in a Porous Matrix // *J. of nano- and electronic physics*, 129(3) (2020) 03020–03023; https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/3027.
- [31]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Filevska L. M., Grinevych V. S. Catalysis of Wastewater Pollutants by Ruthenium Nanooxide in Porous Glass // In the book: *The 9th International Conference Nanotechnology, and Nanomaterials (NANO 2021)*, August 25–27, Lviv, (2021) 38.
- [32]. Doycho I. K., Geveliuk S. A., Filevska L. M., Grinevich V. S. Catalysis of Wastewater Pollutants by Ruthenium Nanooxide in Porous Glass // In the book: *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications (Selected Proceedings of the IX International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2021)*, 25–28 August 2021, Lviv, Ukraine) / O. Fesenko, L. Yatsenko (eds), Springer Proceedings in Physics, 280, Part I: Nanochemistry and Biotechnology, Chapt. 3, Springer Cham. (March, 2023) 39–46; DOI: 10.1007/978-3-031-18104-7_3.
- [33]. Lepikh Ya. I., Doycho I. K. Catalytic oxidation of the aromatic substances with ruthenium dioxide // *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE*, 24(3) (2023) 499–502; DOI: 10.15330/pcss.24.3.499–502.
- [34]. Doycho I., Lepikh Ya., Filevska L., Rysiakiewicz-Pasek E., Grinevych V. Formation of a conducting phase in Porous Glasses // In the book: *The 10th International, Conference Nanotechnology, and Nanomaterials (NANO 2022)*, August 25–27, Lviv, (2022) 52.
- [35]. Doycho I., Lepikh Ya., Filevska L., Rysiakiewicz-Pasek E., and Grinevych V. Formation of a Conducting Phase in Porous Glasses. // In the book: *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* / O. Fesenko and L. Yatsenko (eds.), Springer Proceedings in Physics 297, Chapter 10, Springer Cham. (2023) 243–251; https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_15.
- [36]. Lepikh Ya. I., Doicho I. K. Chutlyvist do volohy sylikatnoho skla i stvorennia na yoho osnovi sensora // *SEMST*, 20(1) (2023) 31–35.
- [37]. Hubert Grange, Jean-Sebastien Danel, Brigitte Desloges, and Vincent Jousseume, US patent 8739622 B2, Jun. 3, 2014, G01N27/00.
- [38]. Lepikh Ya. I., Doycho I. K. Properties of silica porous glasses with the nanoparticle ensembles of some compounds. Review // *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE*, 24(2) (2023) 323–334; DOI: 10.15330/pcss.24.2.323–334.
- [39]. Safronsky E. D., Roizin Y. O., Rysiakiewicz-Pasek E. Application of porous glasses for humidity control // *Optical Materials*, 5 (1996) 217–220.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2023 р.

UDC53.01/07:620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294629>

**NANOSTRUCTURED POROUS SILICA GLASS
AS PROMISING MATERIAL FOR SENSORS
(Review)**

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Interdepartmental Scientific-Educational Physics and Technical Center of MES and NAS of Ukraine
at the Odesa I. I. Mechnikov National University
Email: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

The work is devoted to the study of additional possibilities of using slotted silicate glasses in sensors. These substances are promising because they are chemically stable, mechanically durable and have a very wide inner surface. But due to the very large energy gap, they can glow only in the far ultraviolet range, and, moreover, the intrinsic electrical resistance of standard-sized samples turns out to be quite large. This hinders the direct use of slotted glass in the development of both luminescent and resistive type sensors. However, due to the peculiarities of their structure, these glasses can be used as a matrix for the formation of ensembles of nanoparticles of suitable substances, which are able to form a conductive phase inside the porous sample, which will significantly reduce its resistance, or glow in the visible part of the spectrum, while changing the parameters of its luminescence when the properties change the environment. The properties of slotted silicate glasses are systematized and methods of formation of ensembles of nanoparticles of substances suitable for use as an active element of some transmitters are described.

Keywords: nanostructured porous silica glass, sensors

УДК 53.01/07:620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294629>

**НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ СИЛКАТНЕ СКЛО
ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРИКИ
(Огляд)**

I. K. Дойчо, Я. І. Леніх

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

Реферат

Роботу присвячено дослідженню додаткових можливостей використання шпаристих силкатних стекел у сенсориці. Зазначені речовини є перспективними, бо вони хімічно стійкі, механічно тривкі та мають дуже розгорнуту внутрішню поверхню. Але через дуже велику енергетичну щільність вони можуть світитися лише у далекому ультрафіолетовому діапазоні і, до

того ж, власний електричний опір зразків стандартного розміру виявляється досить великим. Це вадить безпосередньому використанню шпаристого скла при розробці сенсорів як люмінесцентного, так і резистивного типу. Проте, завдяки особливостям своєї будови ці стекла можуть використовуватися як матриця для формування ансамблів наночастинок слухних речовин, які здатні утворити всередині шпаристого зразка провідну фазу, що суттєво зменшить його опір, або світитися у видимій ділянці спектру, змінюючи при цьому параметри своєї люмінесценції при зміні властивостей довкілля. Систематизовано властивості шпаристих силікатних стекол та описано способи формування ансамблів наночастинок речовин, придатних для використання як активного елементу деяких давачів.

Ключові слова: наноструктуроване шпаристе силікатне скло, сенсорика

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

PACS number(s): 81.05.Xj, 84.60.Rb

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294630>

ВПЛИВ ВИХРОВИХ СТРУМІВ НА ПАРАМЕТРИ АНІЗОТРОПНОГО УНІПОЛЯРНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

А. А. Ащеулов¹, О. С. Веренко², М. Я. Дерев'янчук², Д. О. Лавренюк²

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України

вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, ashcheulov.anatoly@gmail.com

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58002, Україна, m.derevianchuk@ukr.net

ВПЛИВ ВИХРОВИХ СТРУМІВ НА ПАРАМЕТРИ АНІЗОТРОПНОГО УНІПОЛЯРНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

А. А. Ащеулов, О. С. Веренко, М. Я. Дерев'янчук, Д. О. Лавренюк

Анотація. Проведена оцінка впливу вихрових термоелектричних і електричних струмів та вихрових теплових потоків на величину поперечного термоЕРС E_{\perp} і ККД η анізотропного уніполярного термоелемента. У випадку поперечного термоЕРС анізотропного уніполярного термоелемента оцінка такого впливу проводилась з врахуванням вихрового струму який обумовлений анізотропією термоЕРС, а для оцінки ККД η – з врахуванням вихрових струмів, що обумовлені анізотропією коефіцієнтів термоЕРС α_{ik} , електропровідності σ_{ik} і теплопровідності κ_{ik} ($i, k = 1..3$). Результати досліджень показали, що вплив вихрового термоелектричного струму веде до зміни значення оптимального кута нахилу γ та деякого зменшення величини поперечного термоЕРС E_{\perp} . ККД η під дією вихрових термоелектричних і електричних струмів та вихрового теплового потоку зазнає значнішого впливу. Проведені дослідження показують, що такі анізотропні уніполярні термоелементи на основі стандартних анізотропних уніполярних матеріалів (наприклад, $CdSb$ –антимонід кадмію) можуть бути використано у якості сенсорів приймачів прохідного типу для контролю густини лазерного випромінювання у спектральному діапазоні 2,9–40,0 мкм.

Ключові слова: анізотропія, термоелемент, вихровий струм, термоЕРС, електропровідність, теплопровідність, ККД

THE INFLUENCE OF EDDY CURRENTS ON PARAMETERS OF ANISOTROPIC UNIPOLAR THERMOELEMENT

A. A. Ashcheulov, O. S. Verenko, M. Ya. Derevianchuk, D. O. Lavreniuk

Abstract. The impact of eddy thermoelectric and electric currents and eddy heat fluxes on the value of transverse thermoEMF E_{\perp} and efficiency η of an anisotropic unipolar thermocouple was evaluated. In the case of transverse thermoEMF of an anisotropic unipolar thermoelement, the assessment of such influence was carried out taking into account the eddy current caused by the anisotropy of the thermoEMF, and for the evaluation of the efficiency η – taking into account the eddy currents caused by the anisotropy of the coefficients of thermoEMF α_{ik} , electrical conductivity σ_{ik} and thermal conductivity κ_{ik} ($i, k = 1..3$). The research results showed that the effect of the eddy thermoelectric current leads to a change in the value of the optimal angle of inclination γ and a certain decrease in the value of the transverse thermoelectric power E_{\perp} . Efficiency η under the action of eddy thermoelectric and electric currents and eddy heat flow is more significantly affected. The conducted studies show that such anisotropic unipolar thermoelements based on standard anisotropic unipolar materials (for example, *CdSb* – cadmium antimonide) can be used as sensors of pass-through type receivers to control the density of laser radiation in the spectral range of 2.9–40.0 μm .

Keywords: anisotropy, thermocouple, eddy current, thermoEMF, electrical conductivity, thermal conductivity, efficiency

Вступ

У 1882 році В. Томсон отримав вираз поперечного термоЕРС, що виникає у анізотропних структурах. Пізніше, Г. Бореліус, керуючись результатами досліджень В. Томсона, записав формулу для поперечного термоЕРС у залежності від геометричних розмірів анізотропної пластини. [1]. Експериментальні дослідження цього явища було проведено на початку 60-х років минулого століття Л. Анагичуком [2, 3].

Наявність однієї гілки, відсутність класичних спаїв, взаємоперпендикулярність електричного та теплового полів сприяло підвищенню інтересу дослідників, що привело до появи низки різноманітних пристроїв та приладів на його основі [4]. У цьому напрямку вже опубліковано досить велику кількість досліджень, які показали його перспективність, яка, на жаль, стримується малим значенням термоелектричної ефективності існуючих анізотропних уніполярних термоелектричних матеріалів (АУТМ). Відомі різні процеси визначення добротності анізотропних термоелектричних матеріалів, у тому числі і безконтактним спо-

собом [5]. Проте всі отримані результати вимірювань свідчать про необхідність відшукання способів і методів покращення існуючих показників термоелектричної ефективності АУТМ.

Фізична модель анізотропного уніполярного термоелемента

Основними параметрами анізотропних термоелементів запропонованих В. Томсоном на основі АУТМ є поперечна термоЕРС E_{\perp} та його ККД η , які для невеликих ΔT при нехтуванні впливами ефектів Томсона і Бріджмена, представляються наступними виразами

$$E_{\perp} = \frac{1}{2}(\alpha_{11} - \alpha_{22}) \sin 2\gamma \frac{a}{b} \Delta T, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{4} Z_u (T_1 - T_2), \quad (2)$$

де Z_u – добротність АУТМ у класичному представленні. Цей параметр Z_u , у класичному вигляді, для анізотропного уніполярного термоелемента (АУТ) поперечного типу представляється наступним виразом [3]

$$Z_u = \frac{\sigma_{11}\sigma_{22}(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma}{(\kappa_{11} \cos^2 \gamma + \kappa_{22} \sin^2 \gamma)(\sigma_{11} \cos^2 \gamma + \sigma_{22} \sin^2 \gamma)}, \quad (3)$$

де $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \sigma_{11}, \sigma_{22}, \kappa_{11}, \kappa_{22}$ – діагональні компоненти тензорів другого рангу $\hat{\alpha}$ (тензор термоЕРС), $\hat{\sigma}$ (тензор електропровідності), $\hat{\kappa}$ (тензор теплопровідності) які мають наступний вигляд [6]

$$\hat{\alpha} = \alpha_0 \begin{vmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{vmatrix}, \quad \hat{\sigma} = \sigma_0 \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}, \quad (4)$$

$$\hat{\kappa} = \kappa_0 \begin{vmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{vmatrix}.$$

Як відомо АУТ являє собою прямокутну пластину довжиною a , шириною b та висотою c вибрана кристалографічна вісь OX з зна-

ченнями $\alpha_{11}, \sigma_{11}, \kappa_{11}$ та вісь OY з значеннями $\alpha_{22}, \sigma_{22}, \kappa_{22}$ розташовано у площині її бічної грані $a \times b$ та орієнтовано під деяким кутом γ (Рис. 1).

Таке розташування веде до появи, як поперечної так і поздовжньої складових вищезазначених тензорів

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_0 (\alpha_{11} \cos^2 \gamma + \alpha_{22} \sin^2 \gamma), \quad \alpha_{\perp} = \alpha_0 (\alpha_{11} - \alpha_{22}) \sin \gamma \cos \gamma, \quad (5)$$

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_0 (\sigma_{11} \cos^2 \gamma + \sigma_{22} \sin^2 \gamma), \quad \sigma_{\perp} = \sigma_0 (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \sin \gamma \cos \gamma, \quad (6)$$

$$\kappa_{\parallel} = \kappa_0 (\kappa_{11} \cos^2 \gamma + \kappa_{22} \sin^2 \gamma), \quad \kappa_{\perp} = \kappa_0 (\kappa_{11} - \kappa_{22}) \sin \gamma \cos \gamma. \quad (7)$$

Згідно співвідношення Самойловича [7, 8]

$$\frac{\partial \alpha_{11}}{\partial x} \neq \frac{\partial \alpha_{22}}{\partial y}, \quad \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \neq \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial y}, \quad \frac{\partial \kappa_{11}}{\partial x} \neq \frac{\partial \kappa_{22}}{\partial y} \quad (8)$$

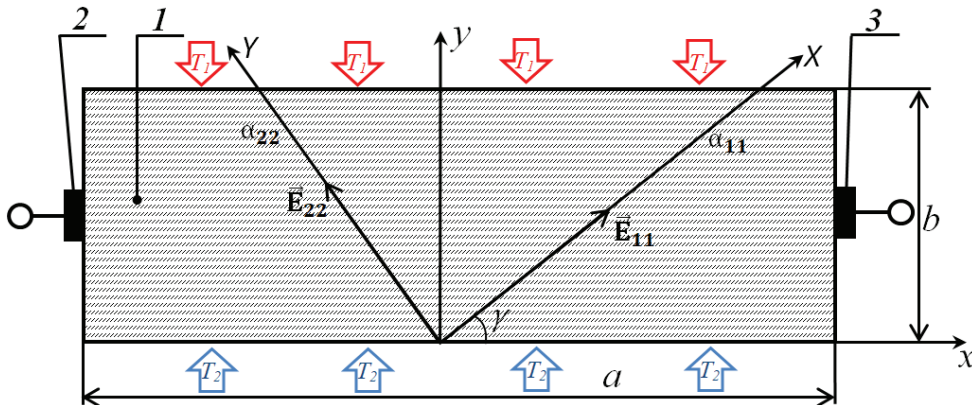


Рис. 1. Структурна схема анізотропного уніполярного термоелемента (T_1 – температура гарячої грані пластини, T_2 – температура холодної грані пластини, 1 – анізотропна пластинка, 2, 3 – вихідні контакти).

прикладання градієнта температур $\partial T / \partial y$ веде до виникнення в її об'ємі відповідних бокових вихрових термоелектричних і електричних полів та струмів, вихрового теплового потоку [9], які дещо змінюють величину термоелектричної добротності Z_u .

Для оцінки величини їх впливу на поперечну термоЕРС Томсона E_{\perp} та ККД η знаходимо коефіцієнти перетворення $m_{\alpha}, m_{\sigma}, m_{\kappa}$, які матимуть наступний вигляд:

$$m_{\alpha} = \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel}} = \frac{(\alpha_{11} - \alpha_{22}) \tan \gamma}{\alpha_{11} + \alpha_{22} \tan^2 \gamma}, \quad (9)$$

$$m_{\sigma} = \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \tan \gamma}{\sigma_{11} + \sigma_{22} \tan^2 \gamma}, \quad (10)$$

$$m_{\kappa} = \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{\parallel}} = \frac{(\kappa_{11} - \kappa_{22}) \tan \gamma}{\kappa_{11} + \kappa_{22} \tan^2 \gamma}. \quad (11)$$

Відмітимо, що коефіцієнти $m_\alpha, m_\sigma, m_\kappa$ визначаються як коефіцієнтами анізотропії $K_\alpha = \alpha_{11}/\alpha_{22}$, $K_\sigma = \sigma_{11}/\sigma_{22}$, $K_\kappa = \kappa_{11}/\kappa_{22}$, так і тангенсом кута нахилу – $\tan \gamma$. При цьому, в залежності від застосованого АУТМ, ці коефіцієнти можуть мати значення як більші за 1, так і менші 1. Також слід відмітити, що у залежності від значень $K_\alpha, K_\sigma, K_\kappa$ залежить напрямок обертання вихорів з ламінарним характером течії, що виникають в об'ємі АУТМ. При

$K_\alpha, K_\sigma, K_\kappa \in (0;1)$ вихорі мають лівосторонній напрям обертання, а при $K_\alpha, K_\sigma, K_\kappa \in (1; \infty)$ – правосторонній.

У випадку протікання струму через АУТ у режимі охолодження – числовий аналіз значень показує, що для вивчення впливу цих величин на значення добротності Z_u оптимальніше застосовувати зведений коефіцієнт перетворення m_z

$$m_z = \frac{m_\alpha^2 \cdot m_\sigma}{m_\kappa} = \frac{(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 (\sigma_{11} - \sigma_{22}) (\kappa_{11} + \kappa_{22} \tan^2 \gamma) \tan^2 \gamma}{(\alpha_{11} + \alpha_{22} \tan^2 \gamma)^2 (\sigma_{11} + \sigma_{22} \tan^2 \gamma) (\kappa_{11} - \kappa_{22})}. \quad (12)$$

При використанні такого класичного анізотропного уніполярного матеріалу, як антимонід кадмію ($CdSb$) в області температур $200-280 K$, вищезгадані коефіцієнти характеризуватимуться наступними величинами $K_\alpha, K_\kappa \in (0;1)$, а $K_\sigma \in (1; \infty)$ [10].

Для інших матеріалів ($Zn, Bi, ZnSb, CdAs_2, \dots$) коефіцієнти $K_\alpha, K_\sigma, K_\kappa$ характеризуються іншими значеннями.

На Рис. 2 наведено залежність функції $m_\alpha(K), m_\sigma(K), m_\kappa(K)$ аналіз якого показує, що величина m при $0 < K < 1$ обмежена значенням (-1) .

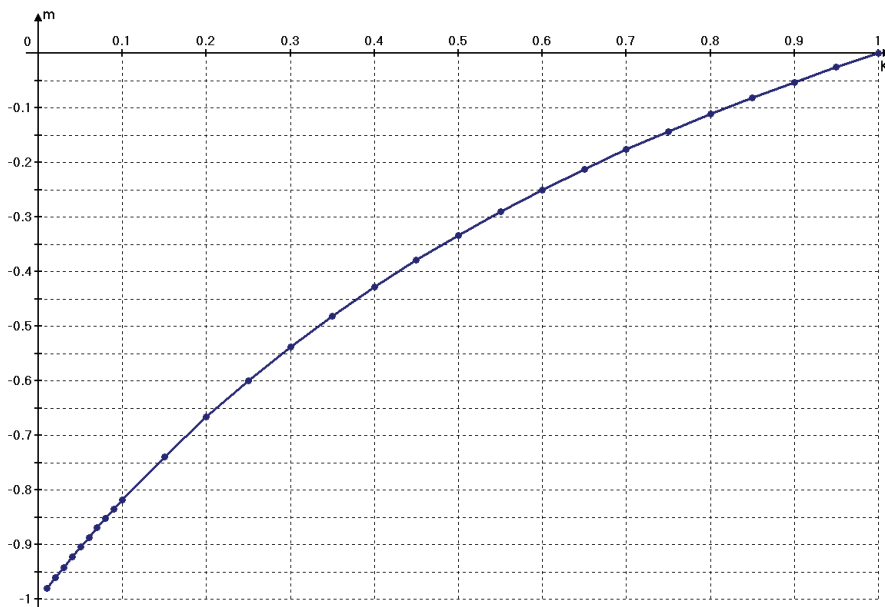


Рис. 2. Залежність $m(K)$, при куті $\gamma = 45^\circ$ ($0 < K < 1$).

Для $1 < K < \infty$, при куті $\gamma = 45^\circ$, функції $m_\alpha(K), m_\sigma(K), m_\kappa(K)$ обмежені верхнім значенням 1 (Рис. 3).

Таким чином загальний вигляд термоелектричної добротності АУТ матиме наступний вигляд:

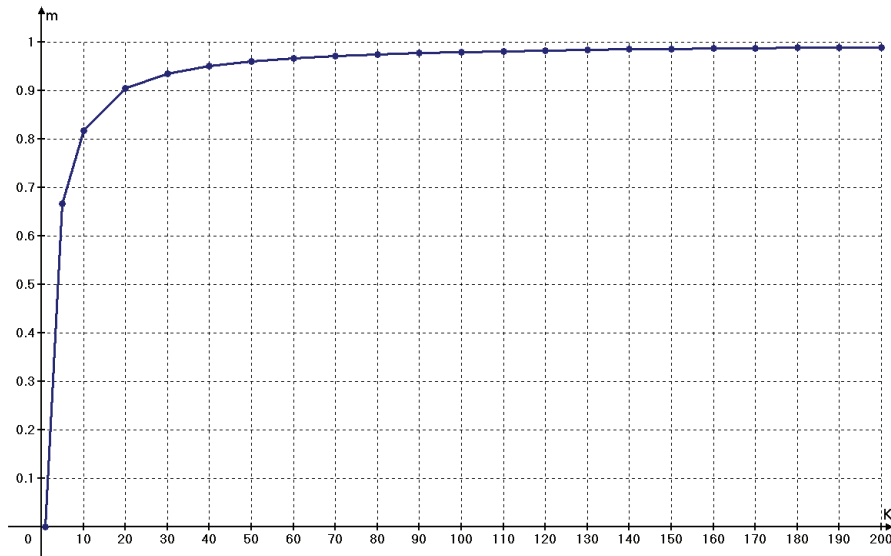


Рис. 3. Залежність $m(K)$, при куті $\gamma = 45^\circ$ ($1 < K < \infty$).

$$Z_u^* = Z_u \cdot m_z = \frac{\sigma_{11}\sigma_{22}(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 (\sigma_{11} - \sigma_{22})^3 \tan^4 \gamma}{(\alpha_{11} + \alpha_{22} \tan^2 \gamma)^2 (\sigma_{11} + \sigma_{22} \tan^2 \gamma)^2 (\kappa_{11} - \kappa_{22})}. \quad (13)$$

Для отримання значення поперечного термоЕРС E_\perp^* із врахуванням вихрових токів з ламінарним характером течії необхідно використувати наступну формулу

$$E_\perp^* = E_\perp \cdot m_\alpha = \frac{4(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 \tan^2 \frac{\gamma}{2}}{(\alpha_{11} + \alpha_{22} \tan^2 \gamma) \left(1 + \tan^2 \frac{\gamma}{2}\right)^2} \frac{a}{b} \Delta T. \quad (14)$$

Обговорення

Для оцінки впливу вихрових термоелектричних струмів, з ламінарним характером течії, на значення поперечної термоЕРС E_\perp проведемо чисельні розрахунки на прикладі однієї уніполярної анізотропної структури. У таблиці 1, для порівняння, представимо значення термоЕРС E_\perp , обчислене за формулою (1) та значення термоЕРС E_\perp^* – згідно формули (14), для антимоніду кадмію ($CdSb$) в області температур 200–280 K ($a/b = 10$, $\Delta T = 1$). Наведемо значення E_\perp та E_\perp^* у випадках нахилу кристолографічної осі OX до довжини a під кутами $\gamma = 30^\circ; 45^\circ; 60^\circ$.

Таблиця 1

Значення термоЕРС при різних кутах нахилу вибраної кристолографічної осі

γ	30°	45°	60°
E_\perp (мкВ)	1281,72	1480,0	1281,72
E_\perp^* (мкВ)	535,11	940,09	1033,21

Із таблиці 1 робимо висновки, що у випадку застосування такого матеріалу, як антимонід кадмію ($CdSb$) вплив на поперечну термоЕРС E_\perp складає 58% ($\gamma = 30^\circ$), 36% ($\gamma = 45^\circ$) та 19% ($\gamma = 60^\circ$).

У відповідності роботі [11], для великих $Z_u^* \cdot \bar{T}$, більш точне ККД анізотропного уніполярного термоелемента, без врахування температурної залежності α , σ і κ , слід вираховувати за формулою

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{1}{1 + \frac{2(1 + \bar{M}_1)}{Z_u^* T_1}}, \quad (15)$$

де

$$\bar{M}_1 = \sqrt{\frac{\left[1 + Z_u^* \left(\bar{T} + \frac{T_1 - T_2}{2}\right)\right] \left[1 + Z_u^* \left(\bar{T} - \frac{T_1 - T_2}{2}\right)\right]}{Z_u^* (T_1 - T_2)}} \cdot \ln \frac{1 + Z_u^* \left(\bar{T} + \frac{T_1 - T_2}{2}\right)}{1 + Z_u^* \left(\bar{T} - \frac{T_1 - T_2}{2}\right)}. \quad (16)$$

Чисельні оцінки показують, що вихрові термоелектричні, електричні струми та теплові потоки, що характеризуються ламінарним характером течії дещо зменшують величини як поперечного термоЕРС E_{\perp} , так і ККД η АУТ.

Висновки

Досліджено вплив вихрових термоелектричних, електричних струмів та теплових потоків з ламінарним характером течії на величини термоЕРС E_{\perp} та ККД η . Результати досліджень показали, що у класичному випадку максимальне значення поперечного термоЕРС E_{\perp} спостерігається при куті $\gamma = 45^\circ$, а вплив вихрового термоелектричного струму обумовленого анізотропією коефіцієнта термоЕРС $\hat{\alpha}$ веде до зміни оптимального кута γ при деякому зменшенні величини термоЕРС.

Аналіз отриманих результатів демонструє, що вплив розглядуваних вихорів з ламінарним характером течії на поперечну термоЕРС E_{\perp} не такий суттєвий, як на ККД η . Чисельний аналіз показує, що у випадку застосування такого матеріалу, як антимонід кадмію (CdSb) вплив на поперечну термоЕРС складає 64% (при куті $\gamma = 45^\circ$), а на ККД вплив є суттєвішим.

Таким чином, вищезгаданий АУТ рекомендовано застосувати у якості сенсорів ряду оригінальних приладів та пристроїв, наприклад у якості сенсорів приймача прохідного типу для контролю густини лазерного випромінювання у спектральному діапазоні 2,9–40,0 мкм. [10, 12].

Список використаної літератури

[1]. AL. Chapt 13. William Thomson (Lord Kelvin) and thermoelectricity. In: Collins M, Dougal R, Koenig C, Ruddock I, editors. Kelvin, Thermodynamics and the Natural World. WIT

Press; 2015. pp. 337–362. doi: 10.2495/978-1-84564-149-8/014.

[2]. Anatyshuk L. I. Thermoelectricity. Vol. 1. Physics of Thermoelectricity. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity (1998).

[3]. Anatyshuk L. I. Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric power converters. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity (2003).

[4]. Whatmore R. W. Pyroelectric devices and materials // Rep. Prog. Phys. – v.49. – p.1335–1386 (1986).

[5]. Ashcheulov, A. A., Balaziukuk, V. N., Belychuk D. D., Lavreniuk, D. O., Romaniuk, I. S. and Romaniuk, B. I., Protse bezkontaktneho vyznachennia dobrotnosti anizotropnykh termoelektrychnykh materialiv, Patent Ukrainy № 143093 (2020) (in Ukrainian).

[6]. Nye J. F. Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford University Press, Oxford (1985).

[7]. Termoelektrychni i termomahnitni metody peretvorennia enerhii: konspekt lektsii profesora A. H. Samoilovycha. Chernivtsi: Ruta, 228 s. (2006) (in Ukrainian).

[8]. Ashcheulov, A, Derevianchuk, M, Lavreniuk, D. The method of turbulent transformation of energy. *Engineering Reports*. 5(7): e12620 (2023). doi: 10.1002/eng.2.12620.

[9]. Carslaw H., Jaeger J. Conduction of Heat in Solids. 2 edition. – Oxford University Press, USA, 510 p. (1959).

[10]. Ashcheulov A. A., Romaniuk I. S. Anizotropni optychni termoelementy na osnovi antymonidu kadmiu ta yikh zastosuvannia // A. A. Ashcheulov, I. S. Romaniuk. – Chernivtsi: Zoloti lytavry, 228 s. (2012) (in Ukrainian).

[11]. Slipchenko V. N. Do pytannia pro KKD anizotropnoho termoelementa // UFZh. – T. 21, № 1. – s. 124–129 (1976) (in Ukrainian).

[12]. Ashcheulov, A. A. Anizotropnyi termoelektrychnyi sensor, Patent Ukrainy № 39677 (2009) (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 28.11.2023 р.

PACS number(s): 81.05.Xj, 84.60.Rb

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294630>

THE INFLUENCE OF EDDY CURRENTS ON PARAMETERS OF ANISOTROPIC UNIPOLAR THERMOELEMENT

A. A. Ashcheulov¹, O. S. Verenko², M. Ya. Derevianchuk², D. O. Lavreniuk²

¹Institute of Thermoelectricity, National Academy of Sciences and Ministry of Education and Science of Ukraine, 1 Nauky Street, Chernivtsi, 58029, Ukraine, ashcheulov.anatoly@gmail.com

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynskogo Street, Chernivtsi, 58002, Ukraine, m.derevianchuk@ukr.net

Summary

The purpose of this study is to evaluate the influence of eddy thermoelectric and electric currents and eddy heat flows with a laminar flow character on the value of transverse thermoEMF E_{\perp} and efficiency η of an anisotropic unipolar thermocouple. In the case of transverse thermoEMF of an anisotropic unipolar thermoelement, the assessment of such influence was carried out taking into account the eddy current caused by the anisotropy of the thermoEMF, and for the evaluation of the efficiency η – taking into account the eddy currents caused by the anisotropy of the coefficients of thermoEMF α_{ik} , electrical conductivity σ_{ik} and thermal conductivity κ_{ik} ($i, k = 1..3$). The research results showed that the influence of the studied current leads to a change in the value of the optimal angle of inclination γ between one of the selected crystallographic axes and the length a of the thermoelement and to some decrease in the value of the transverse thermoelectric power. Efficiency η under the action of eddy thermoelectric and electric currents and eddy heat flow is more significantly affected. Numerical analysis shows that in the case of using such a material as cadmium antimonide, the effect on the transverse thermoEMF is 36% ($\gamma = 45^{\circ}$), and the effect on the efficiency is more significant.

Thus, the above-mentioned anisotropic unipolar thermocouple is recommended to be used as a sensor of a number of original devices and devices, for example, as sensors of a pass-through type receiver for controlling the density of laser radiation in the spectral range of 2.9–40.0 μm .

Keywords: anisotropy, thermocouple, eddy current, thermoEMF, electrical conductivity, thermal conductivity, efficiency

PACS number(s): 81.05.Xj, 84.60.Rb

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294630>

ВПЛИВ ВИХРОВИХ СТРУМІВ НА ПАРАМЕТРИ АНІЗОТРОПНОГО УНІПОЛЯРНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

А. А. Ащеулов¹, О. С. Веренко², М. Я. Дерев'янчук², Д. О. Лавренюк²

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України

вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, ashcheulov.anatoly@gmail.com

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58002, Україна, m.derevianchuk@ukr.net

Реферат

Метою даного дослідження є оцінка впливу вихрових термоелектричних і електричних струмів та вихрових теплових потоків з ламінарним характером течії на величину поперечного термоЕРС E_{\perp} і ККД η анізотропного уніполярного термоелемента. У випадку поперечного термоЕРС анізотропного уніполярного термоелемента оцінка такого впливу проводилась з врахуванням вихрового струму який обумовлений анізотропією термоЕРС, а для оцінки ККД η – з врахуванням вихрових струмів, що обумовлені анізотропією коефіцієнтів термоЕРС α_{ik} , електропровідності σ_{ik} і теплопровідності κ_{ik} ($i, k = 1..3$). Результати досліджень показали, що вплив струму, що досліджується, веде до зміни значення оптимального кута нахилу γ між однією із вибраних кристалографічних осей та довжиною a термоелемента і деякого зменшення величини поперечного термоЕРС E_{\perp} . ККД η під дією вихрових термоелектричних і електричних струмів та вихрового теплового потоку зазнає значнішого впливу. Чисельний аналіз показує, що у випадку застосування такого матеріалу, як антимонід кадмія вплив на поперечну термоЕРС складає 36% ($\gamma = 45^{\circ}$), а на ККД вплив є суттєвішим.

Таким чином вищезгаданий анізотропний уніполярний термоелемент рекомендовано застосовувати, як сенсор ряду оригінальних приладів та пристроїв, наприклад у якості сенсорів приймача прохідного типу для контролю густини лазерного випромінювання у спектральному діапазоні 2,9–40,0 мкм.

Ключові слова: анізотропія, термоелемент, вихровий струм, термоЕРС, електропровідність, теплопровідність, ККД

УДК 621.396.677.73

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294631>

МЕТОД ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗВОРОТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ АПЕРТУРНИХ АНТЕН

Я. І. Лепіх, А. О. Карпенко

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН та НАН України
при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова
e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

МЕТОД ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗВОРОТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ АПЕРТУРНИХ АНТЕН

Я. І. Лепіх, А. О. Карпенко

Анотація. Запропоновано та розроблено метод, що дозволяє суттєво знизити рівень зворотного випромінювання електромагнітних хвиль антен апертурного типу будь-якої конструкції. Суть методу полягає у збудженні уповільнених поверхневих хвиль на зовнішній стороні кромки апертури антени, що знаходяться у протифазі з електромагнітними хвилями зворотного випромінювання. Уповільнені поверхневі хвилі формуються імпедансною металевою гребінкою, що виконує функцію уповільнюючої системи, розміщеної на зовнішній стороні кромки розкриття антени.

Ключові слова: електромагнітні хвилі, антени апертурного типу, імпедансні структури, діаграма спрямованості

METHOD OF REDUCING THE LEVEL OF BACK RADIATION OF ELECTROMAGNETIC WAVES OF APERTURE ANTENNAS

Ya. I. Lepikh, A. O. Karpenko

Abstract. A method has been proposed and developed that allows you to significantly reduce the level of back radiation of electromagnetic waves of aperture-type antennas of any design. The essence of the method is the excitation of slowed surface waves on the outer side of the edge of the antenna aperture, which are in antiphase with electromagnetic waves of back radiation. Slowed surface waves are formed by an impedance metal comb, which performs the function of a retarding system, placed on the outer side of the opening edge of the antenna.

Keywords: electromagnetic waves, aperture type antennas, impedance structures, directional diagram

Вступ

Сучасні темпи зростання обсягів інформації, що передається, вимагають подальшого освоєння діапазону надвисоких частот (НВЧ). Для антенної техніки це означає перехід до антени апертурного типу, що працюють в гігагерцовому і терагерцовому діапазонах частот.

Головними перевагами антен апертурного типу є:

- висока спрямованість випромінювання;
- невеликі масогабаритні параметри;
- широкий діапазон робочих частот;
- можливість випромінювати електромагнітні хвилі великої потужності.

Однак існують різні фактори, що погіршують їх характеристики. Зокрема, виникнення зворотного випромінювання в область простору, що знаходиться за апертурою антени, в результаті чого в її діаграмі спрямованості (ДС) з'являється задня пелюстка, що обумовлено рядом явищ, серед яких найбільш вагомим є перевипромінювання електромагнітних хвиль струмами, що наводяться в контурі кромки отвору (розкриття) апертурної антени. Ця проблема актуальна і потребує вирішення.

До апертурного класу антен, що працюють у діапазоні надвисоких частот (НВЧ) відносяться, як відомо, рупорні, дзеркальні параболічні антени та фазовані антенні решітки [1]. Завдяки високим технічним характеристикам апертурні антени знайшли широке застосування у сучасних радіоелектронних системах зв'язку, радіолокації, радіонавігації, радіоастрономії, а також у космічних літальних апаратах.

Однією з переваг рупорних антен і фазованих антенних решіток є висока спрямованість випромінювання, яку характеризує ДС, широкий діапазон робочих частот, високий коефіцієнт корисної дії та можливість випромінювати електромагнітні хвилі великої потужності (до 100 МВт), що робить їх незамінними в радіолокації та космічному радіозв'язку. В той же час мають місце чинники, які негативно впливають на параметри антен апертурного типу, формуючи випромінюванням елек-

тромагнітних хвиль у зворотньому напрямку спотворену частину ДС відбираючи частину потужності випромінювання і суттєво погіршуючи можливості точної локації об'єкта. Тому усунення цих недоліків в апертурних антенах є актуальною задачею як в теоретичному так і в конструктивному плані [2].

У нашій роботі запропоновано та розроблено метод зменшення рівня зворотного випромінювання, що виникає на кромці вихідного отвору антени апертурного типу (ААТ), зокрема, антени рупорного типу.

Постановка задачі

Розглянемо поперечний переріз вихідного отвору ААТ, що є електричним контуром прямокутного перерізу K_1 , що випромінює електромагнітні хвилі (рис. 1). Джерелами електромагнітного поля є змінні струми i_1, i_2, i_3, i_4 . Припустимо, кожна сторона контуру випромінює у простір циліндричні хвилі з довжиною λ_0 і фазою φ_0 . Умовно розділимо весь простір на 2 області: A – область зворотного випромінювання, що знаходиться за ААТ; B – область прямого випромінювання, розташована попереду розкриття ААТ. Площина розділу цих областей збігається з площиною контуру K_1 . Помістимо геометричний центр контуру K_1 на початок системи координат. На осі z області напівпростору $A(-z, \pm x, \pm y)$ розмістимо контур K_2 , ідентичний контуру K_1 з геометричним центром з координатами $(0, 0, -l)$.

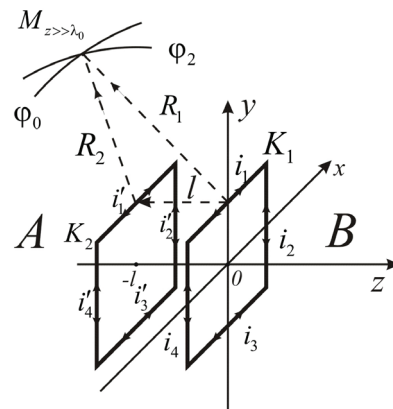


Рис. 1. Еквівалентна схема зниження рівня зворотного випромінювання.

Тоді електромагнітні хвилі, випромінювані контуром K_1 пройшовши відстань l за час $t_{зад}$ наведуть змінні струми i'_1, i'_2, i'_3, i'_4 в контурі K_2 . В результаті вийде система двох випромінюючих контурів – активного K_1 і пасивного K_2 , причому фаза випромінювання контуру K_2 - φ_2 відставатиме від фази φ_0 на час, необхідний електромагнітній хвилі для подолання відстані l .

У дальній зоні виділимо точку M . Відстань від початку системи координат до точки M має бути на багато разів більшою за довжину хвилі λ_0 [2]. Електромагнітні хвилі, випромінювані контурами K_1 і K_2 досягнуть точки $M_{z \gg \lambda_0}$ не одночасно, а за час $t_0 = \frac{R_1}{c}$ по радіус-вектору R_1 і $t_{зад} = \frac{l}{v} + \frac{R_2}{c}$, де v і c – швидкості поширення електромагнітних хвиль між контурами K_1 і K_2 , і у вільному просторі відповідно.

Оскільки R_1 і R_2 набагато більше відстані між контурами l можна вважати, що $R_1 = R_2 = R$. Необхідно визначити такий час затримки $t_{зад}$, при якому в точці спостереження $M_{z \gg \lambda_0}$ фази φ_0 і φ_2 відрізнятимуться одна від одної на величину π

$$t_{зад} - t_0 = \pi, \quad (1)$$

або

$$\frac{l}{v} - \frac{l}{c} = \frac{\lambda_0}{2c}. \quad (2)$$

У цьому випадку електричні та магнітні вектори полів, випромінюваних контурами K_1 і K_2 знаходяться в протифазі для будь-яких x, y, z , більших на порядок, ніж λ_0 , а результуюча щільність потоку потужності в дальній зоні напівпростору A прагне до нуля. У напівпросторі $B(z, \pm x, \pm y)$ в дальній зоні фази φ_0 і φ_2 збігатимуться, оскільки хвиля проходить між контурами відстань, що дорівнює $2l$ (туди і назад) за відповідний час $2t_{зад} = 2\pi$. Така лінія затримки забезпечує досягнення суттєвого зниження рівня зворотного випромінювання антени.

Методика розв'язання

Для виконання умов (1, 2) необхідно зменшити швидкість поширення електромагнітної енергії в області $z(0, -l)$. Для цього помістимо між провідниками контурів K_1 і K_2 уповільнюючу структуру, гребінчастої типу [3], виконану у вигляді плоского металевого гребінця (рис. 2).

Перший гребінь (a) відповідає контуру K_1 , останній гребінь (c) відповідає контуру K_2 .

При взаємодії плоскої електромагнітної хвилі з імпедансним металевим гребінцем над її поверхнею виникають уповільнені поверхневі хвилі. Електродинаміка цього процесу досить вивчена [3–7]. Розв'язавши рівняння (2) відносно швидкості поверхневої уповільненої хвилі v отримаємо:

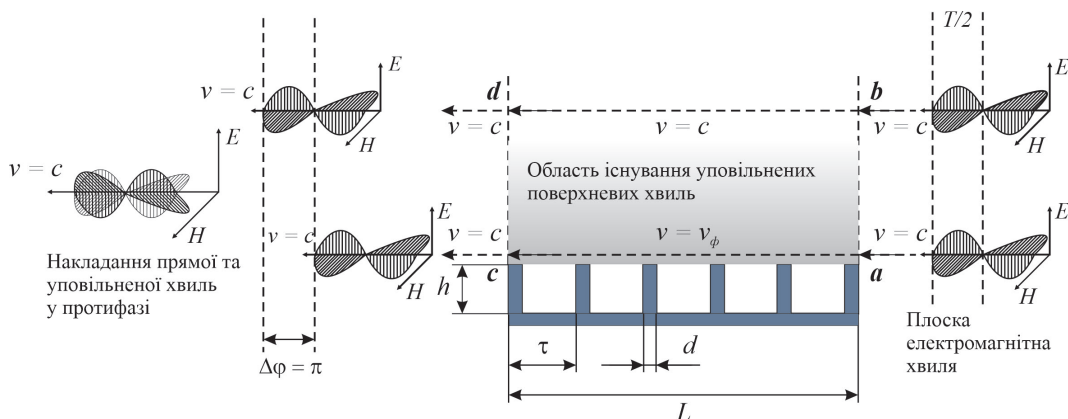


Рис. 2. Фрагмент сповільнюючої гребінчастої структури на основі імпедансного металевого гребінця. τ – період гребінки, l – довжина гребінки, d – товщина гребенів, h – висота гребенів, v – швидкість уповільненої хвилі, v_ϕ – фазова швидкість.

$$v = c \frac{l}{\frac{\lambda_0}{2} + l} \quad (3)$$

Знаючи величину v можна знайти всі геометричні параметри уповільнюючої структури, а саме: τ – період гребінки, l – довжина гребінки, d – товщина гребенів, h – висота гребенів, за яких виконуватиметься умова задачі (1). Використовуючи отримані в [2–5] вирази для уповільнюючої структури індуктивного типу на базі імпедансного металевого гребінця запишемо загальне рішення задачі, що поєднує в собі геометричні та електродинамічні параметри

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{1 + \left(\frac{-d}{\tau} \operatorname{tg} \frac{2\pi h_e}{\lambda_0} \right)^2} = \frac{lc}{\frac{\lambda_0}{2} + l}; \\ l = 6 \div 8 \lambda_0; \\ \tau < 0,5 \lambda_0; \\ d \ll \tau; \\ 0 < h_e < \frac{\lambda_{max}}{4}; \\ \frac{\lambda_{max}}{2} < h_e < \frac{3\lambda_{max}}{4}, \end{array} \right. \quad (4)$$

де c – швидкість поширення електромагнітної хвилі;

$\lambda_0 = \frac{\lambda_{min} + \lambda_{max}}{2}$ – довжина хвилі, що відповідає середині робочого діапазону;

λ_{min} – мінімальна довжина хвилі робочого діапазону;

λ_{max} – максимальна довжина хвилі робочого діапазону;

h_e – ефективна висота гребенів, що розраховується за формулою:

$$h_e = h - 0.14(d + \tau),$$

де h – конструктивна (фактична) висота ребра.

Виходячи з критерію мінімізації масогабаритних характеристик імпедансної гребінки доцільно прийняти $h_e = \frac{\lambda_{max}}{8}$, що відповідає середньому значенню з нерівності [2, 3]

$$0 < h_e < \frac{\lambda_{max}}{4} \quad (5)$$

В цьому випадку реактивний опір гребінки не йтиме в нескінченність або в нуль [3, 5].

Результати моделювання та їх обговорення

Як апробування описаного вище методу обрано рупорно-щілинну антену суднової навігаційної станції радіолокації типу “Міус”, яка представляє собою лінійну фазовану антенну решітку (ФАР), розміщену у фазовому центрі Н-секторіального рупорного випромінювача (рис. 3, 4).

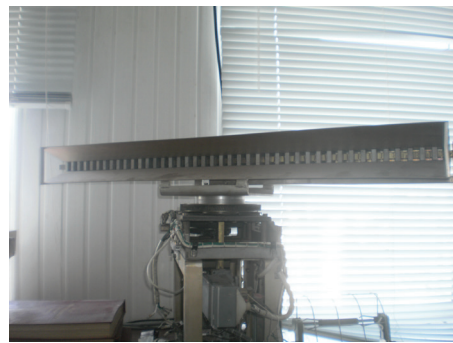


Рис. 3. Рупорно-щілинна антена суднової навігаційної станції радіолокації типу “Міус”.



Рис. 4. Фрагмент рупорно-щілинної антени суднової навігаційної радіолокаційної станції типу “Міус”.

Антену суднової навігаційної радіолокаційної станції та “Міус” має такі характеристики:

- площа розкриття: $S = 0,077 \text{ м}^2$;
- робоча довжина хвилі: $\lambda_0 = 0,032 \text{ м}$;
- ширина ДС антени за потужністю електромагнітного поля:
 - у вертикальній площині – 20°
 - в горизонтальній площині – $2,4^\circ$;
- рівень бічних та зворотних пелюсток за потужністю: -12 дБ .

За умовами комп’ютерної моделі по всьому периметру рупорно-щілинної антени на її кромці задана уповільнююча гребінчаста

структура [3, 8] (рис. 5), що має вигляд імпедансного металевого гребінця, фрагмент якого зображений на рис. 2.

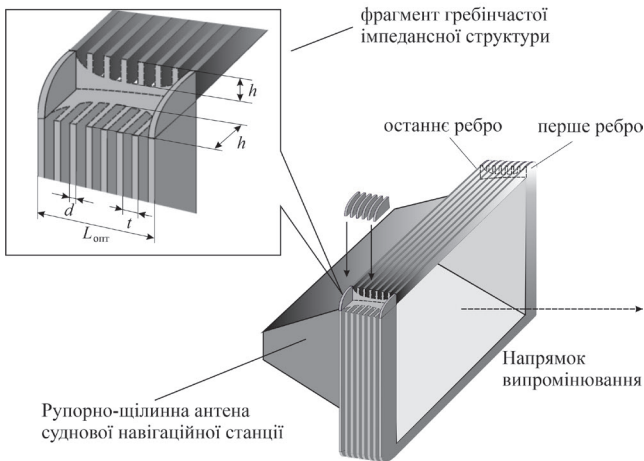


Рис. 5. Спосіб розміщення сповільнюючої гребінчастої структури на основі імпедансної металеві гребінки на кромці рупорно-щілинної антени суднової станції навігаційної радіолокації типу «Міус». На малюнку $L_{\text{опт}} = l$.

В результаті чисельного комп'ютерного моделювання методом кінцевих елементів у частотній ділянці отримана ДС антени в горизонтальній площині (рис. 6), що відрізняється від прототипу меншим рівнем зворотного випромінювання (-17 дБ), з якої видно, що запропонований метод дозволяє приблизно в 1,4 рази знизити рівень зворотного випромінювання цієї антени.

Висновки

1. Запропонований метод, заснований на взаємодії електромагнітної хвилі з імпедансною металеві гребінкою антени апертурного типу, дозволяє в 1,4 рази знизити рівень задньої пелюстки ДС.

2. Хвильовий діапазон застосування даного методу визначається співвідношенням ефективної висоти гребенів і максимальної довжини хвилі сигналу рівним $h_e = \frac{\lambda_{\text{max}}}{8}$.

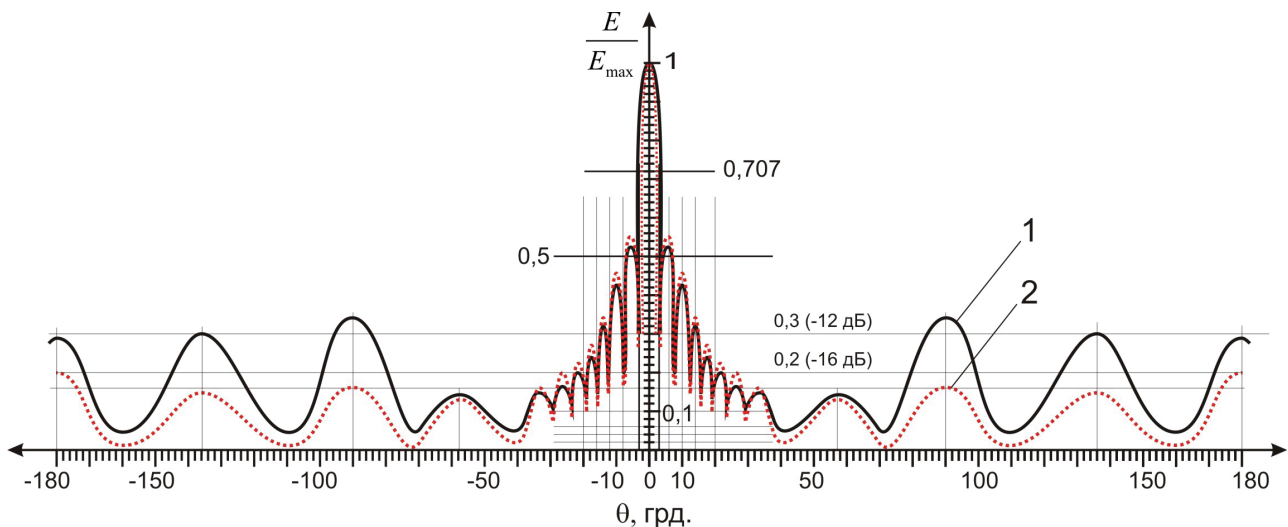


Рис. 6. 1 – ДС щілинної антени морської навігаційної РЛС «Міус» в горизонтальній площині. 2 – розрахункова ДС з імпедансною сповільнюючою гребінчастою структурою на зовнішній стороні розкриття.

Список використаної літератури

[1]. М. З. Zghurovskiy, М. Іу. Ilchenko, S.A. Kravchuk та ін. Mikrokhyvlyovi prystroi telekomunikatsiinykh system / V 2 t. K.: IVTs “Vydavnytstvo “Politekhnika”, 2003. – Т. 1: Poshyrennia radiokhyvl. Antenni ta chastotno-vybirkovi prystroi.– 456 s. (in Ukrainian).

[2]. Ya. I. Lepikh, AA Karpenko. Method for Lowering Level of Backward Radiation of Microwave Horn Radiator // ISSN1064–2269, Journal of Communications Technology and Electronics, 2015, Vol. 60, No. 4, pp. 341–344. Pleiades Publishing, Inc., 2015 (in Ukrainian).

[3]. Karpenko A. O., Lepikh Ya. I. Kompensatsiia fazovoi pomylyky u vyprominiuvachakh

NVCh-khvyly za dopomohoiu impedansnoi struktury // Tekhnolohiia ta konstruiuvannia v elektronii aparatury. 2007. Odesa, № 2 (68), S. 38–41 (in Ukrainian).

[4]. I. I. Shumljansky. Horn radiators of complex configuration. Copyright. 1993 by World Scientific Publishing Singapore, New Jersey, London, Hon Kong. Co. Pte. Ltd.

[5]. Volkov I. A., Cherenkov V. S. Pryblyzni formuly ekvivalentnoho poverkhnevoho impedansu kanavky // Naukovi pratsi ONAZ im. O. S. Popova, 2004 № 1. DOI: 10. 1007/BF00990497 (in Ukrainian).

[6]. Andrey A. Yelizarov, Yuriy N. Pchel'nikov and Ruslan V. Shaymardanov.

Electro-Dynamic Analysis of Slow-Wave Structure Formed by Ribbed Coaxial Line // Vacuum Electronics Conference, IEEE International, Monterey, CA, USA., 22–24 April 2014. DOI: 10. 1109 / IVEC. 2014. 6857607

[7]. Ю. N. Pchel'nikov and David S. Nyce. Slow-Wave Structures-Based Method of Measurements // IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, VOL. 51, NO. 5, October 2002. DOI: 10. 1109/TIM. 2002. 806011

[8]. Lepikh Ya. I., Karpenko A. O. Vyprominiuvach elektromahnitnykh NVCh khvyly // Patent na vynakhid U A № 102183, MPK (2013. 01) N01 Q 13/02 (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 22.11.2023 р.

UDC 621.396.677.73

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294631>

METHOD OF REDUCING THE LEVEL OF BACK RADIATION OF ELECTROMAGNETIC WAVES OF APERTURE ANTENNAS

Ya. I. Lepikh, A. O. Karpenko

Interdepartmental Scientific-Educational Physics and Technical Center of MES and NAS of Ukraine
at the Odesa I. I. Mechnikov National University
e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

A method has been proposed and developed that allows you to significantly reduce the level of back radiation of electromagnetic waves of aperture-type antennas of any design. The essence of the method is the excitation of slowed surface waves on the outer side of the edge of the antenna aperture, which are in antiphase with electromagnetic waves of back radiation. Slowed surface waves are formed by an impedance metal comb, which performs the function of a retarding system, placed on the outer side of the opening edge of the antenna. The dependence of the formed characteristics of the electromagnetic field on the design parameters of the impedance comb is shown.

The method was tested on the horn-slot ship antenna of the “Mius” type navigation radar station. The results of modeling and calculation of the directional pattern (DP) of the antenna confirm that the proposed method allows to reduce the level of the rear lobe of the directional pattern of the horn-slit antenna with an impedance comb by approximately 1.4 times.

Keywords: electromagnetic waves, aperture type antennas, impedance structures, directional diagram

УДК 621.396.677.73

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294631>

МЕТОД ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗВОРОТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ АПЕРТУРНИХ АНТЕН

Я. І. Леніх, А. О. Карпенко

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН та НАН України
при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова
e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Реферат

Запропоновано та розроблено метод, що дозволяє суттєво знизити рівень зворотного випромінювання електромагнітних хвиль антен апертурного типу будь-якої конструкції. Суть методу полягає у збудженні уповільнених поверхневих хвиль на зовнішній стороні кромки апертури антени, що знаходяться у протифазі з електромагнітними хвилями зворотного випромінювання. Уповільнені поверхневі хвилі формуються імпедансною металевою гребінкою, що виконує функцію уповільнюючої системи, розміщеної на зовнішній стороні кромки розкриття антени. Показано залежність формованих характеристик електромагнітного поля від конструктивних параметрів імпедансного гребінки.

Метод апробований на рупорно-щілинній судновій антені навігаційної радіолокаційної станції типу «Міус». Результати моделювання та розрахунку діаграми спрямованості (ДС) антени підтверджують, що запропонований метод дозволяє приблизно в 1,4 рази знизити рівень задньої пелюстки діаграми спрямованості рупорно-щілинної антени з імпедансним гребінцем.

Ключові слова: електромагнітні хвилі, антени апертурного типу, імпедансні структури, діаграма спрямованості

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. Акустоелектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

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

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

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

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

Рукописи надсилати за адресою:

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

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

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

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

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

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

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

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

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

5. Анотація: до 1000 символів.

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

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

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

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

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

Після тексту реферату з абзацу розміщуються ключові слова.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Відхилені статті не повертаються.

ДО УВАГИ АВТОРІВ

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

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

INFORMATION FOR AUTHORS. PAPER PREPARATION REQUIREMENTS

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

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

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

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

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

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

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

Manuscripts should be sent to:

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

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

*Manuscripts of articles anonymous reviewing
is carried out*

The manuscript preparation rules:

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

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

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

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

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

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

5. Abstract: up to 1000 characters.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Not accepted manuscripts will not be returned.

TO AUTHOR ATTENTION

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

Комп'ютерна верстка – В. Вітвицька

Підписано до друку 27.12.2023 р. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 3,84. Тираж 50 прим.
Зам. № 2730.

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