

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, № 3**

**SENSOR
ELECTRONICS
AND MICROSYSTEM
TECHNOLOGIES
2023 – VOL. 20, No. 3**

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 № 2 від 19 вересня 2023 р.

Publishes on the resolution of Odesa
I. I. Mechnykov National University
Scientific Council
Transaction No. 2, 19.09.2023

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

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

Yu. V. Tanchuk

MY LIFETIME IN CHEMISTRY 4

Ю. В. Танчук

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

M. V. Strikha, K. O. Korzh

ANALYTICAL MODEL FOR A SUBTHRESHOLD SWING IN A MOSFET WITH A SOURCE BASED ON COLD METAL..... 30

М. В. Стріха, К. О. Корж

АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ПІДПОРОГОВОГО РОЗКИДУ В MOSFET З ВИТОКОМ НА ОСНОВІ ХОЛОДНОГО МЕТАЛУ

Хімічні сенсори Chemical sensors

O. N. Fedchenko, O. V. Riabchenko,

O. L. Kukla, Yu. M. Shirshov

GAS SENSOR BASED ON THE SPECTRAL SPR EFFECT WITH COLORIMETRIC REGISTRATION OF RESPONSES 38

О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла,

Ю. М. Ширшов

ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

Volodymyr Vasylovskyyi, Iaroslav Gnilitskyi,

Dmytro Snizhko, Yuriy Zholudov, Mykola

Slipchenko, Kateryna Muzyka

GLOSSY CARBON ELECTRODES WITH LASER-INDUCED PERIODIC SURFACE STRUCTURES FOR ELECTROCHEMILUMINESCENT ANALYSIS 51

В. С. Васильковський, Я. М. Гнілицький,

Д. В. Сніжко, Ю. Т. Жолудов, М. І. Сліпченко,

К. М. Музика

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИ-

МИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

Сенсори та інформаційні системи Sensors and information systems

V. G. Melnyk, S. V. Dzyadevych,

P. I. Borshchov, V. K. Beliaev, O. D. Vasylenko,

Nicole Jaffrezic-Renault

HARDWARE AND SOFTWARE COMPLEX FOR CONDUCTOMETRIC MEASUREMENTS WITH HIGH METROLOGICAL RELIABILITY 59

В. Г. Мельник, С. В. Дзядевич, П. І. Борщев,

В. К. Беляев, А. Д. Василенко,

Ніколь Жаффрезік-Рено

АПАРАТНО-ПРОГРАМНИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ З ВИСОКОЮ МЕТРОЛОГІЧНОЮ НАДІЙНІСТЮ

O. L. Kukla, A. S. Pavluchenko,

S. V. Dzyadevych, V. M. Arkhypova,

Nicole Jaffrezic-Renault

PHYSICAL MODEL OF TEMPORARY CURRENT INSTABILITY IN ION-SELECTIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS WITH SILICON OXIDE/NITRIDE DIELECTRIC LAYERS..... 79

О. Л. Кукла, А. С. Павлюченко,

С. В. Дзядевич, В. М. Архипова,

Ніколь Жаффрезік-Рено

ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ТИМЧАСОВОЇ НЕСТАБІЛЬНОСТІ СТРУМУ В ІОН-СЕЛЕКТИВНИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРАХ З ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ШАРАМИ ОКСИДУ/НІТРИДУ КРЕМНІЮ

До 75-ліття доктора фізико-математичних наук, професора Сминтини

Валентина Андрійовича 92

Інформація для авторів. Вимоги до оформлення статей у журнал..... 95

Information for authors. The requirements on papers preparation 98

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

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

УДК 547

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288155>

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

Ю. В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,

Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1

V_tanchuk@yahoo.com

**Огляд наукової діяльності доктора хімічних наук, професора
Юлія Володимировича Танчука**

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

Ю. В. Танчук

Анотація. В огляді на прикладі власного півстолітнього досвіду становлення науковця і послідовного розвитку важливих галузей органічної хімії шляхом фундаментальних досліджень, прикладних розробок і впроваджень комплексних результатів важливих як для розуміння нових наукових аспектів різноманітних хімічних процесів, так і для значущих промислових виробництв нових матеріалів і речовин масштабно показано результативність правильно вибраних методологічних підходів до розв'язання непростих технологічних задач.

Наведено низку прикладів вдалого синтезу нових речовин, що підтверджено наведеними відповідними структурними схемами, свідоцтвами і патентами на винаходи, апробацією на наукових форумах і публікаціями в престижних виданнях, де досить повно описано їх властивості і можливі сфери застосування.

Ключові слова: органічна хімія, термодинамічні процеси, квантовохімічні розрахунки, синтез

MY LIFETIME IN CHEMISTRY

Yu. V. Tanchuk

Abstract. Looking back at the example of the first hundred years of the formation of science and the last development of important fields of organic chemistry along the path of fundamental achievements, applied research and the development of complex results in important ways for the

© Ю. В. Танчук, 2023

development of new scientific aspects in various scientific fields small processes, and for significant industrial productions of new materials and speeches, the effectiveness is shown on a large scale correctly selected methodological approaches to the development of difficult of technological tasks.

It has been given a low application in the distance to the synthesis of new speeches, which is confirmed by pointing to similar structural schemes, certificates and patents for inventions, approval at scientific forums and publications in prestigious publications to fully describe their power and potential for the sphere of occupancy.

Keywords: organic chemistry, thermodynamic processes, quantum chemical calculations, synthesis

Я ніколи не хотів бути хіміком. У школі найбільше захоплювався фізикою, любив математику, біологію та літературу, історію та, коли перед самим випускним вечором, наш, я сказав би – знаменитий учитель фізики *Роман Васильович Данилейко* в учительській уже перед самими випускними екзаменами сказав, що *Танчук* єдиний із обох класів цього випуску володіє програмою середньої школи досконально, то моє майбутнє і було вирішено...

На другий день після випускного вечора ми, більшість учнів нашого випуску компанією поїхали до *Чернівцець*, до найближчого від нас міста, де у той час було три вищих навчальних заклади: *Чернівцецький державний університет*, *Чернівцецький медичний та педагогічний інститут*. Більшість із найближчих моїх друзів: *Атанасій Григорків*, *Гриць Граничний*, *Володимир Круцяк*, *Володимир Гулик* та *Мирон Боць* (школу закінчив на два роки раніше від нас) подали документи до Чернівцецького медичного інституту. Не знаю, чи дуже хотіли вони стати лікарями, але поступити до медичного шансів було більше – вступних екзаменів туди треба було здавати менше. Для вступу до медінституту не треба було здавати вступних іспитів з письмової та усної математики, з іноземної мови...

На вмовляння моїх друзів за компанією разом з ними поступати до медінституту я відмовився, пояснивши це тим, що я може й був би лікарем, якби лікуватися до мене приходили *молоді, гарні та здорові*... Я й до цих пір не можу дивитися на людські страждання та фізичні недоліки, дуже боюсь мертвих... Тому й подав я свої документи до Чернівцецького державного університету на фізико-математичний

факультет. Посприяло цьому й те, що на цьому факультеті уже вчилися *Йосип Стахира*, *нині заслужений професор Львівського Національного університету ім. Івана Франка*, *Тарас Собчишин* та *Зиновій Цалий*, які закінчили нашу школу на рік раніше і з якими у мене завжди були дружні стосунки... Власне, *Тарас Собчишин* і привів мене у перший корпус університету, де працювала Приймальна комісія. Та тільки віддавши документи я помітив, як у приміщення тієї екзаменаційної комісії ввійшов невеличкий за зростом хлопчик, одягнутий у чорну, з величезними золотими погонами, петлицями та увесь у золотих емблемах та гудзиках уніформу при чорній краватці та у білосніжній сорочці... То був дуже великий акуратист *Василь Боюук*, студент уже другого курсу... Такого я ще не бачив і запитав *Тараса* – а що це таке? *Тарас* відповів запитанням – а хіба ти не знаєш, що у нашому університеті є геологічний факультет і там усі студенти носять таку форму?.. Не розмірковуючи більше, я кинувся до тієї дівчини, яка тільки-що прийняла у мене документи, і попросив її повернути їх мені, бо я, ніби-то, допустив помилку у своїй автобіографії... Дівчина віддала і я швиденько переписав заяву, щоб прийняли мене на геологічний факультет... Спрацював, мабуть, ще воєнний синдром. Не знаю, як хто, але я завжди уявляв себе тільки військовим. Студентський мундир геолога у якійсь мірі задовільняв ці бажання та й був незрівнянно розкішніший, ніж навіть у армійського генерала, чи адмірала... Ні у *Товстому*, ні у моїй *Рожанівці* ніхто такого не мав і не бачив...

Щоб поступити на геологічний факультет, як і на фізико-математичний, чи й на хі-

мічний, то треба було здати 11 вступних екзаменів, із яких виводилося 7 загальних оцінок – тридцять п'ять балів за п'ятибальною системою. Вступні екзамени я здав успішно, набравши 33 бали. Тобто, десять вступних екзаменів я здав на відмінно, а з німецької мови отримав “три”. Із-за цього у першому, найтяжчому для всіх студентів семестрі я не отримував стипендії... Хотів покинути університет, бо у тому 1954 році колгоспникам, тобто, моїм батькам видали по 17 копійок грошей і 300 грамів зерна на трудовень, що виходило десь по 8 карбованців на місяць. Треба відзначити, що у той час робітник, чи службовець отримував від 600 до 1500 карбованців на місяць, у залежності від місця роботи та посади. Зрозуміло, що при таких ресурсах отримувати ще й студента у місті, далеко від дому моїм батькам було дуже непросто... Та ми витримали. На цей раз виручила мене моя бабуся. Вона, маючи засудженою на 25 років доньку (молодша сестра моєї мами була *станичною*), використовуючи будь-яку можливість, постійно ще з доколгоспних часів сушила спеціально приготовлене – з *тлуцем* (жиром), на яйцях *тісто* (макарони), щоб було на перший час, як вивезуть нас на *Симбір*... Не вивезли. У 1953 році помер *товарищ Сталін*, а сушені, майже печені у печі макарони залишилися і у 1954 році, коли я став студентом, то й дуже пригодилися. Бувало, приїду до дому, наберу мішечок того тіста і уже у гуртожитку достатньо було до того тіста додати кварту киплячої води і смачнішої та ситнішої їжі уже й не потрібно... Власне, на тому й прожив я перший семестр. Грошей не мав. Протягом першого семестру ні разу не був у кіно. Хлопці ходили і у кіно, і на каток... Ділилися враженнями. Смакували... Заздрив. Що мав робити?...

Першу, зимову сесію здав на підвищену стипендію. А це аж 275 крб. на місяць. Став найбагатшим у нашій родині. Я мав гроші, а моїм рідним у колгоспі й даліше нічого не платили. Щоб придбати мені студентську уніформу – чорний мундир з золотими еполетами, шинель, білосніжне кашне, кашкет з кокардою – я про це найбільше мріяв, то батько продав корову, яка, правда, була моєю, бо колись

теляткою подарувала її мені тітка, якій я протягом багатьох років пас корову ще у шкільні роки... Таким чином, уже після нового року я став справжнім, повноцінним навіть за формою студентом геологом... Заховав все, що могло нагадувати моє колгоспне походження, тим більше, що на відміну від таких самих селяків я ще добре володів і російською мовою – у школі у Товстому *Марія Федорівна Кичай* навчила, добре танцював і сміливо міг підходити до будь-якої дівчини на студентських вечорах... Мені здавалося, що тоді це було найважливішим... Варто відзначити, що так, як розважалися у мій час студенти у Чернівцях, жоден ні університет, ні місто похвалитися не можуть. Тому це дало мені право якось при відповідній нагоді сказати, що *той не був студентом, хто не вчився у Чернівцях!* Я порівнював з студентськими роками свого сина у Київському державному університеті...

У Чернівецькому університеті у той час, як взагалі у Чернівцях, практично чомусь всі розмовляли російською. Української не було. На вулицях та у магазинах крім російської добротно звучав *ідиш*, *молдавська*, *румунська*, рідше – *німецька*...

На геологічному факультеті учитися було легко, власне, практично не потрібно було працювати. Ми і не працювали. Студенти-геологи практично тільки гуляли, іноді бешкетували, деякі любили й випити. У Чернівцях тоді було багато “*погребків*” з дешевим, добрим натуральним вином... Всі, особливо, дівчата хотіли з геологами дружити – було престижно, але всі, особливо хлопці, нам заздрили, а може нас й зневажали... “*Пінгвін – геолог він*” – так обізвав нас найпопулярніший в університеті самодіяльний естрадний сатирик із філологів – Тарасов... Прижилось і нас студентів-геологів зневажливо називали так навіть й тоді, коли геологічного факультету у Чернівецькому університеті уже не стало...

Відразу після закінчення екзаменаційної сесії у кінці травня 1956 року я радів, бо успішно здавши, може, найскладніший екзамен з мінералогії і уже на другий день мав виїжджати на літню польову практику у Карпати разом з доцента *Москаленко Тамарою Іванів-*

ною, яка збирала там матеріал з палеонтології на свою докторську дисертацію. Це була велика удача – у таку наукову експедицію Тамара Іванівна відібрала лише двох студентів – мене та *Василя Загарія*. Той був дуже міцним і міг носити важкий наплічник із зразками гірських порід та мінералів, а я відрізнявся може й особливою здатністю і відбирати, і визначати на дотик зразки будь-якої породи чи мінералу, а також палеонтологічні залишки, навіть не глянувши на них... Зрозуміло, якщо я уже колись тримав у руках такі зразки... Я не міг пояснити як мені то удавалося... Пробував навчити інших – ні у кого нічого з того не виходило... Більшість з тим мали проблеми навіть тоді, коли й з лупою у руках ті зразки обзирали... Нас зарахували колекторами і мали виплачувати нам ще й якісь гроші.

Та замість цього нас, всіх студентів геологічного факультету зібрали у найбільшій 114-й аудиторії нашого третього корпусу і сам ректор університету *Корній Матвійович Леутський* зачитав нам наказ Міністерства освіти про те, що, оскільки, *нині фізик може зробити у геології незрівнянно більше, ніж класичний геолог, то від сьогодні геологічний факультет у Чернівецькому університеті закривається. На перший курс студентів набирати не будуть, а студенти, які закінчили перший, другий та третій курс будуть переведені на відповідні курси фізико-математичного факультету, при чому ті, хто закінчив третій курс знову повертаються на третій курс... Студентів, які закінчили четвертий курс переведуть до Львівського університету, де геологічний факультет ще залишається*, а залишався може й тому, що ректором університету був академік *Лазаренко*, відомий геолог... Семи моїм однокурсникам вдалося перевестися до Львова. Я поїхав до Львова із запізненням і сам ректор сказав мені, що більше вакансій у них немає..., а швидше всього, я не справив на нього належного враження..., бо *Гриця Вакарчука*, що мав І-й розряд з бігу на середній дистанції прийняли й пізніше...

Очевидно керівництво університету зрозуміло, що не всі студенти *геологічного факультету* зможуть вчитися на *фізматі* і надало

деякі вільності. Практично половина колишніх геологів перевелось на географічний факультет, щоб потім стати гідрологами та синоптиками, половина залишилося на фізматі... Мені не захотілося бути ні синоптиком (чомусь не вважав то серйозним), ні гідрологом..., а залишатися на фізматі просто побоявся, бо маючи там друзів, я знав, що там треба буде не те що працювати, а дуже багато працювати, тим більше, що фізмат треба було починати з третього курсу... Потім виявилось, що моїм друзям, щоб догнати уже нових своїх однокурсників, прийшлося майже до закінчення університету працювати по сім пар на день... То що ж робити?

На цей раз, мені здається, що я поступив *мудро*... Приїхавши до Чернівців десь біля 25 серпня я побігав по всіх факультетах. Всюди ще висіли розклади екзаменів минулої сесії і це дало мені можливість порівняти, що, які предмети вивчали на першому та другому курсі, власне двох – хімічного та біологічного факультетів. Щоб стати біологом, то треба було доздати чотири екзамени із великих курсів біологічних дисциплін, відробити відповідний практикум. Найближчим за програмою до геологічного факультету виявився хімічний. Щоб вчитися на хімічному мені треба було доздати екзамен, з математики, правда, за курс у 300 лекційних годин та один екзамен із загальної хімії. Те і друге ми вивчали на геологічному факультеті, але у скромніших масштабах і я, ще раз похвалю себе, справедливо вирішив, що на хімічному факультеті не всі студенти відмінники, а тим посереднім та слабшим я не уступлю, бо і математику і хімію на геологічному факультеті колись здав на відмінно... Радувало ще й те, що оцінка за доздані предмети (могла бути і *"трійка"*) не впливала на одержання стипендії... Так, чи інакше, я подав заяви на ці два, біологічний та хімічний факультети... і у вересні 1956 року мені нарахували стипендію на чотирьох факультетах... Просто, я загубився. Автоматично мене перевели на фізико-математичний факультет, не знайшовши там, разом з другою половиною курсу зарахували на географічний, а згідно моїх заяв – на біологічний та хіміч-

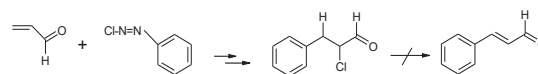
ний... Стипендію я взяв тільки одну, бо уже місяць провчився на хімічному факультеті... Мушу сказати, що то був подвиг, бо зі мною на хімічний факультет із моїх однокурсників ніхто не захотів переходити, хоча я переконував багатьох скласти мені компанію. Малював їм перевагу хімічного... Не переконав... І, по-скільки, мої нові однокурсники-хіміки чомусь прийняли мене погано, як чужого і такі стосунки з більшістю зберігалися аж до закінчення університету – вони просто не вважали мене хіміком. Цікаво, що таку свою зневагу чи погорду до мене найбільш відверто проявляли ті, хто був слабшим... Тому я довго шкодував, що відірвався від свої колишніх друзів і не залишився на фізмати, або не перейшов разом з іншою половиною курсу на географічний... Десь з місяць був близьким до того, щоби отих “галогенів” – так насміхаючись називали мене мої колишні геологи, покинути... Та сталося диво...

На першому колоквіумі з *органічної хімії*, а лекції я почав слухати лише з другої половини цього великого курсу, бо перша половина читалася на другому курсі, коли я ще вчився на геологічному, керівник практичних занять декан факультету, тоді ще доцент *Андрій Володимирович Домбровський* мене єдиного із нашої четвертої групи похвалив. Я єдиний, “*позбиравши у своїй голові*” знання ще із середньої школи (у нашій школі хімію викладав *Олександр Павлович Пуцинський*, уже поважного віку учитель, який дуже не любив ставити відмінні оцінки) назвав правильно всі вуглеводневі радикали парафінового ряду, пояснив їх структурні відмінності, ізомерію, розповів як вони утворюються і яким чином їх можна вводити у структуру інших органічних сполук... Цієї похвали від декана, що дійсно був видатним хіміком-органіком, виявилось достатньо, щоб я забув і про геологів, і про фізмат, і про географічний факультет... Я ставав хіміком.

Разом з усім факультетом 27 вересня 56-го року ми поїхали збирати кавуни у колгоспі біля станції *Долинська* на Кіровоградщині. Там ближче зійшовся із своїми однокурсниками. Та, найголовніше, що, повернувшись 8-лис-

топада до університету, я успішно дододдав (обов'язково треба було до Нового року) тих два екзамени і свою першу сесію на хімічному факультеті здав “*на стипендію*”, а також, що найважливіше, отримав неофіційну, але дуже важливу на майбутнє характеристику... *Зіновій Самойлович Друтман* – доцент із кафедри фізичної хімії, власне, “*гроза*” факультету, він же й беззмінний парторг факультету пустив чутку, що до нас прийшов сильний студент... Успішно закінчив третій та четвертий курс. Дипломну роботу пішов робити на кафедру органічної хімії до *Андрія Володимировича Домбровського*, хоча мене дуже зваблював до себе у дипломанти викладач із кафедри фізичної хімії *Тарас Васильович Горенко*, який вів у нас практикум з фізичної хімії і часто і хвалив, і навіть захоплювався моїм умінням проводити експеримент і добрими результатами... *Тарас Васильович* працював тоді над своєю кандидатською дисертацією і йому потрібні були помічники...

Останню сесію на п'ятому курсі я здав на підвищену стипендію. Під керівництвом *Андрія Володимировича Домбровського* і за підтримки тоді асистента кафедри, а потім професора Львівського університету *Миколи Івановича Ганущака* я виконав дипломну роботу, присвячену галогенарилуванню (реакція *Мейервейна*) акролеїну та кротонового альдегіду. Основним завданням було отримати таким чином коричний альдегід та його гомологи:



Зробити це нам не удалось – ніяк не вдавалося відщепити хлористий водень від продукту хлорарилування цих альдегідів. Робота була не важкою, але самі вихідні речовини відрізнялися сильними лакриматорними (акролеїн) властивостями – плакав не тільки я, але і кожен, хто працював поруч... Ніяка витяжка не допомагала та й в університеті вона була лише “*природною*”...

У чому мушу признатися? А у тому, що свою дипломну роботу я виконав якось несвідомо. Вона мене швидше розчарувувала, ніж

надихала... Та, мій науковий керівник, декан хімічного факультету Андрій Володимирович Домбровський чомусь мені віддав оте єдине на нашу групу з п'яти дипломантів таки найкраще направлення на роботу у Рубіжанську філію московського Науково-дослідного інституту органічних напівпродуктів та барвників – російська аббревіатура – *НІОПіК*. Може то було й несправедливо, бо у нашій групі були сильніші, майже фанатики тієї органічної хімії. Це *Іван Шологон*, і *Богдан Каспрук*, *Отто Сташкевич*... Найсильнішим хіміком серед нас був *Микола Боднарчук*, але він на це направлення не претендував, бо єдиний із нашого курсу – 57 випускників отримав рекомендацію Вченої Ради Університету на право поступати в аспірантуру в Інститут органічної хімії Академії Наук УРСР до Києва відразу після закінчення університету... Всі останні отримували таке право тільки після відпрацювання двох років за призначенням... Нам тоді видавалося це чимось надзвичайним..., а воно виявилось таким, що ніби ще на три роки повертало тебе у студенти... Гуртожиток. Кімната на чотирьох. Дуже мізерна стипендія у незрівнянно багатшому та дорожчому, ніж Чернівці великому Києві, далеко від рідного дому, що у селі Чернятин на Івано-Франківщині... У неділю по харчі не поїдеш...

Ці хлопці ще з другого курсу почали займатися науковою роботою на кафедрі органічної хімії – після лекцій ходили працювати у *лабораторії*. Боднарчук уже мав дві, а Шологон одну опубліковані наукові статті... Я ж не знав, що таке *наукова робота*... Та це *направлення* на роботу я у Домбровського не випрошував. Він сам, навіть на деяке моє здивування, чомусь віддав його мені. Моїх друзів це зачепило і, я вважаю, що із-за цього, коли уже під кінець навчання наші хлопці та й дівчата почали одружуватися, то на весілля запрошували майже всіх, тільки мене одного – ні... Добрі стосунки установилися майже зі всіма уже після декількох років по закінченні університету, коли більшість із моїх друзів або уже стали кандидатами наук, або вчилися в аспірантурі... Може не варто, але хочу похвалитися, що я *другим* після Миколи Боднарчука із 57 наших

однокурсників поступив до аспірантури і *другим* захистив кандидатську дисертацію. Крім *Лілії Каліманової* (школа академіка *К. Б. Яцимирського*) та мене (ніякої школи) доктором наук не став ніхто, хоча можливості у нас були рівні, а може й не рівні – вони вчилися на хімічному факультеті п'ять років, а я закінчив його за три... Тепер мені здається, що наш геніальний учитель, професор Домбровський ніби передбачив це і якраз мене виділив із групи своїх талановитих учнів... Практично всі вони стали кандидатами наук. Іван Шологон 12 років був директором Українського науково-дослідного інституту (*УкрНДІ Пластмас*) у м. Донецьку.

Наукова робота хіміка

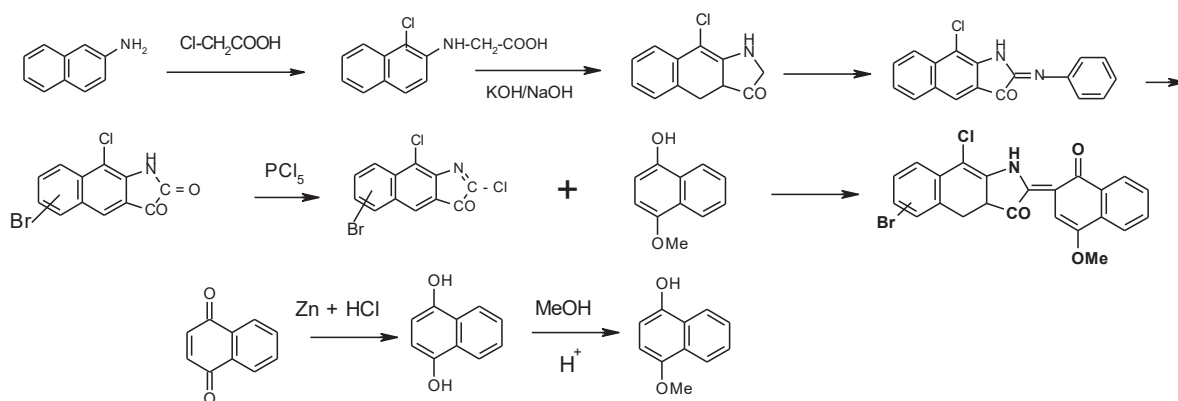
Хіміком я відчув себе у Рубіжному. Там для цього були й умови і, я би сказав, добра методологія, чи й технологія підготовки хіміків-дослідників, хоча у нашій філії тоді ще не було жодного кандидата наук, а всім керували двоє чи троє аспірантів, виконуючих і обов'язки завідуючих відділами та лабораторіями. Та все по-порядку... Науковим керівником мого відділу був випускник Московського хіміко-технологічного інституту ім. Д. І. Менделєєва *Леонід Ханінович Виноград*, який після закінчення аспірантури, був як і я направлений на роботу у Рубіжанську *НІОПіК-а* і готувався до захисту кандидатської дисертації. Може й тому, що у Леоніда Ханіновича не було часу і робота у Рубіжному його, москвича не дуже цікавила, то він у перший день нашого знайомства розповів мені чим займається *НІОПіК*, яке завдання стоїть перед відділом і сказав, що я буду займатися синтезом фторовмісного барвника *Gelindon Chaki V*, який німці ще у війну випускали на концерні *IG Farbenindustrie* і використовували як дуже світлостійкий й для фарбування своїх одностоїв та прапорів... Шеф дав мені німецький пропис для синтезу цього барвника, але сказав, що ми маємо знайти інший метод, бо технологію *IG Farbenindustrie* ми використати не зможемо, тому що в *СРСР* для цього немає відповідної сировини... Після такого короткого ознайомлення, сміючись із моєї російської мови цей москвич сказав мені, щоби я розмовляв з ним

краще німецькою (він був 1923 року народження і всю війну прослужив перекладачем), або по-українськи, бо слухати мою російську – він не витримає, помре зо-сміху... І, не розпитуючи мене, що я знаю, що вмю і чим займався в університеті, Леонід Ханінович буквально взяв мене за руку і відвів у наукову бібліотеку Інституту. Показав де є і яка література, пояснив як нею користуватися. Такої бібліотеки я ще не бачив – вся література, а її, майже винятково німецької було дуже багато і вона була дуже доступною – підходь до полиці і бери що тобі треба. Вжахнувся я тільки від того, що, власне, не домстатньо володію німецькою мовою і ніколи й не здогадувався, що вона так мені буде потрібна... З шефом треба розмовляти німецькою... і вся література на німецькій. Англійської літератури тоді було мало.

Залишивши мене у бібліотеці шеф сказав, що сюди будеш ходити три місяці, а зу-

стрічатися ми з тобою будемо кожної суботи (тоді це був робочий день). Ти будеш розповідати мені що вчитав і чого навчився, які ідеї відносно роботи у тебе pojawiляться. Все зважимо, обговоримо, внесемо корективи і будемо рухатися далі...

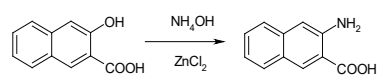
Змушений був сідати за німецьку мову і уже через пару місяців... Ні, спілкуватися з шефом по-німецьки я не навчився, але з хімічною німецькомовною літературою і прописами та регламентами концерну *IG Farbenindustrie* (науково-технічну літературу з хімії барвників, вивезеної по репарації із Німеччини і після війни, завезли до Рубіжного) проблем не мав... Та десь через півтори місяці тему роботи мені чомусь змінили і доручили розробку синтезу іншого, уже зеленого індигоїдного барвника, що називався *Gelindon Grünblau*. Німці отримували його виходячи із β -нафтиламіну – дуже канцерогенної речовини, за схемою:



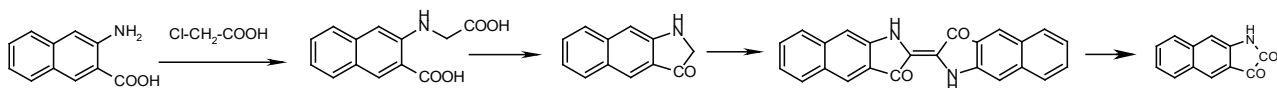
Завдання зводилося до того, щоби віднайти новий спосіб отримання 2,3-бензізатину, не використовуючи β -нафтиламіну. Для виконання цієї роботи мені уже дали двох лаборантів і то уже вважалося як "група Танчука"...

Не знаю кому, але не мені, прийшла думка використати для синтезу 2,3-бензізатинів, тобто ізатинів нафталінового ряду 2-гідрокси-3-нафтоїну кислоту (бонкислоту), яка вироблялася на нашому Рубіжанському хімічному комбінаті і широко використовувалася у виробництві азобарвників. Для цього

її необхідно було перетворити у відповідну 2-аміно-3-нафтоїну кислоту аммонолізом (водний розчин аміаку в автоклаві під тиском у 40 ат та у присутності хлористого цинку, як каталізатора):

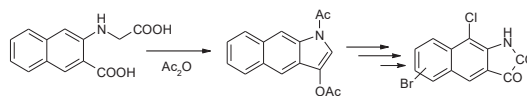


і уже за класичним способом синтезу ізатинів (по-Зандмайєру) через окиснення відповідного бензіндіго, за відомою схемою отримати нафтізатин:

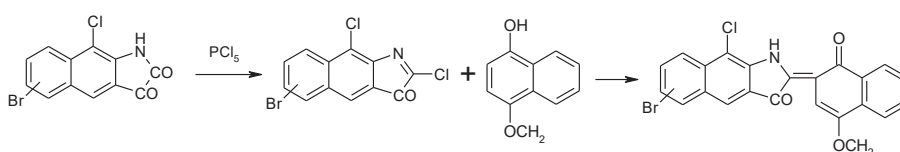


Ми цим дуже брудним і вибухо-небезпечним способом (сплавлення KOH/NaOH у присутності аміду натрію) 2,3-бензіатин отримали, але з дуже низьким виходом. Крім того, в отриманий таким способом нафтізатин практично не вдалося ввести ні хлору, ні бром. Треба було шукати інший спосіб. Тут уже повністю проявилася моя ініціатива. Я відшукав у літературі свіжо опублікований спосіб, за яким французи (*Bul. Cim. De France*), для циклізації 3-карбоксі-2-нафталінгліцинової кислоти замість лужного плавлення викорис-

товували нагрівання в оцтовому ангідриді з наступним перетворенням:

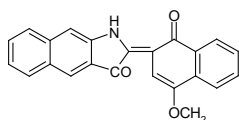


При чому, в діацетильну похідну легко звичайним способом удлося ввести атоми і хлору і бром і отримати таким чином необхідний нам 1-хлор-2,3-бензіатин з атомом бром у нафталіновому кільці, із якого також звичайним способом удалося отримати очікуваний *Gelindon Grünblau*, за схемою:



Цікаво, що потрібну мені статтю з французької мені переклав Микита Муравйов, нащадок декабриста Муравйова-Апостола, якого, казали, з родиною (дружина і троє доньок) за прокомуністичні погляди видворили з Франції, але СРСР не дозволив їм мешкати у Москві, а вислав до Рубіжного.

Після колористичних досліджень виявилося, що наш аналог німецького геліндона без атомів і хлору, і бром у нафталіновому кільці:



за кольором, глибиною та інтенсивністю забарвлення, світло- і погодостійкістю нічим не уступає німецькому *Gelindon Grünblau* і на Науково-технічній раді НІОПіК-у разом з ЦЗЛ та 10-м Дослідним цехом Рубіжанського хімікомбінату було прийнято рішення розробляти технологію для впровадження у виробництво цього досить унікального і уже нашого барвника під назвою *Нафталіновий зелений С*. Я мав розробляти і регламент, і технологію...

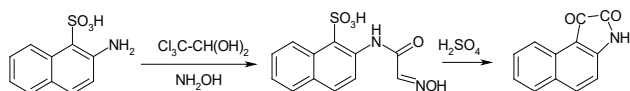
Тут варто відзначити, що ця велика і з хімічної точки зору дуже не проста робота нами, групою із трьох чоловік (я – молодший науковий співробітник і двоє лаборантів – одна Валя Шаповалова тільки після 10 класу) була виконана, власне, протягом одного року, пер-

шого після закінчення мною університету... Зрозуміло, що дуже активно нас підтримував тепер уже новий завідуючий відділом, ще також аспірант – *Юрій Омелянович Герасименко*, бо Леонід Ханінович Виноград, захистивши дисертацію повернувся до Москви.

Уважаю, що лише після виконання цієї роботи я і став *хіміком* – навчився "хімічно" мислити... І уже сам, без нічиєї допомоги і позапланово я взявся "конструювати" і нові нафтізатини, і нові барвники на їхній основі... Їх було зроблено багато, але найбільшою удачею я вважаю знайдений мною спосіб отримання 1,2-бензіатину.

Зрозумівши, що німці у синтезі свого *Gelindon Grünblau* атом хлору вводили тільки для того, щоб зайняти більш активне 1-положення у нафталіновому кільці, щоби циклізацію 1-хлор-2-нафталінгліцинової кислоти направити у вільне, але менш активне 3-положення нафталінового кільця, я звернув увагу на те, що на Рубіжанському хімікомбінаті виробляється 2-амінонафталін-1-сульфо кислота (*кислота Тобіуса*), власне, α -сульфо- β -амінонафталін, у якому перше положення у нафталіновому кільці уже зайнято (захищене) сульфогрупою. Тому варто було його використати для синтезу відповідного 1-сульфо-2,3-бензіатину. Та виявилось, що у процесі синтезу найефективнішим

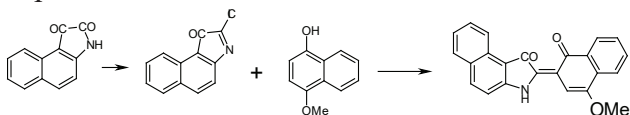
способом, а саме взаємодією кислоти Тобіаса з хлоральгідратом та гідроксиламіном циклізація відповідного ізонітрозоацетаніліду іде у α -положення нафталінового кільця з відщепленням сульфогрупи, тобто – на її місце, за схемою:



На цей спосіб я отримав своє перше авторське свідоцтво [1].

Зрозуміло, що, маючи такий ізатин, ми на його основі синтезували багато різних нових індигоїдних барвників. За цю позапланову роботу за власною ініціативою ми отримали дві другі премії на інститутському конкурсі позапланових досліджень, а за два роки роботи у Рубіжанській філії НІОПІК-у мені тричі підвищували посадовий оклад – з 980 аж до 1275 крб. на місяць...

Шкода тільки, що у той час я ще не вмів писати наукові статті і усе це залишилося не опублікованим. Та однією удачею мушу похвалитися... Так, при взаємодії 1,2-бензізатину з 1-гідрокси-4-метоксинафталіном ми отримали новий дуже темно-синій, власне, чорний барвник:



І Науково-технічною радою було прийнято рішення, що ми у наступному році будемо доводити і цей барвник до промислового виробництва. Може й не варто, але скажу, що із усіх співробітників НІОПІКУ, лише Ю. О. Герасименко був автором одного барвника, що випускався на Рубіжанському хімікомбінаті і це відмічалось всюди і завжди... Однак, у мене з цього нічого не вийшло. Десь у лютому 1961 року я захворів грипом. Хвороба проходила тяжко і після неї я перестав спати. Майже цілий квітень відлежав у лікарні. Практично – не допомогло... Тут чомусь захотілося сказати, що підчас мого лікування ніхто із моїх колишніх однокурсників та чернівчан, а нас тільки в НІОПІК-у працювало шестеро, а на комбінаті – більше, мене у лікарні ніхто не

провідав... Заздріли, чи що, що я якимось ефективніше вписався у роботу Інституту. Про це говорили. Один раз приходив провідати мене у лікарні лише Віктор Файн, що на три роки раніше мене закінчив Ростовський університет, був у нас уже аспірантом і активним молодим партійцем і залучив й мене до лекційної роботи серед населення... Він прийшов повідомити мене і зі мною порадіти, що – *«вчора 12 квітні 1961 року СРСР запустив у космос людину... Ми – перші! Обігнали Америку»*... Якихось позитивних емоцій це у мене не визвало. Я знав, що раніше запускали у космос Лайку, то якщо сучка витримала, то радянський офіцер мав бути витривалішим... Та, як кажуть, не все те погане, що погане... У кінці травня доцент нашого Чернівецького університету Ігор Ельпидефорович Панчук, ніби онук Ольги Кобилянської, як то робив кожного року привіз до Рубіжного на виробничу практику чергову групу студентів-хіміків. Йому та, власне, як і нам усім у Рубіжному подобалося. Піщані пляжі на Сіверському Донці чарівного донецького літа у лісі важко з чимось іншим порівняти...

Нас чернівчан, випускників нашого університету у Рубіжному працювало багато. Ігор Ельпидефорович, власне, проводив час з нами. Розмовляв, цікавився успіхами, давав поради і всім разом, і кожному зокрема. Дізнавшись про мої проблеми, Ігор Ельпидефорович, як завжди дуже авторитерно і категорично заявив:

– З Рубіжного утікай! Ти ж бачиш, що тут у повітрі навіть влітку літають ніби «сніжинки» нафталіну, фталевого ангідриду, нафтохіну та усього іншого ...

– Куди утікати?

– В аспірантуру!

– Яка аспірантура? Уже червень, а я не готувався. Та й куди, до кого в аспірантуру?

– Їдь до Чернівцець. Домбровський тебе візьме. Я знаю...

Терміново беру відпустку. Андрій Володимирович Домбровський зустрів мене радо, але прийняти мене в аспірантуру відмовився, мотивуючи це тим, що він оте своє єдине місце в аспірантурі на цей рік уже пообіцяв Миколі Пастушаку, що закінчив наш університет на рік раніше, ніж я і успішно працював у ЦЗЛ

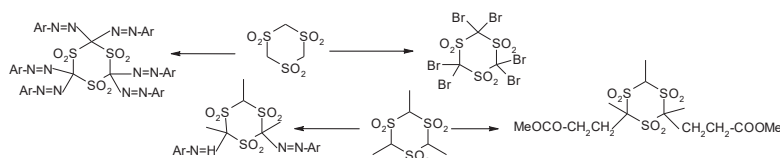
Рубіжанського хімкомбінату... Та уже прощаючись, професор Домбровський, ніби між іншим, запитав, а чому ви хочете до Чернівців? Я, коли був молодим, то мене тягнуло у столиці. Їдьте до Києва. Боднарчук пише, що йому в Інституті органічної хімії добре... Повертаюся до Рубіжного. Сідаю за книги і відправляю свої документи до Інституту органічної хімії, нині – НАН України. Прошуся в аспірантуру до академіка Кіпріанова. Та буквально за декілька хвилин перед першим вступним екзаменом виявилось, що в академіка Кіпріанова на два місця я уже третій претендент. Є конкурс. І щоб все було гаразд, мені порекомендували попроситися в аспірантуру до професора Петра Соломоновича Пелькіса, у якого є місце аспіранта, але немає абітурієнта... У мене було таке становище, що, власне, мені було байдуже куди поступати. Я ні Кіпріанова, ні Пелькіса не знав... Вступні екзамени здав не блискуче. З органічної хімії та історії партії – на “чертвірки”, з німецької отримав “три”, за автореферат з хімії ізатинів написаний за власною ініціативою, мені поставили “п’ять” і потім рекомендували той реферат опублікувати у вигляді окремої статті, та я не вмів ще писати статей... Окрім того за об’ємом автореферат перевершував 30 сторінок А-4. В аспірантуру мене прийняли...

У відділі Петра Соломоновича я зустрів тоді уже аспіранта третього року Мирона Лозинського, якого не знав, але про якого моя старша лаборантка, Анна Аксьонова, яка до мого приїзду до Рубіжного працювала з Лозинським (я ніби прийшов до НІОПіК-а йому на зміну), протрубіла мені всі вуха... Все що я робив, чи тільки хотів зробити вона порівнювала з тим, що і як робив Мирон Онуфрієвич Лозинський, як всім відомо потім Академік НАН України, директор Інституту органічної хімії...

З Лозинським деякий час працювали в одній кімнаті і я перестав дивуватися, що жінки філіалу так ним захоплювалися. Дуже,

може й по-жіночому гарний, інтелігентний, м’який, по-львівськи делікатний... Відрізнявся незвичайною пам’яттю. Міг сказати у якій книзі і на якій сторінці наведена та, чи інша хімічна формула, знав напам’ять усі шахові гамбіти..., захоплювався нумізматиною. Мені був вдячний за те, що я подарував йому срібну монету, випущеною ще за Катерини другої... Проте, мій мікро-шеф (науковий співкерівник), Роза Григорівна Дубенко мене дуже строго попередила – Мирону Онуфрієвичу про свою роботу нічого ніколи не розповідайте, у нього не просіть ніяких порад, чи консультацій...

Я – аспірант. Робочого місця не дали. Нема. У лабораторії дуже тісно. Тому за перший рік аспірантури я здав лише чотири екзамени кандидатського мінімуму. Тоді, крім спецкурсу здавали ще раз загальний, а я сказав би поглиблений курс органічної хімії. Думаю, що так треба було б і тепер робити – кандидат наук повинен добре орієнтуватися в органічній хімії, а не заціклюватися лише на своїй дисертаційній роботі. Для підготовки того екзамену я прочитав більше 10 тисяч сторінок у різних книгах та підручниках... Роботу над дисертацією почав тільки після канікул, з вересня 1962 року. Десь у листопаді 1964 року дисертаційну роботу я завершив. Вписався у відведений для цього трирічний термін. Від дирекції отримав 100 крб. премії за успішне завершення дисертаційної роботи. Із-за черги у Науковій раді, дисертацію я захистив 25 травня 1965 року. Робота була не дуже цікавою. Мені доручили вивчати реакційну здатність активованих метиленових груп у циклічних шестичленних триметилен-трисульфонах. Внаслідок цієї роботи я показав, що всі три метиленові групи у цих похідних окислених тримерів тіоальдегідів практично однакові за реакційною здатністю, приєднують до себе до шести замісників, замінюючи усі атоми водню, наприклад, у реакції з ароматичними солями діазонію, α , β -ненасиченими сполуками (похідні акрилової кислоти), галогенами:



Вивчалися й деякі перетворення отриманих нових речовин. За матеріалами дисертаційної роботи я опублікував 10 наукових статей і отримав 6 авторських свідоцтв, у тому числі найзнаковіших [2, 3].

Після закінчення аспірантури мене, як і усіх інших аспірантів залишили працювати молодшим науковим співробітником в Інституті. Та така робота, тільки “*на науку*” після *Рубіжанської школи*, де все робилося лише з метою використання результатів у практиці, мені не дуже подобалася, і крім того – у відділі не було вакансій і перспективи колись стати старшим науковим співробітником також не було... Трапилась нагода і я перейшов працювати у *Сектор нафтохімії* при *Інституті хімії високомолекулярних сполук (ІХВС НАН України)* старшим науковим співробітником, а це майже у двічі виша заробітна плата. Там тоді відкривався новий відділ *Поверхнево-активних речовин (ПАР)*, який створював і яким завідував *Петро Олександрович Демченко*, що незадовго до того став доктором хімічних наук і перейшов із Інституту загальної та неорганічної хімії. Інституту колоїдної хімії та хімії води тоді ще не було. Там я мав займатися синтезом нових *ПАР*, а інші співробітники вивчати їхні колоїдно-хімічні властивості і шукати областей застосування. Робота цікава, але катастрофічно не вистачало знань з колоїдної хімії. В університеті колоїдники займалися переважно адсорбцією на глинах. Очищали натуральні вина... Хіміків синтетиків у відділі не було.

Петро Олександрович Демченко наполягав, щоби я розробляв синтез *ПАР* на основі *нафтонових кислот* – це ніби оправдувало його перехід у Сектор нафтохімії. Я не знав що таке нафтонові кислоти. Виявляється, що у деяких нафтах, наприклад, найбільше у *Настасівській* із *Північного Кавказу*, є природні органічні кислоти циклопарафінового ряду, але дуже нестабільного складу. Титруванням визначали кислотне число, а по ньому еквівалентну масу і вводили у реакції, що найбільш характерні для карбоксильної групи. Отримували амідні з етанол- та діетаноламіном, імідазоліни з етилендіаміном, відновлювали до так званих нафтонових спиртів, амінів та ін., зовсім не

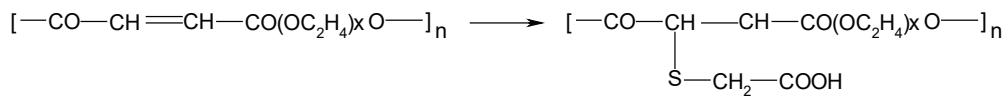
цікавлячись структурою вуглеводневого радикалу. Десь біля двох років я так “*грався*” з тими нафтоновими кислотами, поки не зрозумів, що треба робити щось інше, своє.

Ще з аспірантських років я захоплювався реакцією приєднання нуклеофільних агентів до подвійного зв'язку α , β -ненасичених речовин і, враховуючи те, що поверхнево-активні речовини мають бути простими за структурою, легко отримуватися із доступної сировини і не мати у своєму складі тяжких, шкідливих для живого організму елементів та ароматичних структур, я вибрав для дослідження ді- та моноестери, моноариламіди *малеїнової*, *фумарової* та *акрилової* кислот і вивчав їхні реакції з аліфатичними первинними та вторинними амінами, з вищими алкантіолами.

Дехто із тих небагатьох хіміків органіків, синтетиків, що були у Секторі нафтохімії наді мною піджартовували... Завжди ставили запитання – що ти ще можеш зробити з меліновим ангідридом? Вважалося, що перспективною є та робота, основою для якої є нова, невідома або маловідома речовина, наприклад *сульфолан*, хімією якого займалися співробітники відділу потім доктора хімічних наук Т. Є. Безменової, власне, єдиного синтетичного відділу у Секторі нафтохімії під егідою академіка *Гутири*. Тоді всі похідні цієї речовини будуть новими... Але, хоча *сульфолан* та його похідні офіційно уважалися нешкідливими, сама *Безменова* і десь з п'ятеро її співробітників молодими померли від онкологічних хвороб. Доречі, чи не доречі я, маючи деякий досвід, бо у кандидатській дисертації шукав нові антибластичні засоби, їх попереджував про можливість небезпеку від речовин цього типу. У їхніх лабораторних кімнатах завжди відчувався той запах, якій іноді появлявся і у моїй роботі, коли триметилсульфони розрушалися, наприклад, при перегріванні у процесі сушки... *Малеїновий ангідрид* цим критеріям не відповідав, зате був доступним... Працювати з ним я мав деякий досвід ще з *Рубіжного*. Проте, на засіданнях Ученої ради, на семінарах мене не критикували, бо ми не тільки синтезували нові похідні *N*- та *S*-заміщених меркаптоянтарних та аміноянтарних кислот, але попередньо

квантово-хімічними розрахунками показали, що константи швидкості реакції алкан тіолів та амінів з ненасиченими сполуками добре корелюють з величиною π -заряду на β -атомах вуглецю полярної спряженої системи, $C = C - C = O$ [4], з величиною дипольних моментів розчинників, з теплотами реакції, визначеними калометрично [5]. Таким чином досягалося всебічне і теоретичне, і експериментальне вивчення взаємодії полярних ненасичених сполук з нуклеофільними агентами у залежності від хімічної будови, полярності, основності вихідних реагентів, каталізаторів та реакційного середовища [6]... Було встановлено цілий ряд важливих, раніше невідомих для цієї відомої реакції закономірностей. Зокрема, виявилось, що необхідною умовою для приєднання алкантіола до подвійного зв'язку акрилатів та малеїнатів додатково крім основного каталізатора у реакційному середовищі ще мають бути "рухомі" атоми водню (прото-

ни). Джерелом таких "рухомих" атомів водню можуть бути розчинник, у середовищі якого проводиться реакція (етанол), аталізатор, ненасичена сполука – акцептор (моноестери та моноаміди малеїнової кислоти), каталізатор (диметиламін) чи й донор, наприклад, меркаптоуксусна кислота. Крім того, на прикладі взаємодії меркаптооцтової кислоти з поліефірами малеїнової кислоти з етиленгліколями, вперше було показано, що істотно впливає на швидкість реакції зміна конфірмаційного стану у процесі реакції. Після перетворення біля 30% гідрофобних молекул ненасичених поліестерів у змішані поліестери малеїнової та меркаптоянтарної кислоти змінюється якість розчинника. "Добрий розчинник" для вихідних гідрофобних поліестерів стає "поганим розчинником" для частково модифікованих меркаптооцтовою кислотою, уже полярних і більш гідрофільних макромолекул естерів тіомеркаптоянтарної кислоти

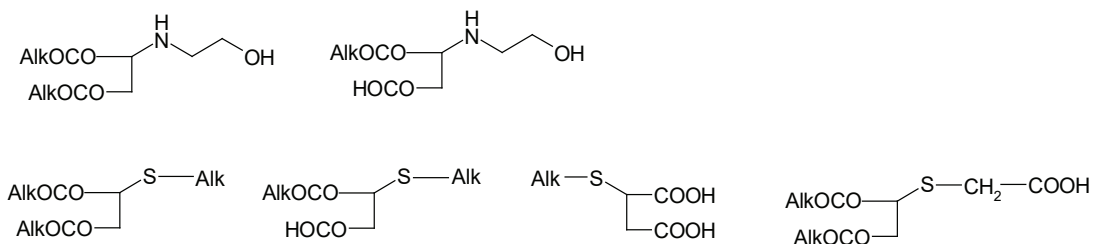
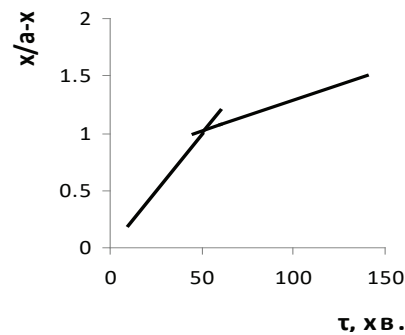


Останнє, очевидно, призводить до переходу макромолекул у більш компактний конфірмаційний стан (макромолекули скручуються), внаслідок чого екранується значна частина реакційних центрів (подвійних зв'язків) і швидкість реакції зменшується, що добре спостерігається на переломах *анаморфоз* кінетичних кривих (рисунок.) [7] -, порядок реакції при цьому залишається незмінним...

Моїм "опонентам" синтетикам із відділу сульфолану, які крім синтезу ніякими методами досліджень не володіли, власне, не було що сказати... Тому я спокійно друкував свої

роботи. Завжди ставив собі завдання, щоби публікувати не менше 5 статей на рік.

Отримані у цих реакціях похідні аспарагінової та меркаптоянтарної кислот:



завдяки їх дифільній структурі й наявності великих вуглеводневих радикалів (*Alk*) та гідрофіль-

них груп мають усі властивості, характерні для колоїдних поверхнево-активних речовин (*ПАР*).

Для вивчення властивостей цих нових ПАР, ми процес адсорбції на границі розділу фаз повітря/водний розчин і асоціації молекул у міцел, що відбувається у водному розчині після досягнення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), розглядали як хімічну реакцію, у якій між міцелярним (асоційованим) та молекулярно-дисперсним станом молекул ПАР у водному розчині досягається хімічна рівновага з константою рівноваги (ККМ, або S_k) [8], тобто:



А за термодинамікою всяка хімічна рівновага, виражена через константу рівноваги, визначається зміною вільної енергії, у нашому випадку – зміною вільної енергії міцелоутворення (ΔG), тобто:

$$-\Delta G = RT \ln c_k$$

Далі, розглядаючи гомологічний ряд ПАР ($C_n H_{2n+1} - Q$) як “реакційну серію”. На прикладі гомологічних рядів синтезованих нами алкілмеркаптоянтарних, алкілмеркаптопропіонових кислот, аспаратів та аспарагінатів ми показали, що зміна **вільної енергії міцелоутворення** (ΔG) у всьому гомологічному ряду ПАР, якщо ККМ виміряти у водних розчинах при температурі 25°C (стандартні умови), описується простим лінійним рівнянням:

$$\ln c_{n+a} / \ln c_a = 1/RT (\Delta G_{n+a} - \Delta G_a), \text{ або} \\ \ln c_{n+a} / \ln c_a = 1/RT \Delta \Delta G_n,$$

де $\Delta \Delta G$ – зміна вільної енергії міцелоутворення, визвана зміною довжини вуглеводневого радикалу на одну метиленову групу в даному гомологічному ряду АР. І такі рівняння можемо записати для будь-якого гомологічного ряду ПАР, а порівнянням цих даних з даними прийнятим за еталон, наприклад гомологічного ряду натрієвих солей (мил) вищих жирних кислот (найдавніші та найпоширеніші ПАР) гомологічні ряди ПАР, які мають відрізняються від мил лише природою функціональної групи, можемо записати, що

$$\Delta \Delta G = 1/\rho \Delta \Delta G_o,$$

де $\Delta \Delta G_o$ вклад однієї метиленової групи у зміну вільної енергії міцелоутворення у еталонному гомологічному ряду *натрієвих солей вищих жирних кислот* (мил),

а ρ – коефіцієнт пропорційності, або константа гідрофобності, характеризує зміну рівноваги між молекулярно-дисперсним та міцелярним станом молекул будь-якої ПАР у водному розчині при температурі +25°C. Це рівняння можемо записати і у зручнішому вигляді:

$$\rho (\ln c_{n+a} - \ln c_a) = \ln c_{n+a}^o - \ln c_a^o.$$

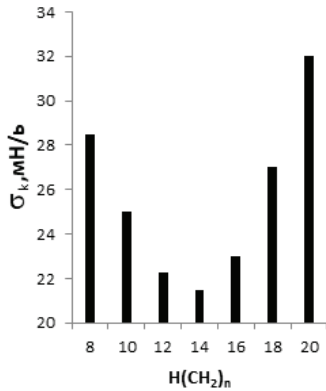
Тоді, якщо записати, що $\ln c_{n+a}^o - \ln c_a^o = \alpha n$, то це рівняння отримає такий вигляд:

$$\ln c_{n+a} / \ln c_a = \rho \alpha n,$$

що за формою та й за змістом відповідає рівнянню *Гаммета-Тафта*, що як принцип «лінійності вільних енергій» широко використовується у фізичній органічній хімії для порівняльної оцінки реакційної здатності органічних сполук у залежності від їх хімічної будови. У нашому випадку мова йде про значно простіший ніж хімічна реакція фізичний процес асоціації молекул ПАР у міцели за рахунок слабких гідрофобних взаємодій. Ми показали, що константа $\alpha = -0,260$ і є величиною, характерною для ПАР будь-якої структури, але лише у водному розчині при температурі +25°C, а величина константи гідрофобності ρ , як коефіцієнт пропорційності вказує як даний гомологічний ряд ПАР даної хімічної будови відрізняється від еталону, для якого $\rho = 1$. Добуток $\rho n = \text{ВМБ}$ відповідає гідрофільно-зліпофільному балансу ГЛБ молекул ПАР. Для визначення ВМБ достатньо знати ККМ будь-яких двох членів даного гомологічного ряду ПАР [9].

Застосування *принципу лінійності вільних енергій* для процесу міцелоутворення колоїдних ПАР мною запропоновано вперше [10]. Помічників у мене тут не було. Крім того, на прикладі гомологічного ряду дієстерів гідроксиетиламіноянтарної кислоти ми показали [11], що залежність мінімального поверхневого натягу (σ_{\min}), як і поверхневого натягу при ККМ ($\sigma_{\text{ККМ}}$) на межі розділу фаз водний розчин/

повітря у стандартних умовах, від числа атомів вуглецю в гідрофобних радикалах (n) проходить через естремум і досягає мінімального значення (найбільша поверхнева активність) для гомологів з $n = 12$ та 14 метиленовими групами у радикалах.

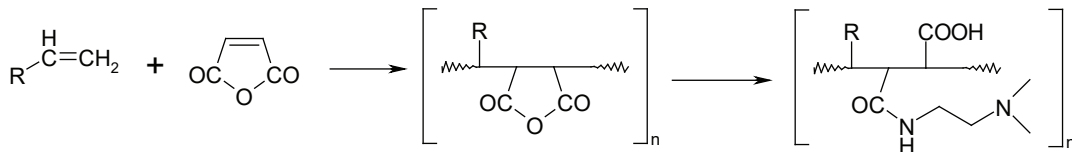


Максимальну адсорбцію ПАР у поверхневому адсорбційному шарі водний розчин ПАР/повітря (Γ) розраховували за рівнянням

Ленгмюра і вона при KKM досягає максимального значення, тобто: $\Gamma_{\max} = \Gamma_{\text{сст}}$, а поверхнева активність (g_k) при цьому прямо пропорційна Γ_{KKM} і обернено пропорційна KKM , тобто:

$$g_k = RT \Gamma_{\max} / KKM.$$

Далі нами показано, що цим законами підпорядковуються і поверхнево-активні водорозчинні полімери – поліелектроліти, найцікавішими із яких, на нашу думку, є вперше отримані нами амфотерні гребнеподібні поліелектроліти – *поліамфоліти* [12]. Для цього було досліджено кополімеризацію малеїнового ангідриду з вищими α -олефінами, головним чином, олігомерами етилену $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$ з парним числом метиленових груп у радикалах (R), або для зручності: $R\text{-CH}=\text{CH}_2$ і подальшу модифікацію отриманих *кополімерангідридів* диметиламінопропіламіном ($\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$) [13], за схемою:



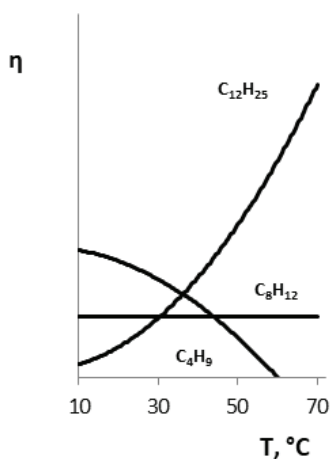
На відміну від інших поліелектролітів, наші *поліамфоліти* (ПАМ) і в *ізоелектричному* стані добре розчиняються у воді і із-за наявності у їхній структурі великих бокових гідрофобних вуглеводневих радикалів (R) та протилежно заряджених функціональних гідрофільних груп надає їм властивості адсорбуватися на границі розділу фаз, знижуючи поверхневий натяг, а в об'ємі розчину утворюють внутрішньомолекулярні *асоціати* (міцели), заховуючи від води, поганого для них розчинника, свої бокові вуглеводневі радикали. Чим довші бокові вуглеводневі радикали, тим сильніша гідрофобна взаємодія між ними, тим компактніше гідрофобне ядро в асоціаті, тим більше взаємно нейтралізованих функціональних груп, йонних пар виходить на поверхню такої асоціативної колоїдної частинки. Підвищення температури адекватно збільшенню гідрофобності, а значить і виходу на поверхню більшого числа таких йонних пар, збільшує їхню дисоціацію

і у кінечному рахунку приводить до переходу макромолекул у такий конформаційний що протилежно зарядженим йонам стає вигідніше взаємнейтралізуватися протилежно зарядженими йонами чужих макромолекул, перевагу набуває утворення міжмолекулярних йонних пар і система структурується, що й проявляється підвищенням вязкості з підвищенням температури аж до утворення «горячих студнів». Вдбувається своєрідний йонний обмін – асоціати із молекулярнодисперсного стану переходять у структурований. А поскільки у будь-який колоїдний асоціат входить певна кількість молекул ПАР, то макромолекули полімерних ПАР, утворюють так звані гідрофобні петлі, пов'язані між собою ковалентно, які можуть складуватися відповідні спірлі як це характерно, наприклад, для натуральних поліпептидів (білків), нуклеїнових кислот. Кількість таких гідрофобних петель у спіралі (P) залежить від ступеню асоціації (m) мономерних ланок, що

формують асоціат (гідрофобне утворення) та ступеню кополімеризації (n) макромолекули поліамфоліту:

$$P = n / m, m = 4\pi L^2 \Gamma_{max} N_A,$$

де L – довжина бокового вуглеводневого радикалу (R) в амстремах, Γ_{max} – максимальна адсорбція молекул ПАР у поверхневому адсорбційному шарі на межі розділу водний розчин/повітря за Ленгмюром, а N_A – число Авогадро. Нами знайдено, що макромолекула поліамфоліту (ПАМ-4, $n = 116$), яка має чотири атоми вуглецю у радикалах (R), у водних розчинах утворює 6 гідрофобних петель – внутрішньо молекулярних асоціатів. Макромолекула ПАМ-8 ($R = C_8H_{17}$, $n = 40$) утворює лише дві гідрофобні петлі, а для утворення гідрофобного асоціату потрібно аж дві макромолекули поліамфоліту ПАМ-12 ($R = C_{12}H_{25}$, $n = 6$).



Віскозиметричні дослідження водних розчинів створених нами поліамфолітів показали, що в'язкість (η), наприклад, 5% водного розчину найменш гідрофобного поліамфоліту (ПАМ-4) при підвищенні температури розчину від 25 до 80 $^\circ C$ закономірно зменшується (звичайне явище), а в'язкість аналогічного розчину ПАМ-8 уже від температури не залежить (уже аномальне явище), тоді, як в'язкість найбільш гідрофобного поліамфоліту ПАМ-12 з підвищенням температури збільшується приблизно у 50 разів, а при температурі вище 80 $^\circ C$ п'ятипроцентний розчин ПАМ-12 переходить у твердий (студнеподібний) стан – «горячий студень», який при охолодженні повертається

у початковий рідкий стан. При чому процес підвищення в'язкості при нагріванні і розрідження такого «горячого студня» при охолодженні проходить по одній і тій самій кривій – без гістерезису. Таке аномальне явище можна повторювати безкінечно.

Нами показано, що процес підвищення в'язкості (η) водних розчинів гідрофобних поліамфолітів (ПАМ-10 – ПАМ-16) при нагріванні описується експоненціальним рівнянням:

$$\eta = \eta_0 \exp(-\Delta H/RT); r = 0,96-0,98$$

протилежним за знаком відомому рівнянню Ейрінга-Ендрейта $\eta = \eta_0 \exp(+\Delta H/RT)$, якому підпорядковуються більшість полімерів як у водних, так і в органічних середовищах, а також у розплавах.

Згідно Кемпбелу ймовірність того, що макромолекули, які зіткнулися матимуть достатню енергію і необхідну орієнтацію для утворення структури – гарячого студня, пропорційна добутку: $e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R}$ [14], де ΔH – зміна енергії, а ΔS – ентропія процесу.

Таким чином, на прикладі створених нами гребнеподібних поліамфолітів ми вперше показали [15], що змінюючи лише довжину бокових вуглеводневих радикалів, тобто, гідрофобність, можна створювати поліамфоліти як з верхньою критичною температурою змішування (ВКТЗ), в'язкість яких зменшується при нагріванні (звичайне явище), так і поліамфоліти (ПАМ-10 – ПАМ-14) з нижньою критичною температурою змішування (НКТЗ), в'язкість водних розчинів яких збільшується при нагріванні. Така аномальна поведінка наших гідрофобних поліамфолітів у водних розчинах підтверджується даними кондуктометричних та рентгенівських досліджень і у певному наближенні нагадує поведінку натуральних пептидів.

Добре відомо, що при підвищенні температури кров у хворого загущується і часто для зняття небезпеки летальності організм просто ззовні охолоджують льодом, щоб зменшити густину крові, зробити її рідкішою, менш в'язкою... Крім того, для зменшення в'язкості, тобто збільшення текучості (розрідження)

крові часто хворому вводять аспірин, на нашу думку, щоб нейтралізувати основні (заряджені позитивно) групи у компонентів білка. Щось, може лише у дуже далекому наближенні, спостерігали й ми. Після нейтралізації частини основних груп кислотою (також й аспірином) гідрофобні поліамфоліти втрачають здатність до підвищення в'язкості при нагріванні їхніх водних розчинів. Такий самий ефект проявляється і при нейтралізації кислотних груп поліамфолітів основами. Тобто, щоби позбутися ефекту загущення водного розчину поліамфоліту з температурою, то треба зсунути рівновагу у будь-який бік від *ізоелектричної* точки. Якщо кров має амфотерні властивості, то добавкою аспірину (кислоти) й досягається ефект розрідження... Стабілізують процес підвищення в'язкості з температурою і добавки електролітів (хлористого натрію, калію та ін.) – солі, надлишок яких також шкідливо впливають на артеріальний тиск та інші процеси живого організму...

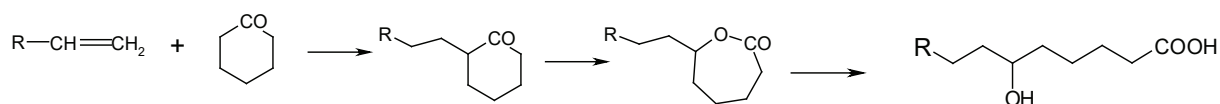
Цікаво, що на прикладі поліамфолітів спостерігаються й інші незвичайні для полімерів ефекти. Виявилось, що однотипні полімери з меншою молекулярною масою (ступенню полімеризації) мають вищу характеричну в'язкість ($[\eta]$). Цей ефект також є характерним для природних поліпептидів – після розрізання макромолекул білка тромбіном утворюються менші макромолекулярні фрагменти, але в'язкість розчинів цих фрагментів підвищується...

Зрозуміло, що ми не зробили на основі цих даних якихось принципових висновків. Для цього не вистачило ні кваліфікації, ні часу... Зате у цій серії водорозчинних поліе-

лектролітів було створено і значно простіший продукт – “*Поліам*”: застосування якого у виробництві паперу дозволяє практично повністю виключити сульфат алюмінію і таким чином зробити це дуже брудне виробництво екологічно чистим, зокрема й для поліпшення екології озера Байкал. У Центральному інституті паперу (м. Пушкіно під Москвою) окрім цього було показано, що наш “*поліам*” практично повністю вибирається із технологічної ванни (не забруднює стічних вод) і підвищує якість паперу. На Дослідному заводі в Новокуйбишевську (Самарська область) було виготовлено дослідну партію цього продукту і розроблено план його промислових випробувань. Не збулося. Розвалився СРСР і мій партнер, власне відповідальний за цю спільну роботу із Центрального інституту паперу по телефону мені відповів: «... а с вами, хохлами я никаких дел иметь не хочу»... Чому він так? У нас з ним були тільки добрі, я уважав, дружні стосунки...

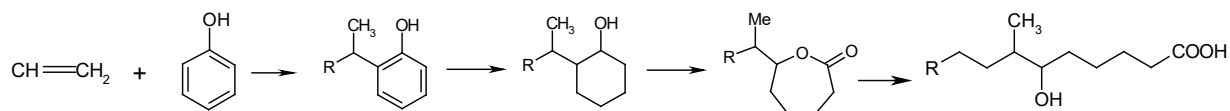
Та у нас проводилися й інші, не менш цікаві роботи, зокрема спрямовані на синтез та створення вищих жирних гідроксикарбонових кислот, солі яких є ефективними загущувачами консистентних пластичних мастил для машин та механізмів [16].

Нами показано, що найцікавішими, після 12-гідроксистеакринової кислоти, яка виготовляється гідруванням рицинової кислоти, складової компоненти касторової олії, виявилис 6-гідроксикарбонові кислоти, вперше отримані нами вільнорадикальним аклілюванням (за методом *Гараша*) циклогексанона вищими *α-олефінами* з наступним окисненням отриманих 2-алкілциклогексанонів органічними надкислотами за методом *Байєра-Віллігера* [17]:



Якщо замість *циклогексанону* виходити із *циклододеканону*, то в аналогічний спосіб та в аналогічних умовах нами вперше було отримано й синтетичну 12-гідроксистеаринову кислоту [18, 19]. Подальший розвиток

цих досліджень дозволив нам отримувати і 7-метил-6-гідроксикарбонові кислоти [20]. У цьому випадку прийшлося виходити із продуктів орто-алкілювання фенолу вищими *α-олефінами*, за схемою:



Усі створені таким чином гідроксикарбонові кислоти виявилися ефективними згущувачами консистентних пластичних мастил. Дослідний зразок першої 6-гідрокси-стеаринової кислоти було виготовлено на Дрогобицькому Дослідному заводі. Однак, робота не була доведена до впровадження у виробництво, головним чином, із-за непорозумінь з у той час керівником Відділення нафтохімії, який із невідомих причин чомусь не те що претендував на авторство у цій роботі, але хотів її привласнити і заставляв мене вписати у авторське свідоцтво на цю тему і своїх друзів (к.т.н Є. В. Лебедєв) та його учнів, співробітників із колишнього свого інституту МАСМА і це йому удалось, не дивлячись на те, що робота ця й почалася, й, власне, закінчилася ще до того, як цей «науковий», керівник Сектору, чи при ньому уже Відділення нафтохімії був директором МАСМІ. За його власними словами він не може стояти під витяжною шафою, не може піти у бібліотеку, не може сісти за стіл статтю написати..., бо він лише директор... Жаж! Але таких «голеньких і непорочних», вільних від будь-яких знань директорів в Академії Наук не було і мабуть немає...

Переведений для покарання до нас старшим науковим співробітником з партійною доганою без права займати керівні посади, Скляр В. Т. швидко, заручившись підтримкою та співчуттям своїх друзів – вищих партійних керівників республіки, зумів очолити відділення нафтохімії при ІХВС АН УРСР і, не маючи ніяких наукових ні знань, ні заслуг – там таких любили він швидко ліквідував неструктурну лабораторію нафтохімічного синтезу, якою я завідував, зробив собі на її основі відділ і при майже кожній нашій зустрічі мені нагадував, що “*ти у нас докторську дисертацію не захистиш... Яка там у тебе докторська...*” За наказами того ж «наукового керівника» (він же і заступник директора) мене 9 разів переводили у різні відділи Відділення (у деякі по

два рази), при цьому доручалася нова робота, приходилося змінювати лабораторні приміщення, їх переобладнувати, число моїх співробітників із 12 скоротилося до трьох... Це робилося лише для того, щоб я таки нічого не зумів зробити..., а може, щоб не витримав й звільнився... Я не міг того зробити, бо я – “*западенець*” і галичанин, і завжди підозрювався у націоналізмі... І, як би звільнився, то роботи у Києві міг би й не знайти... Коли *Михайла Колотилу* і *Володимира Скарченка* у нашому Секторі нафтохімії “*скоротили*”, то перший три, а другий більше п’яти років були без роботи... За мною ще тягнувся “*шлейф*”, бо я добре знав і підтримував приятельські стосунки з *Василем Стусом*... Коли його заарештували, то мене дуже ретельно перевіряли... Ніби заступився за мене *Дзантимир Миколайович Тменов*, що у той час керував Сектором нафтохімії і був заступником директора – він сам мені про те й розповів.. Минулося, але дійшло до того, що у характеристиці, виданій для чергової перетестації на посаду старшого наукового співробітника, мені записали – “*склонен к созданию конфликтных ситуаций*”... Не погодилися і навіть заперестували проти цього тоді лише двоє членів партбюро, це *Лідія Петрівна Шаповалова* та професор, доктор хімічних наук *Борис Федорович Маличенко*, які добре мене знали..., а професор *Онисим Олександрович Качан* встав і мовчки покинув те засідання, зачекав поки і я вийду із того засідання і запропонував мені переходити у його відділ... Я йому подякував, але сказав Онисиму Олександровичу, що мене пообіцяв узяти у свій відділ доктор фізматнаук *Леонід Михайлович Роев*... Керівник відділення нафтохімії якимось дуже схибно знущався над тим Роевим, а відділ професора Качана *роздеребанив*... Дуже скоро цього відомого вченого не стало... Та “*трикутник*”: *В. Т. Скляр – керівник, М. І. Павленко – парторг та В. Даниленко – профорг Відділення* таку характеристику підписали...

Здивувало мене тут хіба-що те, що й Микола Павленко підписав, хоча завжди ніби був моїм близьким приятелем... Мабуть то лише мені так здавалося, або й хотілося...

Не можу відповісти на запитання, а чому зі мною В. Т. Скляр так поступав? І прийшов до висновку, що, напевне тому, що чекав від мене “удару”, та я не бив... Тому він почав бити мене першим... Потім, потім, зрозуміло, не із-за мене (Скляр і з іншими співробітниками Відділення поводитися не краще – був якийсь таким чоловіком, що у добрих, дружніх сприятливих умовах ні працювати, ні жити не міг) сам В. Т. Скляр постраждав найбільше. Після численних скарг і у Народний контроль, і аж у ЦК КПРС та анонімок Скляра з роботи зняли і йому довелося покинути Відділення нафтохімії...

Проте, навіть з такою негативною характеристикою академік-секретар Відділення хімії та хімічної технології Президії АН УРСР, академік НАН України Валерій Павлович Кухар мене переатестував. А, якби на його місці у той час академіком-секретарем був хтось інший, хто не знав мене, то напевне моя наукова кар’єра на цьому й завершилася би...

За планом Вченої ради Відділення я мав захистити докторську дисертацію у 1980 році, а завершеною вона була уже у 1977 році. Дисертацію я захистив аж у січні 1992 року, після того, як Скляра за численні махінації та наукову нечистоплотність зняли з роботи, а на основі і Відділення нафтохімії було створено новий – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ НАН України). Його створив і очолив Академік НАН України Валерій Павлович Кухар. Тепер Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії носить ім’я адеміка Кухаря, що молодим відійшов у царство безконфліктних...

Втративши надію колись стати доктором наук, я перестав й думати про можливість стати доктором наук і просто працював... Робив те, що мені було цікаво, те що міг і те що було потрібно. За моєю ініціативою та участю було організовано промислове виробництво інгібіторів корозії типу “Нафтохім” на Дрогобицькому нафтопереробному заводі. У Росії було створено виробництво серії інгібіторів корозії

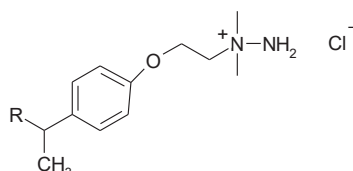
типу “Тюмень” та “Інканукр”. Деякі із них і вироблялися, і використовувалися у промислових умовах. За цикл робіт у цьому напрямку *Миннефтенпром СССР* видав мені документ, який гласив: *«результаты этих работ позволяют СССР сократить закупки по импорту реагентов для нефтедобычи на сумму в 25 миллионов долларов ежегодно»*. Мене якось все це ніби й не зачіпало, я просто любив працювати, вибачте за нескромність – творити. І тому найбільше горджусть, може й найпростішою за хімією роботою, внаслідок якої на Калушському концерні «Хлорвініл», власне, лише за моєю ініціативою було організовано промислове виробництво (до 6000 тон/рік) амініонітрилу ЦЕДА: $\text{NC} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CN}$, як прекурсора чи сировини для виробництва інгібітора корозії «Нафтохім-3» у Дрогобичі. Робота почалася з хімічної формули, написаної мною на папері, і пройшла шлях від розробки технологічного регламенту, проекту, риття каналів для фундаменту, будівництва промислової установки і серійного випуску продукції на автономній (під відкритим небом) трьохповерховій установці з двома реакторами на 25 м^3 кожний. Процес було відпрацьовано настільки, що задана температура 80°C без охолодження і підігріву трималася в межах одного градуса... Зрозуміло, що багато уваги приділяв цій роботі *Мойсей Шейлікович Кендіс*, у відділі якого я найбільш успішно й працював провідним науковим співробітником, а він забезпечував і фінансування наших досліджень, і реалізацію наших наукових розробок... Та, сталося. Здох СРСР. Завдяки підтримці академіка В. П. Кухара я захистив докторську дисертацію, а *Мойсей Шейлікович* назавжди виїхав до Америки... і десь через рік там помер і нам не вдалося здійснити його мрію – реалізувати наші розробки і на світовому ринку... А, здавалося, що він лише з такою метою й перебирався до США...

А на Україні почалася розруха. Ніби є Українська незалежна Держава, але нема грошей... На роботі перестали виплачувати заробітну плату, працівників відправляють у вимушену безоплатну відпустку... Та мені ніби і тут усміхнулася доля. За конкурсом на мій

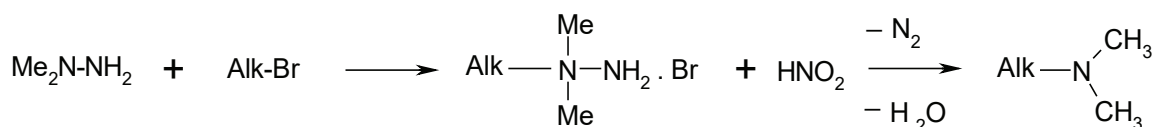
проект на розробку технології знешкодження (утилізації) рідкого ракетного пального (*гептилу*) Міністерство оборони виділило деякі кошти...

У Світі на той час не було технології знешкодження, власне, хімічної переробки цієї надзвичайно і токсичної, і канцерогенної речовини, бо ядерні держави ще не роззброювалися. Україна першою взяла на себе такі зобов'язання, отримавши від ядерних держав "меморандум" про гарантії воєнної безпеки та територіальної цілісності. Як ми тепер бачимо – лише нічого не вартий папірець, а один із тих «гарантів» і наш "стратегічний партнер" уже окупував Український Крим, частину Донбасу, та Причорномор'я і веде жорстоку війну на знищення нашої Держави, власне, на повне знищення Української держави та винищення до ноги українців... Жах! Але українці чомусь на це не зважають – ніби не вірять, що їх синів, чоловіків, братів та батьків *русскіє*, ніби на завжди "наші старші брати", що *вийшли разом із нами та білорусами із однієї коліски*, жорстоко убивають, спалюючи усе живе і неживе вогнем батарей та ракет "град", «бук», «смерч», «калібр» та «кинджал»... Погрожують застосувати проти нас і термоядерну зброю. Ракетне паливо для балістичних ракет русскіє фашисти-путінці не ліквідували..., а тоді, у 90-ті роки минулого століття існувала й інша загроза – від величезних запасів тепер уже непотрібних ракетних палив та окислювачів, а це "гептил", "аміл", "самін" та ін.

Хімію "гептилу" я уже трошки знав, бо колись ми використовували його як сировину для синтезу інгібіторів корозії "Інканукр" (інгібітор корозії Академії Наук України). У промислових дослідних партіях його виготовляли у Держинську Нижньоновгородської області в Росії і застосовували на нафтопромислах *Нефтеюганська*:

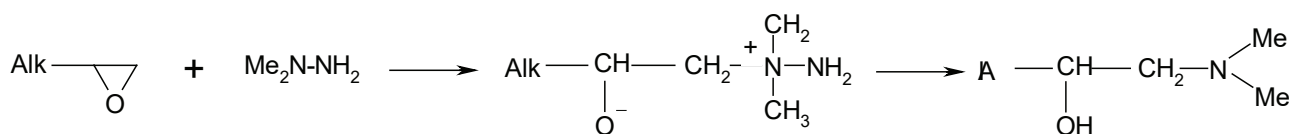


Та щоб вирішити проблему утилізації *гептилу* необхідно було вивчити властивості цієї речовини повніше. Уже попередні дослідження показали [21], що найбільш активним реакційним центром у молекулі несиметричного диметилгідрозину виступає третинний атом азоту, а вільну *аміногрупу* за реакційною здатністю можна було прирівняти до звичайної, мало реакційноздатної метильної групи. Власне, то уже було показано у синтезі *інканукра*, де ми *НДМГ* алкилювали нонілфеніл- β -хлоретилловим етером. Цікаво, але ми вперше показали, що отримані таким чином *N*-алкил-*N,N*-диметил-*N*-аміноіміни та їхні солі можуть бути використані, як ефективні прекурсори в органічному синтезі. Так, нами показано, що *діазотуванням* (дія азотистої кислоти) із четвертинних солей амонійімінів практично кількісно утворюються третинні *диметиалкіламіни*:

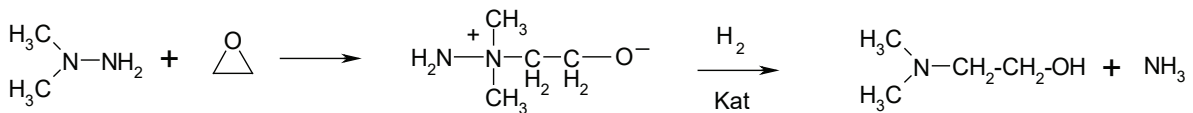
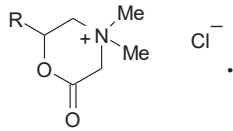


Виявилося, що четвертинні *амонійіміни* практично з кількісним виходом утворюються при взаємодії *НДМГ* з оксидами алкенів, після

діазотуванням яких, можуть й найпростішим способом утворюються відповідні третинні *аміноалканоли*:



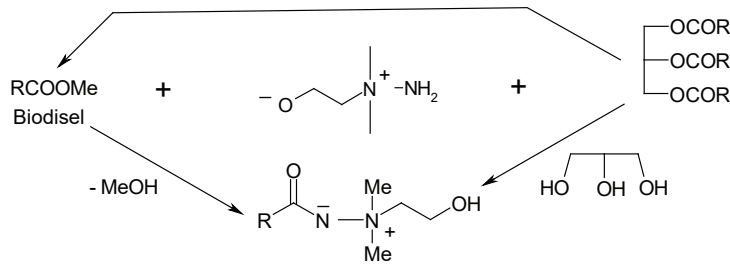
Взаємодією отриманих аміноалканолів з естерами монохлороцтової кислоти ми отримали дуже цікаві гетероциклічні четвертинні солі, що за властивостями є катіонними ПАР:



Технологію такого процесу можна було б реалізувати на одному із мобільних заводів фірми “Thiokol” (ми такі переговори вели з представником тієї фірми І. Ужинським), наприклад, переданих Росії урядом США для знешкодження гептилу. Різниця тільки у тому, що за технологією “Thiokol” несиметричний диметилгідразин відновлюють до диметиламіну, що не вирішувало проблему повно, бо із диметиламіну на тій же самій установці легко можна було і диметиламіну отримувати і НДМГ...

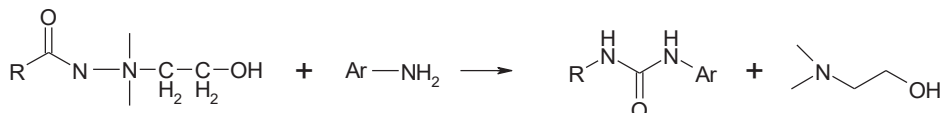
Якщо виходити із найдоступнішого оксиду етилену, то внаслідок цієї реакції утворюється диметиламіноетанол: $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, який широко застосовується у фармацевтичній хімії (виробництво холіну та ін.). Та, очевидно, найперспективніше буде і отримувати диметиламіноетанол і таким чином знешкоджувати гептил простим каталітичним гідрування гідроксиетиламонійіміну, отриманого взаємодією НДМГ з оксидом етилену:

Україна замість таких заводів отримала від Америки лише кошти для будівництва дуже ненадійних сховищ для НДМГ. Як виявиться пізніше, Україні ні такі сховища, ні такі заводи виявилися непотрібними, бо керівництво Збройних сил України ще радянського зразку якомсь непомітно комусь продало усі 5000 т гептилу. Непотрібною виявилася і розроблена нами технологія його знешкодження та отримання на його основі нових поверхнево-активних речовин амоній-імінного типу, наприклад, на основі натуральних тригліцеридів (ріпакова олія, чи соняшникова олія) та оксиду етилену:

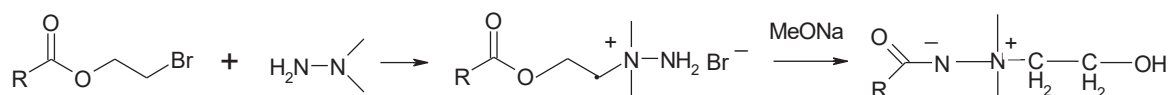


Цей найпростіший спосіб і знешкодження гептилу і отримання на його основі ефективних у нафтодобуванні інгібіторів та одночасно емульгаторів довести до практичного використання нам не удалось, хоча необхідний регламент було підготовлено і передано на фірму «Барва» в Івано-Франківську. Та за таку роботу треба було відповідно заплатити, тобто поділитися з «Барвою» тими коштами, що були виділені нам на цю роботу. Та на-

чальник наукового центру Міноборони України не захотів ні з ким ділитися... Він хотів цю роботу тягнути «вічно»... Врешті-решт гептил продали і наша технологія виявилася непотрібною... Та тут, мабуть, варто було б підкреслити, що у процесі розробки способів утилізації, хімічної переробки і знешкодження гептилу нами було знайдено способи такі отримання алкіларилкарбамідів (дизаміщених сечовин):

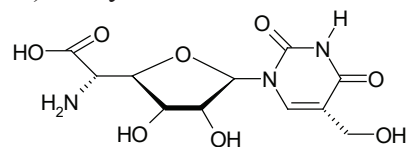


Та невідоме раніше перегрупування:

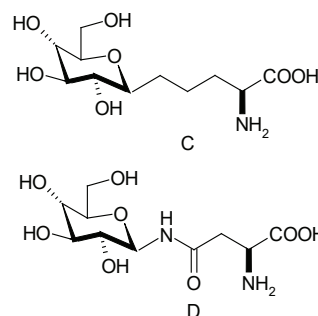
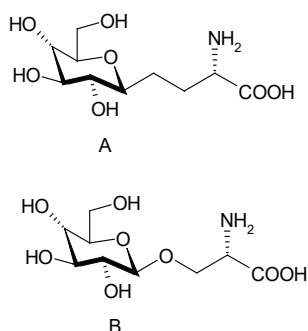


На цьому моя активна, експериментальна діяльність в органічній хімії закінчилася. З 2005 року за дорученням академіка Національної Академії Наук України, Валерія Павловича Кухаря я перейшов на "літературну" роботу. Почав писати оглядові статті, присвячені синтезу, каталітичному та асиметричному, непротеїногенних амінокислот, найцікавішими із яких є "*ω*-Гетерилзаміщені α-амінокислоти" [22] (Танчук Ю. В., Кухар В. П. *Журнал орг. та фарм. Хімії.* – 2006. Том 4, вип. 1(13). –

Ст. 3–27.), типу амінокислоти:

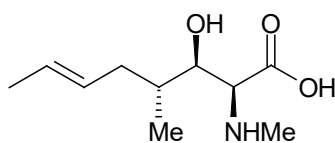


яка входить у структуру поліоксидів; "Похідні оксазолідину у синтезі С-гетерил- та С-гліцидил- α-амінокислот" [23] Танчук Ю. В., Кухар В. П., Танчук В. Ю. *Журнал орг. та фарм. хімії.* – 2007. Том 5, вип. 1(18). – Ст. 3–24.), типу С-гліцидил-α-амінокислот (С і D):

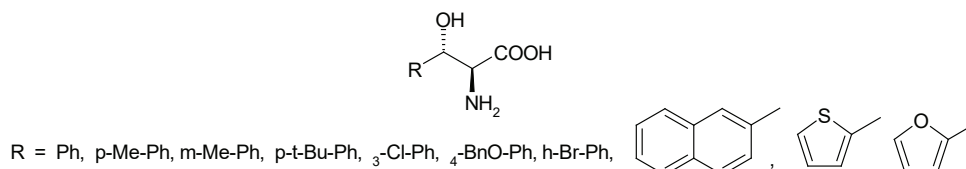


які є С-ізомерами галактозил-О-серину (А) та галактозиласпарагіну (D); «β-Гідрокси-α-амінокислоти. Асиметричний синтез», I, II [24] (Кухар В. П., Танчук Ю. В. *Журнал орг. та фарм.*

Хімії. – 2010. Том 8, вип.2(30) – Ст. та [25] Кухар В. П., Танчук Ю. В. *Журнал орг. та фарм. Хімії.* – 2010. Том 8, вип.4(32) – Ст.21–39), типу 1,4-(2'-бутеніл)-4-метил-N-метил-L-треоніну:

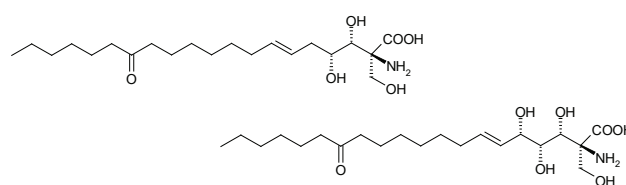


яка входить у структуру циклоспорину та інших β-гідрокси-α-амінокислот, наприклад, (2R,3S)-β-гідроксифенілаланіну:



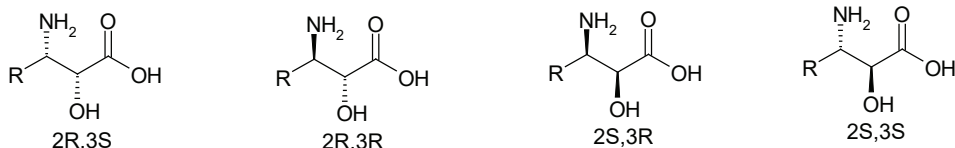
та багатьох інших природних антибіотиків (Cyclotarin A, Callipeltin A, Paruatamide A).

До β-гідрокси-α-амінокислот також відносяться й такі сильні імуносуперсанти як Myriocin та Spingofungin E:



повний синтез яких здійснений японськими хіміками, і ці складні роботи також розглянуто у нашому огляді.

Навпаки, *гідроксиамінокислоти*, гідроксильна та аміногрупи у яких знаходяться відповідно у α - та β -положеннях по відношенню до карбоксильної групи, як фармакофори входять у структуру *Бестатину*, *Амастатину*,

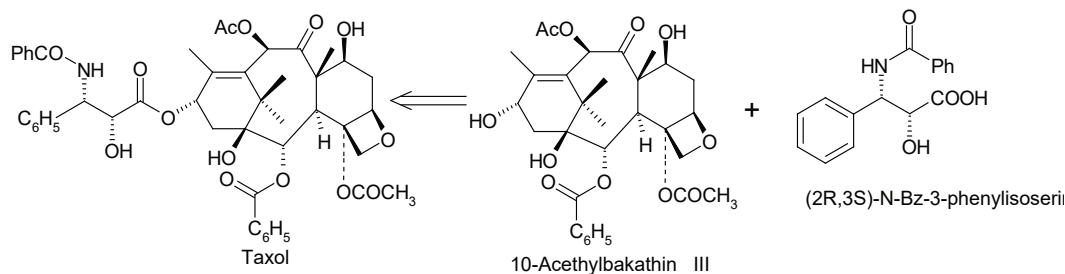


Таксол було виділено із кори тихоокеанського тису *Taxus brevifolia*, але, не дивлячись на його лікувальні властивості для всіх видів злоякісних захворювань та ракових метастаз як у сенситивному, так і у резистентному станах, цей *терпеноїд* тривалий час не знаходив широкого клінічного застосування, головним чином із-за низького (від 40 до 160 мг/кг) вмісту його у корі дерева та через складну технологію його виділення із цієї природної повільно відновлю-

Фебестину, *Мікрогеніну* та таких синтетичних інгібіторів амінопептилаз як *HIV KNI-227*, *KNI-272* та багатьох інших природних та синтетичних біологічно важливих речовин та лікувальних засобів. Однак, лише відкриття *Паклітакселу* чи *Таксолу* стало найважливішим стимулом для інтенсивного розвитку хімії цих α -гідрокси- β -амінокислот:

ваної сировини – після обдирання кори дерева гине. Тому назріла потреба пошуку як нових джерел, так і способів отримання цієї вкрай важливої речовини.

Ретросинтез та всебічні хімічні та інструментальні дослідження показали, що *Таксол* є моноестером поліфункціонального дитерпеноїдного поліолу – *10-Ацетилбакатину III* та *(2R,3S)-3N-бензоїл-2-гідрокси-3-фенілпропіонової кислоти* (*N*-бензоїл-3-фенілізосерину):



Ці дані значною мірою розчарували дослідників, бо, якщо досить просту амінокислотну компоненту – *(2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілізосерин* можна синтезувати, то такий складний за структурою та стереохімією терпеноїдний алкоголь як *10-ацетоксибакатин III* отримати синтетичним способом ніби ще ні кому не вдалось. Однак дослідникам пощастило. У 1988 році *Denis* із співробітниками повідомили, що у листі (голоках) європейського тису *Taxus baccata* є терпеноїдний алкоголь *10-деацетилбакатин*, який за структурою та стереохімією цілком відповідає основному компоненту *таксола*, причому цього алкоголю у листі європейського тису значно більше – до 2г на 1 кг і листя є відновлюваною сировиною:

З тих пір й почався інтенсивний розвиток хімії як гомологів, так і похідних *таксолу*, а також ще більше різноманітних аналогів *(2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілізосерину*. Цікаво тут те, що синтез амінокислотних складових *таксолу* розвивався практично одночасно з розробкою в цілому *таксолів*. Їх нині відомо багато.

Таким чином була створена, можна сказати, окрема хімія найефективніших протиракових медичних препаратів – *таксоїдів*. Корот-

ко ми проаналізували цей матеріал у нашому огляді – “*Асиметричний і каталітичний синтез α -гідрокси- β -амінокислот*”, [26] Танчук Ю. В., Кухар В. П., *Каталіз і нефтехімія*, 2011 (19). – С. 1–47. Зрозуміло, що ні біологічних, ні медичних аспектів цієї проблеми ми не торкались.

Висновки

Власне, набравшись досвіду на аналізі цього великого матеріалу з синтезу *непротеїногенних* функціонально заміщених амінокислот, я прийшов до висновку, що звичайною, класичною органічною хімією у стінах академічних наукових закладів займатися уже не варто. Найкращі синтетичні барвники, полімерні матеріали, інсектициди та й найпростіші біологічні матеріали на основі похідних аліфатичних, ароматичних та й гетероциклічних сполук, мабуть, уже створені, і тому основним і найбільш перспективним напрямком подальшого розвитку органічної хімії є *асиметричний синтез*, який дозволяє створювати нові, часто аналогічні природним, речовини з високими біологічно-активними та лікувальними властивостями. Тому я вважаю, що хіміки-органіки на даному етапі та в майбутньому мають у своїх дослідженнях, якої б вони галузі органічної хімії не стосувалися, замінити, наприклад, традиційні ароматичні циклічні системи – бензол, толуол та ін. на аналогічні циклічні системи природного походження, наприклад, на моноцукри, ди- та полісахариди, амінокислоти... Думаю, що у всіх випадках і лікарські засоби, і високомолекулярні сполуки були б значно менш шкідливими, ніж аналогічні продукти на основі ароматичних вуглеводнів нафтового чи вугільного походження. Такі роздуми привели мене до того, щоб написати спеціальну статтю – [27] “*Цукри, жири та їх похідні як реагенти для органічного синтезу*” – *Каталіз і нефтехімія*, 2008, (16), 27–37.

Що ще хотів зробити і не зробив? Багато! Шкодою, що обставини заставили мене закинути хімію індигоїдних барвників. Як був би мудрішим, то міг би вмовити мого учителя, професора П. С. Пелькіса взяти, наприклад, за основу своєї кандидатської дисертації, хоча б *1-гідрокси-4-метоксинафталін*.

Я знайшов ефективніший, ніж то робилося на *IG Farbenindustrie* спосіб для його синтезу і він легко вступає у реакцію з ароматичними солями діазонію, чим, власне в основному займався відділ *Синтетичних біологічно-активних речовина*... Хотів написати статтю, а, може, й книгу, бо матеріалу тут дуже багато, з хімії аміноцукрів. Для цього уже ознайомився з проблемою. Так-сяк освоїв комп'ютер, дуже підігнав свою англійську мову та, найголовніше, навчився орієнтуватися у хімічній асиметрії... Не вдалось, пішов на пенсію. Не вдалося створити і нову галузь – *колоїдну органічну хімію*, адже фізична органічна хімія є і успішно розвивається, то чим гірша колоїдна?

Та, як було написано на персні царя Соломона – “*Все минає*”... Є п'ять дипломів, є 303 наукові статті, є 71 Авторське свідоцтво і два уже українські патенти... Працювало колись чотири виробництва інгібіторів корозії – два у Росії, два в Україні, промислова установка аміно нітрилу (*ЦЕДА*). Не створив *наукової школи* (підготував лише трьох кандидатів наук) – не дозволяли обставини. Був лише старшим, а потім провідним науковим співробітником і завжди принциповим беспартійцем... Уже після аспірантури не мав ніяких ні учителів, ні керівників... З вдячністю згадую Академіка *НАН України Федора Даниловича Овчаренка*, який підтримав мене при розробці, я сказав би, термодинамічних основ процесу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних поверхнево-активних речовин. Він посприяв опублікуванню у *Колоїдному Журналі* моїх семи перших статей, присвячених цьому питанню... Власне, я завжди робив тільки те, що хотів, те, що міг... і вважаю це найбільшим щастям для дослідника...

Список використаної літератури

- [1]. А. s 143805 SSSR, В. і. № 1962. Yu. V. Tanchuk, L. H. Vinograd. Sposob polucheniya 4,5-benzizatina. (*In russian*).
- [2]. А. s. 166685, В. і. № 23–1964. Yu. V. Tanchuk, R. G. Dubenko, P. S. Pel'kis // Sposob polucheniya Trimetilentrisul'fona; А. s. 161730, В. і. № 8–1964. (*In russian*).
- [3]. А. s. V-247–1964 В. і. № 4–1967. Yu. V. Tanchuk, R. G. Dubenko, P. S. Pel'kis

// Sposob poducheniya Trimetilentrisul'fona. (In russian).

[4]. Gun'ko V. M., Tanchuk YU. V., Roev L. M., Kvantovohimicheskie raschety vzaimodejstviya nukleofilov s proizvodnymi akrilovoj i maleinovoj kisloty // Teoret. i eksperim. himiya.– 1983.– 19, № 3.– 288–294. (In russian).

[5]. Tanchuk YU. V. SHaturskaya V. P. Termodinamicheskie issledovaniya reakcii monoetanolina s dietidovym efirom maleinovoj kislot // ZHOrH.– 1978.– 14, vyp. 11. – S. 2336–2339. (In russian).

[6]. Tanchuk Yu. V Kriticheskaya koncentraciya micelloobrazovaniya i stroenie poverhnostno-aktivnyh veshchestv// Dokl. AN USSR, Ser. B.– 1976, № 10. – S. 914–918. (In russian).

[7]. Tanchuk Yu. V Kriticheskaya koncentraciya micelloobrazovaniya i stroenie ionnyh PAV// Kolloidn. zhurn.– 1977.– 39, № 4. – S. 725–724. (In russian).

[8]. Tanchuk Yu. V. Poverhnostno-aktivnye veshchestva. Himicheskoe stroenie i svojstva// Neftepererabotka i neftekhimiya. – Kiev: Naukova dumka.– 1991. Vyp. 41. -S. 12–23. (In russian).

[9]. Tanchuk Yu. V. Kolloidno-himicheskie svojstva kalievych solej alkilmerkaptoyantarnyh i alkilmerkaptopropionovyh kislot v vodnyh rastvorah // Ukr. him. Zhurn. 1985. № 8. – S. 809–814. (In russian).

[10]. Tanchuk Yu. V. O gidrofil'no-lipofil'nom balanse v molekulah PAV// Dokl. AN USSR. Ser. B.– 1977. № 2. – S. 152–155. (In russian).

[11]. Tanchuk Yu. V. Kolloidn. zhurn. GLB kolloidnyh PAV i novyj metod ego opredeleniya // Kolloidn. zhurn.– 1977.– 39, № 5. S. 901–905. (In russian).

[12]. Tanchuk Yu. V., Yablon'ko B. M. Sopolimerizaciya vysshih al'fa-olefinov i maleinovogo angidrida // Ukr. him. Zhurn.– 1989.– 55, № 3. S.– 311–315. (In russian).

[13]. Tanchuk Yu. V., Yablon'ko B. M., Bojko V. V. Sintez grebneobraznyh poliamfolitov i anomal'naya temperaturnaya zavisimost' vyazkosti ih vodnyh rastvorov// Ukr. him. zhurn.– 1982.– 48, vyp. 8. – S. 871–876. (In russian).

[14]. Tanchuk Yu. V., Yablon'ko B. M., Ladchenko S. Yu. Vliyanie dliny bokovyh radikalov i tempertury na vyazkost' vodnyh rastvorov sopolimerov mono-N(3-butilaminopropil)-amida maleinovoj kisloty i al'fa-olefinov//Vysokomol. Soed. A.– 1987, № 7. S. 1490–1495. (In russian).

[15]. Tanchuk Yu. V. Poverkhnevo-aktyvni poliamfolity: sintez ta vlastyvoli//Katalyz y neftekhymia.– 1995, No. 1. – S. 311–315. (In ukrainian).

[16]. Tanchuk Yu. V., Kotenko S. I., Maskaev A. K., i dr. Sintez oksikarbonovyh kislot// Neftekhimiya. 1978.– 18, № 1. – S. 118–123. (In russian).

[17]. A. s. 5028872, MKI S07 S59/ 04, Byul. № 6–1976. Yu. V. Tanchuk, S. D. Lyukas. Sposob polucheniya oksikarbonovyh kislot. (In russian).

[18] Tanchuk Yu. V., Kotenko C. I. Sintez 7-metil-6-oksikarbonovyh kislot// Ukr. him. zhurn.– 1988.– 54. – vyp. 1. – S. 81–85. (In russian).

[19]. A. s. 833945, MKI S07 S49/ 413. Byul. № 20–1991. Tanchuk Yu. V., Kotenko S. I., Tarasenko P. V. Sposob polucheniya 2-alkilciklo-dodekanonov. (In russian).

[20]. Tanchuk Yu. V., Kotenko S. I., Rozhenko A. V. Sintez 2-alkildodekanona i 12-stearinovoj kisloty// ZHOrH – 1989. – 254, vyp. 4. S. 776–779. (In russian).

[2 1] . T a n c h u k Y u . V . , Kukhar V. P. Nesymetrychnyi dymetylhidrazin. Khimichni peretvorennia ta utylizatsiia//Katalyz y neftekhymia.– 2007. No. 15. – S. 87–93. (In ukrainian).

[22]. Yuly Tanchuk. Chemical Processing of fluid Propellant Heptyl: Synthesis and properties of the surface active substances obtained from Heptyl. Demilitarisation of Munitions. NATO ASI Series. 1997. – Vol. 16. – P. 111–128.

[23]. Tanchuk Yu. V., Kukhar V. P. omeha-Heterylzamishcheni alfa-aminokysloty. Zhurn. orh. ta farmkhimii.– 2006. 4, vyp. 1(13)–S. 3–27. (In ukrainian).

[24]. Tanchuk Yu. V., Kukhar V. P., Tanchuk V. Yu. Pokhidni oksazolidynu u syntezi S-heteryl alfa-amino-kyslot// Zhurn. orh. ta

farmkhimii.– 2007. –5, vyp. 1(18). – S. 3–24. (In ukrainian).

[25]. Kukhar V.P., Tanchuk Yu. V. beta-Hidroksy-alfa-aminokysloty. Asymetrychnyi syntez. -I. Zhurn. orh. ta farmkhimii.– 2010.– 8, vyp. 2 (30)) -. S. 3–27; II. Zhurn. orh. ta farmkhimii.– 2010.– 8, vyp. 2 (32). S. 21–39. (In ukrainian).

[26]. Kukhar V. P. Tanchuk Yu.V. Asymetrychnyi syntez alfa-hidroksy-beta-amino kyslot // Katalyz y Neftekhymia.– 2011. 19. – S. 1–47. (In ukrainian).

[27]. Yu. V. Tanchuk. Tsukry, zhyry ta yikhni pokhidni yak reahenty dlia orhanichnoho syntezu // Katalyz y Neftekhymia.– 2008. –16. – S. 27–37. (In ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 12.08.2023 р.

UDC547

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288155>

MY LIFETIME IN CHEMISTRY

Yu. V. Tanchuk

Institute of Bioorganic Chemistry and Naphthochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 02094 Kiev, st. Murmanska, 1

V_tanchuk@yahoo.com

**About the view of scientific activity doctor of chemical sciences, professor
Yulii Volodimirovich Tanchuk**

Summary

Looking back at the example of the first hundred years of the formation of science and the last development of important fields of organic chemistry along the path of fundamental achievements, applied research and the development of complex results in important ways for the development of new scientific aspects in various scientific fields small processes, and for significant industrial productions of new materials and speeches, the effectiveness is shown on a large scale correctly selected methodological approaches to the development of difficult of technological tasks.

It has been given a low application in the distance to the synthesis of new speeches, which is confirmed by pointing to similar structural schemes, certificates and patents for inventions, approval at scientific forums and publications in prestigious publications to fully describe their power and potential for the sphere of occupancy.

Actually, having gained experience in analyzing this extensive material on the synthesis of non-proteinogenic functionally substituted amino acids, I came to the conclusion that it is no longer worthwhile to study ordinary classical organic chemistry within the walls of academic scientific institutions. The best synthetic dyes, polymeric materials, insecticides and simple biological materials based on derivatives of aliphatic, aromatic and heterocyclic compounds have probably already been created. Therefore, the main and most promising direction for the further development of organic chemistry is asymmetric synthesis, which makes it possible to create new, often similar to natural substances with high biologically active and medicinal properties. Therefore, I believe that organic chemists at this stage and in the future should replace, for example, traditional aromatic cyclic systems – benzene, toluene, etc., in their research to similar cyclic systems of natural origin.

Keywords: organic chemistry, thermodynamic processes, quantum chemical calculations, synthesis

УДК 547

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288155>

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

Ю. В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ,
вул. Мурманська, 1
V_tanchuk@yahoo.com

Огляд наукової діяльності доктора хімічних наук, професора Юлія Володимировича Танчука

Реферат

В огляді на прикладі власного півстолітнього досвіду становлення науковця і послідовного розвитку важливих галузей органічної хімії шляхом фундаментальних досліджень, прикладних розробок і впровадженнь комплексних результатів важливих як для розуміння нових наукових аспектів різноманітних хімічних процесів, так і для значущих промислових виробництв нових матеріалів і речовин масштабно показано результативність правильно вибраних методологічних підходів до розв'язання непростих технологічних задач.

Наведено низку прикладів вдалого синтезу нових речовин, що підтверджено наведеними відповідними структурними схемами, свідоцтвами і патентами на винаходи, апробацією на наукових форумах публікаціями в престижних виданнях, де досить повно описано їх властивості і можливі сфери застосування.

Власне, набравшись досвіду на аналізі цього великого матеріалу з синтезу непротеїногенних функціонально заміщених амінокислот, я прийшов до висновку, що звичайною, класичною органічною хімією у стінах академічних наукових закладів займатися уже не варто. Найкращі синтетичні барвники, полімерні матеріали, інсектициди та й найпростіші біологічні матеріали на основі похідних аліфатичних, ароматичних та й гетероциклічних сполук, мабуть, уже створені. Тому основним і найбільш перспективним напрямком подальшого розвитку органічної хімії є асиметричний синтез, який дозволяє створювати нові, часто аналогічні природним речовини з високими біологічно-активними та лікувальними властивостями. Тому я вважаю, що хіміки органіки на даному етапі та в майбутньому мають у своїх дослідженнях замінити, наприклад, традиційні ароматичні циклічні системи – бензол, толуол та ін. на аналогічні циклічні системи природного походження.

Ключові слова: органічна хімія, термодинамічні процеси, квантовохімічні розрахунки, синтез

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

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288157>

АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ПІДПОРОГОВОГО РОЗКИДУ В MOSFET З ВИТОКОМ НА ОСНОВІ ХОЛОДНОГО МЕТАЛУ

М. В. Стріха^{1,2}, К. О. Корж¹

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

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

АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ПІДПОРОГОВОГО РОЗКИДУ В MOSFET З ВИТОКОМ НА ОСНОВІ ХОЛОДНОГО МЕТАЛУ

М. В. Стріха, К. О. Корж

Анотація. У рамках узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома одержано аналітичну формулу для підпорогового розкиду в MOSFET з витокм на основі холодного металу, де через невелику ширину валентної зони інжектовані в канал транзистора електрони вже не мають у розподілі за енергіями «гарячого» Больцманового «хвоста». Показано, що для такого випадку підпороговий розкид при кімнатній температурі стає нижчим від граничного значення $S \equiv \ln 10 \frac{kT}{e} \approx 60$ мВ/декада. Цей ефект може бути використано для зниження напруги живлення транзисторів та їх подальшої мініатюризації.

Ключові слова: транспортна модель Ландауера-Датта-Лундстрома, транзистор, підпороговий розкид, холодний метал

ANALYTICAL MODEL FOR A SUBTHRESHOLD SWING IN A MOSFET WITH A SOURCE BASED ON COLD METAL

M. V. Strikha, K. O. Korzh

Abstract. In the framework of Landauer-Datta-Lundstrom generalized transport model we obtained an analytical formula for the subthreshold swing in MOSFET with a source fabricated from a cold metal, where the electrons injected into the FET channel has no longer a “hot” Boltzmann “tail” in their energy distribution. It was demonstrated that for such a case the subthreshold swing becomes lower at ambient conditions than the limit value $S \equiv \ln 10 \frac{kT}{e} \approx 60$ mV per decade. This effect can be used for the lowering of the voltage supply and for the further MOSFET scaling.

Keywords: Landauer-Datta-Lundstrom transport model, transistor, subthreshold swing, cold metal

Підпороговий розкид S є фундаментальною характеристикою транзисторів метал-діелектрик-напівпровідник (в англійській літературі для них застосовують зазвичай абревіатуру MOSFET). Вона показує, у скільки разів треба збільшити напругу на затворі V_g у підпороговій області для того, щоб досягнути збільшення струму на стоку I_d на порядок [1]:

$$S \equiv \ln 10 \frac{dV_g}{d(\ln I_d)}. \quad (1)$$

Відомо, що за кімнатної температури в якісному транзисторі з великим значенням підзатворної ємності граничне значення цього параметру дорівнює [2]:

$$S \equiv \ln 10 \frac{kT}{e} \approx 60 \text{ мВ/декада}, \quad (2)$$

де e – заряд електрона, k – стала Больцмана, T – температура в градусах Кельвіна.

Важливість цього параметра полягає в тому, що його найменша гранична величина визначає мінімально можливу робочу напругу живлення транзистора (рис.1). Тому зменшення S нижче від фундаментальної межі (2) теоретично відкривало б великі перспективи для дальшого зниження енергоспоживання та мініатюризації транзисторів.

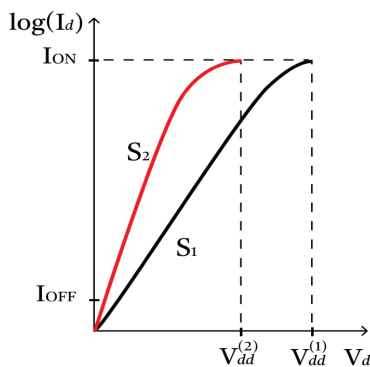


Рис. 1. Вихідна ВАХ MOSFET показує зв'язок напруги живлення V_{dd} (що відповідає максимальному струму через стік I_{ON}) зі значенням підпорогового розкиду S . Для кривої з $S_2 < S_1$ маємо зниження $V_{dd}^{(2)} < V_{dd}^{(1)}$.

З цією метою, зокрема, було запропоновано використати ефект негативної ємності в сегнетоелектрику, що формує шар підзатворного діелектрика [3–6]. Однак безперспектив-

ність таких спроб було доведено в [7, 8] на основі фундаментальних термодинамічних принципів та чисельних розрахунків реальних систем.

У [9, 10] було запропоновано інший, значно фізичніший спосіб подолати фундаментальну межу (2). Річ у тому, що вираз (2) було фактично отримано для систем, де верхня межа валентної зони у витоку (цей термін застосовуємо тут до найвищої частково заповненої електронами за нульової T зони дозволених енергій в металах) розташована на багато kT вище від рівня Фермі E_F , що означає наявність повноцінного високого Больцманового «хвоста» у спектрі густини електронів $n(E)$. Ця умова добре виконувалася для всіх матеріалів витоків, які використовувалися донедавна.

Математично, як буде, зокрема, показано нижче, саме такий розподіл із Больцмановим «хвостом» у конвенційних 3D і 2D матеріалах витоків і призводить до граничного значення (2), яке в англійській літературі прийнято останнім часом називати «Больцмановою тиранією» [11].

Однак у протилежному випадку, якщо ця верхня межа валентної зони розташована достатньо низько, всі електрони над рівнем Фермі «стиснуті» в порівняно вузькому енергетичному проміжку і, як наслідок, розподіл $n(E)$ вимушено виявляється «притиснутим» до рівня Фермі. Це може реалізуватися насамперед у Діракових матеріалах, і тому в [9, 10] для подолання «Больцманової тиранії» (2) було запропоновано використовувати графеновий виток, поєднаний з 2D каналом. В [11] такий транзистор з каналом моношару MoS_2 та графеновими витоків і стоком було практично реалізовано, і на ньому справді отримано значення S , нижчі від 60 мВ/декада. Проблема, однак, полягає в тому, що для досягнення відповідної енергетичної відстані між точкою Дірака та рівнем Фермі в графені, що дозволяє спостерігати зазначений ефект, потрібні високі напруги на затворі порядку десятків В, що робить описаний пристрій малоприменим для застосування в реальній електроніці.

Щоб створити пристрій, який дозволив би долати Больцманову межу (2) при напругах

на затворі порядку 1 В (що робило б його поєднуваним з практичними схемами), в [12, 13] було запропоновано використати для витоку і стоку моношари NbS₂ і TaS₂. Їх прийнято називати «холодними металами» саме через відносну вузькість валентної зони і відсутність «традиційного» для більшості металів Больцманового «хвоста» гарячих електронів. Проведені в [12, 13] якісні міркування та чисельні симуляції показують, що в таких системах з моношаровим суб-10-нанометровим каналом MoS₂ можна отримати за кімнатної температури значення S , нижчі від 60 мВ/декада. Однак наочної аналітичної моделі, яка дозволяла б оцінювати величину очікуваного ефекту, досі так і не було створено.

Побудуємо в рамках узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстррома (ЛДЛ) [14] алгоритм для опису проходження струму через канал провідності, переріз якого зображений на рис. 2. Без втрати загальності розглядаємо провідність електронів у p -каналі глибоко в підпороговій області, в режимі виснаження основних носіїв-дірок (результати для n -каналу цілком аналогічні). Струм через такий канал описується для режиму лінійного відгуку, коли рівні Фермі витоку й стоку різняться мало, стандартною формулою Ландауера:

$$I_d = \left[\frac{2e^2}{h} \int_{E_{cs}}^{E_t} M(E)T(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE \right] V_{ds}. \quad (3)$$

Тут V_{ds} – напруга поміж витоком і стоком; $M(E)$ – число мод провідності, яке для послідовно з'єднаних 2D витоку й каналу визначається для енергії E стандартною формулою:

$$1/M(E) = 1/M_s(E) + 1/M_{ch}(E). \quad (4)$$

Вираз (4) означає, що загальне число мод провідності обмежується числом мод у тій частині системи, де воно менше (діє принцип «вузького горла»). Причому поза енергетичним інтервалом, де добуток густин станів каналу і стоку ненульовий, $M(E)$ дорівнює нулю. Для числа мод у витоку й каналі з шириною W діє вираз [14]:

$$M_{s,ch}(E) = \frac{W}{\lambda_{DB}^{s,ch}(E)/2}, \quad (5)$$

де $\lambda_{DB}^{s,ch}(E)$ – довжина хвилі де Бройля електрона з енергією E у витоку та в каналі відповідно. В системі, яку ми розглядаємо, $\lambda_{DB}^s \ll \lambda_{DB}^{ch}$ (як видно з рис. 2, рівень Фермі у витоку значно нижчий від дна зони провідності напівпровідника каналу, а отже, кінетична енергія електрона, що інжектується з витоку в канал, значно більша в витоку, аніж у каналі). Як наслідок, маємо $M_s(E) \gg M_{ch}(E)$, а отже, в силу дії принципу «вузького горла» (4), $M(E) \approx M_{ch}(E)$.

У формулі Ландауера (3) $T(E)$ – коефіцієнт проходження каналу з довжиною L . Для нього використаємо спрощений вираз з [14], у якому довжина вільного пробігу електрона відносно розсіювання назад λ_o відповідає максимуму густини електронів за енергією і не залежить від енергії в порівняно вузькому діапазоні інтегрування в виразі (3):

$$T(E) \approx \frac{\lambda_o}{\lambda_o + L}. \quad (6)$$

Функцію розподілу в (3) для далекого від виродження випадку, зображеного на рис.2, записуємо в Больцмановому вигляді:

$$f(E) = \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right). \quad (7)$$

Інтегрування за енергіями в (3) здійснюємо для всіх можливих енергій електрона на інтерфейсі каналу з оксидом: від енергії дна зони провідності, що відповідає інтерфейсу каналу:

$$E_{cs} = E_{co} - e\psi_s, \quad (8)$$

де E_{co} – енергія дна зони провідності в глибині каналу, ψ_s – значення потенціалу електрона на інтерфейсі каналу з оксидом; вважаємо вираз (8) застосовним для каналу з моношару дихалькогеніду перехідного металу, який, на відміну від графену, містить не один, а три моноатомні шари [15], до E_t – верхньої межі валентної зони у витоку (електрони з вищими енергіями інжектуватися в канал не мо-

жуть). Саме в такому енергетичному проміжку ненульовим є коефіцієнт проходження $M(E)$, який знизу за енергіями обмежується виглядом $M_{ch}(E)$, а згори – $M_s(E)$ (поза цими межами густина станів відповідно у каналі та у витоку нульова).

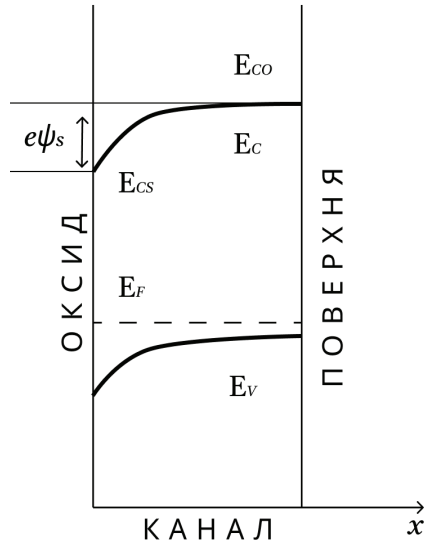


Рис.2. Енергетична структура каналу провідності в напрямку, перпендикулярному до поверхні.

Підстановка виразів (4–8) до (3) та перехід до безвимірної змінної інтегрування $\varepsilon \equiv \frac{E - E_{cs}}{kT}$ дозволяють переписати в наближенні квадратичного спектру електронів $E = E_{cs} + P^2/2m_c$ вираз для струму через канал у вигляді:

$$I_d = \frac{2e^2}{h} \frac{W \sqrt{2m_c kT}}{h} \frac{\lambda_o}{\lambda_o + L} \exp\left(-\frac{E_{cs} - E_F}{kT}\right) F(\beta) V_{ds};$$

$$F(\beta) = \int_0^\beta \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon} d\varepsilon; \quad \beta = \frac{E_t - E_{cs}}{kT}. \quad (9)$$

Інтеграл $F(\beta)$ у (9) може бути легко проінтегровано для всіх значень параметру β , який залежить від енергетичної протяжності валентної зони витоку над енергією дна зони провідності каналу на його інтерфейсі з оксидом, звідки електрони може бути інжектовано до каналу. Для випадку $\beta \gg 1$ (що відповідає широкій зоні стандартного металевого витоку, де реалізується повноцінний Больцманів «хвіст»)

$$F(\infty) = \sqrt{\pi} / 2. \quad (10)$$

Натомість для $\beta \leq 1$ (що відповідає гранично вузькій зоні дозволених станів у витоку – це може реалізуватися для витоку на основі сильно легovanого напівпровідника)

$$F(\beta) \approx \frac{2}{3} \beta^{3/2}. \quad (11)$$

Для того, щоб за виразом (1) розрахувати з допомогою (9) підпороговий розкид S , ми повинні знати ще й зв'язок потенціалу ψ_s на інтерфейсі з оксидом, який входить до виразу (8), із напругою на затворі V_g . Використавши стандартну ємнісну еквівалентну схему транзистора (рис.3), можемо записати:

$$\psi_s = \alpha V_g^*; \quad \alpha = \frac{C_{ox}}{C_{ox} + C_{ch}}; \quad V_g^* = V_g - V_{FB}. \quad (12)$$

Тут C_{ox} – ємність підзатворного оксидного прошарку, C_{ch} – ємність каналу транзистора (зазвичай вона є значно меншою від ємності діелектрика), V_{FB} – напруга плоских зон, яка компенсує різницю робіт виходу затвору і відповідного каналу та наявність зв'язаного заряду на інтерфейсі напівпровідник-оксид [16].

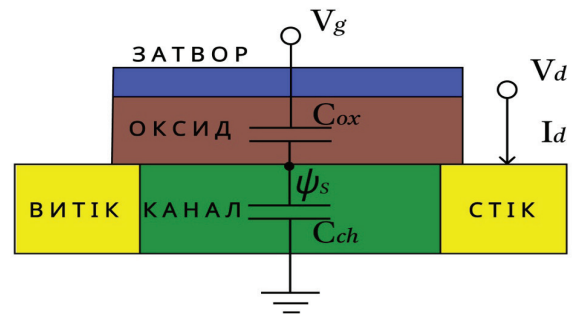


Рис.3. Ємнісна еквівалентна схема транзистора MOSFET.

Звідси можемо знайти аналітичні вирази для підпорогового розкиду для двох зазначених вище граничних випадків. Для $\beta \gg 1$ (валентна зона витоку широка, в розподілі електронів там є Больцманів «гарячий хвіст») одержуємо:

$$S = \ln 10 kT / e \left(1 + C_{ch} / C_{ox}\right). \quad (13)$$

Для якісного транзистора, в якому ємність підзатворного діелектрика набагато пере-

вищує ємність каналу провідності, цей вираз переходить у відоме фундаментальне граничне значення (2) – «Больцманова тиранія» діє. Зазначмо, що в силу структури знаменника (1) підпороговий розкид не залежить від усіх параметрів, що входять до передекспоненціального множника у виразі для струму (9).

Натомість для випадку $\beta \leq 1$ маємо:

$$S = \frac{\ln 10 kT / e \left(1 + \frac{C_{ch}}{C_{ox}} \right)}{1 + \frac{3}{2} \frac{kT}{E_t - E_{co} + \alpha e V_g^*}}. \quad (14)$$

З вигляду (14) бачимо, що значення підпорогового розкиду S у загальному випадку є меншим від (13), і міра його зменшення визначається відношенням енергії kT (26 меВ за кімнатної температури) до значення енергетичного проміжку між вершиною валентної зони матеріалу витоку й значенням інтерфейсного потенціалу в каналі транзистора. Навіть для холодних металів це співвідношення залишається суттєво меншим від одиниці (ширина валентної зони за порядком величин дорівнює еВ), тож може йтися про зниження граничного значення (2) 60 мВ/декада в кращому разі на кілька відсотків (що й відповідає передбаченням [12]). Причому інші характеристики каналу, що входять до (9) (довжина вільного пробігу, ефективна маса електронів тощо) на пряму на досліджуваний ефект не впливають.

Одержаний результат показує: сама принципова можливість зниження шляхом використання витоку з холодного металу підпорогового розкиду для кімнатної температури нижче від фундаментального порогового значення (і подолання таким чином «Больцманової тиранії») сумнівів уже викликати не повинна. Виведена в рамках узагальненої транспортної моделі ЛДЛ аналітична формула (14) не тільки показує, що в випадку обмеженої ширини валентної зони витоку значення S стає однозначно меншим від передбаченого стандартною формулою (13), а й дає змогу пов'язати параметри такого зниження з енергетичною шириною валентної зони матеріалу витоку й температурою.

Однак чи буде використано такий ефект для зниження напруги живлення серійних транзисторів MOSFET та для їх подальшої мініатюризації, залежатиме і від можливості інтегрувати такі транзистори (типу досліджених в [12] з моношаровим суб-10-нанометровим каналом MoS_2 та витоком і стоком на основі NbS_2 і TaS_2) із наявними сьогодні технологіями створення інтегральних схем.

Автори вдячні Ф. Т. Ваську за зроблене важливе зауваження і Київському національному університету імені Тараса Шевченка за підтримку цієї роботи.

Список використаної літератури

- [1]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Fyzyka nanotranzystoriv: ustrii, metryka ta keruvannia. Sens. elektron. mikrosist. tehnol. **15**, No. 4, 18–40 (2018). (in Ukrainian).
- [2]. S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. 2nd Edition. John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1981).
- [3]. R. Landauer. Can capacitance be negative? *Collect. Phenom.*, **2**, 167–170 (1976).
- [4]. Michael Hoffmann, Stefan Slesazek, Thomas Mikolajick. Progress and future prospects of negative capacitance electronics: A materials perspective. *APL Mater.* **9**, 020902 (2021).
- [5]. S. Salahuddin, S. Datta. The era of hyper-scaling in electronics. *Nat. Electron.* **1**, 442–450 (2018).
- [6]. A. Morozzi, M. Hoffmann, R. Mulargia, S. Slesazek and E. Robutti. Negative capacitance devices: sensitivity analyses of the developed TCAD ferroelectric model for HZO. *Journal of Instrumentation.* **17**. C01048 (2022).
- [7]. M. V. Strikha, H. M. Morozovska. Pro nemozhlyvist oderzhannia stabilnoi nehatyvnoi yemnosti v tranzystorakh MOSFET z izolatoramy na osnovi tonkykh shariv dielektryka ta sehnetoelektryka. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **19**, No. 1/2, 19–29 (2022). (in Ukrainian).
- [8]. Ye. Yelisieiev, H. Morozovska, L. Yurchenko, M. Strikha. Chy mozhna vykorystovuvaty efekt nehatyvnoi yemnosti u polovykh tranzystorakh iz sehnetoelektrychnym

zatvorom? *Fizyka i khimiiia tverdoho tila*. 23, 705–713 (2022). (in Ukrainian).

[9]. Qiu, C. G. et al. Dirac-source field-effect transistors as energy-efficient, highperformance electronic switches. *Science* **361**, 387–392 (2018).

[10]. Liu, F. et al. Dirac electrons at the source: breaking the 60-mV/decade switching limit. *IEEE Trans. Electron Devices* **65**, 2736–2743 (2018).

[11]. Maomao Liu et al. Two-Dimensional Cold Electron Transport for Steep-Slope Transistors. *ACS Nano* **15** 5762–5772 (2021).

[12]. Yiheng Yin, Zhaofu Zhang, Chen Shao, John Robertson and Yuzheng Guo. Computational study of transition metal dichalcogenide cold source MOSFETs with sub-60 mV per decade and negative differential resistance effect. *NPJ 2D Materials and Applications* **6**, 55 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41699-022-00332-6>

[13]. Kunyi Liu, Fei Lu, Yuan Li. Bias-Independent Subthreshold Swing in Nanoscale

Cold-Source Field-Effect Transistors by Drain Density-of-States Engineering. arXiv:2211.02304 (2022).

[14]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Uzahalnena model Landauera-Datta-Lundstroma v zastosuvanni do transportnykh yavysheh u hrafeni. *Ukrainskyi fizychnyi zhurnal. Ohliady*. **10**, 3–32 (2015). (in Ukrainian).

[15]. M. V. Strikha, K. O. Korzh. Fundamentalni mezhi dovzhyn kanaliv providnosti polovykh tranzystoriv na monosharakh dykhalkohenidiv perekhidnykh metaliv. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **19**, No. 1/2, 4–18 (2022). (in Ukrainian).

[16]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Fizyka nanotranzystoriv: poverkhnevyyi potentsial, napruha na zatvori ta rukhlyvyyi elektrychnyi zariad u masyvnyi strukturi MOS ta v tonkii SOI. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **16**, No. 2, 5–31 (2019). (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 19.08.2023 р.

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

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288157>

ANALYTICAL MODEL FOR A SUBTHRESHOLD SWING IN A MOSFET WITH A SOURCE BASED ON COLD METAL

M. V. Strikha^{1,2}, K. O. Korzh¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, pr. Akademika Hlushkova 4g, 03022 Kyiv, Ukraine, phone: (044) 526 0532;

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauky 41, 03028 Kyiv, Ukraine, phone: (044) 525 6033, E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Summary

In the framework of Landauer-Datta-Lundstrom generalized transport model we obtained an analytical formula for the subthreshold swing in MOSFET with a source fabricated from a cold metal.

The subthreshold swing S is a fundamental characteristic of MOSFET transistors. It shows how many times the gate voltage V_g must be increased in the subthreshold region in order to achieve an increase in the drain current I_d by an order of magnitude: $S = \ln 10 \frac{dV_g}{d(\ln I_d)}$. At room temperature in a high-quality transistor with a large value of sub-gate capacitance, the minimal value of this parameter is equal to $S = \ln 10 \frac{kT}{e} \approx 60$ mV/decade, where e is the electron charge, k is the Boltzmann constant, and T is the temperature in Kelvins.

The importance of this parameter lies in the fact that its smallest possible value determines the minimum possible operating voltage of the transistor supply. Therefore, a decrease in S below the fundamental limit would theoretically open up great prospects for further reducing power consumption and scaling transistors.

For this purpose, in particular, it was previously proposed to use the effect of negative capacitance in a ferroelectric that forms the gate dielectric layer. However, the futility of such attempts has been proven on the basis of fundamental thermodynamic principles and numerical calculations of real systems.

Therefore, another, much more physical way to overcome the fundamental limit was proposed: to use a cold metal source for electron injection into the MOSFET channel, where, due to the small width of the valence band, the electrons injected into the channel no longer have a «hot» Boltzmann «tail» in their energy distribution. Transistors with a monolayer sub-10-nanometer MoS_2 channel and drain and source on the basis of NbS_2 and TaS_2 with a subthreshold swing below the fundamental limit have already been realized experimentally. However, a visual analytical model that would allow us to estimate the magnitude of the expected effect has not yet been created.

Within the framework of the LDL formalism, we have derived an analytical expression for the subthreshold swing S , which implies that S is generally somewhat smaller than the fundamental limit, and the degree of its decrease is determined by the ratio of the energy kT (26 meV at room temperature) to the value of the energy interval between the top of the valence band of the source material and the value of the surface potential in the transistor channel. The formula can be used to estimate the magnitude of the effect under study in real state-of-the-art electronics systems.

Keywords: Landauer-Datta-Lundstrom transport model, transistor, subthreshold swing, cold metal

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

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288157>

АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ПІДПОРОГОВОГО РОЗКИДУ В MOSFET З ВИТОКОМ НА ОСНОВІ ХОЛОДНОГО МЕТАЛУ

М. В. Стріха^{1,2}, К. О. Корж¹

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

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

Реферат

У рамках узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома одержано аналітичну формулу для підпорогового розкиду в MOSFET з витоком на основі холодного металу.

Підпороговий розкид S є фундаментальною характеристикою транзисторів MOSFET. Вона показує, у скільки разів треба збільшити напругу на затворі V_g у підпороговій області для того, щоб досягнути збільшення струму на стоку I_d на порядок: $S \equiv \ln 10 \frac{dV_g}{d(\ln I_d)}$. За кімнатної температури в якісному транзисторі з великим значенням підзатворної ємності граничне значення цього параметру дорівнює $S \equiv \ln 10 \frac{kT}{e} \approx 60$ мВ/декада, де e – заряд електрона, k – стала Больцмана, T – температура в Кельвінах.

Важливість цього параметра полягає в тому, що його найменша гранична величина визначає мінімально можливу робочу напругу живлення транзистора. Тому зменшення S нижче від фундаментальної межі теоретично відкривало б великі перспективи для дальшого зниження енергоспоживання та мініатюризації транзисторів.

З цією метою, зокрема, раніше було запропоновано використати ефект негативної ємності в сегнетоелектрику, що формує шар підзатворного діелектрика. Однак безперспективність таких спроб було доведено на основі фундаментальних термодинамічних принципів та чисельних розрахунків реальних систем.

Тому було запропоновано інший, значно фізичніший спосіб подолати фундаментальну межу: використати для інжекції електронів у канал MOSFET витік на основі холодного металу, де через невелику ширину валентної зони інжектвані в канал електрони вже не мають у розподілі за енергіями «гарячого» Больцманового «хвоста». Транзистори з моношаровим суб-10-нанометровим каналом MoS_2 та витоком і стоком на основі NbS_2 і TaS_2 з підпороговим розкидом, нижчим від фундаментальної межі, вже було реалізовано експериментально. Однак наочної аналітичної моделі, яка дозволяла б оцінювати величину очікуваного ефекту, досі так і не було створено.

Нами в рамках формалізму ЛДДІ отримано аналітичний вираз для підпорогового розкиду S , з якого випливає, що S у загальному випадку є дещо меншим від фундаментальної межі, а міра його зменшення визначається відношенням енергії kT (26 меВ за кімнатної температури) до значення енергетичного проміжку між вершиною валентної зони матеріалу витоку й значенням поверхневого потенціалу в каналі транзистора. Формула може бути використана для оцінки величини досліджуваного ефекту в реальних новітніх системах електроніки.

Ключові слова: транспортна модель Ландауера-Датта-Лундстррома, транзистор, підпороговий розкид, холодний метал

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

УДК 535.41; 539.411

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288158>

ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла, Ю. М. Ширшов

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

ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла, Ю. М. Ширшов

Анотація. Запропоновано новий варіант оптоелектронного сенсора для детектування газових молекул на основі ефекту спектрального поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у хроматичному режимі з колориметричною реєстрацією колірних компонент відбитого світла. Як оптичний чутливий елемент використовувалась тонка срібна плівка на базовій грані призми у геометрії Кречмана, що дозволило реалізувати повноцінний ефект ППР у всьому видимому діапазоні спектру від 450 до 700 нм. Для вимірювання оптичного відгуку застосовано метод відеореєстрації R, G, B- компонент відбитого світла за допомогою кольорової веб-камери. Оптична схема пристрою дозволяла одночасно отримувати повний спектр плазмон-відбитого світла без застосування рухомих механічних вузлів. Сенсорний ефект полягав у зміні показника заломлення оточуючого середовища під дією газів, що безпосередньо впливало на параметри спектрального ППР. Створено лабораторний макет оптоелектронного сенсорного пристрою, та проведено оцінку ефективності запропонованого методу на прикладі детектування парів ряду органічних аналітів.

Ключові слова: спектральний ППР, хроматичний режим, оптичний сенсор газу, срібна плівка, колориметрична реєстрація, R, G, B компоненти

GAS SENSOR BASED ON THE SPECTRAL SPR EFFECT WITH COLORIMETRIC REGISTRATION OF RESPONSES

O. N. Fedchenko, O. V. Riabchenko, O. L. Kukla, Yu. M. Shirshov

Abstract. A new variant of the optoelectronic sensor for the detection of gas molecules based on the effect of spectral surface plasmon resonance (SPR) in the chromatic mode with colorimetric registration of the color components of the reflected light is proposed. As an optical sensitive element, a thin silver film was used on the base face of the prism in the Kretschmann geometry, which made it possible to realize a full-fledged SPR effect in the entire visible spectral range from 450 to 700 nm. To measure the optical response, the method of video registration of R, G, B components of reflected light by color webcam was used. The optical scheme of the set-up allowed to simultaneously obtain the full spectrum of plasmon-reflected light without the use of rotating mechanical parts. The sensory effect was a change in the refractive index of the surrounding medium under the action of gases, which directly affected the parameters of the spectral SPR. A laboratory prototype of an optoelectronic sensor device was created, and the effectiveness of the proposed method was evaluated by detection of a number of organic analytes vapors.

Keywords: spectral SPR, chromatic mode, optical gas sensor, silver film, colorimetric registration, R, G, B components

ВСТУП

Поверхневий плазмон-поляритонний резонанс є широко поширеним фізичним методом для реєстрації взаємодій газових та біомолекул на поверхні тонкої металевої плівки [1]. До цього часу описано безліч пристроїв на основі ефекту ППР для спостереження специфічного та неспецифічного зв'язку аналізованих молекул з рецепторами на поверхні металу. Найчастіше при цьому використовується монохроматичний режим збудження ППР p -поляризованим випромінюванням з довжиною хвилі червоного світла в геометрії Кретчмана з варіацією кута падіння та реєстрацією мінімуму інтенсивності відбитого променя. При зміні параметрів зовнішнього середовища (показника заломлення, діелектричної проникності) відповідно змінюється кут мінімуму плазмонного резонансу, зсуваючись у той чи інший бік. Однак ефект плазмонного резонансу можна фіксувати також у хроматичному режимі з контролем спектра відбиття при зміні довжини хвилі (при постійному куті падіння світла). В основі зазначених підходів лежить відомий вираз, що описує умову мінімуму внутрішнього відбиття в геометрії Кретчмана [2]:

$$\sin \theta = \frac{1}{n_p} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\lambda) \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda) + \varepsilon_d}}, \quad (1)$$

де θ – кут падіння променя p -поляризації з довжиною хвилі λ , при якому спостерігається плазмонний резонанс, n_p – показник заломлення скляної призми, ε_m – дійсна частина діелектричної функції металу (вона негативна), яка залежить від довжини хвилі, ε_d – діелектрична проникність середовища. Зміна молекулярного складу довкілля призводить до зміни діелектричної постійної середовища ε_d . Як випливає з (1), ця зміна може бути зареєстрована за мінімумом ППР двояко – або по зміні кута падіння світла θ при постійній довжині хвилі, або по зміні довжини хвилі λ світла при незмінному куті падіння, і саме останній варіант розглядається в даній роботі.

При використанні методу спектрального (хроматичного) ППР важливим є вибір оптимального типу металу як плазмон-несучого шару. Зазвичай для сенсорних застосувань використовуються тонкі плівки золота, проте ефект ППР у цих плівках реалізується лише у червоній та інфрачервоній областях спектру. В той же час для інформативного аналізу сенсорних взаємодій методом спектрального ППР

необхідно використовувати ширший діапазон довжин хвиль. У роботах [3, 4] пропонується використовувати в ППР-сенсорах замість традиційного золота плівки срібла, оскільки срібло демонструє більш оптимальне значення дійсної частини діелектричної функції у видимому діапазоні; в результаті розрахунків було показано, що з ряду високопровідних металів саме в плівках срібла можлива генерація ППР в широкому діапазоні видимого світла.

Відомі нечисленні спроби використання ефекту плазмон-поляритонного резонансу в режимі вимірювання спектру відбиття при варіації довжини хвилі падаючого світла. Для здійснення спектральної розгортки зазвичай використовують паралельний промінь білого світла при постійному куті падіння, а відбитий сигнал реєструється спектрометром. В роботах [5–9] описані варіанти реалізації спектральних ППР-пристроїв для вимірювання адсорбції молекул у водному та повітряному середовищах. В цих пристроях як джерело білого світла використовувалась галогенна лампа розжарювання, для реєстрації відбитого від золотої плівки світла застосовувався портативний спектрометр з оптоволоконним входом, ППР реєструвався на довжині хвилі, при якій спостерігався мінімум відбиття, величиною відгуку служив зсув довжини хвилі мінімуму ППР при адсорбції біомолекул або газів.

Зазначимо, що суттєвим недоліком згаданих вище спектральних ППР-пристроїв була необхідність використання коштовного спектрометричного обладнання для реєстрації інтенсивності світла на різних довжинах хвиль. Цієї інструментальної складності можна уникнути, перейшовши від спектрометричного до колориметричного способу реєстрації відгуку за допомогою кольорової відеокамери. У роботах [10–14] описано ряд прикладів реалізації двовимірних ППР сенсорних матриць на основі візуалізації колірної картини відбитого світла за допомогою ПЗС камер. Також вельми перспективною виглядає ідея використання смартфонів [15–18] для реєстрації спектрального ефекту ППР у видимому діапазоні.

На відміну від більшості існуючих публікацій щодо реалізації спектральних

ППР-технологій, в даній роботі ми використовуємо оригінальний підхід, заснований на ефекті ППР у тонких плівках срібла в широкому діапазоні видимих довжин хвиль від червоної до синьої області, у комбінації з колориметричним способом реєстрації спектру відбитого світла. Як реєстровані сигнали виступають значення трьох основних компонент R, G і B білого світла в ряді точок колірної картини (яка являє собою набір колірних смуг), створюваних в результаті генерації плазмон-поляритонів у плівках срібла при освітленні пучком білого світла [19, 20]. Вплив зовнішнього середовища призводить до зсуву колірних смуг спектральної картини відбитого світла внаслідок зміни величин R, G, B сигналів у обраних точках. При цьому різницю значень R, G, B-компонент до і після впливу середовища можна трактувати як сигнали сенсорного відгуку. Фізична природа цієї зміни лежить у впливі показника заломлення (діелектричної проникності) довкілля на параметри ППР ефекту, що математично можна описати формулою (1).

Метою даної роботи було відпрацювання методики реалізації спектрального ППР у хроматичному режимі збудження в широкому діапазоні видимих довжин хвиль з використанням колориметричної реєстрації R, G, B-компонент у відбитому світлі за допомогою кольорової камери, а також оцінка ефективності такого сенсорного методу при детектуванні парів ряду органічних аналітів.

МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

При попаданні променя світла на плівку срібла при кутах падіння більше кута повного внутрішнього відбиття світло майже повністю відбивається назовні (за винятком невеликої частини, поглиненої в металі). Але при виникненні резонансу між електромагнітною хвилею і плазмовими коливаннями в металі, енергія світлової хвилі йде на збудження плазмон-поляритонів, і в цьому стані відбиття наближається до нуля.

Проведено модельні розрахунки спектрів відбиття при збудженні ППР у геометрії Кретчмана для 45-градусної скляної призми з показником заломлення 1.51 та плівок срібла завтовшки 40–45 нм на базовій грані призми. Для цього було використано вільнодоступну програму WinSpall 3.02 [21] для моделювання кривих ППР на основі формалізму Френеля, значення оптичних констант для срібла взято з роботи [22]. Приклади отриманих резонансних кривих на повітрі для плівки срібла товщиною 40 нм залежно від кута падіння світла при освітленні призми паралельним пучком з трьома різними довжинами хвиль, що відповідають червоній ($R=660$ нм), зеленій ($G=520$ нм) і синій ($B=450$ нм) компонентам, наведено на рис. 1. Як видно, мінімум плазмонного поглинання для цих довжин хвиль реалізується за різних кутів падіння світла в діапазоні від 42,7 град. для червоного до 46,7 град. для синього світла.

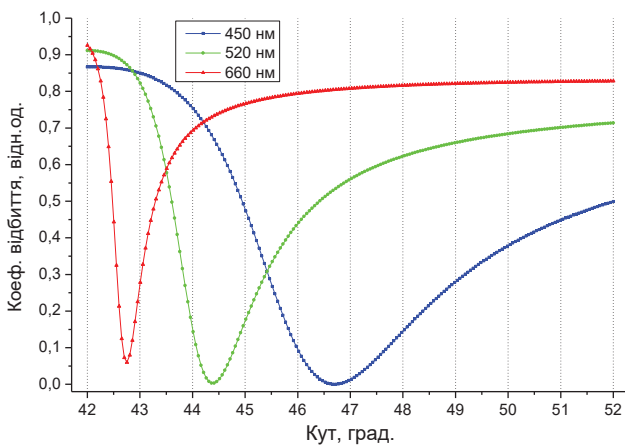


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття при збудженні ППР у плівці срібла товщиною 40 нм на повітрі (ліва крива відповідає червоній довжині хвилі, середня – зеленій, права – синій) у діапазоні кутів падіння світла від 42 до 47 град.

Оптичну схему для реалізації спектрального ППР в геометрії Кретчмана наведено на рис.2. Випромінювання від джерела білого світла проходить через коліматор (який формує паралельний пучок), p -поляризатор, й через бічну грань скляної призми потрапляє на її базову грань. Скляна пластинка з нанесеною металеву плівкою, зверненою назовні

до призми, прикладається через шар імерсії до базової грані призми. Коліматор налаштовують таким чином, щоб вихідний світловий пучок був трохи розбіжним. Ця особливість дуже важлива, оскільки дозволяє отримати повний спектр плазмон-відбитого світла, і надалі вибирати ту область спектру, де зміна R , G , B компонент буде максимальною. На малюнку показані крайні промені зі світлового пучка, кути падіння яких θ_1 і θ_2 дещо відрізняються (у межах 5–6 градусів, як витікає з рис.1), між ними знаходяться всі проміжні промені в межах даної розбіжності світлового пучка. Згідно з виразом (1) при деякому фіксованому куті падіння θ для деякої довжини хвилі λ в певному місці металеві плівки виникає плазмон-поляритонний резонанс, і світло даної довжини хвилі практично повністю поглинається в металі (зазначимо, що для срібла спектр ППР охоплює весь видимий діапазон від червоного до синього: на рис.2 локальні області резонансу в плівці металу позначені відповідними кольоровими квадратами).

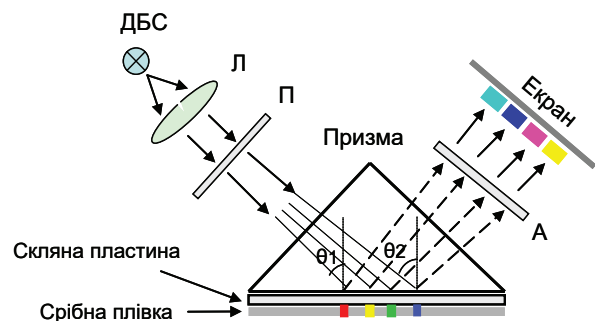


Рис. 2. Оптична схема для реалізації спектрального ППР в геометрії Кретчмана: ДБС – джерело білого світла, Л – набір лінз, П – поляризатор, А – аналізатор.

У той же час інші, нерезонансні довжини хвиль при даному куті падіння вільно відбиваються, в результаті колір відбитого променя буде компліментарно пов'язаний з кольором довжини хвилі плазмонного резонансу, оскільки в ньому буде відсутня поглинена резонансна довжина хвилі. Це означає, що за наявності трохи розбіжного падаючого світлового пучка ми побачимо на екрані відбитого світла послідовний набір кольорних смуг від блакитної до жовтої. А саме, червона резонансна довжина

хвилі в металі відповідатиме появі на екрані відбитого світла блакитної смуги, жовта резонансна довжина хвилі відповідатиме синій смузі, зелена – фіолетовій смузі, а синя – жовтій смузі (див. відповідність кольорів на рис.2).

На рис.3 наведено фото лабораторної установки для реалізації методу хроматичної реєстрації молекулярної адсорбції при збудженні плазмон-поляритонного резонансу в плівці срібла. Установку було зібрано на базі гоніометру Г5М, на поворотній платформі якого розташовані всі елементи конструкції. В оптичній схемі застосований варіант з фіксованим кутом падіння світла та джерелом світла широкого спектру.

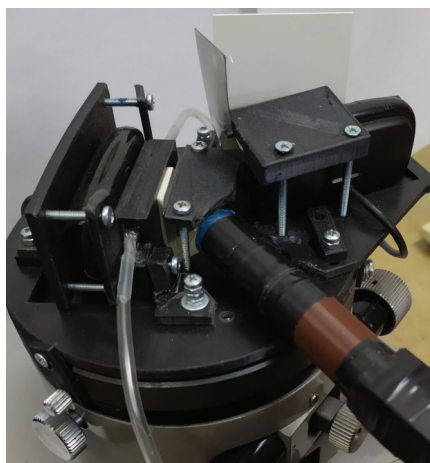


Рис. 3. Зовнішній вигляд лабораторної установки для реалізації газового сенсора на основі ефекту спектрального ППР та колориметричної RGB-реєстрації сигналів.

Випромінювання від надяскравого білого світлодіода (Cree XTE Star, безперервний спектр випромінювання, колірна температура 4000К) проходить через набір фокуруючо-коліматорних лінз всередині чорної циліндричної трубки й збирається у вихідний пучок діаметром близько 5 мм, який далі через діафрагму з вузькою вертикальною щілиною попадає на базову грань скляної призми. Кут падіння світлових променів (з урахуванням їх певної розбіжності) обраний у межах 42–48° (з огляду на газу), щоб у срібній плівці міг збуджуватися плазмон-поляритонний резонанс на різних довжинах хвиль. Відбите світло проходить через *p*-аналізатор, додатковий відбиваючий матовий екран, й направляється на об'єктив кольорової

веб-камери (Logitech C-525), яка фіксує зображення у вигляді набору спектральних смуг в координатах X, Y. Отримана колірна картина обробляється спеціальним програмним забезпеченням на персональному комп'ютері.

Для реєстрації газів до срібної поверхні щільно притискала герметична газова кювета об'ємом 4 мл із приєднаною системою напуску повітря / аналіту. Система подачі газу складалася з ємності з рідкою органічною речовиною (аналітом), барботера, міні-насосу та з'єднувальних трубок. Як тестові органічні аналіти були обрані ацетон, ізопропіловий та етиловий спирти. Вимірювання здійснювалось у проточному режимі в три етапи (кожен тривалістю 70 сек). На першому етапі у вимірювальну кювету подавали чисте повітря, на другому – вводили насичені пари аналіту в потоку повітря, на третьому – проводили продувку кювети чистим повітрям. На всіх вказаних етапах за допомогою веб-камери з інтервалом 7 сек. вели фотозйомку зображення отримуваної спектрограми. Усі вимірювання проводили при однаковій швидкості потоку газів біля 30 мл/хв. за постійною кімнатної температури 20±0,5°C.

Типовий реальний вигляд отримуваної спектрограми відбитого світла наведено на рис.4, на ній відображена низка колірних смуг світлового поля веб-камери в координатах 640x360 пікселів. Зазначимо, що кожній точці спектрограми відповідає свій набір із трьох параметрів R, G та B.

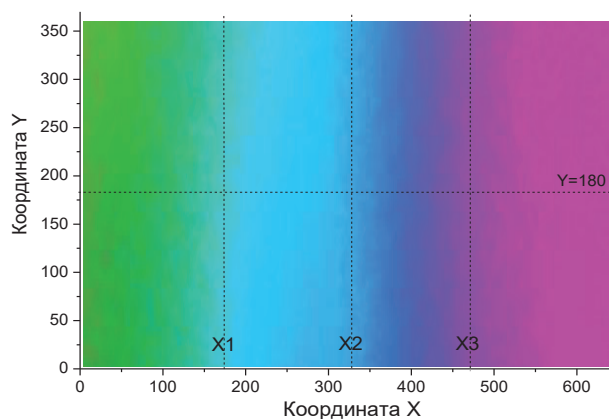


Рис. 4. Зареєстрований веб-камерою Logitech C-525 в розрізненні 640x360 точок вихідний спектр колірних смуг відбитого світла (зліва направо): салатової, блакитної, синьої, пурпурової.

У вихідному стані (до напуску аналіту) реєструвалися початкові значення R, G, B- компонент у обраних точках всіх колірних смуг, тобто при заданій координаті Y фіксувався колірний зріз по горизонтальній лінії вздовж координати X. Як координати для аналізу обиралися певні точки в перехідних областях на межах колірних смуг, де чутливість відгуків була найбільша (такі точки відмічені в місцях перетину вертикальних пунктирних ліній, позначених координатами X1, X2, X3, з горизонтальною лінією з координатою Y=180, див. рис.4). Надалі напуск парів аналіту до вимірювальної камери призводив до зсуву спектрограми по координаті X, й у цьому стані знову реєструвалися R, G, B-значення в тих же обраних точках того ж колірного зрізу.

МЕТОДИКА ОБРОБКИ RGB ДАНИХ

Обробка отриманих вихідних кольорових зображень виконувалася за допомогою програмного забезпечення на базі високорівневої мови МАТЛАБ-7, для більш зручних розрахунків абсолютні значення отриманих колірних компонент R, G та B замінялися відносними – відповідними значеннями косинусів кутів $\alpha_R, \beta_G, \gamma_B$ так званого вектору кольору у тривимірному RGB- просторі [23]:

$$\cos \alpha_R = \frac{R}{L}; \quad \cos \beta_G = \frac{G}{L}; \quad \cos \gamma_B = \frac{B}{L},$$

$$\text{де } L = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2} \quad (2)$$

де $\alpha_R, \beta_G, \gamma_B$ – кутові положення вектору кольору щодо вісей R, G, B, відповідно, L – довжина вектору кольору у RGB-координатах. Слід також зазначити, що іншою метою вказаного перетворення колірних компонент у відносні значення є зменшення впливу флуктуацій інтенсивності джерела світла на величини отриманих відгуків [24].

Як сигнали відгуку на вплив газової речовини бралася різниця відповідних косинусів до і після впливу аналіту у аналізованих точках спектру. Приклад кінетики зміни колірних компонент на вплив парів ізопропанолу у об-

раній точці на межі пурпурової та синьої смуг наведено на рис.5. Тенденція зміни колірних компонент у всіх інших точках наявних колірних смуг та для всіх інших тестованих аналітів була подібна, відрізняючись лише величиною та в деяких випадках знаком відгуку, тому ми їх не приводимо.

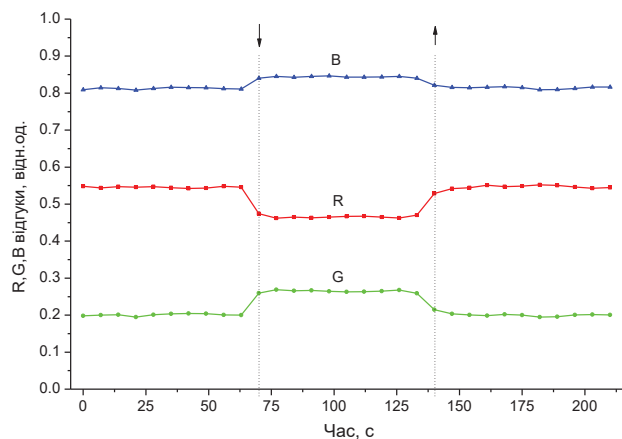


Рис. 5. Сенсограми колірних компонент R, G, B на вплив насичених парів ізопропанолу, отримані у точці спектру з координатами (X3 x Y=180) на пурпурово-синій межі колірних смуг відбитого світла; по вісі ординат відкладено косинуси кутів вектору кольору згідно виразам (2).

Далі з цих даних розраховувався узагальнений інтегральний відгук S за всіма трьома колірними компонентами. Цей відгук визначається як відхилення кутового положення вектору кольору від його попереднього стану, та розраховується за наступною формулою [25]:

$$S = \sqrt{\left[\frac{R_1}{L_1} - \frac{R_0}{L_0}\right]^2 + \left[\frac{G_1}{L_1} - \frac{G_0}{L_0}\right]^2 + \left[\frac{B_1}{L_1} - \frac{B_0}{L_0}\right]^2}, \quad (3)$$

де індекси 0 і 1 відносяться відповідно до початкового та наступного стану (до і після впливу парів аналіту), максимальне значення S теоретично може скласти $\sqrt{3} \approx 1,73$.

Слід зазначити, що при розрахунку інтегрального відгуку (3) внесок від усіх трьох колірних компонент є неоднаковим і часто нерівноцінним, він також може значно варіювати у різних частинах колірного спектру. Тому має сенс долучити до аналізу і обробки різні

точки отриманої спектрограми. А як було значно вище, оскільки найбільші сигнали відгуку реєструвалися саме на колірних межах, то для обробки доцільно використати всі наявні колірні межі нашого спектру, що відповідають координатам X_1 , X_2 , X_3 на рис.4.

До того ж, як можна бачити (див. рис.5), відгуки компонент R і В або R і G є попарно протифазними. Було показано, що ця особливість відгуків є справедливою для всіх розглянутих точок спектру. Більш того, експериментально було встановлено, що така протифазність зберігається для усіх досліджених аналітів. Зазначену обставину можна використати для отримання різницевих підсиленних значень відгуків попарно між двома певними колірними компонентами, що має призвести до збільшення чутливості реєстрації газів. В даній роботі саме ця можливість й була застосована при обробці усіх сигналів.

Отже, з врахуванням обох вказаних вище особливостей обробки даних, було запропоновано оригінальний підхід до розрахунку інтегрального R, G, В- відгуку на вплив аналіту. Він полягав в тому, що по аналогії з розрахунком відгуку згідно виразу (3) за трьома колірними компонентами в одній точці, в цьому разі з метою отримання максимального інтегрального відгуку ми брали найбільші різницеві відгуки в різних точках на всіх трьох наявних колірних межах. Тоді формула для розрахунку інтегрального відгуку S перетворюється на таку:

$$S = \sqrt{\Delta S_1^2 + \Delta S_2^2 + \Delta S_3^2}, \quad (4)$$

де ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 – різницеві відгуки відповідно у точках X_1 , X_2 , X_3 колірних меж, що рахуються наступним чином: $\Delta S_1 = \Delta(R_1 - G_1) - I_1$, $\Delta S_2 = \Delta(B_2 - G_2) - I_2$, $\Delta S_3 = \Delta(B_3 - G_3) - I_3$; де знак Δ позначає різницю вказаних у дужках значень між початковим та наступним станом (до і після впливу газу), та I_1 , I_2 , I_3 – усереднені значення базової лінії різницевих відгуків відповідно у тих же трьох вказаних точках.

Зазначимо, що оскільки тенденція зміни колірних компонент зберігалася постійною для кожної колірної смуги та для всіх аналізова-

них аналітів, то застосований метод обробки сигналів є коректним з точки зору порівняння відгуків від різних аналітів. Отже, методика мультипараметричної обробки даних (використання найбільших різницевих відгуків на трьох різних колірних межах) дає можливість не тільки підвищити чутливість реєстрації досліджуваних речовин (за рахунок більших амплітуд сигналів R, G, В- відгуків), але й також покращити селективність аналізу за рахунок розширення діапазону амплітуд сигналів відгуків.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані за формулою (4) криві інтегральних відгуків ППР-RGB сенсору на насичені пари трьох досліджених аналітів наведено на рис. 6. Як видно, величини відносних відгуків складали від 0,07 до 0,18 (що в перерахунку до максимально можливого відносного відгуку складало від 4 до 10,5%). Розрахунок за наведеною вище мультипараметричною методикою обробки даних дозволив у 2–3 рази підвищити величини відгуків у порівнянні з розрахунком за виразом (3), а також значно збільшити відмінність у відгугах між різними аналітами, особливо між етанолом і ацетоном, що важливо для селективного аналізу реєстрованих газів. Зазначимо, що наведені відгуки на досліджувані аналіти були отримані для чистої срібної поверхні, немодифікованої додатковими чутливими шарами (можна припустити, що нанесення спеціальних чутливих шарів на металеву поверхню ймовірно дозволить надати сенсору певну селективність та значно підвищити чутливість реєстрації газових молекул).

Як було відзначено вище, отримані відгуки мали однакову тенденцію зміни R, G, В-компонент для усіх аналітів, лише дещо відрізняючись кількісними значеннями відгуків. Однак така тенденція вельми зрозуміла для поверхні голого срібла, оскільки для неї відсутня будь-яка виражена селективність, й уся різниця у відгугах на різні аналіти може бути пов'язана із різними значеннями їх молекулярної рефракції. Останнє поняття включає таку комбінацію властивостей прозорої речовини, як показник

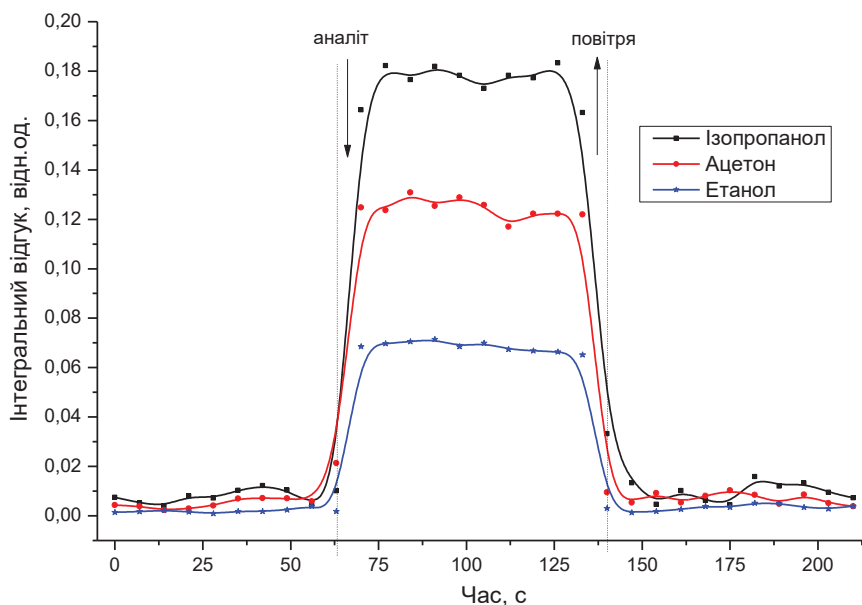


Рис. 6. Інтегральні відгуки на насичені пари ізопропанолу, ацетону та етанолу, отримані за формулою (4) із найбільших різницевих відгуків, узятих в трьох різних точках на межі кольорних смуг відбитого світла.

заломлення, густина і молекулярна маса, й вираз для молекулярної рефракції має вигляд:

$$R = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (5)$$

де n – показник заломлення, M – молекулярна маса (г), ρ – густина (г/см³), вимірність R (см³). Розраховані за формулою (5) значення рефракції молекул у ряді “повітря – етанол – ацетон – ізопропанол” становлять відповідно 4.435, 12.897, 16.179, 17.603. Зазначимо, що повітря тут використано як відліковий аналіт (в розрахунках замість повітря було взято азот), оскільки він відповідає сигналу базової лінії, тобто нульового відгуку. Як бачимо, саме у цьому ряду зростають експериментально отримані величини відгуків (див. рис.6). Це означає, що їх можна пояснити, принаймні якісно, саме впливом молекулярної рефракції доданих у повітря легких молекул досліджуваних аналітів. У той же час на кількісне значення відгуку можуть впливати деякі додаткові фізико-хімічні фактори.

Зокрема, при розгляді отриманих результатів можуть бути залучені такі механізми, як пряма хімічна дія пари, дифузійне проникнення молекул всередину тонкої срібної плівки,

можливий також ефект полімолекулярної адсорбції, що проявляється при досить високих концентраціях пари в утворенні тонких конденсованих шарів аналіту на поверхні срібла. У першому випадку хімічна реакція парів із сріблом може призводити до порушення її поверхневої структури і навіть морфології. Проте прямий хімічний вплив ми не розглядаємо, оскільки вказані аналіти не є розчинниками срібла, і крім того, вплив пари досить короткочасний. З останньої ж причини полімолекулярна адсорбція також малоімовірна. Найімовірнішим є ефект адсорбційно-дифузійного впливу молекул-аналітів на поверхню срібла. При товщині близько 40 нм металева плівка є досить пористою, і молекули шляхом дифузії можуть проникати всередину неї, осідати в порах і тим самим змінювати фізико-хімічні параметри плівки. Отже, змінюється не тільки діелектрична проникність зовнішнього середовища, але й діелектричні параметри самого металу. А згідно з виразом (1) це веде до зміни умов реалізації ППР, кутів мінімуму резонансу на різних довжинах хвиль, отже, і величини зсуву кольорних смуг при впливі аналіту. При цьому хоча такі зміни і є оборотними, але наперед невідомими за величиною. З вищеска-

заного впливає, що для використання в сенсорних пристроях оптичні елементи зі срібною поверхнею слід захищати від прямої дії середовища, тим самим уникаючи її окислення, а також проникнення в плівку молекул вологи та інших аналітів.

ВИСНОВКИ

Розроблено конструкцію, оптичну схему та досліджено характеристики нового варіанту оптоелектронного сенсора для детектування газових молекул на основі ефекту спектрального поверхневого плазмонного резонансу в тонких плівках срібла.

За допомогою проведеного моделювання та експериментально отриманих оптичних характеристик відбиття в умовах збудження плазмон-поляритонного резонансу від джерела білого світла показано, що тонкі срібні плівки (товщиною 40–45 нм) дозволяють реалізувати повноцінний ППР-ефект у всьому видимому спектральному діапазоні від 450 до 700 нм. Як оптичний чутливий елемент використовувалась саме така срібна плівка на базовій грані призми у геометрії Кречмана. Застосування тонких плівок срібла як плазмон-несучого шару для реалізації хроматичного режиму збудження ППР є відмінною особливістю даної роботи. Відгуками сенсору виступали значення кольорних R, G, B-компонент відбитого від плівки світла. Для вимірювання оптичного відгуку застосовано колориметричний спосіб реєстрації спектрів відбитого світла за допомогою кольорової веб-камери.

Важливою особливістю оптичної схеми є формування вихідного пучка світла, що трохи розходиться (в межах 5–6 градусів) для освітлення призми. Цим досягається реалізація ППР у плівці срібла одночасно у всьому видимому діапазоні, з просторовим розподілом (за кутом падіння світла) локальних місць генерації плазмонів з різними довжинами хвиль, що в свою чергу дозволяє отримати повний вихідний спектр плазмон-відбитого світла й надалі вибрати з нього ділянки спектру з максимальними сигналами RGB-відгуків. У комбінації з колориметричною реєстрацією відгуків

за допомогою веб-камери це відкриває можливість для створення портативних сенсорних ППР-RGB детекторів без використання механічних вузлів та коштовного спектрометричного обладнання.

З метою збільшення чутливості та селективності детектування газів запропоновано спосіб мультипараметричної обробки різницевого відгуку спектральних компонент ΔR – ΔG , ΔG – ΔB , ΔR – ΔB на межах кольорних смуг відбитого світла, де досягається максимальна чутливість реєстрації газових молекул. Тим самим за допомогою одного сенсора фактично реалізується мультисенсорна система за рахунок реєстрації R, G, B сигналів одночасно у багатьох точках кольорних смуг відбитого світла.

Показано, що спектральну залежність відбиття при реалізації ППР у геометрії Кречмана з RGB-відеореєстрацією можна успішно використовувати для оцінки та контролю вмісту летючих молекул у пробі газу. Показано, що величина молекулярної рефракції (показника заломлення) середовища безпосередньо корелює з величиною відгуку ППР-RGB сенсора. Зареєстровані значення інтегральних відгуків поверхні чистого срібла на насичені пари трьох типів органічних аналітів складали від 4 до 10,5%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Handbook of Surface Plasmon Resonance, 2nd Edition, Eds. R. B. M. Schasfoort, The Royal Society of Chemistry (2017). doi:10.1039/9781788010283-FP010
- [2]. E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen (The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons) // Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, 241, pp. 313–324 (1971). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01395428>
- [3]. H. E. de Bruijn, R. P. H. Kooyman, J. Greve. Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations // Applied optics, 31(4), pp.

440–442 (1992). https://doi.org/10.1364/AO.31.0440_1

[4]. G. Manickam, R. Gandhiraman, R. K. Vijayaraghavan, L. Kerr, C. Doyle, D. E. Williamsad, S. Danielsa. Protection and functionalisation of silver as an optical sensing platform for highly sensitive SPR based analysis // *Analyst*, 137, pp. 5265–5271 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2an35826c>

[5]. J. S. Yuk, M. -J. Lee, U. -R. Kim, K. -S. Ha. Analysis of blood proteins on protein arrays with a spectral surface plasmon resonance biosensor // *Current Applied Physics*, 7, pp. 102–107 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.02.006>

[6]. J. Rysava, J. E. Dyr, J. Homol, J. Dostalek, P. Krizova, L. Masova, J. Suttar, J. Briestensky, I. Santar, K. Myska, M. Pecka. Surface interactions of oxidized cellulose with fibrin(ogen) and blood platelets // *Sensors and Actuators B*, 90, pp. 243–249 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00035-2)

[7]. J. Homola, J. Dostalek, J. Ctyroky. Novel approach to surface plasmon resonance multichannel sensing // *SPIE Proceedings on Optical Engineering for Sensing and Nanotechnology*, 4416, pp. 86–89 (2001). <https://doi.org/10.1117/12.427017>

[8]. Chi Lok Wong, George Chung Kit Chen, Beng Koon Ng, Shuchi Agarwal, Zhiping Lin, Peng Chen, and Ho Pui Ho. Multiplex spectral surface plasmon resonance imaging (SPRI) sensor based on the polarization control scheme // *Optics express*, 19(20), pp. 18965–18978 (2011). <https://doi.org/10.1364/OE.19.018965>

[9]. P. Hlubina, P. Urbancova, D. Pudis, M. Goraus, D. Jandura, D. Ciprian. Ultrahigh-sensitive plasmonic sensing of gas using a two-dimensional dielectric grating // *Optics Letters*, 44(22), pp. 5602–5605 (2019). <https://doi.org/10.1364/OL.44.005602>

[10]. Chi Lok Wong & Malini Olivo. Surface Plasmon Resonance Imaging Sensors: A Review // *Plasmonics*, 9, pp. 809–824 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9662-3>

[11]. Chi Lok Wong, George Chung Kit Chen, Xiaochao Li, Beng Koon Ng, Ping

Shume, Peng Chen, Zhiping Lin, Chinlon Lin and Malini Olivo. Colorimetric Surface Plasmon Resonance Imaging (SPRI) Biosensor Array based on Polarization Orientation Rotation // *Biosens. Bioelectron.*, 47, pp. 545–552 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.02.040>

[12]. N. Bellassai, R. D’Agata, A. Marti, A. Rozzi, S. Volpi, M. Allegretti, R. Corradini, P. Giacomini, J. Huskens, and G. Spoto. Detection of Tumor DNA in Human Plasma with a Functional PLL-Based Surface Layer and Plasmonic Biosensing // *ACS Sensors*, 6, pp. 2307–2319 (2021). <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00360>

[13]. J. B. Fasoli and R. M. Corn. Surface Enzyme Chemistries for Ultrasensitive Microarray Biosensing with SPR Imaging // *Langmuir*, 31, pp. 9527–9536 (2015). <https://doi.org/10.1021/la504797z>

[14]. D. Wang D, JFC Loo, J. Chen, Y. Yam, SC Chen, H He, SK Kong, HP Ho. Recent Advances in Surface Plasmon Resonance Imaging Sensors // *Sensors (Basel)*, 19(6), p. 1266 (2019). <https://doi.org/10.3390/s19061266>

[15]. V. Lebourgeois, A. Bégué, S. Labbé, B. Mallavan, L. Prévot, B. Roux. Can Commercial Digital Cameras Be Used as Multispectral Sensors? A Crop Monitoring Test // *Sensors*, 8, pp. 7300–7322 (2008). <https://doi.org/10.3390/s8117300>

[16]. A. García, M. M. Erenas, E. D. Marinetta, C. A. Abad, I. de Orbe-Paya, A. J. Palma, L. F. Capitán-Vallvey. Mobile phone platform as portable chemical analyzer // *Sensors and Actuators B*, 156, pp. 350–359 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.045>

[17]. O. Mudanyali, S. Dimitrov, U. Sikora, S. Padmanabhan, I. Navruz, A. Ozcan. Integrated rapid-diagnostic-test reader platform on a cellphone // *Lab Chip*, 12, pp. 2678–2686 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2lc40235a>

[18]. Y. Liu, Q. Liu, S. Chen, F. Cheng, H. Wang, W. Peng. Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Smart Phone Platforms, *Sci. Rep.*, 5, p. 12864 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep12864>

[19]. O. L. Kukla, A. N. Fedchenko, O. A. Vahula, E. R. Surovtseva, Yu. M. Shirshov.

Features of the operation of biosensors based on the PPR effect in chromatic mode // 12th International conference “Electronic processes in organic and inorganic materials” (ICEPOM-12), June 1–5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, P. 327

[20]. O. L. Kukla, A. N. Fedchenko, O. A. Vahula, Yu. M. Shirshov, E. R. Surovtseva. Detection of gas molecules using colorimetric registration under conditions of excitation of SPR in silver films in chromatic mode // 9th International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies”, September 20–24, 2021, Odesa, Ukraine, P. 103.

[21]. Resonant Technologies GmbH. <http://www.res-tec.de> (accessed 30. 06. 2023)

[22]. H. U. Yang, J. D’Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, M. B. Raschke. Optical dielectric function of silver // *Phys. Rev.*, B91, p. 235137 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235137>

[23]. A. N. Fedchenko, O. A. Vahula, O. L. Kukla, A. B. Drapailo, S. G. Charchenko,

S. G. Vishnevskiy, L. M. Matvienko. Use of Composite Calixarene Films for Optoelectronic Colorimetric Gas Detection // *Optoelectronics and semiconductor technology*, Kyiv, Naukova Dumka, 48, pp. 60–68 (2013) http://nbuv.gov.ua/UJRN/ont_2013_48_5

[24]. V. Y. Chorushenko, O. A. Vahula, K. V. Kostukevych, O. L. Kukla, I. O. Samoylova, R. V. Christosenko. Colorimetric detector for analysis of components of gas and liquid mixtures, Ukrainian patent UA No. 84899, published 10. 12. 2008, Bul. 23. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=126776>

[25]. O. L. Kukla, O. M. Fedchenko, O. A. Vahula, L. M. Matvienko, A. B. Drapailo, S. G. Harchenko, S. G. Vishnevskiy. Optoelectronic colorimetric gas detector based on array of composite calixarene films // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 10(4), pp. 28–39 (2013) <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2013.4.110645>

Стаття надійшла до редакції 18.07.2023 р.

UDC535.41; 539.411

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288158>

GAS SENSOR BASED ON THE SPECTRAL SPR EFFECT WITH COLORIMETRIC REGISTRATION OF RESPONSES

O. N. Fedchenko, O. V. Riabchenko, O. L. Kukla, Yu. M. Shirshov

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

Summary

The work is devoted to the development and research of a new variant of the optoelectronic sensor for the detection of gas molecules based on the effect of spectral surface plasmon resonance (SPR) in the chromatic mode with colorimetric registration of responses. Preliminary modeling of the optical characteristics of reflection under conditions of excitation of plasmon-polariton resonance from a white light source showed that just thin silver films (with thickness of 40–45 nm) allow to realize a full-fledged SPR effect in the entire visible range from 450 to 700 nm. Such a silver film on the base face of a prism in the Kretschmann geometry was used as an optical sensitive element. The values of the R, G, B color components of the light reflected from the film were used as responses. To measure the optical response, a colorimetric method of recording the spectra of reflected light using a color web camera is used. A feature of the sensor’s optical scheme is the formation of an output beam of light that

diverges within 5–6 degrees to illuminate the prism. Due to this, in the silver film, the implementation of SPR was achieved simultaneously in the entire visible range, with a spatial distribution (by the angle of light incidence) of local places of plasmon generation with different wavelengths, which in turn made it possible to obtain the full output spectrum of plasmon-reflected light and further choose from spectrum sections with maximum signals of RGB responses.

A laboratory prototype of the SPR-RGB sensor device was created, and the effectiveness of the proposed method was evaluated on the example of vapor detection of a number of organic analytes. In order to increase the sensitivity and selectivity of gas detection, a method of multiparametric processing of the differential responses of the spectral components ΔR - ΔG , ΔG - ΔB , ΔR - ΔB on the boundaries of the available color bands of reflected light, where the maximum sensitivity of registration of gas molecules is achieved, is proposed. It is shown that the spectral dependence of reflectance when implementing SPR in Kretschman geometry with RGB video registration can be successfully used to estimate and control the content of volatile molecules in a gas sample, which opens up the possibility of creating portable SPR-RGB detectors without the use of moving mechanical units and expensive spectrometric equipment.

Keywords: spectral SPR, chromatic mode, optical gas sensor, silver film, colorimetric registration, R, G, B components

УДК 535.41; 539.411

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288158>

ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла, Ю. М. Ширшов

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

Реферат

Робота присвячена розробці та дослідженню нового варіанту оптоелектронного сенсора для детектування газових молекул на основі ефекту спектрального поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у хроматичному режимі з колориметричною реєстрацією відгуків. Попередньо проведене моделювання оптичних характеристик відбиття в умовах збудження плазмон-поляритонного резонансу від джерела білого світла показало, що саме тонкі срібні плівки (товщиною 40–45 нм) дозволяють реалізувати повноцінний ППР-ефект у всьому видимому спектральному діапазоні від 450 до 700 нм. Як оптичний чутливий елемент використовувалась така срібна плівка на базовій грані призми у геометрії Кречмана. Відгуками виступали значення колірних R, G, B- компонент відбитого від плівки світла. Для вимірювання оптичного відгуку застосовано колориметричний спосіб реєстрації спектрів відбитого світла за допомогою кольорової веб-камери. Особливістю оптичної схеми сенсора є формування вихідного пучка світла, що розходить в межах 5–6 градусів для освітлення призми. За рахунок цього у плівці срібла досягалася реалізація ППР одночасно у всьому видимому діапазоні, з просторовим розподілом (за кутом падіння світла) локальних місць генерації плазмонів з різними довжинами хвиль, що в свою чергу дозволяло отримати повний вихідний спектр плазмон-відбитого світла й надалі вибрати з нього ділянки спектру з максимальними сигналами RGB-відгуків.

Створено лабораторний прототип сенсорного ППР-RGB пристрою, та проведено оцінку ефективності запропонованого методу на прикладі детектування парів ряду органічних аналітів. З метою збільшення чутливості та селективності детектування газів запропоновано спосіб мультипараметричної обробки різницевих відгуків спектральних компонент $\Delta R-\Delta G$, $\Delta G-\Delta B$, $\Delta R-\Delta B$ на межах наявних колірних смуг відбитого світла, де досягається максимальна чутливість реєстрації газових молекул. Показано, що спектральну залежність відбиття при реалізації ППР у геометрії Кретчмана з RGB-відеореєстрацією можна успішно використовувати для оцінки та контролю вмісту летючих молекул у пробі газу, що відкриває можливість для створення портативних ППР-RGB детекторів без використання рухомих механічних вузлів та коштовного спектрометричного обладнання.

Ключові слова: спектральний ППР, хроматичний режим, оптичний сенсор газу, срібна плівка, колориметрична реєстрація, R, G, B компоненти

УДК: 535.37, 541.13, 620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИМИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

*В. С. Васильковський^{1,2}, Я. М. Гнілицький³, Д. В. Сніжко¹,
Ю. Т. Жолудов¹, М. І. Сліпченко², К. М. Музика¹*

¹ Кафедра біомедичної інженерії, Харківський національний університет радіоелектроніки,
просп. Науки 14, 61166, Харків, Україна
dmytro.snizhko@nure.ua, yuriy.zholudov@nure.ua,
kateryna.muzyka@nure.ua

² Інститут скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України,
просп. Науки 60, 61072, Харків, Україна
vasylkovskiy.volodymyr@gmail.com, naukovets.big@gmail.com

³ LLC Novinanolab, вул. Пастернака 5, 79015, Львів, Україна
iaroslav.gnilitskyi@novinano.com

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИМИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

*В. С. Васильковський, Я. М. Гнілицький, Д. В. Сніжко, Ю. Т. Жолудов,
М. І. Сліпченко, К. М. Музика*

Анотація. В роботі досліджено можливість використання скловуглецевих електродів, модифікованих лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами, для проведення електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень та створення відповідних аналітичних систем. Модифікація поверхні електродів проводилась за допомогою фемтосекундного лазера. Морфологію поверхні модифікованих електродів досліджено методом атомно-силової мікроскопії, що показала стабільне утворення періодичних поверхневих структур. Електрохемілюмінесцентні дослідження показали можливість ефективного застосування модифікованих електродів для створення відповідних аналітичних систем.

Ключові слова: ЛППС, електрохемілюмінесценція, електрохімія, сенсор

GLOSSY CARBON ELECTRODES WITH LASER-INDUCED PERIODIC SURFACE STRUCTURES FOR ELECTROCHEMILUMINESCENT ANALYSIS

*Volodymyr Vasylkovskiy, Iaroslav Gnilitzkiy, Dmytro Snizhko, Yuriy Zholudov,
Mykola Slipchenko, Kateryna Muzyka*

Abstract. In this paper, the possibility of using glassy carbon electrodes modified with laser-induced periodic surface structures for conducting electrochemical and electrochemiluminescent studies and creating appropriate analytical systems is investigated. Modification of the surface of the electrodes is carried out with the help of a femtosecond laser. The surface morphology of the modified electrodes by atomic force microscopy shows the stable formation of periodic surface structures. Electrochemiluminescence studies indicate the possibility of effective use of such modified electrodes for the creation of electrochemiluminescent analytical systems.

Keywords: LIPSS, electrochemiluminescence, electrochemistry, sensor

1. Вступ

Електрохімія – це наука, що вивчає взаємозв'язок електричних величин, таких як струм, потенціал чи заряд з хімічними параметрами речовин. Сучасні напрямки досліджень в електрохімічній галузі направлено на зберігання та перетворення енергії, захист від корозії, хімічний синтез і модифікацію поверхні, електроаналітичні системи та ін. Електроаналітичні методи, такі як електрохімічні (ЕХ) та електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ), відіграють важливу роль у сучасній аналітичній науці завдяки їх універсальності, ефективності, чутливості, швидкості, тощо [1, 2].

Для розробки елементів електроаналітичних систем з новими властивостями та підвищеною продуктивністю, можуть бути застосовані модифікації поверхні електродів [1, 3]. Морфологія поверхні на нано- та мікрорівні є визначальним фактором для її механічних, хімічних, змочувальних та фізичних властивостей. Використання наноматеріалів різної природи для модифікації електродів може запропонувати підвищення стабільності та ефективності робочих електродів для електроаналітичних застосувань та розширити спектр речовин які можливо детектувати. Зазвичай, матеріал для модифікації електродів наноситься на поверхню електроду у вигляді електроактивних тонких плівок, моношарів або товстих покриттів які містять заздалегідь синтезовані наночастинки [4].

У цій роботі було вперше досліджено використання модифікації робочих електродів за допомогою лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) для електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень рідин. Цей спосіб модифікації відрізняється тим, що наноструктури формуються безпосередньо з матеріалу електроду та є інкорпорованими в поверхню електроду.

ЛППС – це самоорганізовані періодичні наноструктури які розташовані у вигляді (квазі)періодичних топографічних ліній, що представляють структуру лінійної поверхневої решітки. ЛППС виникають завдяки наноструктуруванню поверхні матеріалів з використанням ультракоротких лазерних імпульсів у фемтосекундному і наносекундному діапазонах та обумовлене нетермічними механізмами абляції і характеризується відсутністю термальних дефектів на поверхнях різних матеріалів [5, 6]. ЛППС можна класифікувати відповідно до їх просторових періодів і орієнтації лінійної поляризації лазерного променя, яка використовується для їх генерації [7].

Використання ЛППС для модифікації поверхні електродів для ЕХ та ЕХЛ досліджень обумовлене можливістю впливу лазер-індукованої модифікації поверхні на фізико-хімічні властивості і на кінетику електродних процесів [8]. Це, в свою чергу, має позначатись на інтенсивності ЕХ та ЕХЛ сигналів при використанні таких електродів для створення хімічних сенсорів. Варто зазначити, що до те-

перішнього часу відсутні дослідження фізико-хімічних процесів генерації ЕХЛ на електродах модифікованих ЛППС.

2. Матеріали і методи

2.1. ЕХЛ система

ЕХ та ЕХЛ вимірювання проводилися за допомогою електрохімічної робочої станції «Methrohm Autolab PGSTAT 128N'», підключеної до 3-електродної електрохімічної комірки всередині світлонепроникної камери власної розробки. Оптичний ЕХЛ сигнал вимірювали за допомогою фотопомножувача «ФЕУ-136» (багатолужний фотокатод SbNaKCs , 1400 В), що живиться від джерела високої напруги «Hamamatsu Model C9525».

Електрохімічна комірка складалась з робочого дискового електрода; протиелектроду з платинової фольги; і електрода порівняння з Ag/AgCl . У цьому дослідженні використовували дискові робочі електроди власного виробництва зі скловуглецю (СВ) (діаметр робочої зони = 3 мм). Стрижні із СВ були вставлені в тефлонові втулки із зовнішньою різьбою, які загвинчувались в тефлоновий електродотримач, що містить позолочений пружинний контакт (Рис. 1).

2.2. Генерація ЛППС

Для генерації ЛППС на поверхнях електродів використовувався фемтосекундний лазерний комплекс «Pharos» на базовій довжині

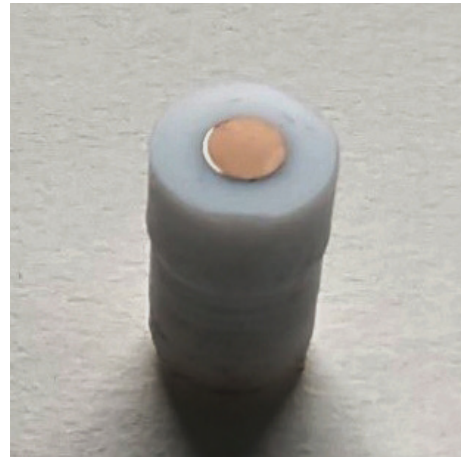


Рисунок 1. Зображення робочого скловуглецевого електрода

хвилі 1030 нм та з тривалістю імпульсу 266 фемтосекунд, для отримання другої та третьої гармонік (515 нм та 355 нм відповідно) застосовувався модулятор гармонік, що під'єднаний в оптичному шляху послідовно до лазера [9]. Потужність та рівномірність інтенсивності лазерного пучка контролювалась вимірювачем потужності «Standa» та швидкодіючим детектором відповідно. Лазерний пучок був заведений в гальвоскануючу головку, яка контролює його траєкторію руху згідно програми мікроконтролера. До гальвоскануючої головки вкручена спеціальна Ф-тета лінза, що дозволяє обробляти зразки великої площі без відхилення від фокусу. Електрод оброблявся сфокусованим лазерним променем на 3-осьовому XYZ моторизованому столику (Рис. 2).

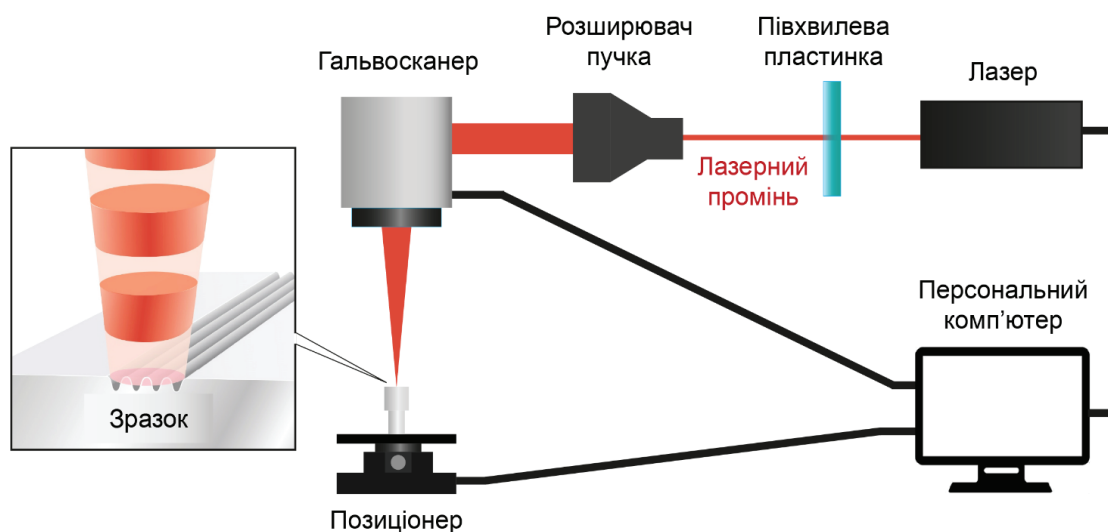


Рисунок 2. Схема формування ЛППС на електродах

2.3. Характеризація ЛППС

З метою встановлення взаємозв'язку морфологічних особливостей ЛППС та їх електрохімічних властивостей було проведено морфологічні дослідження зразків на нанорівні. Для отримання інформації про наноморфологічні особливості ЛППС було використано метод атомно-силової зондової мікроскопії. В роботі використовувався АСМ NT-206 виробництва «Microtestmaschine Co».

2.4. Середовище для ЕХ та ЕХЛ вимірювань

Для ЕХ та ЕХЛ досліджень, в якості фонованого електроліту використовувались: 0,1 М фосфатний буфер (рН 6.8) – 0,1 М фосфату (NaH_2PO_4 , Sigma-Aldrich) і гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4 , Sigma-Aldrich) розчинені у дистильованій воді; 1 мМ тригідрат гексаціаноферрату (II) калію ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ > 99%, Sigma-Aldrich) в якості окислювально-відновної пари у 0.1 М фосфатному буфері.

Для ЕХЛ досліджень, в якості люмінофору використовувався гексагідрат трис(2,2'-біпіридил)дихлорутенію(II) (Sigma-Aldrich), а в якості співреагенту використовувався трипропіламін (98%, Fluka).

3. Результати і обговорення

3.1. Морфологія ЛППС-модифікованих електродів

За допомогою АСМ було досліджено СВ робочі електроди, модифіковані ЛППС. Дослідження на малому полі сканування (5×5 мкм) показали, що структури у вигляді борін, які утворились на поверхні електроду, ортогональні до напрямку сканування лазерним променем, мають періодичність близько 867 нм. На профілі перетину поверхні зразка, на фоні субмікронних борін, наявна зерниста структура кристалітів матеріалу розміром 100–200 нм (Рис. 3б).

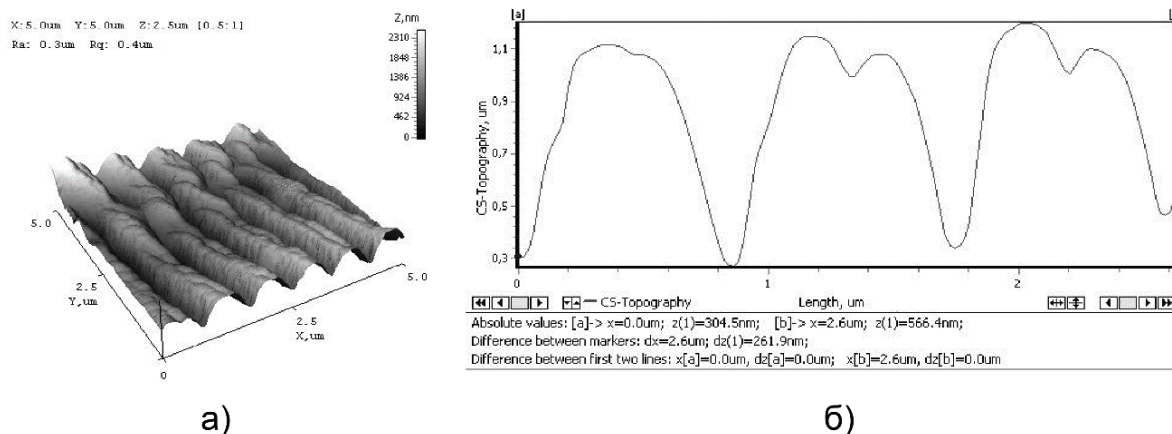


Рисунок 3. 3D топографія поверхні (поле сканування 5×5 мкм) (а) та профіль поверхні (б) ЛППС на скло вуглецевому електроді

3.2. ЕХ дослідження

Для визначення допустимої області ЕХ потенціалів та впливу ЛППС структур на кінетику реакції переносу електрону на електродній поверхні, було проведено ЕХ вимірювання методом циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ) на СВ електроді без модифікації та на СВ електроді, модифікованому ЛППС (Рис. 4). Вимірювання були проведені у фосфатному буфері (Рис. 4а) та у фосфатному буфері з вмістом деполяризатора

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Рис. 4б), відповідно. Як видно з Рис. 4а, для електроду модифікованого ЛППС, так і для не модифікованого електроду, область допустимих потенціалів приблизно однакова, однак для електроду з ЛППС значення ємнісних струмів значно більше, що і має бути для розвинутої поверхні модифікованого електроду. На Рис. 4б показано, що на СВ електроді без модифікацій у порівнянні зі СВ електродом, модифікованим ЛППС, спостерігаються досить добре вираже-

ні сигнали електроокислення та відновлення у розчині з деполаризаторами $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ у фосфатному буфері. Було встановлено, що у розчині, що містить деполаризатор $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, на СВ електроді зареєстровані вольтамперограми, які відповідають оборотному протіканню електродного процесу: анодний і катодний піки струмів рівні, залежність струмів піків від швидкості

поляризації і концентрації деполаризатора лінійна, потенціали катодного і анодного піків не залежить від швидкості поляризації, а їх різниця (ΔE_p) = 0.21 В відповідає одноелектронному процесу переносу заряду. Відповідний сигнал на модифікованому електроді має менш виражену форму через високий ємнісний струм та більшу різницю між піками окислення та відновлення.

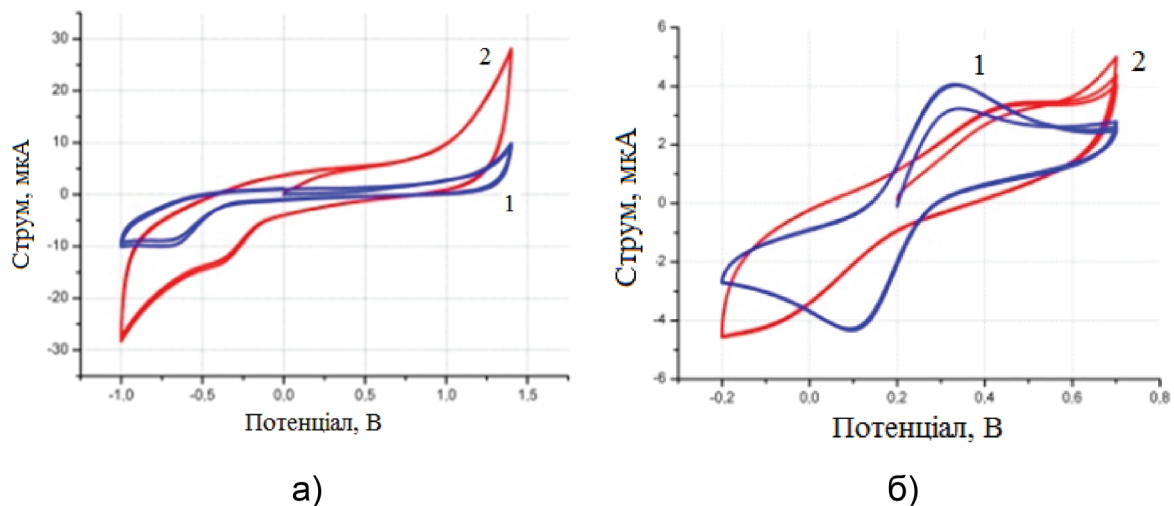


Рисунок 4. (а): ЦВАМ на електродах зі скловуглецю (1) та скловуглецю, модифікованого ЛППС (2) у розчині фосфатного буфера (0.1 М, рН = 6.8) за швидкості розгортки потенціалу $V = 100$ мВ/с; (б): ЦВАМ для СВ електрода (1) та модифікованого ЛППС СВ електрода (2) в розчині фосфатного буфера (рН = 6.8) + 10^{-3} М $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ за швидкості поляризації $V = 100$ мВ/с

3.3. ЕХЛ дослідження

На Рис. 5 показані сигнали ЕХЛ зі співреагентом на СВ електродах з ЛППС, виготовлених за різних тривалостей імпульсу лазера (266 фс, 500 фс, 1 пс, 10 пс) у порівнянні з не модифікованим електродом. З результатів ЕХЛ вимірювань видно, що кінетика ЕХЛ на СВ електроді без модифікацій і СВ електродах модифікованих ЛППС дещо відрізняється. Особливо відмінним є характер зворотного ходу ЕХЛ. При цьому кінетика ЕХЛ на ЛППС структурах подібна, відмінність лише полягає у інтенсивності ЕХЛ-сигналу.

Тут важливо відзначити, що на відміну від ЕХ поведінки електродів з ЛППС, де через високий ємнісний струм їх аналітичне застосування є досить неефективним, в галузі ЕХЛ аналізу наявність ЛППС структури на поверхні електроду не впливає суттєво на

співвідношення сигнал-шум та не обмежує аналітичного застосування таких електродів.

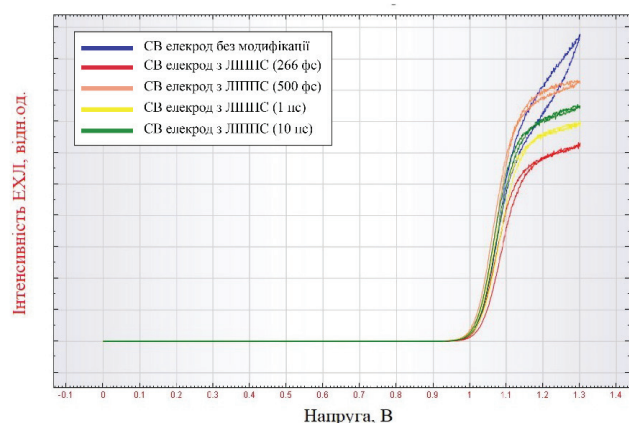


Рисунок 5. Графіки інтенсивності ЕХЛ системи зі співреагентом: 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері на СВ електродах без модифікацій та з різними ЛППС модифікаціями.

Висновки

У роботі було встановлено можливість модифікації скловуглецевих електродів лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами. АСМ дослідження продемонстрували сформовані субмікронні періодичні структури, ортогональні до напрямку сканування лазерного променя, та зернисті наноструктури на фоні субмікронних борін. Електрохімічні дослідження встановили, що ЛППС модифікація призводить до збільшення ємнісного струму, але не впливає суттєво на область допустимих електродних потенціалів. Електрохемілюмінесцентні вимірювання зі співреагентом продемонстрували, що ЛППС модифікація електродів частково впливає на форму ЕХЛ сигналу, але не змінює потенціал початку ЕХЛ реакції та співвідношення сигнал-шум. Дослідження обумовлюють можливість використання мікро- та наноструктурованих лазером електродів для створення аналітичних ЕХЛ систем та ЕХЛ сенсорів, на що мають бути спрямовані подальші дослідження в цьому напрямку.

Подяка

Роботу було виконано в рамках проекту Національного фонду досліджень України «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (№ 2020.02/0390).

Список використаної літератури

[1] M. Ramya et al., A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors, *Chemosphere*, vol. 308, p. 136416, (2022)

[2] W. Miao, Electrogenenerated chemiluminescence and its biorelated applications, *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2506–2553, (2008)

[3] Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode, *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, (2008)

[4] V. S. Vasylovskiy, M. I. Slipchenko, O. V. Slipchenko, K. M. Muzyka, Yu. T. Zholudov, Laser-induced nanoparticles in electroanalysis: Review, *Funct. Mater.*, vol. 28, no. 2, (2021)

[5] R. Gattass, E. Mazur, Femtosecond laser micromachining in transparent materials, *Nat. Photonics*, 2, 219 (2008)

[6] C.-Y. Shih, I. Gnilitzkyi, M. V. Shugaev, E. Skoulas, E. Stratakis, and L. V. Zhigilei, Effect of a liquid environment on single-pulse generation of laser induced periodic surface structures and nanoparticles, *Nanoscale*, vol. 12, no. 14, pp. 7674–7687, (2020)

[7] J. Bonse, Quo Vadis LIPSS?—Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures, *Nanomaterials*, 10(10), 1950 (2020)

[8] C. S. Saraj et al., Laser-induced periodic surface structured electrodes with 45% energy saving in electrochemical fuel generation through field localization, *Opto-Electronic Advances*, vol. 5, no. 11, pp. 210105–210105, (2022)

[9] Y. Nykyruy, S. Mudry, I. Shtablavyi, A. Borisyuk, Y. Tsekhmister, and I. Gnilitzkyi, Formation of laser-induced periodic surface structures on amorphous Fe- and Co-based alloys and its impact on magnetic properties, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 287, p. 126317, (2022)

Стаття надійшла до редакції 25.07.2023 р.

UDC: 535.37, 541.13, 620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>

GLOSSY CARBON ELECTRODES WITH LASER-INDUCED PERIODIC SURFACE STRUCTURES FOR ELECTROCHEMILUMINESCENT ANALYSIS

*Volodymyr Vasylovskiy^{1,2}, Iaroslav Gnilitzkyi³, Dmytro Snizhko¹, Yuriy Zholudov¹,
Mykola Slipchenko², Kateryna Muzyka¹*

¹ Department of Biomedical Engineering, Kharkiv National University of Radio Electronics,
Nauky Ave. 14, 61166, Kharkiv, Ukraine

² Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, Nauky Ave. 60, 61072,
Kharkiv, Ukraine

³ LLC Novinanolab, Pasternaka str. 5, 79015, Lviv, Ukraine

Summary

Electroanalytical methods, such as electrochemical (EC) and electrochemiluminescence (ECL), play an important role in modern analytical science due to their versatility and efficiency. To develop elements of electroanalytical systems with new properties and increased productivity, surface modifications of electrodes can be applied.

This paper investigates the use of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) modification of working electrodes for electrochemical and electrochemiluminescence analysis of liquids. This method of modification differs in that the nanostructures are formed directly from the electrode material and are incorporated into the electrode surface.

The Pharos femtosecond laser complex was used to generate LIPSS on the electrode surfaces. An atomic force microscope (AFM) manufactured by “Microtestmachine Co” was used to characterize the surface. EC and ECL measurements were carried out using an electrochemical workstation “Methrohm Autolab” connected to a 3-electrode electrochemical cell inside a light-tight chamber.

In the work, glassy carbon electrodes were successfully modified using LIPSS. AFM studies showed the formation of submicron periodic structures orthogonal to the scanning direction of the laser beam and granular nanostructures against the background of submicron furrows.

Electrochemical studies have shown that LIPSS modification leads to an increase in capacitive current, but does not significantly affect the range of permissible electrode potentials. Electrochemiluminescence measurements with a co-reagent showed that LIPSS modification of the electrodes slightly affects the shape of the ECL signal, but does not change the potential of the start of the ECL reaction and the signal-to-noise ratio.

Keywords: LIPSS, electrochemiluminescence, electrochemistry, sensor

УДК: 535.37, 541.13, 620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИМИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

В. С. Васильковський^{1,2}, Я. М. Гніліцький³, Д. В. Сніжко¹, Ю. Т. Жолудов¹, М. І. Сліпченко², К. М. Музика¹

¹ Кафедра біомедичної інженерії, Харківський національний університет радіоелектроніки, просп. Науки 14, 61166, Харків, Україна

² Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, просп. Науки 60, 61072, Харків, Україна

³ LLC Novinanolab, вул. Пастернака 5, 79015, Львів, Україна

Реферат

Електроаналітичні методи, такі як електрохімічні (ЕХ) та електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ), відіграють важливу роль у сучасній аналітичній науці завдяки їх універсальності та ефективності. Для розробки елементів електроаналітичних систем з новими властивостями та підвищеною продуктивністю, можуть бути застосовані модифікації поверхні електродів.

У цій роботі досліджено використання модифікації робочих електродів за допомогою лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) для електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень рідин. Цей спосіб модифікації відрізняється тим, що наноструктури формуються безпосередньо з матеріалу електроду та є інкорпорованими в поверхню електроду.

Для генерації ЛППС на поверхнях електродів використовувався фемтосекундний лазерний комплекс «Pharos». Для характеристики поверхні було використано атомно-силовий зондовий мікроскоп виробництва «Microtestmaschine Co». ЕХ та ЕХЛ вимірювання проводилися за допомогою електрохімічної робочої станції «Methrohm Autolab», підключеної до 3-електродної електрохімічної комірки всередині світлонепроникної камери.

У роботі було модифіковано скловуглецеві електроди за допомогою ЛППС. АСМ дослідження показали сформовані субмікронні періодичні структури, ортогональні до напрямку сканування лазерного променя, та зернисті наноструктури на фоні субмікронних борін.

Електрохімічні дослідження показали, що ЛППС модифікація призводить до збільшення ємнісного струму, але не впливає суттєво на область допустимих електродних потенціалів. Електрохемілюмінесцентні вимірювання зі співреагентом показали що ЛППС модифікація електродів дещо впливає на форму ЕХЛ сигналу, але не змінює потенціал початку ЕХЛ реакції та співвідношення сигнал-шум.

Ключові слова: ЛППС, електрохемілюмінесценція, електрохімія, сенсор

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

UDC621.317

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288160>

HARDWARE AND SOFTWARE COMPLEX FOR CONDUCTOMETRIC MEASUREMENTS WITH HIGH METROLOGICAL RELIABILITY

*V. G. Melnyk¹, S. V. Dzyadevych², P. I. Borshchov¹, V. K. Beliaev¹, O. D. Vasylenko¹,
Nicole Jaffrezic-Renault³*

¹ Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,
Peremohy ave., 56, Kyiv, 03057, Ukraine. E-mail: melnik@ied.org.ua

² Institute of Molecular Biology and Genetics National Academy of Sciences of Ukraine,
Zabolotnoho st., 150, Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: dzyad@yahoo.com

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

HARDWARE AND SOFTWARE COMPLEX FOR CONDUCTOMETRIC MEASUREMENTS WITH HIGH METROLOGICAL RELIABILITY

*V. G. Melnyk, S. V. Dzyadevych, P. I. Borshchov, V. K. Beliaev, O. D. Vasylenko,
Nicole Jaffrezic-Renault*

Abstract. The article summarizes and supplements the results of the development of methods and tools for improving the reliability of differential measurement of local changes in electrical conductivity in electrolyte solutions using a pair of interdigitated transducers, which are used in conductometric biosensors. The aim of the work is a deeper suppression of the error due to the influence of background changes in a solution when the parameters of a pair of transducers are not completely identical. The essence of the issue, the causes and mechanism of the resulting error, and possible ways to reduce it are considered. The structure and algorithms of operation of a computer biosensor system with an intelligent module of a differential conductometric channel based on an alternating current bridge, with balancing in absolute value and phase of the disequilibrium signal, are described. Methods have been developed for tuning such a bridge to a special quasi-equilibrium state, in which a change in the background electrical conductivity does not change its output informative signal. The results of experimental studies are presented.

Keywords: Conductometry, AC Bridge, balancing, differential sensor

АПАРАТНО-ПРОГРАМНИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ З ВИСОКОЮ МЕТРОЛОГІЧНОЮ НАДІЙНІСТЮ

*В. Г. Мельник, С. В. Дзядевич, П. И. Борщев, В. К. Беляев, А. Д. Василенко,
Ніколь Жаффрезік-Рено*

Анотація. У статті узагальнено та доповнено результати розробок методів та засобів підвищення достовірності диференціального вимірювання локальних змін електропровідності в розчинах електролітів за допомогою пари зустрічно-гребінчастих перетворювачів, які застосовуються в кондуктометричних біосенсорах. Метою роботи є глибше придушення похибки через вплив фонових змін у розчині при неповній ідентичності параметрів пари перетворювачів. Розглянуто суть питання, причини та механізм виникнення похибки, можливі шляхи її зменшення. Описано структуру та алгоритми роботи комп'ютерної біосенсорної системи з інтелектуальним модулем диференціального кондуктометричного каналу на основі моста змінного струму з балансуванням по модулю та фазі сигналу нерівноваги. Розроблено методи налаштування такого мосту в особливий стан квазірівноваги, при якому зміна фонові електропровідності не змінює його вихідний інформативний сигнал. Наведено результати експериментальних досліджень.

Ключові слова: Кондуктометрія, мост змінного струму, балансування, диференціальний сенсор

Introduction

Conductometric measurements of the concentration of electrolyte solutions are used in many technological processes, to determine the composition of the working environment, raw materials and finished products, as well as in biomedical and environmental studies, in particular, in biosensor analyzers. Their advantages are the speed and low cost of obtaining results, the simplicity of the equipment and measurement methods, the possibility of using for automatic monitoring [1–5]. The disadvantages of traditional conductometric methods that use direct measurement of electrical conductivity are the low selectivity of determining an informative change in the electrical conductivity of a solution relative to non-informative influences, as well as the effect of technological deviations in the parameters of a conductometric transducer on the sensitivity of the measuring channel. Partially, this problem is solved by using bio- or chemo-selective membranes, when the change in conductivity in the solution inside biological membrane on the sensor surface occurs only when there is a certain change in the parameters of the medium during the biological reaction [6].

Earlier studies have shown the possibility of significantly reducing these disadvantages

due to the use of differential measurements using a measuring channel (MCh) with a balanced alternating current bridge [7–12]. The direction of their use with impedance sensors, in particular with conductometric ones, turned out to be very promising [6, 9, 13, 14]. The arms of this bridge contain identical conductometric transducers forming a differential sensor [15]. One of these converters is selective (working, active). It perceives the background electrical conductivity of the solution and its local (informative) change, while the second transducer (reference, passive) perceives only the background electrical conductivity. When preparing for measurements, the bridge is balanced to the minimum final output signal. During measurements, a certain amount of the substance under investigation (analyte) is introduced into the buffer solution. In proportion to its concentration, the electrical conductivity of the solution in the selective membrane changes locally. The value of the corresponding informative change in the final output signal of the bridge is recorded by MCh means. When introducing the analyte, it is also possible changing the background electrical conductivity of the solution in the measuring cell, which is in-phase (common mode) interference. Note that the background conductivity changes

both when the composition or concentration of the solution changes, and when the temperature changes (approximately 2% per degree).

When the RC-parameters of the equivalent circuit of the converters differ by up to several percent (which is ensured by their manufacturing technologies), a sufficiently high suppression (up to 100 times) of the signal of such common-phase interference is achieved. This ensures high selectivity and sensitivity of MCh. Thanks to this, the differential measurement method has shown effectiveness when using working transducers with selective membranes in biosensor devices [16]. The paper [17] summarizes the results of previous studies of the most essential questions of such measurements and the principles of construction of the necessary equipment. With changes in the background electrical conductivity, which does not exceed a small informative change in the local electrical conductivity (usually of the order of 1%), the relative error of determining the latter does not exceed a few percent. Consequently, the relative value of the additive error from the change in background electrical conductivity, which determines the resolving power of the differential measuring channel, can reach hundredths of a percent.

However, during the practical use of conductometric transducers, it is difficult to maintain a high identity of their parameters for a long time, even with the most advanced manufacturing technology. The reason for this is that the equivalent circuits of the transducers contain near-electrode impedances in addition to the informative parameter – the R_s resistance of the solution between their electrodes. They consist of parallel-connected double-layer capacitance C_{dl} and active charge transfer resistance R_{ct} , which are connected in series with R_s . The impedance parameters of such an object are determined using an equivalent two-element series RC circuit. The active resistance in this scheme differs from the resistance of the solution due to the presence of charge transfer resistance.

The transducers of the differential sensor retain their identity if the parameters of the near-electrode impedances are the same. However, when the transducers are used, processes occur

on the surfaces of the electrodes that change them. The values of these changes can reach tens of percent and differ greatly in transducers forming a differential pair, which leads to differences in active resistances in their equivalent two-element circuits [17, 18]. There are also differences in the phase angles of the impedance of the transducers. The multiplicity of suppression by the differential scheme of the background influences of the measurement environment at the same time decreases from hundreds of times to several units [19]. Therefore, conductometric analyzers with an ordinary, balanced bridge circuit guarantee good metrological characteristics only under the condition of constant control over the sufficient identity of the parameters of the transducers and when ensuring minimal changes in the background electrical conductivity in the measuring cell [20]. It is not always possible to comply with these requirements in the conditions of real practice. As a result, the metrological reliability of measurement results decreases and the application of the selective differential conductometric method for determining the concentration of electro-conductive substances is limited [21].

To solve the described problem, it is necessary to achieve the invariance of the determination of the difference in the resistance of the solution in the working and reference transducers in relation to the difference in their near-electrode impedances. Theoretically, it is possible to determine the parameters of three-element equivalent circuits of transducers by the data of separate measurements of their two-element circuits parameters at several frequencies [22], and then calculate this difference. Such a way is very complicated, inefficient due to non-simultaneity of the required measurements (this reduces the accuracy of the result), and most importantly, the advantages of the differential method are lost – the mutual subtraction in bridge circuit the background components of the transducers' signals, of some errors and interference.

As our studies have shown, a more promising way is to pre-balance the bridge in a special state of quasi-equilibrium, in which

the minimum value is achieved not of its output signal, but of the response to changes in the background electrical conductivity. The bridge circuit can be brought to such a state by setting the parameters of its mode (voltage modulus and phase on the conductometric transducers), obtained by calculation from the previously measured parameters of their two-element equivalent circuits. The purpose of the presented work is to create and study the metrological characteristics of the hardware and software complex of the conductometric analyzer, which allows implementing such a measurement method and achieving a significant reduction in errors from difficult-to-control changes in the background conductivity of the working solution.

Principles of equipment construction and measurement methods

Structure and principle of operation of differential conductometric analyzers with a quasi-balanced bridge circuit.

The structure and operating principle of the device for implementing such an approach to building a differential conductometric analyzer were firstly proposed in [23]. To set the necessary parameters of the bridge circuit mode, it used analog functional converters: an integrator, a DAC, an adder, a phase shifter, which made it possible to adjust the test voltage vectors on the converters by two quadrature components.

Further studies have shown that in such a structure, using the existing analog element base, it is difficult to provide the necessary accuracy in setting the parameters of the above quasi-equilibrium mode at frequencies that are optimal for conductometric measurements. Therefore, a bridge circuit was developed for a differential conductometric analyzer with digital balancing in absolute value and phase of its output signal (in polar coordinates). Its circuit contains digital generators of two coherent quasi-sinusoidal test signals with precise, frequency-independent amplitude adjustment and accurate digital setting of their phase relationships within $\pm 90^\circ$. A detailed description of the principles of construction of such a generator, its characteristics and application for measuring the impedance is given in [24, 25].

To understand the set of algorithmic solutions proposed below, we first briefly consider the structure of the bridge circuit of a conductometric analyzer with digital balancing in polar coordinates and the electrical signals in it. This is described in more detail in [26].

The diagram in Fig. 1 illustrates the principle of operation of this device. The arms of the bridge circuit consist of synthesizers (generators) DG1 and DG2 of quasi-sinusoidal test voltages U_a and U_p , to which conductometric transducers are connected by keys SW1 and SW2: working (active, a) with impedance Z_a and reference (passive, p) with impedance Z_p . They can be modeled by a two-element circuit R_s, C_s , by which their parameters are measured, or by a three-element circuit with the parameters of the near-electrode layer C_{dl}, R_{ct} , which more accurately reflects the nature of their impedance.

The complete equivalent circuit of a conductometric transducer also contains an interelectrode capacitance in parallel with R_s and a Warburg impedance. However, they have very little effect on the value of R_s and C_s at the used frequencies of 30–100 kHz. Therefore, we can assume $C_{dl} \approx C_s$. The additional local conductivity of the solution ΔG , which occurs when the analyte is introduced into the measuring cell, is the informative measured value. The synthesizers consist of a ring counter CNTR according to the Johnson code, a decoder that extracts pulses from the counter signals to form quasi-sinusoid steps, and a digital-to-analog converter DAC that forms these steps from a constant reference voltage U_{ref} . This voltage can be adjusted with a DAC_B digital-to-analogue converter to change the amplitude of the quasi-sine wave. Synthesizers are clocked by fc pulses from the MC microcontroller. To provide an adjustable phase shift between U_a and U_p , the circuit has a PHASE SHIFT block, which forms sequences Ic1 and Ic2 from fc . The delay between them is determined by the code $\Delta\phi$. Pulses Is1 and Is2 synchronize the counters with each other. The output current signal of the bridge is converted to voltage in the I/U block. Synchronous detector SD extracts the in-phase or quadrature U_a component from it using one of the quadrature reference voltages U_{QF} or U_{IF} , which are obtained from the

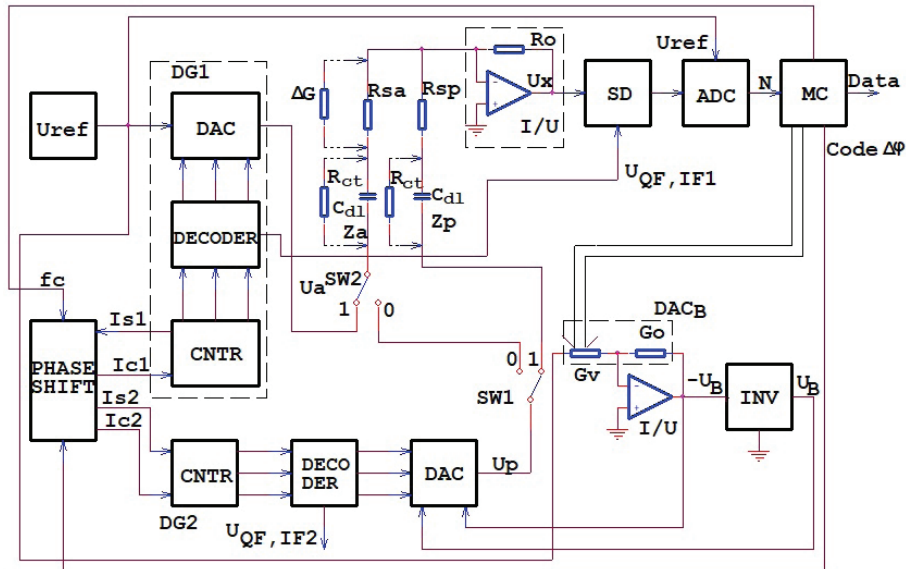


Figure 1. Structural diagram of the bridge circuit of a conductometric analyzer with digital balancing in polar coordinates.

CNTR. These signals are converted into codes by a highly sensitive multi-bit integrating ADC and transferred to the microcontroller for primary processing. The data obtained as a result of it are transmitted through a standard interface to a personal computer of the hardware-software complex for further processing, accumulation and presentation as analysis results in the required form.

For experimental studies of the balancing process and metrological characteristics of the conductometric analyzer, the electrical equivalent of a differential conductometric sensor with adjustable parameters of series-connected

R and C components was used. The values of these parameters lie in the range typical for planar intercomb conductometric transducers widely used in biosensors with gold electrodes with a width and gaps between them of 20 μm with a total grating size of $1.5 \times 1.5 \text{ mm}$. [15]. The equivalent's circuit is shown in fig. 2. The RC-parameters of the transducers can vary by $\pm 20\%$ relative to the average values of 1 k Ω and 5.6 nF, which corresponds to the allowable values for such sensors. In this equivalent, it is possible to connect an additional component R_n in parallel with the capacitance, simulating the charge transfer resistance R_{ct} .

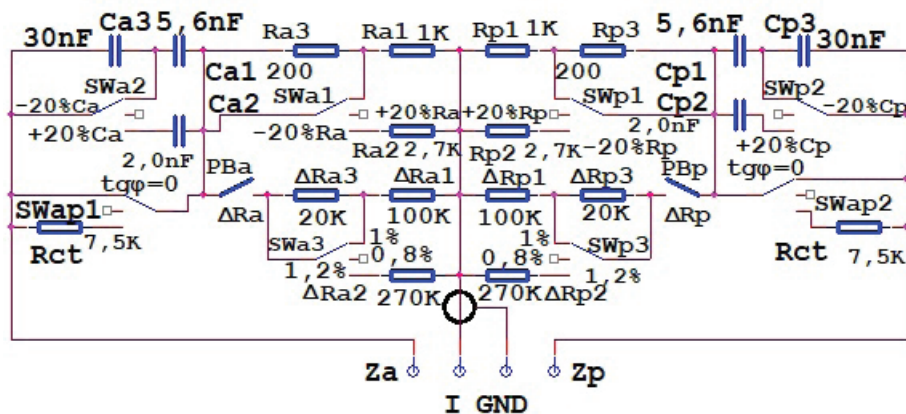


Figure 2. Equivalent circuit for experimental studies of the balancing process and metrological characteristics.

Analytical models of measurement processes with a quasi-equilibrium bridge circuit.

The vector diagram in fig. 3 explains the changes in currents and voltages in the bridge circuit during its preliminary balancing and during measurements. It is built on the complex plane with coordinate axes Re and Im. The generator voltages U_a and U_p , which are antiphase in the initial state, are located on the Re axis. The voltages on the active (R) and reactive (C) components of the impedances of the active and passive conductometric transducers in the initial state of the bridge are designated U_R and U_C , respectively. They form vector triangles with U_a

and U_p . For ease of comparison, the vectors of the active transducer are shown with a “-” sign. The voltages U_{Ra} and U_{Rp} coincide in phase with the currents of the transducers I_a and I_p and differ in phase by the difference in their phase angles $\Delta\varphi$. At the output of the bridge, the summation of the current vectors $-I_a$ and I_p takes place, and a signal of disequilibrium of the bridge ΔI_{ap} is formed. At subsequent stages of balancing the bridge, these vectors take positions indicated by the numbers 1, 2, 3. At stage 1, the U_p vector turns to the U_{p1} position, and at stage 2, its amplitude decreases to the U_{p2} position. The current vectors of the active ($-I_a$) and passive (I_{p2}) converters coincide in this case, i.e. the bridge is balanced.

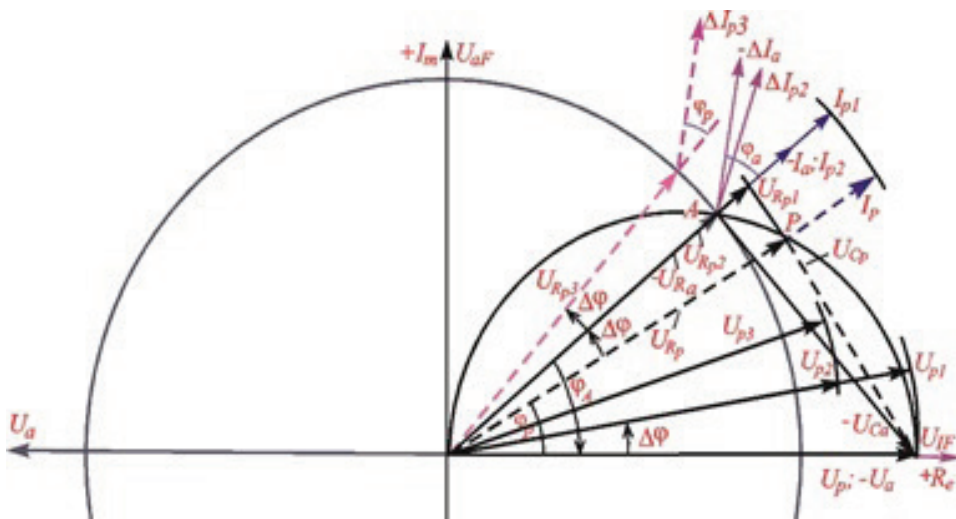


Figure 3. Vector diagram of currents and voltages in the bridge circuit during its preliminary balancing and under measurements.

In the case of equality of R_{SA} and R_{SP} at different C_{SA} and C_{SP} , the result of this balancing stage is the alignment of the ends of the voltage vectors U_{Ra} and U_{Rp} along the arc between points P and A. In this state of the bridge, the current increment vectors are $-\Delta I_a$ and ΔI_{p2} with the same background effect on the sensors have the same amplitude, but different phase angles relative to the current vectors (they are equal to the phase angles φ_A and φ_p , respectively). To eliminate this difference, at the next tuning stage (stage 3), the bridge is transferred to a quasi-equilibrium state by an additional rotation by an angle $\Delta\varphi$ of the voltage vector on the passive sensor from the position U_{p2}

to U_{p3} . In this state of the bridge, these background actions lead to current increments (now $-\Delta I_a$ and ΔI_{p3}) that become collinear (with opposite phases) and equal in absolute value, and therefore cancel each other out in the bridge output signal.

The initial data for this bridge presetting method is obtained by measuring the quadrature parameters (along the Re, Im axes) of the current vectors of the working and reference transducers, and then calculating the values of their phase angles and active conductivity G_{SA} , G_{SP} .

The complex currents through the sensors in the initial state of the bridge are determined by the following expressions [27]:

$$I_{a1} = \frac{U_a}{\frac{1}{j\omega C_{SA}} + \frac{1}{G_{SA}}} = U_a G_{SA} \frac{\exp[\arctg(tg\varphi_A)]}{\sqrt{1+tg^2\varphi_A}}; \quad I_{p1} = \frac{|\dot{U}_p| \exp(\varphi_P)}{\frac{1}{j\omega C_{SP}} + \frac{1}{G_{SP}}} |\dot{U}_p| G_{SP} \frac{\exp(\varphi_P) \cdot \exp[\arctg(tg\varphi_P)]}{\sqrt{1+tg^2\varphi_P}};$$

where: $tg\varphi_A = G_{SA}/\omega C_{SA}$; $tg\varphi_P = G_{SP}/\omega C_{SP}$ are phase angle tangents φ_A and φ_P of sensor's impedances.

Balancing the measuring circuit is to achieve equality of the modules and phase shifts of the currents I_{a1} and I_{p1} . Based on this condition, the relative value of the modulus of the regulated voltage of the dependent generator to the voltage of the independent generator ND1 (this is the DAC_B control code) and the phase shift between these voltages $\Delta\varphi_{p1}$ are found, corresponding to the equilibrium state of the measuring circuit:

$$\Delta\varphi_{p1} = \varphi_A - \varphi_P; \quad ND_1 = \frac{G_{SA}}{G_{SP}} \cdot \frac{\sqrt{1+tg^2\varphi_P}}{\sqrt{1+tg^2\varphi_A}}. \quad (1)$$

The quasi-equilibrium of the bridge is obtained by addition rotation of the vector I_p by the angle $\Delta\varphi$.

In [27], a justification is given for achieving the necessary quasi-equilibrium also in the case of inequality between R_{SA} and R_{SP} . To do this, after reaching the equality of the current's modules of the converters, the current's module of the reference converter is corrected, depending on the ratio of active resistances of the differential pair of converters. This correction brings the bridge into a state of quasi-equilibrium (in terms of current) and equilibrium in terms of voltages across their active resistances. The latter ensures the equality of current increments in converters with a difference in R_{SA} and R_{SP} when the background electrical conductivity changes. The analysis of the mathematical model of the measuring process also showed that at the third stage it is necessary to perform an additional correction of the voltage modulus U_p by a coefficient depending on the ratio of the phase angles of the passive and active converters:

$$K = \frac{\sqrt{1+tg^2\varphi_P}}{\sqrt{1+tg^2\varphi_A}}.$$

Thus, the correction values of the voltage vector on the reference sensor in phase and modulus to achieve the necessary quasi-equilibrium have the following values:

$$\text{on phase } \Delta\varphi_{p2} = 2(\varphi_A - \varphi_P);$$

on modulo

$$ND_2 = \frac{\Delta G_{SA}}{\Delta G_{SP}} \cdot \frac{1+tg^2\varphi_P}{1+tg^2\varphi_A} = \frac{G_{SA}}{G_{SP}} \cdot \frac{1+tg^2\varphi_P}{1+tg^2\varphi_A}. \quad (2)$$

Experimental studies of suppression of background influences.

Due to the described corrections of the state of the bridge circuit, the increments of the current amplitudes in the converters with the same changes in the background electrical conductivity on them coincide with a higher accuracy. This ensures their more complete mutual compensation at the output of the bridge circuit. Therefore, the weakening of the influence of changes in the background electrical conductivity is much higher. In [27], the results of computer simulation and research on an experimental sample of a differential conductometer are presented for several typical values of the parameters of planar interdigitated conductometric transducers with gold electrodes, which are used in conductometric biosensors. The increase in the suppression of changes in the background electrical conductivity using the described device and measurement method ranged from 10 to 60 times if to compare with the devices of the previous generation [17, 19, 20]. On fig. 4a and 4b show photographs of the hardware-software complex (HSC) of the conductometric analyzer and the electrical equivalent of the differential conductometric cell.

Table 1 shows the results of testing of the suppression factor of additive error due to the influence of changes in the background conductivity of the buffer solution in the cell using a real analyzer. Three differential sensors were used: 1 – with an average difference between the

values of the parameters R and parameters C of the transducers (the differences is 5% and 10%) under low values of the phase angles; 2 – with a small differences in the values of the parameters (less than 5%) and with an increased (more than 0.5) values of the phase angle tangent; 3 – with an increased differences in the values of the parameters R and C (7% and 46%) at low phase angles. Studies were carried out by adding 0.1 ml of distilled water to a phosphate buffer solution (volume 2 ml, concentration 5 mM/l, pH 7.0). The suppression coefficient was calculated as the ratio of the response of the working transducer to such an addition to the change in the output

signal of the bridge circuit during the in-phase effect of this addition on both transducers. An analysis of the test results shows a large increasing in the suppression of the influence of background changes compared to the devices of the previous generation [17, 19, 20] under moderate differences in the R and C parameters values of the transducers both at normal and at increased values of their phase angles. With a significant difference in phase angles (which is not recommended for the operation of sensors), the suppression coefficient drops significantly. However, it should be pointed out that in devices of the previous generation the suppression is only a few units in this case.



Figure 4. Photo of the hardware-software complex for the conductometric analyzer and the electrical equivalent of the differential conductometric cell.

Due to a significant reduction in the additive error from poorly controlled factors, the real measurement range of differential conductometric analyzers expands towards small values of informative quantities. However, the most important thing is to increase the metrological reliability of the results obtained.

Usually, such parameters as the measurement range, sensitivity, resolution, linearity and stability of the conversion function

are used as metrological characteristics of measuring instruments. These parameters allow you to estimate the expected basic measurement error – relative or absolute.

The methods for their determination and normalization are well known, as are the methods for estimating and accounting for random (noise) interference. However, for complex measurements, which include those considered in this article, the errors associated

Table 1.

Sensor number	R_{SA} , Ohm	$tg\phi_A$	C_{SA} , μF	R_{SP} , Ohm	$tg\phi_A$	C_{SP} , μF	Work transduc. influence response	Common mode influence response	Common mode influence suppression
1 (5–2)	623	0,321	12,7	596	0,379	11,3	8490	30	283
2 (7–2)	523	0,763	6,93	541	0,683	6,9	6960	50	139
3 (6–2)	612	0,60	6,88	654	0,386	10,0	6485	380	17

with a complex of deterministic, but unstable factors of measurement conditions are very significant. Their cumulative impact on the results obtained can be very significant, and it is very difficult to determine and correct it. Therefore, we have to talk about the metrological reliability of measurements by various means in various conditions. In our article, we mean by this the ability to obtain a reliable result with significant differences in the values of the RC-parameters of conductometric transducers and the presence of changes in the electrical conductivity of the buffer solution during the measurement process.

The considered technical solutions for preliminary balancing of the conductometric analyzer's bridge circuit were based on the representation of the equivalent circuit of the differential sensor in the form of two pairs of RC-components connected in series. However, as mentioned above, such a model of the object of measurement is not always sufficiently adequate to real practice. First of all, this concerns cases of significant nonidentity of the RC-parameters of transducers when working with electrically conductive analytes. The latter leads to significant

changes in the background electrical conductivity when they are introduced into the measurement environment. In such cases, for a sufficiently accurate setting of the quasi-equilibrium state of the bridge, it is necessary to take into account the charge transfer resistances R_{ct} in conductometric transducers buffer solution during measurements.

Balancing the bridge circuit taking into account the effect of charge transfer resistance.

In [28], a method for solving this problem is presented, based on a simple method for estimating the values of R_{ct} , which is described in detail in [29]. It consists in measuring the RC-parameters of converters at two frequencies in the region where their equivalent circuit is close to serial (from 30 to 100 kHz) and recalculating the obtained differences in R_{SA} and R_{SP} values at these frequencies into active resistances connected in parallel C_{SA} and C_{SP} .

Table 2 shows the data for determining R_{ct} for one of the studied differential conductometric sensors (No. 3 in Table 1), which has significant differences in the RC-parameters of the transducers, in the range of buffer solution concentrations used. Simulation data of changes

Table 2.

Transducer	Solution concentration	62,5 kHz			100 kHz			R_{ct} , Ohm
		R_s , Ohm	Cs, nF	tgφ	R_s , Ohm	Cs, nF	tgφ	
Working (Za)	3 mM pH7PB	1810	4,257	0,33	1741	3,47	0,263	7703
	8 mM	770	5,63	0,587	718	5,06	0,438	4863
	10 mM	529	5,97	0,805	483,8	5,44	0,606	4785
Reference (Zp)	3 mM pH7PB	2017	5,81	0,217	1967	4,47	0,18	6406
	8 mM	814	8,2	0,38	780	7,2	0,28	3631
	10 mM	544	8,96	0,52	513	8,12	0,382	3131

in R_s values depending on R_{ct} values under typical values of RC-parameters of applied sensors show that these changes can be from 3% to 7% of the R_s value. However, they can increase by several times with increasing transducer tgφ values, which often occurs in practice and is one of the main factors for reducing the metrological reliability of biosensor measurements. Note that the above data were obtained in the absence of electrochemical reactions that change R_{ct} .

The article [28] gives an analytical justification for refining the value of the correction of the ratio of the voltage amplitudes of the bridge circuit generators, which is necessary for its equilibrium, depending on the R_{ct} values of the converters.

Taking into account such a correction, the ratio of the voltage of the dependent generator to the voltage of the independent bridge at equilibrium has the form:

$$N_{D1} = \frac{|U_P|}{|U_A|} = \frac{G_A}{G_P} \cdot \frac{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_{SA})^2}}{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Pct} \cdot C_{SP})^2}} \cdot \frac{\sqrt{(1 + G_{SP} \cdot R_{Pct})^2 + (\omega \cdot R_{Pct} \cdot C_{SP})^2}}{\sqrt{(1 + G_{SA} \cdot R_{Act})^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_{SA})^2}}, \quad (3)$$

where G_A , G_P are the electrical conductivity of the solutions between the electrodes of the transducers.

It is shown that in order to achieve the necessary state of quasi-equilibrium, the ratio of generator voltages should have the value:

$$N_{D2} = N_{D1}^2 \frac{G_P}{G_A}. \quad (4)$$

To find the correction factor according to (4), the approximate values of R_{Act} of the active (working) and R_{Pct} of the reference (passive) transducers are determined. The results of measurements of the next values are used for that: of the active components $\text{Re}(Z_{A1})$, $\text{Re}(Z_{R1})$ and of the reactive components $\text{Im}(Z_{A1})$, $\text{Im}(Z_{R1})$ of their impedances at the operating frequency ω and the values of components $\text{Re}(Z_{A2})$, $\text{Re}(Z_{R2})$, $\text{Im}(Z_{A2})$, $\text{Im}(Z_{R2})$ at the frequency ω_1 . The values of ω_1 is greater than the frequency ω (at least 1.5 times).

$$C_{SA} \approx \frac{1}{\text{Im}(\dot{Z}_{A2}) \cdot \omega_1}; R_{Act} \approx \frac{1}{[\text{Re}(\dot{Z}_{A1}) - \text{Re}(\dot{Z}_{A2})] \cdot C_{SA}^2 \cdot \omega_1^2};$$

$$C_{SP} \approx \frac{1}{\text{Im}(\dot{Z}_{R2}) \cdot \omega_1}; R_{Pct} \approx \frac{1}{[\text{Re}(\dot{Z}_{R1}) - \text{Re}(\dot{Z}_{R2})] \cdot C_{SP}^2 \cdot \omega_1^2}.$$

Next, we find and substitute in (4) the values of the conductivity of the solution between the electrodes:

$$G_A \approx \frac{1}{\text{Re}(\dot{Z}_{A2}) - \frac{R_{Act}}{1 + (\omega_1 \cdot R_{Act} \cdot C_{SA})^2}};$$

$$G_R \approx \frac{1}{\text{Re}(\dot{Z}_{R2}) - \frac{R_{Pct}}{1 + (\omega_1 \cdot R_{Pct} \cdot C_{SR})^2}}.$$

Detailed substantiation of this bridge circuit balancing method is given in [28]. In this work, a comparative computer simulation of the error suppression from a change in the background electrical conductivity of the buffer solution was also carried out for conductometric analyzers using the quasi-equilibrium balancing method

described in [27] and the last of the considered methods.

Table 3 shows the simulation results for sensors with different parameters of the equivalent RC circuit, which were previously selected for experiments. The results of calculations of coefficients K of the amplitude correction and the obtained values of the coefficients of suppression of the influence of changes in the background electrical conductivity of the K_{supp} solution using the two methods described above are presented: using two-element and three-element equivalent circuits of the transducers. The suppression coefficients were calculated as the ratio of the change in the current modulus in the bridge branch with the working transducer to the change in the informative current at the bridge output with a change in the background electrical conductivity in the differential sensor transducers. The simulation results show that for close values of the phase angles of the transducers (1–4 lines), taking into account the values of R_{ct} (if they differ little) has practically no effect on the coefficient of suppression of background influences. However, with a larger difference in phase angles (rows 5 and 6), considering them makes it possible to increase it approximately in proportion to the ratio of $\text{tg}\varphi$ of the converters. This is consistent with the electrical properties of their equivalent circuit. We also note that the data in line 5 correspond to the data of sensor No. 3 in Table 1. Thus, a significant decrease in the suppression of background influences when using this sensor (Table 1) is also due to the lack of accounting for R_{ct} .

As noted above, the results presented here assume that there are no electrochemical processes during measurements that significantly change R_{ct} , but in practice, this is quite possible. Therefore, we additionally carried out a simulation of the suppression of background influences with differences in R_{ct} of the converters of the differential pair. The data obtained in this case are shown in Table 4. For comparison, this table also

shows data for sensor No. 3 in Table 1 with real values of R_{ct} .

As can be seen, in this case, considering R_{ct} can give a very large gain in suppressing the

Table 3.

G_A , mS	R_{Act} , Ohm	C_A , nF	$tg\phi_A$	G_p , mS	R_{Pct} , Ohm	C_p , nF	$tg\phi_p$	Method 1		Method 2	
								K	K_{supp}	K	K_{supp}
1,55	5529	6,69	0,5645	1,55	5716	6,68	0,5670	1,001	255	1,0	262,5
1,68	4601	6,61	0,6101	1,686	4921	6,4	0,6325	1,01	125,6	1,01	125,6
1,633	4791	6,67	0,5902	1,541	5415	6,22	0,5988	1,004	84,5	1,002	85,4
1,815	4359	8,7	0,5107	1,634	4572	7,9	0,5054	0,998	117,1	0,999	118,8
1,299	4863	5,63	0,5524	1,229	3631	8,2	0,3669	0,933	38,1	0,913	71,5
1,393	5386	4,63	0,7036	1,474	4661	5,4	0,6435	0,973	60,0	0,966	67,3

Table 4.

G_A , mS	R_{Act} , Ohm	C_A , nF	$tg\phi_A$	G_p , mS	R_{Pct} , Ohm	C_p , nF	$tg\phi_p$	Method 1		Method 2	
								K	K_{supp}	K	K_{supp}
1,613	3000	3,82	0,8346	1,333	4000	4,0	0,7315	0,9512	11,6	0,8784	165,4
1,613	4000	3,82	0,8908	1,6	10000	4,8	0,8101	0,9609	8,0	0,8565	189,7
1	9000	5,0	0,4935	1,01	4000	5,1	0,4679	0,99	31,8	1,022	151,2
1	3000	4,9	0,464	0,833	10000	5,0	0,414	0,9819	15,1	0,9232	99,1
1	4000	6,2	0,3901	1,01	9000	7,3	0,3471	0,9861	35,4	0,9598	354,6
1,754	3817	6,36	0,6476	1,597	2665	9,16	0,4201	0,9104	32,8	0,8877	77,4

effect of changes in the background electrical conductivity.

Implementation of the hardware-software conductometric complex.

A photograph of the HSC is shown in fig. 4. It is based on an MCh module, which is connected to a personal computer (PC) using a standard USB interface, and to a sensor unit with a conductometric cell using a signal cable with a special holder. This block is mounted on a magnetic mixer for mixing the buffer solution in the cuvette during measurements. To test and calibrate the measuring channel, as well as to study its metrological characteristics, the complex is supplied with an electrical equivalent of a conductometric cell (for practical operation, it is performed according to a simplified scheme).

The hardware structure of the IR module is shown in fig. 1. Its implementation was

based on the unified impedance measuring base module MXP-6, developed at the Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine for precision measurements in a wide frequency range, which is described in detail in [25]. It should be noted here that in order to achieve the depth of suppression of the influence of background changes, which can be provided by the methods presented above, it is necessary to balance the bridge circuit with errors of 0.01% at frequencies up to 100 kHz.

The software component of the measuring complex consists of two parts: the lower-level software package for the microcontroller of the IR module and the upper-level software package that is installed in the PC. Their structures and interaction are organized in such a way that simple functions of a conductometric analyzer without of registering arrays of results, their

complex processing and graphical representation, could be performed by the microcontroller of the measuring channel without connecting a PC, including under mobile using.

Low-level software package.

The microcontroller controls the process of adjusting the bridge circuit into a state of quasi-equilibrium, as well as measuring changes in the electrical conductivity of the solution in the working transducer. Important components of its software are shown in fig. 5. In fig. 5a presents a block diagram of the microcontroller's operation algorithm. The operation of the device consists of six stages.

Stages 1, 2: measurement of the reference and working converters parameters (blocks 1–8). The microcontroller sets the switches: SW1 to the “1” position, and SW2 to the “0” position (block 1). The voltage of the regulated generator DG2, which is equal to the voltage of the independent generator DG1, is connected to the reference transducer, there is no voltage on the working transducer. In-phase U_{IF} and quadrature U_{QF} reference voltages are alternately connected to the reference input of the synchronous detector SD. The in-phase and quadrature components of the current through the reference transducer are measured (unit 2) for further determination of its impedance parameters. The variation of the generator voltage is also performed by changing the N_{DAC} code by one-step and the corresponding increment of the in-phase component of the InfToDac current is determined to match the scales of the DAC_B and ADC, which is necessary when balancing the bridge circuit. The switches are set: SW1 to the “0” position, SW2 to the “1” position (block 5). The DG2 voltage is connected to the working transducer; there is no voltage on the reference one. In a similar way, the components of the current through the working transducer (unit 6) are measured to further determine its impedance parameters. Moduli and tangents of phase angles of currents through transducers are calculated and memorized. The difference in the tangents of the phase angles of the transducers is calculated and displayed on the indicator (block 8). That is used to diagnose the quality of the sensor.

Stage 3: assembly of the bridge measuring circuit (blocks 9, 10). Switches SW1 and SW2 are set to the “1” position. DG1 is connected to the working transducer and DG2 to the reference one. In the initial state, the voltage amplitudes of the generators are equal, and the phases are opposite (the $\Delta\phi$ code corresponds to 180°). As a result, a bridge measuring circuit is formed with the comparison of currents through the transducers of the sensor. Next the operations of block 10 is performing. The microcontroller sets the parameters of the regulated generator, calculated for balancing the bridge: the initial N_{DAC} code is multiplied by the ratio of the modules of the currents through the transducers; the value corresponding to the difference in the phase angles of the currents of the transducers is added to the initial code $\Delta\phi$.

Stage 4: checking the balance of the bridge according to the quadrature component of the unbalance current and, if necessary, final balancing according to this component (unit 11). This is done by adjusting the phase delay of the voltage of the regulated generator relative to the voltage of the generator DG1 by the PHASE SHIFT block (Fig. 1). The block diagram of the “CompenPhase” subprogram in the general algorithm of the microcontroller is presented in Fig.5b.

Stage 5: the balance of the bridge according to the in-phase component of the unbalance current is checking and, if necessary, final balancing according to this component is performed (block 12, Fig. 5a). That perform by changing the N_{DAC} code, which sets the voltage amplitude value of the regulated generator. The block diagram of the “CompenInf” routine is shown in fig. 5c.

Stage 6: the state of quasi-equilibrium of the bridge measuring circuit is establishing and the informative changes in electrical conductivity of the solution of the working measuring transducer is measuring (block 13, Fig. 5a).

After reaching equilibrium of the bridge, it is transferred to a specific state of quasi-equilibrium according to the method described in [27] for mutual compensation of the in-phase effect of changes in the background electrical

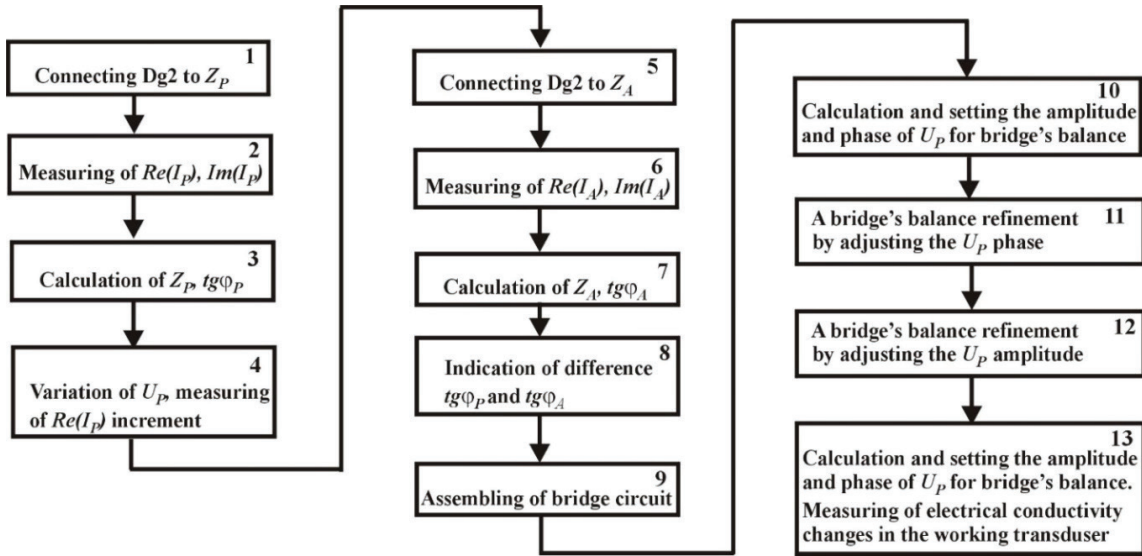


Figure 5a

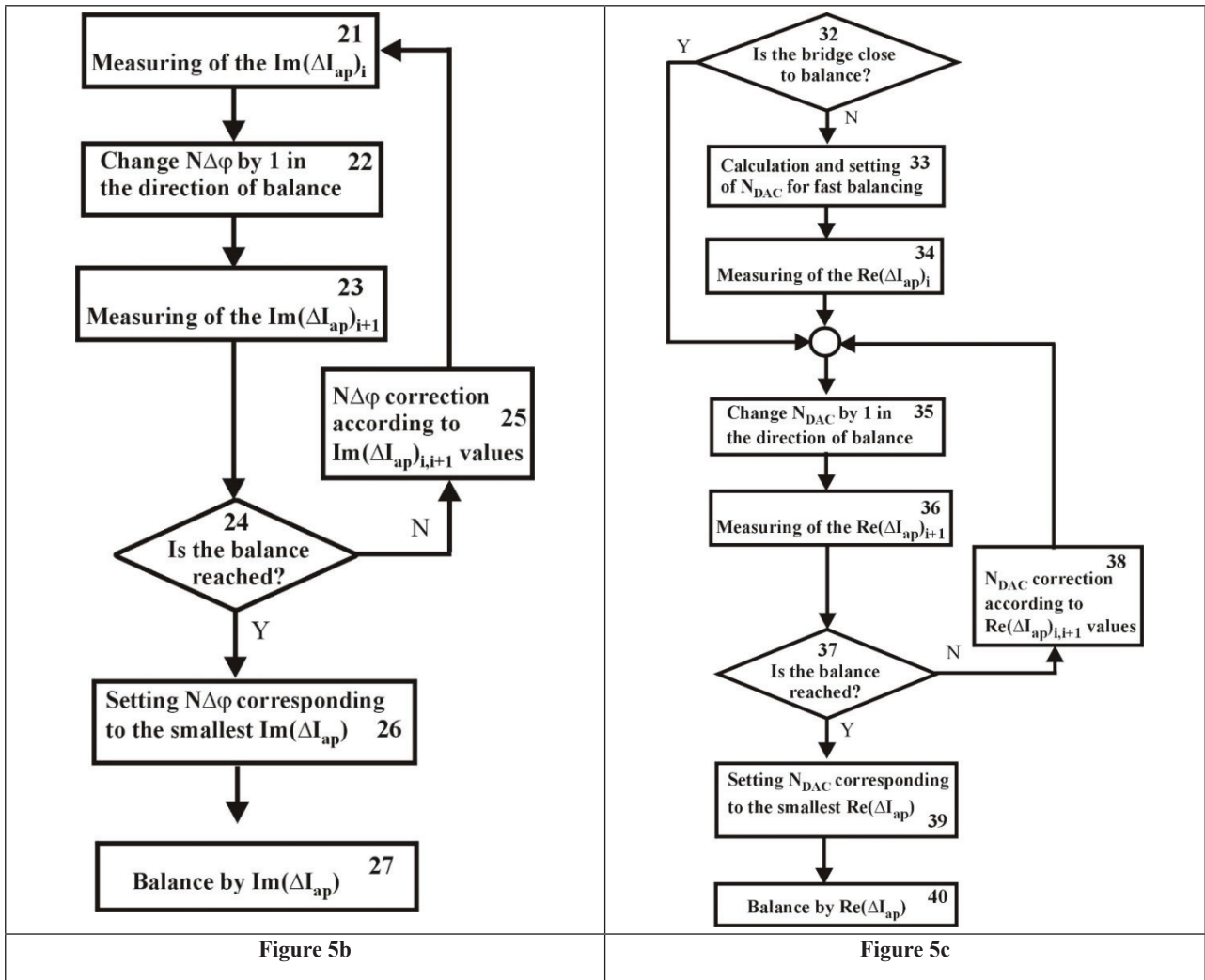


Figure 5. Block diagram of the microcontroller operation algorithm.

conductivity of the buffer solution on the working and reference transducers. For this, two operations are performed: adding to the code $\Delta\varphi$ the value, corresponding to the difference in the phase angles of the currents through the working and reference transducers and multiplication of the N_{DAC} code by a correction factor that depends on the tangents of the phase angles of the sensor transducers.

After the state of quasi-equilibrium is reached, the components of the imbalance current are periodically measured, which carry information about changes in the informative parameter of the differential sensor – the electrical conductivity of the solution on the surface of the working transducer.

Operations of blocks 11 and 12 are performed by the classical method of balancing the alternating current bridge using quadrature detectors of the unbalance signal. The peculiarity is that the phase and amplitude of the voltage of the reference generator DG2 are regulated, and not by the amplitudes of its quadrature components. Phase adjustment is carried out by steps in the direction of reducing the quadrature component of the bridge imbalance signal, and amplitude adjustment is carried out by DAC code steps in the direction of reducing its in-phase component. Equilibrium is fixed when the signs of those components changes in adjacent steps. A state with a smaller amplitude of the controlled component is considered to be in equilibrium.

Balancing of the bridge according to the in-phase component by adjusting the amplitude of DG2 is carried out with much greater precision and discreteness than its phase; because active conductivity is an informative parameter in conductometry. To reduce the time to perform a large number of DAC_B steps, block 12 may perform an extrapolation of the equilibrium value of the N_{DAC} code using the resulting InfToDac value (blocks 32–34).

Top-level software package.

The top-level program (control program “MXP_Conductometer”) is implemented in the form of an executable file with modules of dynamic libraries, for work in the Windows OS environment on a PC. The main tasks of the upper-level program are to provide an interface for user interaction with the measuring module, to ensure interaction with the lower-level program, to ensure playback, analysis and saving of data obtained during measurement.

Communication of the upper-level program with the microcontroller program is implemented according to the Modbus protocol through a serial communication line using the RS-232 data exchange interface (connection through a virtual port). The main blocks of the top-level control program and their interaction are shown in the diagram of fig. 6. The program blocks (with the exception of the block for providing communication with the hardware

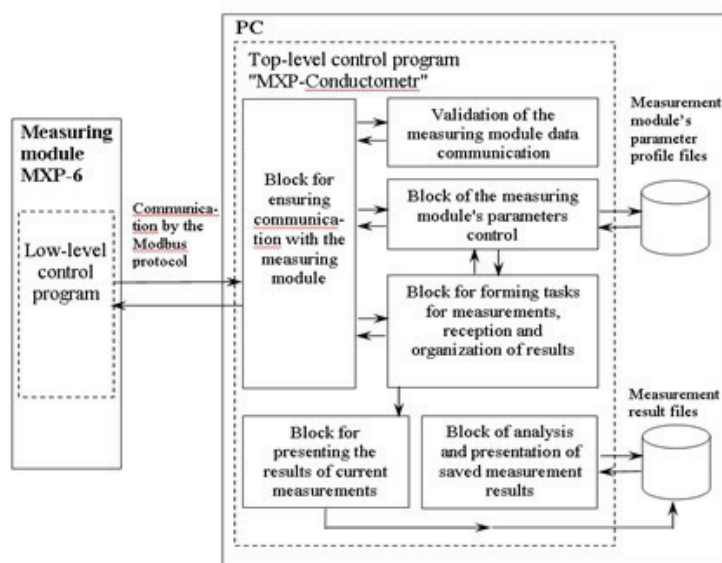


Figure 6. Block diagram of the top-level control program for the conductometric analyzer.

part) have their own graphical interfaces for management and interaction with the user, which are combined into a common multi-window graphical interface of the HSC control program.

The main window of the control program is shown in Fig. 7.

The main management functions provided by the program:

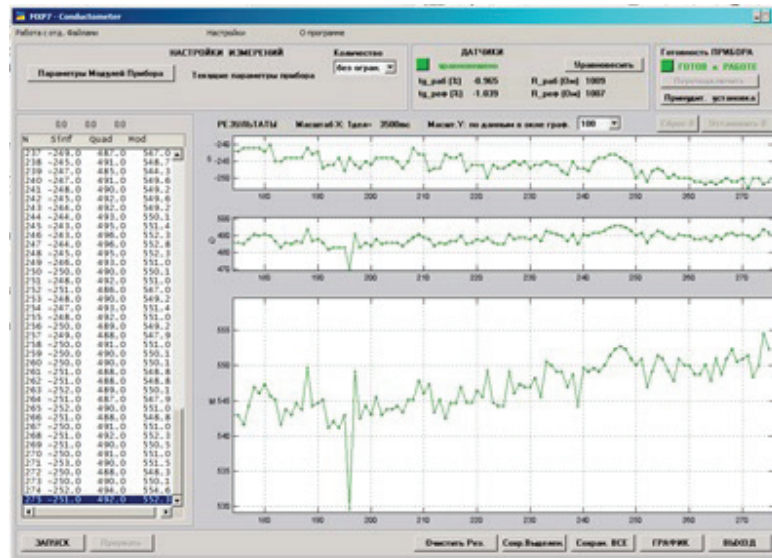


Figure 7. The main window of the control program «MXP_Conductometer».

- control of the mode parameters of the units of the measuring module of the complex;
- management of measurements;
- accumulation, presentation, analysis, storage and reproduction of the measurement data.

Management of the complex's hardware units.

The program allows you to set the mode parameters of main blocks of the measurement channel blocks, as well as display the set parameters and save parameter profiles in separate files for further use. A set of parameters at which the measurement will be performed is the instrument's parameter profile), Parameters to be set:

- clock frequency of the ADC;
- clock frequency of the test signal generator;
- type of reference signal of the synchronous detector (in-phase or quadrature);
- voltage phase delay of generator DG2 (code $\Delta\phi$ phase shift of voltages U_a and U_p);
- DAC control codes of the measuring module.

Profiles of parameters can be saved in separate files, reloaded and installed in the

measuring module, also parameters from the profile are written to files for storing the results obtained when they are used.

Organization of measurements.

After the complex is turned on and ready for measurements, it is necessary to balance the bridge circuit of the measuring module, for which the user submits the appropriate command from the main window of the program. A balancing perform by the device controller. After balancing, the complex is completely ready for measurements and the measuring module outputs the values of the current results of the conversion of the output signal of the bridge circuit. Their parameters (two quadrature components and the module) are displayed digitally and graphically on the main window of the program. These data change when an informative effect is applied to the differential sensor. The transfer of results perform in sets (data packets). A single packet can contain up to 62 values according to the limitations of the Modbus transmission protocol. The number of transmitted results in a packet determine by the program depending on: the ADC conversion frequency, the type of

measurement, the transmission time and the number of results in the clipboard, as well as the time of processing and updating information on the screen. The logical scheme of implementation

in the measurement mode program is presented in Fig. 8.

The presented measurement results together with the parameters of the device modules and

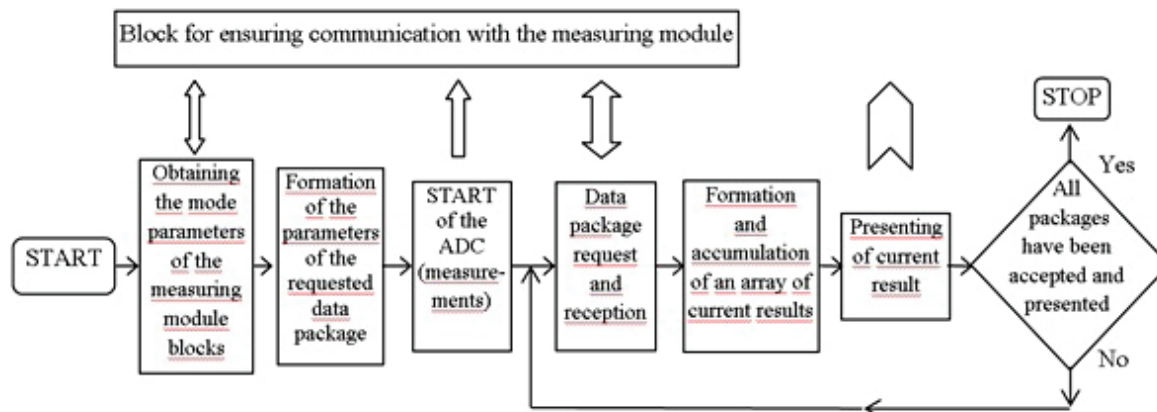


Figure 8. The basic operations sequence when working in the measurement mode in the top-level program.

parameters of the operating mode can be saved in files (ANSI coding). The saved measurement results can be viewed in the form of tables and graphs after the measurements are finished with the built-in viewer-analyzer (analysis and presentation of measurement results block). After balancing the bridge circuit of the measuring module, the main window displays the obtained values of the DAC_B and $\Delta\varphi$ codes, which correspond to the established state of quasi-equilibrium (readiness for measurements). Also, the conductometric transducers' parameters are calculated: resistances and tangents of the loss angle, which is necessary for evaluating the quality of the characteristics sensor and metrological reliability of measurement results.

Conclusion

Differential measurements using a pair of planar conductometric transducers (working and reference) included in a balanced bridge electrical circuit are a promising way to create highly sensitive analytical systems and, in particular, the development of biosensors. Their wide application for solving practical problems is limited by a significant increase in the additive error from changes in the background

electrical conductivity during measurements, if the electrical parameters of the conductometric transducers differ significantly, which occurs during their operation. The solution to this problem can be based on preliminary balancing of the bridge into a state of quasi-equilibrium, at which the minimum value is reached not of its residual output signal, but of its response to changes in the background electrical conductivity. This state is set by additional rotation of the signal phase in the reference transducer by the difference in the phase angles of the transducers. Theoretical and experimental studies have established that for a sufficiently deep suppression of the influence of changes in the background electrical conductivity, in addition, it is necessary to correct the amplitude of this signal, taking into account the difference of the actives and the difference of the reactives components of the two-element equivalent circuits of the impedance of the converters. It is shown that the degree of suppression of the effect of background electrical conductivity also worsens in the presence of a difference in charge transfer resistances in the near-electrode region. The developed method for determining and considering them when correcting the amplitude of the reference signal makes it possible to maintain a high degree of

suppression of the effect of background electrical conductivity in this case as well. As a result of the development, a hardware-software complex was created for a conductometric biosensor analyzer with high metrological reliability of measurement results under the parameters of a differential conductometric sensor transducers typical for practical conditions, what was confirmed experimentally by using conductometric enzyme biosensor [30].

The work was carried out with the support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the framework of the State Budget Program “Support for the Development of Priority Areas of Scientific Research” (KPKVK: 6541030), the target program of scientific research of the National Academy of Sciences of Ukraine “Smart” sensor devices of the new generation based on modern materials and technologies”. The project “Development and optimization of the electronic module of the conductometric biosensor analyzer for the determination of arginine”.

Literature

- [1]. Watson L. D., Maynard P., Cullen D. C., Sethi R. S., Brettle J., Lowe C. R. A microelectronic conductometric biosensor. *Biosensors*. 1987–1988. Vol. 3(2). Pp. 101–115. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0265-928x\(87\)80003-2](https://doi.org/10.1016/s0265-928x(87)80003-2)
- [2]. Janata J. Conductometric sensors. In: *Principles of Chemical Sensors*. Boston: Springer, 2009. Pp. 241–266. DOI: <https://doi.org/10.1007/b136378>
- [3]. Adley C. C., Ryan M. P. Conductometric biosensors for high throughput screening of pathogens. In: *High Throughput Screening for Food Safety Assessment: Biosensor Technologies, Hyperspectral Imaging and Practical Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2014. Pp. 315–326.
- [4]. Perera G. S., Ahmed T., Heiss L., Walia S., Bhaskaran M., Sriram S. Rapid and selective biomarker detection with conductometric sensors. *Nano-Micro Small*. 2021. Vol. 17. Article 2005582. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202005582>
- [5]. Braiek M., Djebbi M. A., Chateaux J-F., Jaffrezic-Renault N. A conductometric sensor for potassium detection in whole blood. *Sensor and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 235. Pp. 27–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.050>
- [6]. Dzyadevych S. V. Conductometric enzyme biosensors: theory, technology, application – *Bopolymers Cell* – 2005. – T. 21. – № 2. – P. 91–106.
- [7]. Clark H. A. Double-ratio a.c. Bridges with inductively-coupled ratio arms / H. A. Clark, P. B. Vanderlin *Proceedings of IEE*, vol. 96, pt III, 1949, p. 189–210.
- [8]. Nesterenko A. D. *Osnovy rascheta jelektroizmeritel'nyh shem uravnoveshivaniya* – Kiev: Izd-vo AN USSR, 1953.
- [9]. Marco Carminati. *Advances in High-Resolution Microscale Impedance Sensors*. *Journal of Sensors*. 2017. No 11. Pp. 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/7638389>
- [10]. Surdu M. M., Monastyrskiy Z. Ya. *Variational methods for improving the accuracy of immitance meters*. Kyiv: Institute of Electrodynamics of NAS of Ukraine, 2015. 385 p.
- [11]. Surdu M. *Variational Calibration*. IntechOpen, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74220>
- [12]. Pokhodylo Ye. V., Khoma V. V. *CLR-meters with imittance-voltage transformation*. Lviv: Lviv Polytechnic, 2011. 292 p.
- [13]. Sheppard N. F., Tucker R. C., Wu C. Electrical conductivity measurements using microfabricated interdigitated electrodes. *Analytical Chemistry*. 1993. Vol. 65(9). Pp. 1199–1202. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00057a016>
- [14]. Grossi M., Riccò B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review. *J. Sens. Sens. Syst*. 2017. No 6. Pp. 303–325. DOI: <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>
- [15]. Dzyadevych S. V., Soldatkin O. P. *Naukovi ta tehnologichni zasady stvorennya miniatjurnih elektrohimichnih biosensoriv*. – K.: Naukova dumka, 2006. – 256 s.
- [16]. Arkhypova V. M., Berezhetsky A. L., Shulga O. A., Chovelon J.-M., Soldatkin A. P., Dzyadevych S. V. *Doslidzhennya ta optymizaciya konduktometrychnyx peretvoryuvachiv na osnovi*

planarnoyi texnologiyi – Sensor Electronics and Microsystem Technologies.– 2005.– № 2. – P. 48–54.

[17]. Melnyk V. G., Vasylenko A. D., Semenycheva L. N., Slitskiy O. V., Saiapina O. Y., Dzyadevych S. V. Solutions for enhancement of sensitivity and metrological reliability of conductometric biosensor systems. *Engineering Research Express*. 2021. Vol. 3. No 4. DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ac2a0d>

[18]. Melnyk V. G., Dzyadevych S. V., Ivashchuk A. V., Ulyanova V. A., Lepikh Ya. I., Romanov V. O. The experimental studies of microelectronic transducers for conductometric biosensor systems. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2011. Vol. 8(3). Pp. 81–90. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2011.3.118131>.

[19]. Melnyk V. G., Vasilenko O. D., Dudchenko A. E., Pogrebnyak V. D. Research common mode rejection in conductometric biosensor system with differential sensors. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2014. Vol. 11(3). Pp. 49–61. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2014.3.108258>.

[20]. Melnyk V. G., Dzyadevych S. V., Novik A. I., Pogrebnyak V. D., Slitskiy A. V., Lepikh Ya. I., Lenkov S. V., Prochenko V. O. Ensuring of reliability of metrological characteristics of the conductometric systems with differential sensors. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2011. Vol. 8(4). P. 46–52. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2011.4.119304>

[21]. Melnyk V. G., Borshchov P. I., Dzyadevych S. V., Saiapina O. Y., Vasylenko O. D. Increasing the sensitivity and metrological reliability of a differential conductometric biosensor system. *Tekhnichna Electrodynamika*.– 2021.– № 6. – C. 68–78. DOI: <https://doi.org/10.15407/techne2021.06.068>

[22]. Novickij S. P., Pechnikov A. L. Povyshenie tochnosti ocenok parametrov issleduemyh ob'ektov impedanschastotnym metodom. *Science Bulletin of the NSTU* Vol. 60, No.3, 2015, pp. 48–57. <http://journals.nstu.ru/vestnik>

[23]. Melnyk V. G., Onyshchenko I. V., Rubanchuk M. P., Slitskiy O. V. Differential conductometric system with improved suppression of common-mode interferences. *Tekhnichna Electrodynamika*. 2015. № 2. P. 75–82. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/137007>

[24]. Melnyk V. G., Borschov P. I., Beliaev V. K., Vasylenko O. D., Lameko O. L., Slitskiy O. V. Improvement generating of the test signals for determination of the impedance parameters in wide frequency range. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2020. Vol. 17(2). Pp. 60–72. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2020.2.205825>

[25]. Melnyk V. G., Borschov P. I., Beliaev V. K., Vasylenko O. D., Lameko O. L., Slitskiy O. V. Implementation and experimental research of the test and reference signals digital generators for impedance measurement in wide frequency band. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2020. Vol. 17(3). p. 27–39. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2020.3.212951>

[26]. Melnyk V. G., Borshchov P. I., Dzyadevych S. V., Saiapina O. Y., Vasylenko O. D. Increasing the sensitivity and metrological reliability of a differential conductometric biosensor system. *Tekhnichna electrodynamika*. 2021. No 6. P. 68–78. DOI: <https://doi.org/10.15407/techne2021.06.068>.

[27]. Melnyk V. G., Borshchov P. I., Vasylenko O. D., Brahnets O. I. Optimization of balancing in a bridge measuring circuit with a differential conductometric sensor. *Tekhnichna Electrodynamika*. 2022. № 4. p. 78–88. DOI: <https://doi.org/10.15407/techne2022.04.078>.

[28]. Borshchov P. I., Melnyk V. G. Reduction of influence of near-electrode charge transfer resistance in biosensor conductometric measuring transducers. *Tekhnichna Electrodynamika*. 2023. № 2. p. 74–82. DOI: <https://doi.org/10.15407/techne2023.02.074>

[29]. Melnyk V. G., Borshchov P. I., Vasylenko O. D., Lameko O. L., Dzyadevych S. V. Determination of faraday impedance parameters to increase accuracy in conductometry

and obtain additional data. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2022. Vol. 19, № 3. p.38–52. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265297>

[30]. Arkhypova V. M., Soldatkin O. O., Soldatkin A. P., Dzyadevych S. V. *Electroch*

emical biosensors based on enzyme inhibition effect. *Chemical Records*.– 2023. – <https://doi.org/10.1002/tcr.202300214>

Стаття надійшла до редакції 25.08.2023 р.

UDC621.317

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288160>

HARDWARE AND SOFTWARE COMPLEX FOR CONDUCTOMETRIC MEASUREMENTS WITH HIGH METROLOGICAL RELIABILITY

*V. G. Melnyk¹, S. V. Dzyadevych², P. I. Borshchov¹, V. K. Beliaev¹,
O. D. Vasylenko¹, Nicole Jaffrezic-Renault³*

¹ Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine, Peremohy ave., 56, Kyiv, 03057, Ukraine. E-mail: melnik@ied.org.ua

² Institute of Molecular Biology and Genetics National Academy of Sciences of Ukraine, Zabolotnoho st., 150, Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: dzyad@yahoo.com

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

Summary

The article summarizes and supplements the results of the development of methods and tools for determining local changes in the electrical conductivity of electrolyte solutions, which can significantly reduce the influence of additive error sources under conditions of changes in the background electrical conductivity in the measurement environment. This is relevant for biosensor and other measuring systems based on a differential pair of conductometric transducers when their electrical parameters are not identical. The aim of the work is to provide a deep suppression of the influence of background changes under these conditions. The essence of the issue, the causes and mechanism of this type of error, as well as previously developed methods and means of reducing it are briefly considered. A diagram is shown and a description of the structure of a computer biosensor system with an intelligent module for a differential conductometric channel based on an alternating current bridge is given. The algorithm of a bridge balancing operations by adjusting the module and phase of the test voltage on the converters is described. A vector model of currents and voltages in the circuit during this process is considered, as well as mathematical expressions that explain bringing the bridge to a special quasi-equilibrium state, in which a change in the background electrical conductivity does not change its output informative signal under the above conditions. Additional operations are determined to balance the bridge to achieve such a state with significant differences in both near-electrode capacitances and active resistances, and inter-electrode resistances of solution in the impedances of a pair of conductometric transducers of a differential sensor. The interaction of an intelligent module with a personal computer is described, which performs a more complete processing, accumulation and presentation of research results. The results of experimental studies of the suppression of the influence of changes in the background electrical conductivity of a solution in a differential conductometric channel carried out on its computer model and on an experimental sample of a conductometric device with an electrical equivalent of a differential sensor, are presented. A comparison of the results obtained and the corresponding data for balancing bridge circuits by previously used methods is given.

Keywords: Conductometry, AC Bridge, balancing, differential sensor

УДК 621.317

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288160>

АПАРАТНО-ПРОГРАМНИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ З ВИСОКОЮ МЕТРОЛОГІЧНОЮ НАДІЙНІСТЮ

*В.Г. Мельник¹, С.В. Дзядевич², П.И. Борщев¹, В.К. Беляев¹, А.Д. Василенко¹,
Ніколь Жаффрезік-Рено³*

¹Інститут електродинаміки Національної Академії наук України,
просп. Перемоги 56, Київ, 03057, Україна.

E-mail: melnik@ied.org.ua

²Інститут молекулярної біології і генетики Національної Академії наук України, вул.
Заболотного 150, Київ, 03680, Україна.

E-mail: dzyad@yahoo.com;

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

Реферат

У статті узагальнено та доповнено результати розробок методів та засобів визначення локальних змін електропровідності розчинів електролітів, що дозволяють суттєво зменшити вплив джерел адитивної похибки в умовах зміни фонові електропровідності у середовищі вимірювань. Це є актуальним для біосенсорних та інших вимірювальних систем на основі диференціальної пари кондуктометричних перетворювачів, коли їх електричні параметри недостатньо ідентичні. Метою роботи є забезпечення глибокого придушення впливу фонових змін у цих умовах. Коротко розглянуто суть питання, причини та механізм даного виду похибки, а також розроблені раніше методи та засоби її зниження. Показано схему та дано опис структури комп'ютерної біосенсорної системи з інтелектуальним модулем диференціального кондуктометричного каналу на основі моста змінного струму. Описано алгоритм операцій балансування моста шляхом регулювання модуля та фази тестової напруги на перетворювачах. Розглянуто векторну модель струмів і напруг у вимірювальному колі при цьому процесі, а також математичні вирази, що пояснюють приведення моста в особливий квазірівноважний стан, при якому зміна фонові електропровідності не змінює його вихідний інформативний сигнал у зазначених вище умовах. Визначено додаткові операції з урівноваження мосту для досягнення такого стану при значних відмінностях як приелектродних ємностей та активних опорів, так і міжелектродних опорів розчину в імпедансах пари кондуктометричних перетворювачів диференціального датчика. Описано взаємодію інтелектуального модуля з персональним комп'ютером, який виконує більш повну обробку, накопичення та представлення результатів досліджень. Наведено результати експериментальних досліджень придушення впливу змін фонові електропровідності розчину в диференціальному кондуктометричному каналі, виконаних на його комп'ютерній моделі та експериментальному зразку кондуктометричного приладу з електричним еквівалентом диференціального датчика. Дано порівняння отриманих результатів і відповідних даних для балансування мостових схем методами, що раніше застосовували.

Ключові слова: Кондуктометрія, мост змінного струму, балансування, диференціальний сенсор

УДК 621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288163>

ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ТИМЧАСОВОЇ НЕСТАБІЛЬНОСТІ СТРУМУ В ІОН-СЕЛЕКТИВНИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРАХ З ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ШАРАМИ ОКСИДУ/НІТРИДУ КРЕМНІЮ

О. Л. Кукла¹, А. С. Павлюченко¹, С. В. Дзядевич², В. М. Архипова², Ніколь Жаффрезік-Рено³

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

PHYSICAL MODEL OF TEMPORARY CURRENT INSTABILITY IN ION-SELECTIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS WITH SILICON OXIDE/NITRIDE DIELECTRIC LAYERS

О. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, С. В. Дзядевич, В. М. Архипова, Ніколь Жаффрезік-Рено

Анотація. Робота присвячена дослідженню нестабільності (дрейфу) порогової напруги *p*-каналних іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ) з індукованим каналом, викликаній тривалим впливом негативної напруги, що прикладається на ділянку каналу транзистора через двошаровий діелектрик $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. На основі отриманих експериментальних даних запропоновано фізичну модель спостережуваної нестабільності, згідно якої вона обумовлена процесом накопичення нерівноважного позитивного заряду в приповерхневому шарі нітриду кремнію. Для кількісного розрахунку параметрів моделі залучено механізми надбар'єрної іонізації Пула-Френкеля та багатофононної іонізації глибоких центрів. Окреслено конструктивні та технологічні вдосконалення, що можуть покращити стабільність ІСПТ датчиків для тривалих безперервних вимірювань у розчинах.

Ключові слова: Іон-селективний польовий транзистор, рН-чутливий електрод, порогова напруга, дрейф, нітрид кремнію, кулонівські пастки, дірковий перенос заряду

PHYSICAL MODEL OF TEMPORARY CURRENT INSTABILITY IN ION-SELECTIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS WITH SILICON OXIDE/NITRIDE DIELECTRIC LAYERS

О. Л. Кукла, А. С. Павлученко, С. В. Дзядевич, В. М. Архипова, Ніколь Жаффрезік-Рено

Abstract. The work is devoted to the study of the instability (drift) of the threshold voltage of *p*-channel ion-selective field-effect transistors (ISFET) with an induced channel, caused by the long-term effect of a negative voltage applied to the channel section of the transistor through a double-layer dielectric $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Based on the obtained experimental data, a physical model of

the observed instability is proposed, according to which it is caused by the process of accumulation of an unbalanced positive charge in the near-surface layer of silicon nitride. The mechanisms of Pool-Frenkel superbarrier ionization and multiphonon ionization of deep centers are involved in the quantitative calculation of model parameters. Design and technological improvements are outlined that can improve the stability of ISFET sensors for long-term continuous measurements in solutions.

Keywords: Ion-selective field-effect transistor, pH-sensitive electrode, threshold voltage, drift, silicon nitride, Coulomb traps, hole charge transfer

Вступ

Характерними рисами сенсорних перетворювачів на основі іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ) є висока швидкодія, мініатюрність, сумісність з мікроелектронними технологіями при масовому виробництві. Завдяки цим якостям вони є перспективними для створення масивів і багатоеlementних сенсорних матриць та побудови на їх основі рідинних аналізаторів для потреб екологічного контролю, біотехнології, медицини. Зокрема, за допомогою масивів мініатюрних рН-чутливих польових транзисторів (рН-ПТ) з іммобілізованими на їх поверхнях шарами ферментів були створені високоселективні сенсорні системи біомолекулярного розпізнавання важливих біохімічних речовин у досліджуваних розчинах шляхом прямого ферментного аналізу [1–5]. Подібні мультибіосенсорні системи, що діють за принципом непрямого (інгібіторного) ферментного аналізу, розроблено для задач екологічного моніторингу токсичних речовин у водних розчинах різного походження [6–12].

Для опису процесів на межі поділу електроліт-діелектрик, які призводять до зміни керуючої напруги в ланцюзі затвора транзистора при зміні активності протонів в розчині, зазвичай використовується модель подвійного зарядженого шару в електроліті, що складається з шару Гельмгольца і дифузійного шару Гоу-Чапмена [13]. Ця модель, проте, не враховує явищ переносу заряду, які можуть мати місце на границі розділу рідкої і твердої фаз. Наприклад, це може бути дифузія протонів з розчину в об'єм діелектрика. Таке перенесення заряду викликає додатковий протонний відгук [14], який можна розглядати як довгострокову нестабільність структури. Додатковий іонний

обмін з розчином відбувається також за участю так званих «прихованих» центрів зв'язування, розташованих в поверхневому гідратованому шарі нітриду кремнію [15], причому цей механізм вважається одним з основних джерел довгострокового дрейфу ІСПТ. Нестабільність даної структури може бути також викликана наявністю рухомого заряду в діелектричному шарі [16, 17], який під дією прикладеного електричного поля може зміщуватися в об'ємі діелектрика. Механізми протікання всіх вищезгаданих процесів залежать від електростатичних параметрів системи електроліт-діелектрик і призводять до появи додаткових низькочастотних складових (довготривалого дрейфу) в реєстрованих відгуках сенсорів.

Мета роботи полягає у дослідженні факторів, що визначають стабільність системи “кремній – оксид кремнію – нітрид кремнію – розчин з фіксованим рН” при впливі відносно слабких електричних полів, характерних для робочих режимів ІСПТ, й побудові фізичної моделі дрейфу таких транзисторів. Дана робота ґрунтується, зокрема, на даних наших попередніх досліджень щодо стабільності характеристик ІСПТ, що розглядаються [18, 19].

Методика та схема вимірювань

В роботі використовували сенсорні чипи з диференційною парою рН-чутливих польових транзисторів. Розроблена топологія передбачала розміщення двох ідентичних р-канальних транзисторів на одному кристалі загальною площею $8 \times 8 \text{ мм}^2$ (ефективна площа для нанесення чутливих шарів складає біля 12.5 мм^2) [3]. Кристалічний чип з диференційною рН-ПТ-парою монтувався на спеціальній друкованій платі, його контактні площини з'єднувались з платою тонкими дротами та

ізолювалися герметичним компаундом. Фото диференційного рН-ПТ- електроду в зборі показано на рис.1.

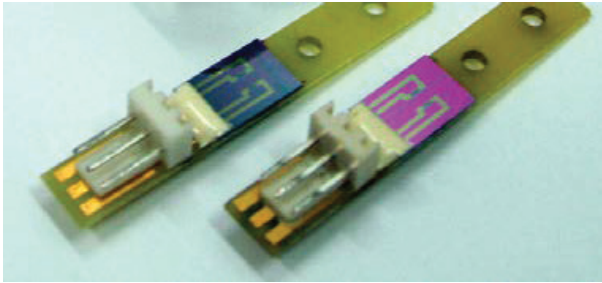


Рис. 1. Загальний вигляд сенсорних електродів на основі рН-чутливих польових транзисторів.

Для виготовлення рН-ПТ-структур використовувались стандартні операції кремнієвої МОН-технології з формуванням підзатворного діелектричного шару із термічно окисленої плівки SiO_2 товщиною 50 нм та осадженої в реакторі зниженого тиску плівки Si_3N_4 товщиною 50–70 нм. В якості підкладки використовувались кремнієві пластини *n*-типу КЕФ 4,5 <100> з концентрацією домішки 10^{15} см^{-3} . Зигзагоподібна геометрія затворної області транзистора з відношенням довжини каналу до його ширини, рівним 100, забезпечувала достатньо високий коефіцієнт підсилення *p*-канальних транзисторів.

Протон-селективні властивості транзисторів обумовлені рН-чутливим діелектричним шаром Si_3N_4 . Величина рН-чутливості сенсорних елементів становила біля 40–45 мВ/рН, що при наявній крутизні перехідної вольт-амперної характеристики (ВАХ) транзистора в межах 400–500 мкА/В забезпечувало рН-чутливість струму каналу порядку 16–23 мкА/рН. Вимірювання відгуку рН-ПТ відбувалося за допомогою схеми прямого вимірювання струму в каналі польового транзистора з активним навантаженням. Порогова напруга для рН-ПТ була близько –2,5 В. Вимірювання проводились за умов: струм каналу близько 500 мкА, напруга стік-витік близько 2 В, підкладка з'єднана із стоком (рис.2) [18]. Детальний опис топології, дизайну, електричних характеристик, метрологічних параметрів та сенсорної електроніки для досліджуваних рН-

ПТ- елементів наведено в ряді наших попередніх робіт [20–24].

Вимірювання струму стоку *p*-канального польового транзистору проводилося в лінійній області перехідної ВАХ при постійній напрузі стоку $U_{DS} = -2 \text{ В}$. Напруга до затворного діелектрику над каналом рН-ПТ прикладалася через стандартний хлор-срібний електрод порівняння. Як електроліт використовувався фосфатний буферний розчин з постійною величиною рН = 7.0. За величину порогової напруги приймалася напруга на затворі, при якій струм в каналі починав перевищувати 2 мкА.

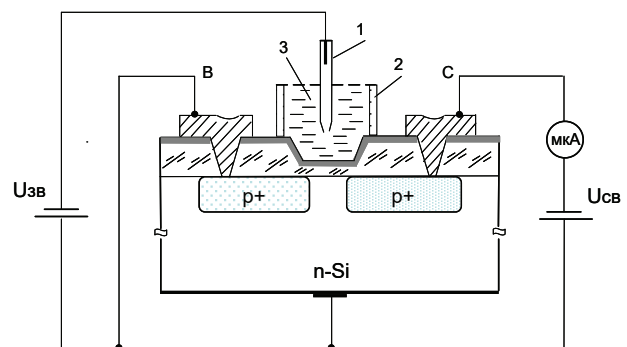


Рис. 2. Схема підключення *p*-канального ІСПТ для проведення вимірювань: 1 – електрод порівняння, 2 – електролітична комірка, 3 – досліджуваний розчин.

Побудова фізичної моделі дрейфу

Для широкого застосування розроблених *p*-канальних кремнієвих польових транзисторів із діелектричними шарами оксиду/нітриду кремнію в біосенсорних пристроях дуже важливо забезпечити високу стабільність їх електродімічних характеристик, оскільки це безпосередньо впливає на чутливість визначення біохімічних речовин в досліджуваних розчинах. Незважаючи на численні дослідження процесів переносу заряду в нітриді кремнію, ефекти дрейфу характеристик транзисторів, що пов'язані з захопленням заряду на пастки (локалізовані стани в забороненій зоні) та його переносу по цих пастках в умовах тривалої дії зовнішнього електричного поля, залишаються мало відомими і практично не описані в літературі. Цей ефект виявився важливим для функціонування ІСПТ, які контактують з рідиною, оскільки він суттєво обмежував

можливості використання приладів на їх основі в реальних умовах.

Експериментальне дослідження зарядової стабільності двошарового затворного діелектрика кремнієвих МНОН та ІСПТ транзисторів, розташованих на одному кристалі, при прикладанні різної за знаком, величиною і терміном витримки постійної напруги та при різній температурній обробці кристалів виявило ряд нових особливостей [18, 19]. Аналіз отриманих даних, разом з притягненням теоретичних розрахунків процесу транспорту дірок показав, що спостережувана нестабільність характеристик ІСПТ може бути викликана процесом накопичення нерівноважного позитивного заряду на поверхні діелектрика. Для пояснення цього процесу запропонована наступна модель дрейфу.

Відомо, що нітрид, отриманий хімічним газовим осадженням, має значні структурні порушення поверхневого шару, та пов'язані з ними пастки заряду, при цьому зазвичай присутній широкий спектр пасток, від дрібних з енергією біля десятків еВ до глибоких з енергією понад 2 еВ. Під дією зовнішнього електричного поля (з напругами на затворі до -8 В, що відповідає полям до 5×10^5 В/см) локалізований заряд дірок в нітриді кремнію за тривалої дії від'ємної напруги поступово зміщується по цих пастках до зовнішньої поверхні на межі розділу з електролітом. При цьому в приповерхневому шарі нітриду формується позитивний зарядовий шар, який зменшує поле в напівпровіднику й викликає відповідне зменшення струму в каналі транзистора. Оскільки рухливість локалізованого заряду по пастках дуже мала, цей процес є затягнутим в часі: його швидка фаза, що відповідає транспорту по дрібних пастках, складає одиниці хвилин, а повільна фаза, яка відповідає переносу через більш глибокі пастки, триває до кількох годин. На користь даної моделі дрейфу, зокрема, свідчило те, що відпал кристалів у водні помітно зменшував нестабільність ІСПТ-елементів, вочевидь за рахунок пасивації обірваних зв'язків та реструктуризації поверхневих дефектів в діелектрику, в результаті можливість руху заряду

по пастках, що призводить до дрейфу, в значній мірі зникала.

Для подальшого обґрунтування запропонованої моделі розглянемо детальніше процеси переносу носіїв заряду в нітриді кремнію за участю захоплення / вивільнення носіїв на пастках заряду. Вже досить давно відомо, що у власне в діелектричному матеріалі – нітриді кремнію існує як електронна, так і діркова електропровідність. При цьому показано, що дірки інjektуються в діелектрик з кремнію при негативній полярності на затворі, а електрони – при позитивній полярності, з наступним захопленням носіїв в нітриді. Встановлено, що просторовий розподіл носіїв заходить глибоко всередину нітриду, займаючи майже всю товщину його шару з середньою густиною захоплених електронів порядку 3×10^{18} см⁻³ та захоплених дірок 10^{19} см⁻³ [25]. Знайдено, що центроїд розподілу захоплених носіїв в шарі нітриду кремнію є функцією амплітуди затворної напруги та тривалості її прикладання. При цьому центроїд розподілу, як і густина заряду захоплених в пастках носіїв виявилися майже втричі вищим для дірок, ніж для електронів, і це відношення ще зростало при рості амплітуди та тривалості затворної напруги. Отримані дані також свідчили, що діркові пастки в нітриді кремнію вочевидь більш дрібні, ніж електронні пастки, що в результаті й призводить до переважної діркової провідності нітриду [26]. Тож з різних експериментів було встановлено, що за негативної полярності затвору дірки є основним носіями струму в нітриді кремнію [27], а струм лімітується електронними та дірковими пастками, розподіленими по об'єму шару.

Присутність широкої області з Пул-Френкелівською залежністю струму від прикладеної напруги різної полярності (тобто спрямління вольт-амперних характеристик в координатах $\log(j) - E^{1/2}$) свідчить, що ці пастки можна розглядати як кулонівські, й ефект Пула-Френкеля може мати місце в нітриді кремнію [28]. Зазначимо, що зазначений ефект полягає в зниженні надбар'єрної термічної енергії іонізації кулонівських центрів в зовнішньому електричному полі. З іншого

боку, переріз захоплення $5 \times 10^{-13} \text{ см}^2$ вказує на кулонівську взаємодію носіїв з глибокими центрами [29–31]. В літературі обговорюються два типи пасток: вже згадані кулонівські (тобто такі, що притягають або відштовхують носії) та нейтральні (центри з потенціалом нульового радіусу). Механізм іонізації кулонівських пасток при відносно слабких полях та високих температурах визначається ефектом Пула-Френкеля [32] та багатофононними ефектами. Механізм іонізації нейтральних центрів при тих же умовах також визначається багатофононними ефектами. Тому ці ефекти було в подальшому нами запропоновано як важливі фактори, що сприяють виникненню нестабільності, яка спостерігається експериментально.

Перенос заряду в напівпровідниках, як і широкозонних діелектриках, до яких відноситься нітрид кремнію (рис.3), в загальному випадку можна описати за допомогою дифузійно-дрейфових рівнянь Шоклі-Ріда-Хола та рівняння Пуассона, в які додатково входять чотири кінетичні рівняння для швидкостей зміни концентрації вільних та захоплених електронів та дірок з урахуванням генерації, рекомбінації, захоплення та вивільнення носіїв на пастках. Повний варіант вирішення такої системи рівнянь вельми складний і лише частково може бути знайдений за допомогою чисельних машинних розрахунків [33].

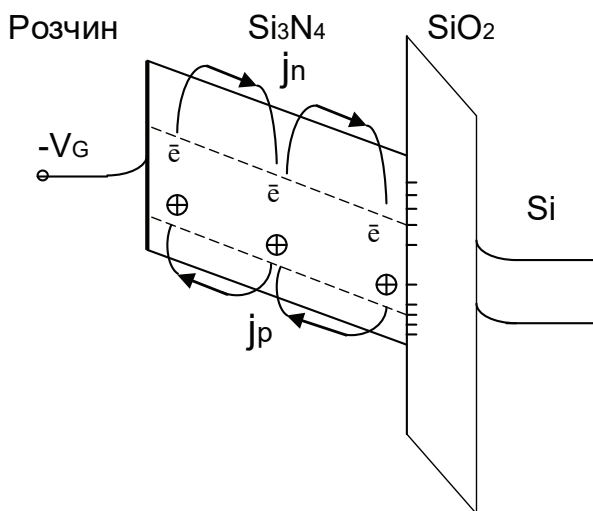


Рис. 3. Енергетична діаграма кремнієвої структури, де схематично показано рух обох типів носіїв в електричному полі прикладеної зовнішньої від'ємної затворної напруги $-V_G$.

Однак в даній роботі нам не потрібно детальне вирішення рівнянь струму. До того ж, для контролю стабільності роботи приладу нас цікавить власне не сам тимчасовий струм витoku в діелектрику, а його результат у вигляді нерівноважного заряду або потенціалу на затворі транзистору, який в свою чергу викликає зміни струму в каналі ІСПТ. Тому скористаємося більш простими оцінками.

Відомо, що вірогідність вивільнення з кулонівської пастки в одиницю часу згідно механізму надбар'єрної іонізації Пула-Френкеля визначається наступним виразом [34]:

$$P = \nu \exp\left(-\frac{W_i - \beta\sqrt{E}}{kT}\right), \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (1)$$

де W_i – енергії пастки, β – постійна Френкеля, E – напруженість електричного поля, ϵ – високочастотна діелектрична проникність нітриду, ν – частотний фактор [34]. Зауважимо, що величина, обернена до виразу (1) фактично є часом збереження заряду на пастці. Ефект Френкеля має місце у відносно слабких полях,

коли зниження бар'єру $\beta\sqrt{E}$ не перевищує величини ефективної енергії електрона в полі кулонівської пастки (так званої енергії Рідберга). Оцінки показують, що цій умові відповідають електричні поля $E < 4 \times 10^6 \text{ В/см}$. До таких належать і використовувані в даній роботі поля (до $5 \times 10^5 \text{ В/см}$), тому розрахована для цього випадку величину кулонівської знижки становить $\beta\sqrt{E} = 4.317 \times 10^{-21} \text{ Дж}$, або 0.027 еВ . Зазначимо, що для більшості пасток в нітриді (які є значно глибшими) це означає, що вірогідність їх іонізації буде вкрай низькою. Для того, щоб процес руху зарядів все ж таки мав місце (як свідчать експерименти), слід врахувати ще й зазначений вище багатофононний механізм іонізації глибоких центрів. Останній ймовірно супроводжується численними переходами носіїв з нижніх рівнів на більш високі, які прискорюючись в електричному полі, залучають в цей процес фони гратки. За рахунок електрон-фононної взаємодії та зворотної

передачі енергії пасткам збільшується можливість іонізації локальних центрів з захопленнями носіями. Врахування механізму багатофоновної іонізації для кулонівських центрів, як показано в роботі [35], призводить до заміни в формулі (1) параметру $1/kT$ на такий:

$$\frac{1}{kT^*} = \frac{1}{kT} \pm \frac{2\tau}{\hbar}, \quad (2)$$

де T^* – ефективна температура, τ – визначається як час тунелювання дефекту. Знак плюс в цьому виразі відповідає слабкому електрон-фоновному зв'язку, а знак мінус – сильному. Враховуючи, що $1/kT$ за розмірністю є величиною, зворотною до енергії, то параметр $2\tau/\hbar$ можна інтерпретувати як додаткову зворотну енергію, що додається до звичайної теплової складової. І якщо значення $1/kT$ за нормальної температури складає 40 eV^{-1} , то вказана добавка може складати, за даними [34], від 50 eV^{-1} (для слабкої електрон-фоновної взаємодії) до -20 eV^{-1} (для сильної взаємодії).

Як було зазначено вище, величина, обернена до виразу (1) є часом утримування заряду на пастці:

$$t_{ymp} = \nu^{-1} \exp((W_t - \beta\sqrt{E}) / kT^*). \quad (3)$$

Звідси витікає якісний висновок, що умова слабого електрон-фоновного зв'язку (при рості $1/kT^*$) веде до збільшення часу збереження заряду t_{ymp} (аналогія з ефектом пам'яті, коли заряд може зберігатися дуже довго), до такого ж результату веде збільшення глибини залягання пастки W_t . Для сильної електрон-фоновної взаємодії (при зменшенні $1/kT^*$) цей час може бути досить малим, цьому сприяє також зменшення енергії пастки. Саме випадок сильної електрон-фоновної взаємодії і є для нас найбільш цікавим, оскільки він пов'язаний з можливістю переносу локалізованого заряду в нітриді кремнію.

В подальшому для кількісних оцінок часу зберігання заряду на пастках за формулою (3) нам потрібно знати величину частотного фактору ν . Для цього прийемо до уваги, що розрахунки з використанням ефективної

температури в роботі [34] показали, що підсилення електрон-фоновного зв'язку відповідає зменшенню частотного фактору, а послаблення цього зв'язку відповідає його збільшенню, причому діапазон зміни цього параметру відповідно сягає від 10^3 до 10^{15} c^{-1} . Неявним чином це співвідношення корелює також з залежністю від енергії іонізації пастки W_t [34]: очевидно із збільшенням енергії W_t величина фактору ν теж повинна зростати, й навпаки.

Таким чином, з вище приведених міркувань оберемо для оцінок наступні параметри:

Дрібні пастки, $W_t = 0.3-0.5 \text{ eV}$, $1/kT^* = 20 \text{ eV}^{-1}$, $\nu = 10^4-10^5 \text{ c}^{-1}$, звідси $t_{ymp} = 25-150 \text{ мс}$;

$W_t = 0.7-1 \text{ eV}$, $1/kT^* = 20 \text{ eV}^{-1}$, $\nu = 10^7-10^8 \text{ c}^{-1}$, тоді $t_{ymp} = 0.8-3 \text{ с}$;

Глибокі пастки, $W_t = 1.5-2 \text{ eV}$, $1/kT^* = 20 \text{ eV}^{-1}$, $\nu = 10^{13}-10^{15} \text{ c}^{-1}$, $t_{ymp} = 0.5-150 \text{ с}$;

$W_t = 2.1-2.2 \text{ eV}$, $1/kT^* = 20 \text{ eV}^{-1}$, $\nu = 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $t_{ymp} = 10^3-10^4 \text{ с}$.

Зазначимо, що для всіх розрахунків ми узяли умову сильної електрон-фоновної взаємодії ($1/kT^* = 20 \text{ eV}^{-1}$), щоб забезпечити можливість переносу заряду по пастках (актуальний випадок). Як бачимо, для всіх типів пасток (дрібних та глибоких) отримано цілком адекватний час утримання, який корелює з експериментально спостережуваними часами як швидкої, так і повільної частини дрейфу струму в транзисторах. З іншої сторони, легко бачити, що в залежності від вибору значень параметрів W_t , $1/kT^*$ та ν , час утримування заряду на пастці може сягати гігантських меж від одиниць мілісекунд до років. В першому випадку це дозволяє легку іонізацію пасток і можливість руху заряду по ним, в другому – відповідає ефекту пам'яті в нітриді. Переносу заряду по пастках, звичайно, відповідає певна рухливість носіїв (дірок). В зв'язку з цим важливо відзначити, що час утримування носіїв на пастках безпосередньо пов'язаний з їх рухливістю: чим менше час утримування, тим більша рухливість носіїв, й навпаки. Цей зв'язок ми використаємо надалі.

Таким чином, отримані оцінки свідчать, що завдяки великій кількості пасток в шарі нітриду кремнію, під дією зовнішнього поля від'ємної полярності дірки дійсно можуть пе-

ресуватись по цих пастках до зовнішньої поверхні нітриду на границі розділу з електролітом (рис.4). Очевидно, цей процес займає певний час (фактично рівний терміну тимчасової нестабільності приладу), та після формування динамічно рівноважного поверхневого зарядового шару стан стабілізується.

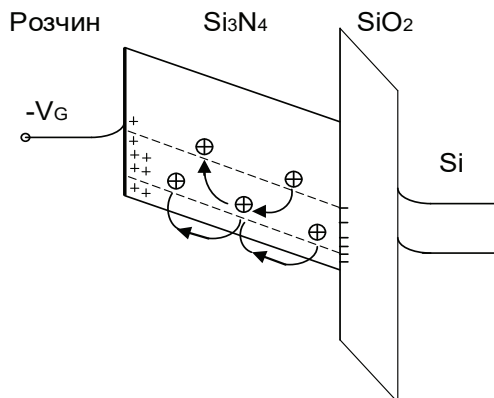


Рис. 4. Рух дірок в електричному полі в об'ємі нітриду призводить до накопичення позитивного заряду на його границі з розчином; рух відбувається переважно по дрібних пастках з викидом дірок в валентну зону та прискоренням в електричному полі, рух через більш глибокі пастки може йти через проміжні енергетичні рівні.

Надалі, враховуючи весь спектр можливих діркових пасток з різними концентраціями та глибиною, оцінимо час руху дірок через шар нітриду кремнію, щоб співставити його з експериментально спостережуваними кінетичними кривими дрейфу приладів (типова товщина Si_3N_4 для серії розроблених ІСПТ складала близько 60–70 нм). Для цього розглянемо детальніше типову криву кінетику встановлення струму в каналі ІСПТ (рис.5), що безпосередньо відповідає тимчасовому процесу зміщення дірок в нітриді. Як видно, цю криву умовно можна розбити на три основні інтервали:

I – швидка складова, яка займає час біля 15 хв. та складає близько 77% від повної амплітуди релаксації; в свою чергу, від цього проміжку можна відокремити надшвидку частину відгуку з часом біля 3 хв. та розмахом біля 50%.

II – середня частина релаксації тривалістю біля 30–35 хв. та розмахом до 20% від амплітуди.

III – довготривала частина тривалістю більше 2 год. та рівнем до 5% від повної амплітуди.

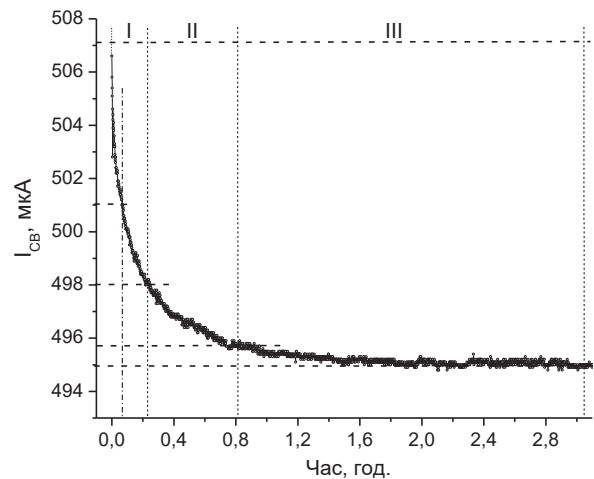


Рис. 5. Кінетика встановлення струму в каналі ІСПТ за прикладеної до затвору транзистора напруги -5 В.

Відповідно до цих складових дрейфу можна визначити й різні внески діркового транспорту. Логічно припустити, що першому етапу релаксації відповідає рух дірок з найбільшою рухливістю. А оскільки амплітуда цієї складової також найбільша, можна припустити, що цей рух відбувається по пастках найбільшої концентрації. До таких діркових пасток з концентрацією порядку 10^{19} см^{-3} , як відомо [25, 26, 34], в нітриді відносяться саме дрібні пастки, вочевидь з енергіями до 0.5 еВ. Середній частині релаксації відповідають носії з майже на порядок меншою рухливістю, а із розмаху цієї складової можна припустити, що в цьому процесі будуть задіяні більш глибокі пастки до 1 еВ, ймовірно з концентраціями 10^{17} – 10^{18} см^{-3} . Кінцева стадія релаксації відповідає руху з найменшою відносною рухливістю дірок, відповідно енергії задіяних пасток складатимуть 2–2.2 еВ з концентрацією порядку 10^{16} см^{-3} .

Обговорення

Зазначимо, що приведені вище значення енергій пасток та їх концентрації є наближеними, вони були розраховані із наступних спро-

щених оцінок: для даної концентрації пасток N_i розраховувалось середня відстань між пастками $r = N_i^{-1/3}$, ця відстань умовно вважалась довжиною вільного пробігу умовного носія, далі обчислювалась енергія, яку набуває носій в електричному полі на довжині пробігу, звідси отримана енергія за сенсом зіставлялася з енергією іонізації пастки. Ще одним припущенням було те, що концентрацію носіїв ми вважали тотожною концентрації пасток, хоча насправді пасток більше, ніж носіїв. Але всі ці спрощення принципово не змінюють основну ідею запропонованої моделі, а саме, що в процесі переносу заряду в нітриді одночасно задіяний цілий спектр діркових пасток з різними енергіями, і відповідно, з різною рухливістю дірок, а відтак для них будуть різні часи руху в шарі нітриду від самих малих до дуже великих. Відповідно до цього, в початковий період протягом кількох хвилин відбувається швидка фаза релаксації з переносом заряду переважно по дрібних пастках в електричному полі, яке навіть може бути й невеликим (тобто при малих затворних напругах все одно відбувається деяке зміщення струму, що підтверджують експерименти). З часом поступово починають проявлятися все більш глибокі пастки, але для цього напруженість електричного поля повинна бути порядку 10^5-10^6 В/см, щоб був ефективно задіяний власне багатофоновий механізм іонізації пасток.

Оцінимо величини рухливості діркових носіїв наступним чином. Припустимо, що в кожній фазі релаксації I, II і III приймає участь лише один тип пасток, з певною концентрацією і відповідно величиною рухливості носіїв. За час відповідної фази процесу зазначені типи носіїв повинні продрейфувати шар нітриду кремнію та досягнути його зовнішньої границі з електролітом. Тоді з виразу $d_{Si3N4} = \mu_i E t_i$, де d_{Si3N4} – товщина шару нітриду (вважаємо 60 нм), μ_i – рухливість i -типу носіїв, t_i – час протікання i -фази релаксації (відомий із експерименту), легко знайти величину рухливості:

$$\mu_I = 0.6 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с (при } t_I = 180 \text{ с)},$$

$$\rho = 1/\sigma = 10^{13} \text{ Ом} \times \text{см},$$

де ρ – відповідне значення питомого опору шару, яке розраховано з виразу для електропровідності $\sigma = e N_i \mu_p$, в якому концентрацію пасток беремо рівною $N_i = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Як можна бачити, отримане значення опору є адекватним і відповідає реальним значенням питомого опору діелектричних матеріалів, наприклад різних типів скла, до яких відноситься і нітрид кремнію. Аналогічно, розрахунок для другої та третьої стадій кінетики релаксації дає наступні значення рухливості та відповідного питомого опору:

$$\mu_{II} = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с (} t_{II} = 1260 \text{ с)},$$

$$\rho = 1.7 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \times \text{см};$$

$$\mu_{III} = 2 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с (} t_{III} = 5400 \text{ с)},$$

$$\rho = 0.6 \cdot 10^{17} \text{ Ом} \times \text{см}.$$

Таким чином, процес буде завершуватись переміщенням дірок кожного вказаного типу, що мають різні значення рухливості, та відповідно різні часи руху через шар нітриду до його зовнішньої границі з електролітом, поступово формуючи там сумарний нерівноважний поверхневий заряд. Повне завершення описуваного процесу означає закінчення дрейфу електричних параметрів транзистору.

Цікаво відмітити, що сформований зарядовий стан може зберігатися тривалий час навіть після вимикання зовнішньої напруги. Але це відбувається вже по іншій причині – за рахунок утримування його зарядом подвійного електричного шару в електроліті, що виникає в ході описуваного процесу. І лише коли розчин видаляється з поверхні нітриду, то вже немає причин для утримування нерівноважного заряду на його поверхні, тоді додатковий заряд поступово уходить в об'єм, рівномірно розподіляючись по плівці нітриду. Численні експерименти підтвердили зворотність цього процесу і можливість відновлення початкового стану транзистору після його тривалої роботи в такому режимі. Однак для відновлення потрібне видалення транзистору з розчину, а це не завжди можливо. Притому транзисторний датчик через значне зміщення робочої точки потрібно буде калібрувати заново. Практичний висновок, який витікає з запропонованої моделі, полягає в тому, що при створенні

ІСПТ-масивів, придатних для тривалої роботи в реальних умовах без необхідності перекалібрування приладу, потрібно використовувати режими включення з мінімально можливими напругами, що прикладені до затворів (з цієї точки зору більш відповідними будуть транзистори з вбудованим каналом).

На користь запропонованої моделі дрейфу доречно наголосити, що спостережувані ефекти нестабільності ІСПТ не можуть бути спричинені іншими відомими ефектами впливу [17, 14–16, 36, 37], такими як переміщення рухомого заряду в діелектрику (іонів натрію, калію, літію (які з'являються в ході технологічного процесу виготовлення МДН-структур), оскільки відомо, що відпал не прибирає ці заряди з діелектрика, в той же час після відпалу зразків існуючий дрейф припинявся. До того ж термін процесу переносу у випадку рухомих іонів повинен бути невеликий, в той же час ми спостерігали досить довготерміновий процес. Також це не може відбуватись за участі поверхневих центрів нітриду кремнію (в тому числі прихованих підповерхневих центрів, так званих buried sites) у зв'язуванні іонів з розчину, оскільки експерименти показали, що при тривалому знаходженні кристалу датчика в розчині при вимкненому живленні жодних помітних змін в його характеристиках не відбувається, відтак ми маємо справу саме з польовим ефектом виникнення нестабільності при прикладанні зовнішнього електричного поля. Це не є також результатом анодного окислення нітриду кремнію в розчині, або дифузії протонів і/або інших іонів з розчину вглиб діелектрика, оскільки ці процеси дуже тривалі та несумісні за терміном дії зі спостережуваними, та й величина зсуву порогової напруги після них дуже мала, в порівнянні з розглядуваним процесом.

Висновки

На основі аналізу експериментальних даних досліджень зарядової стабільності двохшарового діелектрика $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ запропоновано фізичну модель нестабільності (дрейфу) основних електричних параметрів (порогової напруги, струму каналу) сенсорних елементів

на основі *p*-канальних іон-селективних польових транзисторів з індукованим каналом. Згідно неї спостережувана нестабільність викликана процесом накопичення нерівноважного позитивного заряду в приповерхневому шарі нітриду кремнію, в свою чергу обумовленого наявністю значних структурних дефектів на поверхні нітриду кремнію й супутніх їм пасток заряду, що призводить до поступового зміщення локалізованого позитивного заряду до межі розділу з електролітом при тривалому впливі прикладеної напруги. Для кількісного розрахунку параметрів моделі при полях до 10^5 В/см залучено механізм надбар'єрної іонізації Пула–Френкеля, який описує перенос носіїв по дрібних пастках нітриду кремнію, а при полях більше 10^5 В/см – механізм багатофоновної іонізації глибоких центрів. На користь запропонованої моделі дрейфу свідчить те, що відпал кристалів у водні помітно зменшував нестабільність ІСПТ-елементів за рахунок реструктуризації поверхневих дефектів кристалу, в результаті чого можливість руху заряду по дрібних пастках в значній мірі зникала.

Встановлено, що описуваний процес має оборотний характер, проте спотворення, що вносяться ним, можуть бути небажаними при проведенні тривалих безперервних вимірювань. В зв'язку з цим запропоновано використовувати режими роботи транзисторів, при яких до затвору прикладалася б мінімально можлива напруга. З цієї точки зору переважними є транзистори з вбудованим каналом.

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).

Список використаної літератури

[1]. O. O. Soldatkin, S. V. Marchenko, O. L. Kukla, O. S. Pavliuchenko, S. V. Dzyadevych, O. P. Soldatkin. Multybiosensorna systema na osnovi rN-chutlyvykh polovykh tranzystoriv dlia odnochasnoho vyznachennia hliukozy, kreatyninu ta sechovyny // Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 2018, 15 (2), p. 54–66 (in Ukrainian).

- [2]. O. L. Kukla, S.V. Marchenko, O.A. Zinchenko, O.S. Pavlyuchenko, S.V. Dzyadevych, O.P. Soldatkin. Biosensor Measurement of Urea Concentration in Human Blood Serum // Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, Issue 68, August 2012, Oslo, Norway, pp. 147–151.
- [3]. S. V. Marchenko, O.A. Zinchenko, O.L. Kukla, O.S. Pavlyuchenko, S.V. Dzyadevych, O.P. Soldatkin. Optymizatsiia biosensornoho vyznachennia kontsentratsii sechovyny v syrovattsi krovi liudyny // Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 2012, Vol. 3(9), № 1, p. 53–61 (*in Ukrainian*).
- [4]. O. A. Zinchenko, S.V. Marchenko, T.A. Sergejeva, A.L. Kukla, A.S. Pavlyuchenko, E.K. Krasnyuk, A.P. Soldatkin, A.V. El'skaya. Application of creatinine-sensitive biosensor for hemodialysis control // Biosensors and Bioelectronics, 2012, 35, pp. 466–469.
- [5]. S. V. Marchenko, O.A. Nazarenko, O.L. Kukla, O.S. Pavlyuchenko, E.K. Krasnyuk, O.P. Soldatkin. Rozrobka kreatynin-chutlyvoho biosensora dlia medychnoho zastosuvannia // Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 2009, No. 4, p. 55–62 (*in Ukrainian*).
- [6]. O. L. Kukla, O. O. Soldatkin, A. S. Pavlyuchenko, I. S. Kucherenko, V.M. Peshkova, V.N. Arkhypova, S.V. Dzyadevych. Toxicity Analysis of Real Water Samples of Different Origin with ISFET Multibiosensor // Biochemistry and Biophysics, 2014, 2, Iss. 1, pp. 7–12.
- [7]. A. L. Kukla, A. S. Pavlyuchenko, Yu.V. Goltvianskyi, O.O. Soldatkin, V.M. Arkhypova. Express Monitoring of Overall Toxicity and Separate Chemicals in Water Solutions with the ISFET Arrays // Report on the 34th AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response, Alberta, Canada, October 4–6, 2011, pp. 966–975.
- [8]. A. S. Pavlyuchenko, A.L. Kukla, YU. V. Goltvyanskij. Primenenie ionoselektivnyh polevyh tranzistorov dlya fermentnogo analiza toksichnyh primesej v vodnyh rastvorah // Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature, 2010, No. 3 (87), s. 35–46 (*in russian*).
- [9]. O. O. Soldatkin, O.S. Pavlyuchenko, O.L. Kukla, V.M. Arkhypova, S.V. Dzyadevych. Rozroblennia protsedury multybiosensornoho vyznachennia vazhkykh metaliv i pestytsydiv u dovkilli // Biotekhnolohiia, 2010, t. 3, No. 2, p. 71–81 (*in Ukrainian*).
- [10]. O. O. Soldatkin, O.S. Pavlyuchenko, O.L. Kukla, I.S. Kucherenko, V.M. Peshkova, V.M. Arkhypova, S.V. Dzyadevych, O.P. Soldatkin, H.V. Yelska. Vykorystannia fermentnoho multybiosensora pry analizi toksychnosti realnykh vodnykh zrazkiv riznogo pokhodzhennia // Biopolymers and Cell, 2009, 25, No. 3, pp. 204–209 (*in Ukrainian*).
- [11]. O. O. Soldatkin, O.S. Pavlyuchenko, O.L. Kukla, V.M. Arkhypova, S.V. Dzyadevych, O.P. Soldatkin, H.V. Yelska. Optymizatsiia roboty multybiosensora pry inhibitornomu analizi toksyniv // Biopolimery i klityna, 2008, Vol. 24, No. 6, s. 494–502 (*in Ukrainian*).
- [12]. O. L. Kukla, O.S. Pavlyuchenko, 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*).
- [13]. W. Sui and R. Cobbold. Basic properties of the electrolyte-SiO₂-Si system: Physical and theoretical aspects // IEEE Trans. on Electron Devices, 1979, Vol. ED-26, No. 11, pp. 1805–1815.
- [14]. G. T. Yu, S.K. Yen. Hydrogen ion diffusion coefficient of silicon nitride thin films // Applied Surface Science, 2002, 202, pp. 68–72.
- [15]. R. Kühnhold, H. Ryssel. Modeling the pH response of silicon nitride ISFET devices // Sensors and Actuators, B, 2000, 68, pp. 307–312.
- [16]. D. J. Breed, R.P. Kramer. Charge trapping in MOS systems // Thin Solid Films, 1972, 13, No. 1, pp. 1–4.
- [17]. C. Zi. Fizika poluprovodnikovyyh priborov, M.: Mir, 1984, Vol. 1, 455s. (*in russian*)
- [18]. A. S. Pavlyuchenko, A.L. Kukla, Yu. V. Goltvyanskij, V. M. Arkhipova, S.V. Dzyadevich, A.P. Soldatkin/ Issledovanie

stabil'nosti karakteristik pN-chuvstvitel'nyh polevyh tranzistorov // Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika, Kiev, Naukova dumka, 2010, 45, s. 90–99 (*in russian*).

[19]. A. S. Pavluchenko, A. L. Kukla, Yu. V. Goltvianskyi, O. O. Soldatkin, V. M. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin. Investigation of stability of the pH-sensitive field-effect transistor characteristics // *Sensor Letters*, 2011, 9(6), pp. 2392–2396.

[20]. S. Lozovoy, A. Kukla, A. Pavluchenko. Investigation of Metrological Performance of the ISFET-Based pH Sensors // *Sensors and Transducers Journal*, 2014, 27, pp. 225–232.

[21]. A. L. Kukla, S. V. Lozovoj, A. S. Pavlyuchenko, S. N. Nagibin. Issledovanie metrologicheskikh parametrov datchikov na osnove rN-chuvstvitel'nyh polevyh tranzistorov // *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, 2013, № 2–3, s. 61–68 (*in russian*).

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

[23]. O. O. Soldatkin, O. A. Nazarenko, O. S. Pavlyuchenko, O. L. Kukla, V. M. Arkhipova, S. V. Dzyadevych, O. P. Soldatkin, H. V. Yelska. Optyimizatsiia roboty fermentnykh bioselektivnykh elementiv yak skladovykh potentsiometrychnoho multybiosensora // *Biopolimery i klityna*, 2008, Vol. 24, No. 1, s. 41–50 (*in Ukrainian*).

[24]. A. L. Kukla, A. S. Pavlyuchenko, Yu. V. Goltvyanskij, YU. M. Shirshov. Mnogoelementnye sensornye massivy na osnove integral'nyh kremnievykh ionoselektivnykh polevyh tranzistorov dlya sistem himicheskogo monitoringa // *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*, Kiev, Naukova dumka, 2007, 42, s. 72–79 (*in russian*).

[25]. B. H. Yun. Measurements of charge propagation in Si_3N_4 films // *Applied Physics Letters*, 1974, 25, Iss. 6, pp. 340–342.

[26]. B. H. Yun. Electron and hole transport in CVD Si_3N_4 films // *Applied Physics Letters*, 1975, 27, Iss. 4, pp. 256–258.

[27]. P. C. Arnett, Z. A. Weinberg. A review of recent experiments pertaining to hole transport in Si_3N_4 // *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1978, ED-25, pp. 1014–1018.

[28]. S. M. J. Sze. Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films // *Appl. Phys*, 1967, 38, No. 7, pp. 2951–2956.

[29]. P. C. Arnett, B. H. Yun. Silicon nitride trap properties as revealed by charge-centroid measurements on MNOS devices // *Applied Physics Letters*, 1975, 26, Iss. 3, pp. 94–96.

[30]. C. M. Svensson. The conduction mechanism in silicon nitride films // *Journal of Applied Physics*, 1977, 48, Iss. 1, pp. 329–335.

[31]. V. M. Maslovskij, A. P. Nagin, Yu. R. Chernyshev. Mikroelektronika // 1985, Vol. 14, No. 3, s. 239 (*in russian*).

[32]. Ya. I. Frenkel'. K teorii elektricheskogo proboya v dielektrikah i elektronnykh poluprovodnikah // *ZHETF*, 1938, Vol. 8, No. 12, s. 1292–1301 (*in russian*).

[33]. Yu. N. Morokov. Modelirovaniye perenosa zaryada v nitride kremniya // *Trudy Mezhdunarodnoj konferencii RDAMM*, 2001, Vol. 6, ch. 2, s. 450–457 (*in russian*).

[34]. Yu. N. Novikov. Effekt Pula-Frenkelya s uchetom mnogofononnoj ionizacii glubokih centrov v amorfnom nitride kremniya // *Fizika tverdogo tela*, 2005, Vol. 47, vyp. 12, s. 2142–2145 (*in russian*).

[35]. V. N. Abakumov, V. Karpus., V. I. Perel', I. N. Yasievich // *FTP*, 1988, Vol. 22, No. 2, s. 262 (*in russian*).

[36]. L. K. Meixner, S. Koch. Simulation of ISFET operation based on the site-binding model // *Sensors and Actuators, B*, 1992, 6, No. 1–3, pp. 315–318.

[37]. R. E. G. van Hal, J. C. T. Eijkel, P. Bergveld. A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters // *Sensors and Actuators, B*, 1995, 24–25, pp. 201–205.

Стаття надійшла до редакції 11.07.2023 р.

UDC621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288163>

PHYSICAL MODEL OF TEMPORARY CURRENT INSTABILITY IN ION-SELECTIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS WITH SILICON OXIDE/NITRIDE DIELECTRIC LAYERS

O. L. Kukla¹, A. S. Pavluchenko¹, S. V. Dzyadevych², V. M. Arkhypova², Nicole Jaffrezic-Renault³

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 factors that determine the stability of the system “silicon – silicon oxide – silicon nitride – solution with a fixed pH” under the influence of relatively weak electric fields, typical for the operating modes of sensor transducers based on ion-selective field-effect transistors (ISFET), which are widely used as primary sensors in analytical sensor devices for the needs of biotechnology, ecology, medicine.

One of the main disadvantages of ISFETs is the instability of electrical characteristics (threshold voltage), which directly affects the sensitivity of the determination of biochemical substances in the investigated solutions. The analysis of experimental studies of the charge stability of the double-layer gate dielectric $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ of silicon ISFETs together with the involvement of theoretical calculations of the hole transport process showed that the observed instability is caused by the process of accumulation of an unbalanced positive charge in the near-surface layer of silicon nitride. A physical model is proposed, according to which, under the long-term action of an applied electric field, the localized charge of holes in silicon nitride gradually moves to the outer surface and is captured by hole traps near the nitride/electrolyte interface. At the same time, a positive charge layer accumulates in the near-surface layer of the nitride, which reduces the field in the semiconductor and causes a corresponding decrease in the current in the transistor channel (that is, drift). Since the mobility of the localized charge along the traps is very small and depends on the trap energy, this process is delayed in time: the fast phase corresponding to the transport along shallow traps with energies up to 0.3–0.5 eV is a few minutes, and the slow phase corresponding to the transport along the deep traps with energies of 1.5–2 eV, lasts up to several hours. For the quantitative calculation of model parameters at fields up to 10^5 V/cm, the Poole–Frenkel superbarrier ionization mechanism is involved, which describes the transport of carriers through shallow silicon nitride traps, and at fields higher than 10^5 V/cm – the mechanism of multiphonon ionization of deep centers.

It was established that the process described above is reversible, however, the distortions introduced by it may be undesirable during long continuous measurements. In this regard, during the creation of ISFET elements and the appropriate control equipment, it is proposed to use device operating modes in which the minimum possible voltage would be applied to the gate of the transistor. From this point of view, transistors with a built-in channel are preferable.

Keywords: Ion-selective field-effect transistor, pH-sensitive electrode, threshold voltage, drift, silicon nitride, Coulomb traps, hole charge transfer

УДК 621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288163>

ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ТИМЧАСОВОЇ НЕСТАБІЛЬНОСТІ СТРУМУ В ІОН-СЕЛЕКТИВНИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРАХ З ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ШАРАМИ ОКСИДУ/НІТРИДУ КРЕМНІЮ

О. Л. Кукла¹, А. С. Павлюченко¹, С. В. Дзядевич², В. М. Архипова², Ніколь Жаффрезік-Рено³

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 факторів, що визначають стабільність системи “кремній – оксид кремнію – нітрид кремнію – розчин з фіксованим рН” при впливі відносно слабких електричних полів, характерних для робочих режимів сенсорних перетворювачів на основі іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ), які широко використовуються як первинні датчики в аналітичних сенсорних приладах для потреб біотехнології, екології, медицини.

Одним з головних недоліків ІСПТ є нестабільність електричних характеристик (порогової напруги), що безпосередньо впливає на чутливість визначення біохімічних речовин в досліджуваних розчинах. Аналіз експериментальних досліджень зарядової стабільності двошарового затворного діелектрика $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ кремнієвих ІСПТ разом з притягненням теоретичних розрахунків процесу діркового транспорту показав, що спостережувана нестабільність викликана процесом накопичення нерівноважного позитивного заряду в приповерхневому шарі нітриду кремнію. Запропоновано фізичну модель, згідно якої за тривалої дії прикладеного електричного поля локалізований заряд дірок в нітриді кремнію поступово зміщується до зовнішньої поверхні та захоплюється на діркові пастки в близькості до межі розділу нітрид/електроліт. При цьому в приповерхневому шарі нітриду накопичується позитивний зарядовий шар, який зменшує поле в напівпровіднику й викликає відповідне зменшення струму в каналі транзистору (тобто дрейф). Оскільки рухливість локалізованого заряду по пастках дуже мала й залежить від енергії пастки, цей процес затягнутий в часі: швидка фаза, що відповідає транспорту по дрібних пастках з енергіями до 0.3–0.5 еВ, складає одиниці хвилин, а повільна фаза, що відповідає переносу по пастках з енергіями 1.5–2 еВ, триває до кількох годин. Для кількісного розрахунку параметрів моделі при полях до 10^5 В/см залучено механізм надбар’єрної іонізації Пула–Френкеля, який описує перенос носіїв по дрібних пастках нітриду кремнію, а при полях більше 10^5 В/см – механізм багатофононної іонізації глибоких центрів.

Встановлено, що описуваний вище процес має оборотний характер, проте спотворення, що вносяться ним, можуть бути небажаними при проведенні тривалих безперервних вимірювань. В зв’язку з цим запропоновано при створенні ІСПТ елементів й розробленні відповідної апаратури контролю використовувати режими роботи пристроїв, при яких до затвору транзистора прикладалася б мінімально можлива напруга. З цієї точки зору переважними є транзистори з вбудованим каналом.

Ключові слова: Іон-селективний польовий транзистор, рН-чутливий електрод, порогова напруга, дрейф, нітрид кремнію, кулонівські пастки, дірковий перенос заряду

ДО 75-ЛІТТЯ ДОКТОРА ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИХ НАУК, ПРОФЕСОРА СМИНТИНИ ВАЛЕНТИНА АНДРІЙОВИЧА



Відомий вчений у галузі фізики напівпровідників та фізики поверхні, сенсорної електроніки та наносистем, організатор науки та освіти.

Народився 8 вересня 1948 р. в с. Вишневе Тарбунарського р-ну Одеської обл. у родині сільського вчителя. У 1966 р. з золотою медаллю закінчив Тузлівську середню школу і вступив на фізичний факультет Одеського державного університету ім. І. І. Мечникова. Після закінчення з відзнакою університету у 1971 р. продовжив навчання в аспірантурі. У 1977 р. здобув науковий ступінь кандидата, а у 1988 р. – доктора фіз.-мат. наук, у 1992 р. отримав вчене звання професора. Понад півстоліття він працює в ОНУ імені І. І. Мечникова, обіймаючи посади наукового співробітника, заступника декана фізичного факультету, зав. кафедрою експериментальної фізики, проректора з міжнародного співробітництва, ректора (1995–2010), радника ректора, професора кафедри фізики та астрономії.

Наукові здобутки В. А. Сминтини широко визнані в Україні та за її межами. Його праці мають високий динамічно зростаючий індекс цитувань (h-фактор 25 у Scopus). Він є автором 15 наукових монографій (у тому числі 6 без співавторів та 3 видані англійською мовою у США), понад 300 статей у провідних закордонних виданнях (30 без співавторів), 43 авторських свідоцтв та патентів (7 без співавторів, 3 закордонних), 15 підручників (7 без співавторів), рекомендованих МОН України. Всього наукових публікацій близько 800.

Основні наукові результати отримані В. А. Сминтиною в області фізики поверхневих явищ при дослідженні поверхні плівок, шарів, складних макро-, мікро- та нанопоруватих структур і квантових точок напівпровідників. В. А. Сминтина є визнаним керівником наукової школи з фізики поверхні напівпровідників, яка визначає стан даної галузі на Півдні України і впливає на її розвиток в Україні. Найважливіші результати, отримані представниками цієї школи, захищені у 23 докторських, 70 кандидатських та 2 дисертаціях докторів філософії, відзначені 3 Державними преміями України в галузі науки і техніки (2007, 2009 та 2011 рр.), нагородами на міжнародних та вітчизняних виставках. У 2018 році серія підручників В. А. Сминтини для вищої школи та його наукових монографій отримала спеціальну відзнаку Українського Фізичного товариства «За визначні досягнення у галузі фізичної освіти».

Від 1996 він є головою спеціалізованої ради по захисту докторських дисертацій, каденція котрої продовжена відповідно до нових вимог, головний редактор 2-х фахових журналів, що індексуються у наукометричній базі Index Copernicus, організатор Всеукраїнського з'їзду «Фізика в Україні», I і III Всеукраїнських конференцій з фізики напівпровідників, I–IX Міжнародних конференцій «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», конгресів EUROSENSOR. Він член Президії Національної Академії наук вищої освіти України, очолює її Південний регіональний центр та є головою ревізійної комісії Академії. Був віце-президентом Українського Фізичного Товариства, членом Комітету з Державних премій України та експертної ради цього комітету з екологічних наук, заступником Голови Південного наукового центру НАНУ, заступником голови Наукової Ради з фізики напівпровідників при Президії НАНУ.

В. А. Сминтина створив науково-дослідну лабораторію сенсорної електроніки (1988), відкрив навчально-науковий центр медичної та біологічної фізики (1999), а у 2008 р. заснував фізико-технічний центр подвійного підпорядкування НАНУ та МОН України, якими успішно керує.

В. А. Сминтина – єдиний від України постійний член відбіркового комітету EUROSENSOR, член Європейського фізичного товариства та Оптичного Товариства Америки, Senior Member of OSA та дійсний член IEEE, керівник та учасник наукових програм в національних центрах досліджень Італії, Франції, Німеччини, Фінляндії, Португалії та ін., в деяких з них започаткував нові напрямки досліджень в галузі фізики поверхневих явищ. Він ефективно керує роботою українських груп дослідників у європейських науково-дослідних програмах.

За час роботи В. А. Сминтини на посаді ректора (1995–2010) Одеський національний університет за основними показниками діяльності впевнено посідав 3–4 місце серед класичних університетів України, а у 2005 р. очолив цей рейтинг, перетворившись на навчально-науковий комплекс світового рівня. На цих підвалинах В. А. Сминтиною розроблена та опублікована Стратегічна Програма перспективного розвитку ОНУ імені І. І. Мечникова на 2010–2020 рр.

Під його керівництвом в ОНУ були утворені три нових факультети, три навчально-наукові центри, інститут, коледж, 20 нових кафедр і спеціальностей. Загальна кількість студентів та слухачів зросла більш ніж вдвічі – з 9500 до 21 000 осіб, серед яких майже 800 іноземних громадян, які навчалися за багатоступеневою системою: бакалавр, спеціаліст, магістр. Коледж готував молодших спеціалістів.

Ефективно діяла аспірантура (520 аспірантів навчалася за 85 спеціальностями) та докторантура. Зріс науковий потенціал професорсько-викладацького складу ОНУ: кількість докторів наук зросла з 95 до 168 осіб, а кандидатів наук – з 450 до 800. Серед близько 2000 викладачів та науковців – 57 академіків та членів-кореспондентів НАН України і галузевих академій, заслужених діячів науки і освіти, лауреатів Державних премій. Освітній процес в університеті забезпечувало 99 кафедр, а загальна кількість співробітників університету сягала 3,5 тис. осіб. ОНУ одним з перших в Україні стає членом Всесвітньої асоціації президентів університетів при ЮНЕСКО, Європейської університетської асоціації та Євразійської асоціації університетів, Клубу ректорів Європи, активно бере участь у роботі цих організацій.

Під керівництвом ректора проф. В. А. Сминтини університет здійснював міжнародне науково-технічне співробітництво з понад 100 науковими та освітянськими установами світу, долучився до міжнародних наукових та освітянських програм (FP-6, FP-7, Erasmus Mundus, Tempus та ін.). За його сприяння університет став відповідальним виконавцем державної програми наукових досліджень на острові Зміїний.

Навчальні площі університету за цей час зросли приблизно на 10 тис. кв.м. за рахунок введення в експлуатацію 7 будівель навчального та спортивного призначення. За ініціативою В. А. Сминтини активно запроваджувалася комп'ютеризація університету. У 2008 році ним було розпочато будівництво нового навчального корпусу загальною площею близько 6,5 тис. кв.м., який був введений до експлуатації після завершення його ректорської каденції. Крім того, завдяки його креативній роботі отримали житло або покращили житлові умови близько 150 сімей співробітників університету.

Під керівництвом В. А. Сминтини вперше в Україні розроблено концепцію, розпочато і налагоджено регулярну роботу розгалуженої мережі навчально-наукових центрів у Миколаєві, Первомайську, Іллічівську, Теплодарі та Херсоні. Було відкрито Коледж підприємства та соціальної роботи та створено унікальний регіональний комплекс «школа – коледж – університет», що без держбюджетних витрат давало можливість отримувати високоякісну освіту багатьом тисячам жителів міст та сіл Півдня України.

В 2000 році за високі досягнення університет нагороджено Почесною грамотою Кабінету Міністрів України, а 11 вересня 2000 року Одеському державному університету імені І.І. Мечникова надано статус національного.

Знаменною датою в історії Одеського університету стало підписання В.А. Сминтиною Болонської Великої хартії Європейських університетів. Ця подія відбулася 18 вересня 2003 року у Болоньї (Італія). ОНУ був єдиним серед українських університетів, якість освітньої діяльності котрого була оцінена експертами Зальцбурзького глобального семінару. У 2009 р. ОНУ увійшов до списку найвідоміших 120 дослідницьких університетів світу (KAIST).

В.А. Сминтина на високому науковому рівні читає розроблені ним новітні спецкурси «Поверхневі явища у напівпровідниках», «Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл» й «Фотоелектронні та фотоелектричні процеси у напівпровідниках» та фундаментальні курси «Оптика», «Фізика сенсорів» та «Фізика атома», ефективно керує підготовкою магістрів, аспірантів і докторантів з фізики поверхні та експериментальної фізики, як запрошений професор читає курси лекцій за кор-

доном. Він – гарант докторської програми з фізики та астрономії в ОНУ імені І.І. Мечникова, яка у 2021 р. успішно пройшла акредитацію.

В.А. Сминтина – заслужений діяч науки і техніки України (2000), Відмінник освіти України (1998), лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (2007). Він нагороджений золотою медаллю «10 років незалежності» І ст. (2001), орденом «За заслуги» ІІІ ст. (2004), указами Президента України двічі відзначений Державними стипендіями видатним діячам науки (2019, 2023), Премією імені академіка Н.Д. Моргуліса НАН України (2020), іншими нагородами України та 7 країн світу.

В.А. Сминтина – почесний громадянин міста Очакова (1996 р.), Почесний сенатор Сегедського університету (Угорщина, 2004), Почесний Професор Херсонського державного технічного університету (1998), Галицької Академії (2008), Придністровського університету (2006), Почесний доктор Університету Циньдао (КНР, 2009).

Редколегія журналу щиро вітає Валентина Андрійовича зі славним 75-літнім Ювілеєм і зичить йому міцного здоров'я, щастя, натхнення і подальших творчих успіхів!

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

THE REQUIREMENTS

ON PAPERS PREPARATION

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

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

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

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

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

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

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian 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 presented 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 20.09.2023 р. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 11,74. Тираж 50 прим.
Зам. № 2669.

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