

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

SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2016 — VOL. 13, №3

Scientific and Technical Journal

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

UDC 681.586

Founded by Odessa I. I. Mechnikov
National University

At support of the Ukrainian Physical Society

Certificate of State Registration KB № 8131

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

The Journal is reviewed by RJ «Djerele»
and RJ ICSTI (Russia), is included in the
International Base Index Copernicus and RSCI

Publishes on the resolution of Odessa
I. I. Mechnikov National University
Scientific Council. *Transaction № 1,*
27, September, 2016

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

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

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2016 — Т. 13, № 3

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року.
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського
фізичного товариства

Свідоцтво про державну реєстрацію KB № 8131

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

Журнал реферується РЖ «Джерело»
і ВІНІТІ (Росія), включено в міжнародні бази
Index Copernicus і РІНЦ

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 1 від 27.09.2016 р.

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

Editorial Board

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

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

Редакційна колегія

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

О. Є. Бєляєв (Київ, Україна)
І. В. Блонський (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. В. Гуляєв (Москва, Росія)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Джаффрезік Рене (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
В. П. Кожемяко (Вінниця, Україна)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
Є. Д. Крушкін (Іллічівськ, Україна)
Вілко Лантто (Оулу, Фінляндія)
В. Г. Литовченко (Київ, Україна)
С. В. Ленков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
І. Г. Неізнестний (Новосибірськ, Росія)
О. О. Птащенко (Одеса, Україна)
Д. Д. Ряботягов (Одеса, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
О. П. Солдаткін (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
Й. М. Стахіра (Львів, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
О. В. Третяк (Київ, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)

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

ЗМІСТ

CONTENS

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

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

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

TRANSPORT PHENOMENA IN GRAPHENE IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL 5

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

Physical sensors
Сенсори фізичних величин

L. I. Anatyshuk, N. V. Pasyechnikova, R. R. Kobylanskyi, N. V. Gavriilyuk, V. A. Naumenko, V. V. Myrnenko, R. E. Nazaretyan, O. S. Zadorozhnyu

THERMOELECTRIC SENSORS FOR REGISTRATION OF INTRAOCULAR TEMPERATURE 30

Л. І. Анатычук, Н. В. Пасечникова, Р. Р. Кобылянский, Н. В. Гаврилюк, В. А. Науменко, В. В. Мирненко, Р. Э. Назаретян, О. С. Задорожний

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВНУТРИГЛАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Chemical sensors
Хімічні сенсори

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, Yu. Yu. Horbenko

GAS SENSORS BASED ON THE ORGANIC-INORGANIC NANOCOMPOSITES 39

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, Ю. Ю. Горбенко

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

I. A. Koshets, Z. I. Kazantseva, T. V. Kozlova, V. I. Kalchenko

SENSITIVITY OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS SET OF THE ALIPHATIC ALCOHOLS 48

І. А. Кошець, З. І. Казанцева, Т. В. Козлова, В. І. Кальченко

ЧУТЛИВІСТЬ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ДО РЯДУ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ

Sensor materials
Матеріали для сенсорів

G. S. Khryunov, G. I. Kopach, M. M. Harchenko, A. I. Dobrozhan

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CdTe FILMS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING 58

Г. С. Хриунув, Г. І. Копач, М. М. Харченко, А. І. Доброжан

СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdTe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

Sensors production technologies

Технологія виробництва сенсорів

*V. P. Makhniy, G. I. Bodyul, I. I. Herman,
V. M. Skllyarchuk*

OBTAINANCE AND PROPERTIES OF UV
SENSORS ON GaP SUBSTRATE WITH
MODIFIED SURFACE 67

*V. П. Махний, Г. И. Бодюл, И. И. Герман,
В. М. Склярчук*

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УФ-
СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ
GaP с МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ

Sensors and information systems

Сенсори та інформаційні системи

*L. S. Monastyrskii, O. I. Petryshyn,
B. P. Koman, R. J. Yaremyk*

GAS IDENTIFICATION ON THE
BASIS OF MICROCOMPUTER
ANALYSIS OF POROUS SILICON
SENSOR DATA 74

*Л. С. Монастирський, О. І. Петришин,
Б. П. Коман, Р. І. Яремик*

РОЗПІЗНАВАННЯ ГАЗІВ НА ОСНОВІ
МІКРОКОМП'ЮТЕРНОГО АНАЛІЗУ
ДАНИХ СЕНСОРІВ ПОРУВАТОГО
КРЕМНІЮ

V. G. Melnyk, A. V. Slitskiy

INCREASING OF LINEARITY
OF THE HIGHLY SENSITIVE
IMPEDANCE-MEASURING SYSTEMS
WITH SENSORS 80

В. Г. Мельник, А. В. Слицкий

ПОВЫШЕНИЕ ЛИНЕЙНОСТИ
ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ
СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

V. G. Melnyk, A. V. Slitskiy, A. D. Vasylenko

THE QUASI BALANCED
CONDUCTOMETRIC BRIDGE FOR
BIOSENSOR SYSTEM WITH
BALANCING MODULUS AND PHASE ... 91

В. Г. Мельник, А. В. Слицкий, А. Д. Василенко

КВАЗИУРАВНОВЕШЕННЫЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МОСТ
ДЛЯ БИОСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ С
БАЛАНСИРОВКОЙ ПО МОДУЛЮ И ФАЗЕ

**Інформація для авторів. Вимоги до
оформлення статей у журнал..... 101**

**Information for contributors. The
requirements on papers preparation..... 104**

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

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

PACS numbers: 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

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

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

* Київський національний університет ім. Т. Шевченка,

факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 526 0532;

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,

пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 525 6033,

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома обговорюються такі характеристики графену, як густина електронних станів і залежність концентрації носіїв струму від напруги на затворі; залежність числа мод провідності від енергії й величина максимальної провідності; різні механізми розсіяння носіїв у графені,

зумовлена цим рухливістю, визначена згідно з формулою Друде; циклотронна частота і ефективна маса носіїв у графені; частоті межі роботи графенового польового транзистора; функція густини фононних станів; порівняльний вклад електронів і фононів у теплопровідність графену; провідність р-п переходу в графеновому каналі; залежність коефіцієнту Зеебека в графені від напруги на затворі.

Ключові слова: графен, транспортні рівняння, транспортні коефіцієнти, моди провідності, циклотронна частота, ефективна маса, теплопровідність

TRANSPORT PHENOMENA IN GRAPHENE IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. On the basis of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the following characteristics of graphene such as the density of electronic states and the carriers concentration dependence on gate voltage, the number of modes dependence on energy and maximum conductivity value, different mechanisms of carriers scattering in graphene, and the corresponding mobility in graphene determined through the Drude formula, the cyclotron frequency and the carriers effective mass in graphene, frequency limits for graphene FET, phonon density of states function, conductivity of p-n junction in the graphene channel, the relative contribution of electrons and phonons into the thermal conductivity of graphene, dependence of Seebeck coefficient in graphene on gate voltage are discussed in the tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students.

Keywords: graphene, transport equations, transport coefficients, conductivity modes, cyclotron frequency, effective mass, thermal conductivity

ТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГРАФЕНЕ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ЛАНДАУЭРА – ДАТТЫ – ЛУНДСТРОМА

Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В методической статье, рассчитанной на исследователей, преподавателей, студентов высшей школы с позиций концепции «снизу – вверх» транспортной модели Ландауэра – Датты – Лундстрорма обсуждаются такие характеристики графена как плотность электронных состояний и зависимость концентрации носителей тока от напряжения на затворе, зависимость числа мод проводимости от энергии и величина максимальной проводимости, различные механизмы рассеяния в графене и обусловленная ими подвижность, определенная по формуле Друде, циклотронная частота и эффективная масса носителей в графене, частотные пределы работы графенового полевого транзистора. функция плотности фононных состояний, сравнительный вклад электронов и фононов в теплопроводность графена, проводимость р-п перехода в графеновом канале, зависимость коэффициента Зеебека в графене от напряжения на затворе.

Ключевые слова: графен, транспортные уравнения, транспортные коэффициенты, моды проводимости, циклотронная частота, эффективная масса, теплопроводность

1. Вступ

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

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

Узагальнена модель транспорту електронів і тепла в режимі лінійного відгуку, викладена в [2, 3], базується на парі транспортних рівнянь:

$$J_x = \sigma \frac{d(E_F / q)}{dx} - S \sigma \frac{dT}{dx}, \text{ [A/m}^2\text{]} \quad (1)$$

$$J_{Qx} = \pi \sigma \frac{d(E_F / q)}{dx} - \kappa_0 \frac{dT}{dx}, \text{ [Вт/м}^2\text{]} \quad (2)$$

де (1) описує густину струму, (2) – густину потоку тепла; до них входять чотири транспортні коефіцієнти: питома провідність σ , коефіцієнт Зеебека S , питома теплопровідність у режимі короткого замикання κ_0 , коефіцієнт Пельт'є π .

Насправді незалежними є тільки три коефіцієнти, бо коефіцієнти Зеебека і Пельт'є пов'язані через співвідношення Кельвіна $\pi = TS$. У (1) і (2) E_F – енергія Фермі, q – елементарний заряд, T – температура. В узагальненій формі ці рівняння записуються як:

$$\frac{d(E_F / q)}{dx} = \rho J_x + S \frac{dT}{dx}, \quad (3)$$

$$J_{Qx} = \pi J_x - \kappa \frac{dT}{dx}, \quad (4)$$

де введено питомий опір $\rho = 1/\sigma$ і електронну теплопровідність у режимі незамкнутого кола $\kappa = \kappa_0 - S^2 \sigma T$. Транспортні коефіцієнти, які входять до (1 – 4), для двовимірних 2D провідників мають вигляд [1 – 3]:

$$\sigma = 1/\rho = \int \sigma'(E) dE, \quad (5)$$

куди входить диференціальна питома провідність σ' :

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h} \frac{M(E)}{W} \lambda(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right), \quad (6)$$

$$S = -\frac{k}{q} \frac{1}{\sigma} \int \left(\frac{E - E_F}{kT} \right) \sigma'(E) dE = \frac{S_T}{\sigma} = \frac{\pi}{T}, \quad (7)$$

$$\kappa_0 = T \left(\frac{k}{q} \right)^2 \int \left(\frac{E - E_F}{kT} \right)^2 \sigma'(E) dE = \kappa + \pi S \sigma, \quad (8)$$

де в (6) h – стала Планка, в (7), (8) k – стала Больцмана, в (7) S_T – коефіцієнт Соре. Функцію $M(E)$ залежності числа мод провідності від енергії для різних вимірностей провідника отримано в [1].

Формули (1) – (8) можна застосовувати до дифузійних резисторів будь-якої вимірності й будь-якого масштабу, за будь-якого типу провідності, включаючи біполярну. Вираз (6) записано для 2D провідника; це видно з множника $M(E)/W$, де W – ширина 2D провідника. При розгляді 3D провідників цей множник слід замінити на $M(E)/A$, де A – площа перерізу 3D провідника, а для 1D провідника за-

мінити просто на число мод провідності $M(E)$. При розгляді транспорту у всіх режимах від дифузійного до балістичного середню довжину вільного пробігу $\lambda(E)$ потрібно замінити на формальну довжину вільного пробігу згідно з виразом $1/\lambda^{app} = 1/\lambda + 1/L$, де L – довжина провідника [1]. Фактично ці вирази містять тільки два параметри, $M(E)$ і $\lambda(E)$. Число мод провідності для провідників будь-якої вимірності з параболічним законом дисперсії визначене в [1], але самі вирази (1) – (8) справедливі для будь-якої зонної структури, потрібно тільки коректно визначити число мод провідності. Вигляд залежності $\lambda(E)$ визначається характером розсіяння в провіднику; зазвичай цю залежність апроксимують степеневим законом [1].

У статті [4] ми перейшли від електронного транспорту тепла до фононного, який виявляється у напівпровідниках і діелектриках. У [4] продемонстровано, що концепції, які використовуються для опису електронного транспорту, можуть бути успішно розповсюджені й на фононний транспорт. І в тому, і в другому випадку підхід Ландауера, узагальнений пізніше Датта і Лундстромом, дозволяє кількісно описати транспортні процеси в провідниках будь-якої вимірності і при будь-яких режимах транспорту – від дифузійного до балістичного.

У цій статті ми розглянемо, як узагальнена транспортна модель описує провідність графену.

2. Поява і розвиток «фізики графену»

Вперше зразки графену – моноатомного шару вуглецю, запакованого в гексагональну ґратку – було отримано й досліджено в 2004 році в Центрі мезоскопії й нанотехнологій Манчестерського університету (Велика Британія) [5] групою на чолі з Андре Геймом. Відтоді вивчення графену, а пізніше – й інших моношарових структур – тривало настільки інтенсивно, що стали говорити про появу «фізики графену» - нової інтердисциплінарної області досліджень на стикові фізики конденсованого середовища, фізики високих енергій і матеріалознавства (див. напр. огляди [6 – 12]). У 2010 році відкривачі графену Андре Гейм і

Костя Новосьолов стали лауреатами Нобелівської премії з фізики.

Справді, напівметал (або безщілинний напівпровідник) графен багатий на унікальні фізичні характеристики. Йдеться не лише про значно вищу від сталі механічну жорсткість (модуль Юнга становить ~ 1 ТПа) чи про дуже високу теплопровідність $\sim 5 \times 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹. Найбільш приголомшливою властивістю нового матеріалу виявилось те, що, на відміну від усіх інших відомих науці твердих тіл, електрони і дірки (ферміони!) мають у графені лінійний за імпульсом (а не квадратичний, як це має впливати з рівняння Шредінгера) енергетичний спектр. Такий спектр досі вважали притаманним лише для квазірелятивістських бозонів – фотонів і нейтрино. Таким чином, графен дозволив вивчати ряд суто релятивістських ефектів (наприклад, парадокс Клейна) в експериментах «на поверхні письмового столу».

Важливо відзначити, що в творенні підвалин фізики графену помітну роль відіграли українські теоретики В.П.Гусинін та С.Г.Шарапов (Ін-т теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України). Вони теоретично передбачили такі неординарні властивості графену, як незвичайний цілочисельний квантовий ефект Холла (КЕХ) [13, 14], зсув фази квантових магнітних осциляцій [15] (зокрема, осциляцій Шубнікова – де Гааза [16]) і концентраційну залежність циклотронної маси [16, 17]. Зокрема, КЕХ для діраківських ферміонів у графені є аномальним (напівцілим) з фактором заповнення $\nu = \pm 4(n+1/2)$, $n=0,1,\dots$. Аномальність КЕХ викликана виродженням найнижчого рівня Ландау, яке дорівнює половині виродження вищих рівнів. Саме на основі експериментального спостереження цих передбачень загальноприйнятим фактом стало те, що квазічастинки у графені поблизу K -точки дотикання зони провідності й валентної зони описуються за допомогою рівняння діраківського типу, а не рівняння Шредінгера, як у інших матеріалах з трансляційною симетрією. Передбачена у роботі [17] універсальна оптична провідність та її порогова залежність від густини носіїв також спостерігалася експериментально, що свідчить: керовані оптичні

властивості графену мають великий потенціал застосувань в інфрачервоній оптиці та оптоелектроніці.

До того ж, як виявилось вже в роботі [5], електрони і дірки в графені мають дуже високу рухливість (теоретична верхня межа становить $2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, що на чотири порядки перевищує рухливість носіїв у кремнії – основному матеріалі сучасної електроніки [12]). Як відомо, основним елементом електроніки сьогодні залишається польовий транзистор метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) із ізолюваним затвором. Гранична частота роботи такого транзистора f_t пов'язана з рухливістю носіїв μ і довжиною каналу d простим співвідношенням $f_t \sim \mu/d$. Протягом останніх 40 років швидкодію транзисторів підвищували зменшенням розмірів каналу (досягнуто робочі величини, що трохи перевищують десять нанометрів). Проте тут, схоже, досягли принципової межі, пов'язаної з наявністю короткоканальних ефектів [18], і тому дальший поступ пов'язують із застосуванням нових матеріалів зі значно більшою, аніж у кремнії, рухливістю. Графен, на думку окремих експертів, міг виявитися ідеальним кандидатом на таку роль.

Коли в 2010 році застосування технологій хімічного осаджування з парової фази (CVD) дозволило отримувати дешеві графенові плівки великих розмірів, поява масової вуглецевої електроніки здавалася питанням найближчого часу. Проте на сьогодні ці прогнози поки не справдилися. На базі графену вже створені газові та біосенсори, світлодіоди, швидкодіючі пристрої енергонезалежної пам'яті, прозорі провідні покриття для фотовольтаїки тощо. Проте польових транзисторів на основі графену, які замінили б у комп'ютерах кремнієві, досі немає. Причиною цього стала безщільна зонна структура графену, яка робить його вольт-амперну характеристику симетричною і відтак ускладнює отримання двох чітко розрізнених станів, які відповідали б логічному «0» і «1». А численні фізичні методи створення в графені забороненої зони (шляхом створення нанострічок, гідрогенізації його поверхні,

внесення механічних напружень тощо) залишаються на сьогодні низькотехнологічними.

Тому, хоча можливість широких «нішових» застосувань графену (в електроніці, фотовольтаїці, сенсоріці, медицині тощо) ніхто сьогодні не ставить під сумнів, тривають інтенсивні пошуки інших графеноподібних матеріалів, які б могли замінити традиційний кремній у комп'ютерах. До них належать матеріали, об'ємні зразки яких утворено моношарами, з'єднаними слабкими ван дер Ваальсовими силами, подібно до того, як шари графену утворюють графіт (h -BN, MoS_2 , α - MoO_3 , V_2O_5), а також, потенційно, низка інших, ще не синтезованих сполук (див. напр. огляди [19, 20]). Водночас графен досі лишається як цікавим самостійним об'єктом для вивчення, так і модельною системою для розгляду інших ідеальних 2D матеріалів.

Хоч як це дивно, теоретичний опис графену було здійснено задовго до експериментального отримання моношарових зразків, у зв'язку з увагою до графіту, зумовленою його використанням в атомних реакторах. Ще в 1947 році канадський теоретик П.Воллес показав, що в наближенні сильного зв'язку поведінка електрону в моношарі графіту – графені визначається рівнянням типу Дірака – Вейля для безмасових нейтрино [21]. Пізніше ці результати було уточнено з урахуванням слабких міжшарових ван дер Ваальсових зв'язків [22, 23], а також узагальнено на випадок вуглецевих нанотрубок [24].

Транспорт електронів у такій екзотичній системі так само почали моделювати ще до отримання графену в експерименті [25]. Вже в першій роботі з отримання графену методом мікрівідшарування піролітичного графіту [5] було показано, що провідність у ньому може мати квазібалістичний характер (що вказувало на високу структурну досконалість зразків). Невдовзі ці результати було підтверджено і вдосконалено в [26]. Експериментальне спостереження [27, 28] особливостей цілочисельного КЕХ з урахуванням наявної вже на той час теорії [13] стало підтвердженням «нейтринного» безмасового характеру носіїв струму в графені.

Упродовж 2000-х років було закладено основи фізики транспортних явищ у графені (див., напр., [9, 28 – 30], а також фундаментальний огляд [12]). При цьому українські теоретики (група Ф.Т.Васька) зробили значний внесок у фізику нерівноважних носіїв у графені (див. огляд [11]). Водночас фізика графену стала частиною навчальних курсів усіх провідних університетів світу: наприклад, Стенфордського [31], Перд'ю [32 – 34], Київського національного університету ім.Т. Г. Шевченка [35].

3. Елементарна теорія зонної структури графену

У цій статті ми дамо виклад простої π -моделі графену в рамках теорії сильного зв'язку [21, 35, 36] й наведемо дані про його зонну структуру. Це дасть нам основу для розрахунку транспортних властивостей графену.

Атом вуглецю має шість електронів, розподілених між орбіталами як $1s^2 2s^2 2p^2$. Внутрішні $1s$ електрони інертні й не беруть участі у формуванні хімічних зв'язків. Натомість $2s, 2p_x, 2p_y$ орбіталі гібридизуються і утворюють у площині xy три нові ps^2 орбіталі, кожна з яких містить один електрон. Ці орбіталі зорієнтовані вздовж ліній, що виходять з ядра і розташовані під кутом 120 градусів одна від одної. Саме ці орбіталі сусідніх атомів формують міцні σ -зв'язки, що зумовлюють гексагональний вигляд ґратки графену. Ці зв'язки визначають, зокрема, механічні властивості графену з його унікальною жорсткістю.

Проте лишається ще $2 p_z$ орбіталі, ортогональна до площини атомів вуглецю. Такі орбіталі різних атомів формують π -зв'язки, які в графіті відповідають за слабкі ван-дер-ваальсові сили між площинами. На кожен $2 p_z$ орбіталь припадає один електрон і, отже, в ізольованому шарі графену на кожен вузол ґратки припадає цей самий один електрон. Такі системи називають напівзаповненими (бо взагалі в одному енергетичному стані можуть перебувати два електрони, які різняться спінами). Саме $2 p_z$ орбіталі зумовлюють дивовижні електронні властивості графену.

Кристалічна ґратка графену є сукупністю двох взаємопроникних ґраток Браве атомів А та В з елементарною коміркою у вигляді правильного ромба (рис. 1).

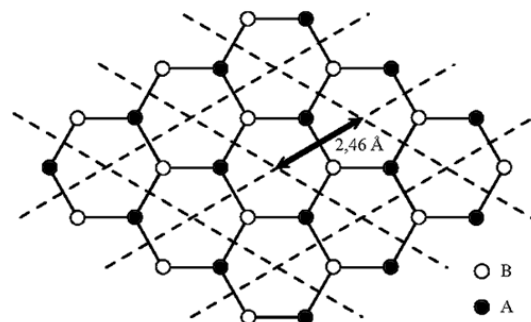


Рис. 1. Елементарна комірка графену й вектор трансляції ґраток Браве А та В.

Період цієї ґратки становить $a = a_0\sqrt{3} \approx 2.46 \text{ \AA}$, де довжина зв'язку між двома сусідніми атомами вуглецю $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$. Зона Бріллюена для графену є правильним шестикутником зі стороною $4\pi/3a$ (рис. 2).

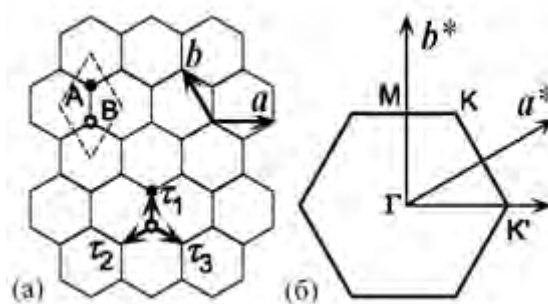


Рис. 2. Ґратка графену (а) і його перша зона Бріллюена (б).

Примітивні вектори трансляції (рис. 2) обрано як: $\mathbf{a} = a(1,0)$ і $\mathbf{b} = a(-1/2, \sqrt{3}/2)$. Вектори, що з'єднують сусідні атоми, є $\boldsymbol{\tau}_1 = a(0, 1/\sqrt{3})$, $\boldsymbol{\tau}_2 = a(-1/2, -1/2\sqrt{3})$, $\boldsymbol{\tau}_3 = a(1/2, -1/2\sqrt{3})$. Вектори оберненої ґрати дорівнюють $\mathbf{a}^* = (2\pi/a)(1, 1/\sqrt{3})$ і $\mathbf{b}^* = (2\pi/a)(0, 2/\sqrt{3})$. Перша зона Бріллюена має дві вузлові точки К та К'. Хвильові вектори, які їм відповідають,

визначаються виразами $\mathbf{K} = (2\pi/a)(-2/3, 0)$ і $\mathbf{K}' = (2\pi/a)(2/3, 0)$. Надалі ми використаємо співвідношення:

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}_1) &= \omega, \quad \exp(i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}_2) = \omega^{-1}, \quad \exp(i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}_3) = 1, \\ \exp(i\mathbf{K}' \cdot \boldsymbol{\tau}_1) &= 1, \quad \exp(i\mathbf{K}' \cdot \boldsymbol{\tau}_2) = \omega^{-1}, \quad \exp(i\mathbf{K}' \cdot \boldsymbol{\tau}_3) = \omega, \end{aligned} \quad (9)$$

де $\omega = \exp(2\pi i/3)$ і задовольняє умову $1 + \omega + \omega^{-1} = 0$.

Нехай $\phi(\mathbf{r})$ позначає $2p_z$ атомну орбіталь атому вуглецю С. Періодичний потенціал ґратки формують дві зміщені одна щодо одної підґратки А та В. Хвильова функція електрона в такому потенціалі є лінійною комбінацією двох блохівських хвиль, побудованих на цих підґратках:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_A} \psi_A(\mathbf{R}_A) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_{\mathbf{R}_B} \psi_B(\mathbf{R}_B) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \quad (10)$$

де амплітуди $\psi_A(\mathbf{R}_A)$ та $\psi_B(\mathbf{R}_B)$ беруться в точках $\mathbf{R}_A = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + \boldsymbol{\tau}_l$ і $\mathbf{R}_B = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b}$ при цілочисельних значеннях n_a і n_b . Знехтуємо інтегралом перекриття двох сусідніх $2p_z$ орбіталей ($S[2p_z(A), 2p_z(B)] = 0$) і врахуємо резонансний інтеграл тільки між сусідніми атомами ($\gamma_0 \approx 3$ еВ), що дозволить отримати всі розв'язки в аналітичному вигляді. Тоді:

$$E\psi_A(\mathbf{R}_A) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l), \quad (11)$$

$$E\psi_B(\mathbf{R}_B) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l),$$

де за нуль відліку енергії взято енергію $2p_z$ орбіталі атому С.

Поклавши $\psi_A(\mathbf{R}_A) = f_A(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A)$ і $\psi_B(\mathbf{R}_B) = f_B(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B)$, одержимо:

$$\begin{pmatrix} 0 & h_{AB}(\mathbf{k}) \\ h_{AB}(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix},$$

$$h_{AB}(\mathbf{k}) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l). \quad (12)$$

Тоді для енергії зонних станів маємо:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \left| \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l) \right|. \quad (13)$$

У відповідності до (10) маємо $E_{\pm}(\mathbf{K}) = E_{\pm}(\mathbf{K}') = 0$. Це означає, що в так званих діраківських точках \mathbf{K} і \mathbf{K}' відсутня енергетична щілина між валентною зоною π і зоною провідності π^* (рис. 3 і 4).

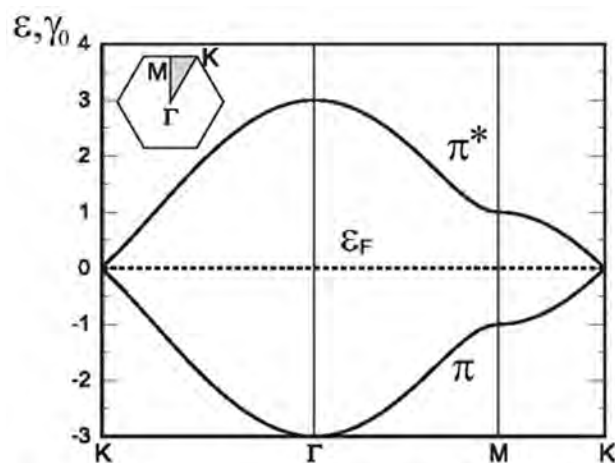


Рис. 3. Симетричний зонний спектр графену в наближенні Гюккеля (інтеграли перекриття $S = 0$; $\gamma_0 \neq 0$).

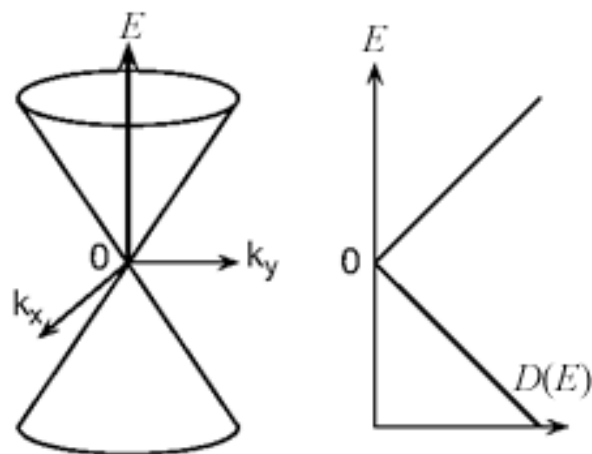


Рис. 4. Зонний спектр і густина станів $D(E)$ в околі \mathbf{K} і \mathbf{K}' .

Розгляньмо поведінку енергії в околі точки \mathbf{K} . Перепишемо \mathbf{k} як $\mathbf{K} + \mathbf{k}$ і розкладемо енергію $E_{\pm}(\mathbf{k})$ за степенями $|\mathbf{k}|a$. В найнижчому, першому порядку одержимо:

$$-\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \exp[-i(\mathbf{K} + \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\tau}_l] = -\omega^{-1} \gamma (k_x - ik_y) \quad (14)$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0. \quad (15)$$

Тому, перевизначивши $f_A(\mathbf{K} + \mathbf{k}) = \tilde{f}_A(\mathbf{k})$ і $f_B(\mathbf{K} + \mathbf{k}) = -\omega \tilde{f}_B(\mathbf{k})$, одержимо:

$$\gamma \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{f}_A(\mathbf{k}) \\ \tilde{f}_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \tilde{f}_A(\mathbf{k}) \\ \tilde{f}_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Використавши матриці Паулі

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

перепишемо (16) як:

$$\gamma(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}) \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = E \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}), \quad \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \tilde{f}_A(\mathbf{k}) \\ \tilde{f}_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (18)$$

де $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$. Аналогічно можна одержати вираз для точки K' . Фактично, для цього досить замінити $\boldsymbol{\sigma}$ у (18) на $\boldsymbol{\sigma}^*$.

Таким чином, в околі точок K і K' зонний спектр графену визначається простим лінійним виразом,

$$E_s(\mathbf{k}) = s\gamma |\mathbf{k}|, \quad s = \pm 1, \quad (19)$$

що й зображено на рис.4. Валентна зона й зона провідності вироджені в точці $E = 0$. Тому графен розглядають як двовимірний безщілинний напівпровідник, або ж як напівметал.

У використаному наближенні ефективної маси (або ж у так званому $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ наближенні), рух електрона поблизу точок K і K' описується рівнянням Шредингера, в якому вектор \mathbf{k} замінено оператором

$$\hat{\mathbf{k}} = -i\vec{\nabla}. \quad (20)$$

Така заміна призводить до рівнянь:

$$\begin{aligned} \gamma(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) &= E \mathbf{F}^K(\mathbf{r}), \\ \gamma(\boldsymbol{\sigma}^* \cdot \hat{\mathbf{k}}) \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) &= E \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (21)$$

де $\mathbf{F}^K(\mathbf{r})$ і $\mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r})$ - двокомпонентні хвильові функції:

$$\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{r}) \\ F_B^K(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} F_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ F_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Рівняння (21) цілком тотожні до рівнянь Дірака – Вейля для нейтрино, за винятком того, що швидкість світла в них замінено на ізотропну швидкість

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\gamma}{\hbar}, \quad (23)$$

яка визначається силою енергетичного зв'язку між двома сусідніми атомами вуглецю й менша від швидкості світла приблизно в 300 разів. Цю швидкість зазвичай називають «швидкістю Фермі», хоча правильніше було б називати її «швидкістю Воллеса» на честь теоретика, який вперше її отримав [21]. Така велика швидкість і стала підставою для високих очікувань щодо надзвичайної швидкодії потенційних польових транзисторів із балістичним графеновим каналом.

Ще раз перепишемо вираз (21) для спектру поблизу точки Дірака у зручному для користування вигляді.

$$E(k) = \pm \hbar v_F k = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2}. \quad (24)$$

Важливою особливістю графену є те, що він може змінювати свій тип провідності. На рис.5 зображено реальну графенову структуру на діелектричній підкладці (як матеріал для неї найчастіше використовують SiO_2 , хоч протягом останніх років тривають пошуки інших підкладок для практичних застосувань – від діелектриків з високим значенням проникності й до сегнетоелектриків; гістерезисні явища, які виникають при цьому виникають у провідності графенового каналу, використовують для створення пристроїв швидкодіючої енергонезалежної пам'яті [37]). Прикладаючи до затвору (на рисунку для нього використано сильно легований n -кремній) позитивну або негативну напругу, можемо інjektувати з контактів у графеновий канал відповідно електро-

ни, або дірки, які заповнюють конус енергій, зображений на рис. 4, до певної енергії Фермі, величина якої залежать від напруги на затворі, діелектричної проникності і товщини підкладки [12]. Якщо $E_F > 0$, графен є n -провідником, а $E_F < 0$ – p -провідником. Таким чином, графен є не тільки єдиним справжнім 2D матеріалом (інші квантові ями мають скінченну довжину вздовж осі z , що є одного порядку з довжиною хвилі де Бройля, і тільки графен має товщину атомного моношару – найменшу можливу з усіх товщин), але, на відміну від квантових ям (де тип провідності визначається умовами виготовлення) змінює тип провідності простою зміною полярності напруги на затворі.



Рис. 5. Реальний польовий транзистор з графеновим каналом на підкладці SiO_2 , поміщений на електричний затвор – сильно легований кремній.

Електрони в графені описуються двокомпонентною хвильовою функцією (22), яку можна переписати як:

$$\begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (25)$$

де $L_x L_y = A$ – площа графену, $\theta = \arctg(k_y / k_x)$. Такий вигляд хвильової функції тягне за собою важливі фізичні наслідки: наприклад, оскільки електрони з квазіхвильовими векторами $+k_x$ і $-k_x$ мають ортогональні хвильові функції, то ймовірність розсіяння на 180° (строго назад) у графені дорівнює нулю. І навпаки, має місце парадокс Клейна: електрон з імовірністю 1 проходить бар'єр p - n -переходу в графені [12]. На описі цього явища ми докладніше зупинимося нижче.

4. Густина станів і концентрація носіїв у графені

Функція густини станів $N(k)dk$ визначає число станів в енергетичному проміжку від k до $k + dk$. Для її знаходження треба площу цього проміжку в 2D просторі квазіхвильових векторів $[k_x, k_y]$, яка дорівнює $2\pi k dk$, помножити на спінове виродження $g_s = 2$, долинне виродження $g_v = 2$, і поділити результат на об'єм елементарної комірки зони Бріллюена, що відповідає фазовому простору, який припадає на один стан, $(2\pi)^2 / L_x L_y$ [38, 39]. В результаті одержуємо:

$$N(k)dk = g_s g_v \frac{2\pi k dk}{(2\pi / L_x)(2\pi / L_y)}, \quad (26)$$

Для лінійного закону дисперсії (24) цей вираз переписується як:

$$N(k)dk = A \frac{2EdE}{\pi(\hbar v_F)^2}. \quad (27)$$

Визначаючи $D(E)dE$ як густину станів на одиницю поверхні графену в інтервалі енергій між E і $E + dE$, і враховуючи, що енергія може бути як додатною, так і від'ємною, з урахуванням (24) остаточно одержуємо:

$$D(E) = \frac{2|E|}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (28)$$

Концентрація електронів у зоні провідності (їх число, віднесене до площі поверхні графену A), дорівнює:

$$n_s(E_F) = \int_0^\infty D(E) f_0(E) dE, \quad (29)$$

Тут індексом s (від англійського *surface* – поверхня) ми нагадуємо про те, що йдеться про 2D електрони, концентрація яких має вимірність $[1/\text{m}^2]$. Оскільки газ безмасових носіїв струму в графені сильно вироджений вже за дуже малих напруг на затворі [12], то східчастий вигляд функції розподілу ($f_0(E) = 1, E \leq E_F$; $f_0(E) = 0, E > E_F$) може вважатися задовільним наближенням навіть для кімнатної температури. Тому перепишемо (29) як:

$$n_S(E_F) = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \int_0^{E_F} dE, \quad (30)$$

тож остаточно для концентрації носіїв струму маємо:

$$n_S(E_F) = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (31)$$

5. Провідність графену

Провідність графену визначається виразами (5), (6). Вона залежить від енергії Фермі E_F , а та, згідно з (31), визначається концентрацією носіїв. Як було показано в [1], число мод провідності в 2D провіднику дорівнює:

$$M(E) = WM_{2D}(E) = W \frac{\hbar}{4} \langle v_x^+(E) \rangle D_{2D}(E), \quad (32)$$

де W – ширина провідника (для нашого випадку вважаємо $W = L_y$), $\langle v_x^+(E) \rangle$ – усереднена швидкість руху електронів у графеновому каналі вздовж позитивного напрямку осі x . Для графену після необхідних усереднень легко показати, що (див. вирази (28), (29) роботи [1])

$$\langle v_x^+(E) \rangle = \frac{2}{\pi} v_F. \quad (33)$$

Оскільки густина станів, що входить до (32), визначається виразом (28), то для числа мод провідності в графені остаточно одержуємо:

$$M(E) = W \frac{2|E|}{\pi \hbar v_F}. \quad (34)$$

На відміну від випадку параболічного закону дисперсії, для якого функції густини станів і числа мод провідності мають різну залежність від енергії (див. рис.3 роботи [1]), у графені обидві ці функції залежать від енергії лінійно:

$$D(E), M(E) \propto E. \quad (35)$$

Тепер можемо обчислити провідність. Використовуючи в (6) східчасту апроксимацію для функції розподілу при $T = 0^\circ K$, одержуємо:

$$\begin{aligned} \sigma'(E) &= \frac{2q^2}{h} \frac{M(E)}{W} \lambda(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \\ &= \frac{2q^2}{h} \frac{M(E)}{W} \lambda(E) \delta(E - E_F), \end{aligned} \quad (36)$$

тож остаточно 2D провідність (5) для графену становить:

$$\sigma_S = \int \sigma'(E) dE = \frac{2q^2}{h} \left(\frac{2E_F}{\pi \hbar v_F} \right) \lambda(E_F). \quad (37)$$

Якщо середня довжина вільного пробігу в графені не залежить від енергії, то провідність графену лінійно залежить від енергії Фермі, а, отже, згідно з (31) пропорційна $\sqrt{n_S}$.

6. Розсіювання носіїв у графені

Характер залежності провідності від енергії Фермі чи від 2D концентрації носіїв струму визначається залежністю середнього шляху вільного пробігу від енергії $\lambda(E)$, що в свою чергу визначається часом релаксації імпульсу (див. [1]):

$$\lambda(E) = \frac{\pi}{2} v_F \tau_p. \quad (38)$$

Як відомо (див. [12]), у графені можуть конкурувати декілька найважливіших механізмів розсіяння: на короткодійних потенціалах (важливий для структурно недосконалого графену з великою кількістю порушень правильної ґратки, зображеної на рис.1; слово «короткодійний» означає те, що цей потенціал локалізований на відстанях порядку сталої ґратки); на акустичних фононах (реалізується для дуже досконалого «протягнутого» графену, що «висить» над затвором); на кулонівському потенціалі іонізованих домішок підкладки (реалізується в більшості експериментів на достатньо досконалому графені при кімнатних температурах). Показано (див. [12, 40]), що для розсіяння на короткодійних потенціалах структурних недосконалостей і на акустичних фононах швидкість розсіяння пропорційна густині станів:

$$\frac{1}{\tau_p} \propto D(E) \propto E, \quad (39)$$

що в означає: час релаксації імпульсу і довжина вільного пробігу обернено пропорційні енергії:

$$\tau_p \propto \lambda(E) \propto E^{-1}. \quad (40)$$

Відтак, відповідно до (37), за домінування розсіювання на структурних недосконалостях і на акустичних фонах провідність графену σ_S повинна бути константою, не залежною ні від E_F , ані від n_S (рис. 6). Але оскільки

$$\sigma_S = qn_S\mu, \quad (41)$$

то це означає, що рухливість μ повинна бути обернено пропорційною до концентрації n_S . Це – фізично вельми неординарна ситуація. Адже на інтуїтивному рівні ми звикли вважати: чим більша кількість носіїв струму, тим більша й провідність.

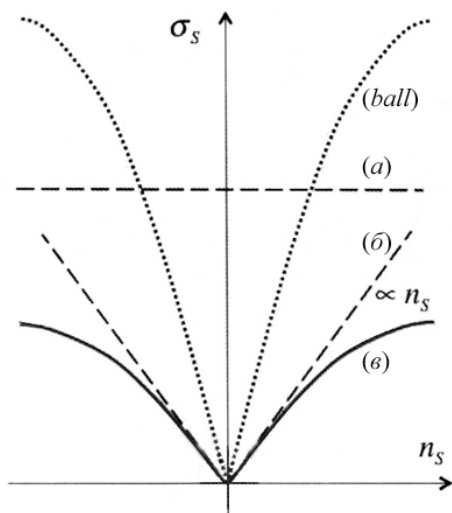


Рис. 6. Якісна картина залежності провідності графену від концентрації носіїв струму: (а) для короткодійних потенціалів розсіювання й для розсіювання на акустичних фонах провідність стала, (б) розсіювання на іонізованих заряджених домішках дає лінійну залежність, (в) сумарна залежність за умови одночасної дії зазначених вище механізмів. Окремо показано також залежність для балістичного режиму провідності.

У випадку розсіювання на екранованих та неекранованих іонізованих домішках, які не-

минуче наявні в діелектричній підкладці, має місце лінійна залежність $\lambda(E)$ від енергії [12]:

$$\lambda(E) = \lambda_{ii}E, \quad (42)$$

що після підстановки в (37) дає квадратичну залежність провідності від E_F . А, з урахуванням (31), ще означає, що провідність у цьому випадку лінійно залежить від концентрації носіїв n_S . Згідно з (41), рухливість у цьому випадку не є функцією концентрації.

На рис. 6 якісно проілюстровано два розглянуті вище випадки: (а) розсіювання на короткодійних потенціалах і на акустичних фонах; (б) розсіювання на іонізованих заряджених домішках. Якщо ці механізми діють одночасно, то ймовірності процесів додаються, й для середньої довжини вільного пробігу маємо:

$$\frac{1}{\lambda_{tot}} = \frac{1}{\lambda_{ii}} + \frac{1}{\lambda_{sr}} \quad (43)$$

і для провідності має місце відомий закон Матіессена:

$$\frac{1}{\sigma_{tot}} = \frac{1}{\sigma_{ii}} + \frac{1}{\sigma_{sr}}. \quad (44)$$

Отже, для обраного значення n_S діє принцип «вузької горловини»: менший з двох вкладів обмежує сумарне значення σ_S , а сумарна залежність $\sigma_S(n_S)$ робиться нелінійна.

Проте в графені можуть виявлятися ще й інші канали розсіювання носіїв струму. У багатьох випадках важливим виявляється розсіювання на полярних оптичних фонах у SiO_2 , або в іншому матеріалі підкладки [12].

Звернімо увагу на те, що в експерименті вимірюють не залежність провідності від концентрації $\sigma_S(n_S)$, а зазвичай – залежність провідності від напруги на затворі $\sigma_S(V_g)$. При цьому концентрація і напруга на затворі пов'язані поміж собою лінійно простим співвідношенням для плоского конденсатора, зображеного на рис.5, обкладками для якого є графеновий канал і затвор: $qn_S = CV_g$, де C –

ємність конденсатора. Таким чином, з урахуванням явного вигляду C , концентрація у «легованому затвором» графені лінійно залежить від напруги на затворі V_g , діелектричної проникності затвору κ , і обернено пропорційна до товщини затвору d :

$$n_s (\text{cm}^{-2}) = 7.2 \cdot 10^{10} \left(\frac{300}{d(\text{nm})} \right) \left(\frac{\kappa}{3.9} \right) V_g (\text{V}). \quad (45)$$

Цифри в (45) нормовано до характеристик кварцової SiO_2 підкладки завтовшки 300 нм, яку використовували в перших роботах на графенову тематику (див. [5]). Тому гранично можливі значення концентрації (й провідності) графенового каналу визначаються полем пробною діелектричної підкладки, яке для SiO_2 становить близько 0.5 В/нм. У більшості випадків ці значення не перевищують 10^{13}cm^{-2} .

7. Рухливість у графені й формула Друде

Рухливість у графені знаходимо, прирівнюючи (37) і (41):

$$\mu = \frac{2q}{h} \frac{1}{n_s} \left(\frac{2E_F}{\pi \hbar v_F} \right) \lambda(E_F). \quad (46)$$

Після підстановки сюди виразу для n_s (31) одержуємо:

$$\mu = \frac{2qv_F}{\pi E_F} \lambda(E_F). \quad (47)$$

Прийнято говорити, що електрони й дірки в графені «безмасові». Очевидну підставу для такого твердження дає те, що лінійний закон дисперсії електронів у графені (24) нагадує так само лінійну частотну дисперсію фотонів $\omega(k)$. Тому для рухливості не варто використовувати формулу Друде з певною визначеною ефективною масою

$$\mu = \frac{q\tau_p}{m^*}, \quad (48)$$

натомість слід відразу використовувати вираз (47). Але, разом і з тим, можна встановити зв'язок між двома підходами. Для цього виразимо довжину вільного пробігу в (47) через час релаксації згідно з (38). Тоді

$$\mu = \frac{q}{E_F / v_F^2} \tau_p(E_F), \quad (49)$$

що нагадує формулу Друде для рухливості (48), якщо під ефективною масою в графені розуміти

$$m^* = \frac{E_F}{v_F^2}, \quad (50)$$

що вочевидь нагадує релятивістський вираз для енергії $E = mc^2$, в якому швидкість світла замінено на v_F . Проте введена так ефективна маса вже не є сталою, а залежить від енергії Фермі.

8. Циклотронна частота в графені

При вміщенні графену в магнітне поле, направлене перпендикулярно до його площини, електрони починають обертатися навколо вектора магнітного поля з циклотронною частотою

$$\omega_c = 2\pi / T, \quad (51)$$

де T – період обертання по коловій орбіті (рис.7) навколо вектора

$$\vec{B} = B_z \hat{z}, \quad (52)$$

Для слабких полів виконується співвідношення:

$$\omega_c \tau_p \ll 1, \quad (53)$$

де τ_p – середній час вільного пробігу електрона.

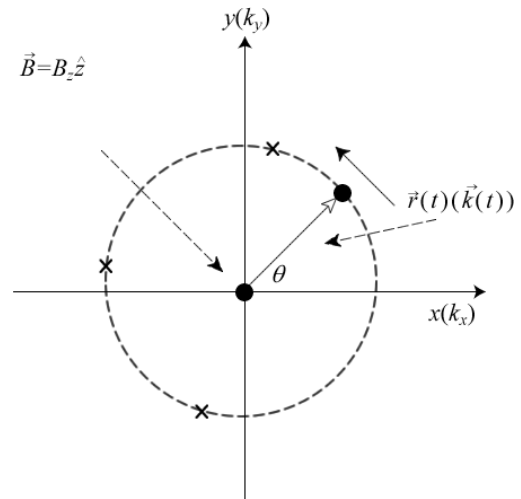


Рис. 7. До розрахунку циклотронної частоти. Хрестиками на траєкторії позначено акти розсіяння.

Для параболического закона дисперсии носителей с эффективной массой m^* , как известно (див. напр. [40])

$$\omega_c = \frac{qB_z}{m^*}. \quad (54)$$

Тоді умову для слабких полів (53) з урахуванням (48) можна переписати як:

$$\mu B_z \ll 1. \quad (55)$$

З (51) та (53) випливає, що для слабких полів

$$T \gg \tau_p, \quad (56)$$

тобто період обертання набагато перевищує час між зіткненнями. Іншими словами, більшість орбіт виявляються незамкненими, й можна спостерігати класичний ефект Холла. В протилежному випадку

$$\omega_c \tau_p \gg 1, \quad (57)$$

що відповідає класично сильним магнітним полям, відбувається ефективно поглинання зовнішнього електромагнітного випромінювання на циклотронній частоті – циклотронний резонанс.

Отримаємо загальний вираз для циклотронної частоти, придатний для довільного закону дисперсії. Для сили Лоренца, яка діє на електрон у магнітному полі, запишемо:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (58)$$

Врахуємо також те, що квазіімпульс зв'язаний з квазіхвильовим вектором

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (59)$$

і запишемо (58) покомпонентно:

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -qv_y B_z, \quad (60a)$$

$$\hbar \frac{dk_y}{dt} = +qv_x B_z, \quad (60b)$$

що дає (рис. 7):

$$\hbar k \frac{d(\cos\theta)}{dt} = -q(v \sin\theta) B_z, \quad (61a)$$

$$\hbar k \frac{d(\sin\theta)}{dt} = +q(v \cos\theta) B_z. \quad (61b)$$

Диференціюючи (61a) за часом і використовуючи (61b), одержуємо:

$$\frac{d^2(\cos\theta)}{dt^2} = -\omega_c^2 \cos\theta, \quad (62)$$

де циклотронна частота для довільного ізотропного зонного спектру дорівнює:

$$\omega_c = \frac{qv}{\hbar k} B_z. \quad (63)$$

Для параболического закону дисперсії

$$v = \frac{\hbar k}{m^*}, \quad (64)$$

що й призводить до відомого виразу (54).

Але для графену $v = v_F$ і $E = \hbar v_F k$; тому для циклотронної частоти в графені з (63) одержуємо:

$$\omega_c = \frac{qB_z}{E_F / v_F^2}. \quad (65)$$

Таким чином, і тут справедливий отриманий нами раніше вираз (50) для ефективної маси.

9. Ефективна маса – загальний підхід

Тотожність виразів для ефективної маси в графені, отриманих з формул для рухливості (50) й для циклотронної частоти (65), вказує, що повинен існувати підхід до визначення ефективної маси, загальніший від традиційного, коли її вводять через другу похідну від зонного спектру поблизу його екстремуму:

$$m^* = \hbar^2 / \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k=0}. \quad (66)$$

Модель ЛДЛ припускає дві еквівалентні форми запису провідності [1, 41, 42]. У першому випадку провідність записується через добуток густини станів $D(E)$ й коефіцієнта дифузії \bar{D} :

$$\sigma(E) = q^2 \bar{D} \frac{D(E)}{L} \left\{ 1, \frac{1}{W}, \frac{1}{A} \right\}, \quad (67)$$

а в другому – через добуток числа мод $M(E)$ в каналі провідності й середньої довжини вільного пробігу $\lambda(E)$:

$$\sigma(E) = \frac{q^2}{h} M(E) \lambda(E) \left\{ 1, \frac{1}{W}, \frac{1}{A} \right\}. \quad (68)$$

У фігурних дужках у (67), (68) – множники для провідників 1D, 2D, 3D вимірності відповідно.

Застосовність моделі Друде обмежена, на той час як вирази для провідності (67) і (68) мають загальне значення. Фундаментальна різниця між цими виразами й теорією Друде полягає в тому що усереднення (5), (6)

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (69)$$

робить провідність властивістю поверхні Фермі: провідність визначається рівнями енергії,

близькими до $E = E_{F_0}$. Натомість у моделі Друде провідність фактично залежить від загальної електронної густини, підсумованої за всім спектром енергій, що й накладає обмеження на застосовність цієї моделі. Адже від діелектриків до металів провідність змінюється на десятки порядків, хоча загальне число електронів і там і там приблизно однакове. Прийнято вважати, що в металі значно більше число «вільних» електронів, – проте саме поняття «вільних» електронів є значною мірою інтуїтивне. Правильна відповідь полягає в тому, що для діелектриків притаманні вельми низька густина станів і число мод провідності саме в околі

$$E = E_{F_0}.$$

Можна показати (див. напр. [41, 42]), що для довільних провідників – не лише кристалічних, а й аморфних, чи навіть молекулярних, - незалежно від конкретного вигляду закону дисперсії $E(p)$, густина станів $D(E)$, швидкість $v(E)$ та імпульс $p(E)$ зв'язані з повним числом електронних станів $N(E)$ з енергією, меншою від значення E , фундаментальним співвідношенням

$$D(E)v(E)p(E) = N(E) \cdot d, \quad (70)$$

де d – вимірність проводника, а повне число станів $N(E)$ записується як:

$$N(E) = \int_{-\infty}^E D(E) dE. \quad (71)$$

Використовуючи (70) для обчислення провідності (67) з урахуванням значення коефіцієнта дифузії [1, 42]

$$\bar{D} = \left\langle v_x^2 \tau_p \right\rangle, \quad (72)$$

для 3D-провідника одержуємо:

$$\sigma(E) = q^2 \frac{N(E) \tau_p(E)}{A \cdot L m(E)}, \quad (73)$$

де масу визначено як:

$$m(E) = \frac{p(E)}{v(E)}. \quad (74)$$

Фундаментальне співвідношення (70) справедливе як для параболічної дисперсії, так і для лінійної. При цьому, виходячи з (73), лише для квадратичного спектру маса носіїв струму не залежить від енергії; для інших законів дисперсії, зокрема й для лінійного, як у графені, це вже не так.

Вираз (73) виглядає точнісінько як у моделі Друде, якщо $N/A \cdot L$ вважати концентрацією електронів n . При низьких температурах це справді так, оскільки усереднення (69) при $E = E_{F_0}$ дає

$$\sigma = \left(q^2 \frac{N(E) \tau_p}{A \cdot L m} \right)_{E=E_{F_0}} = q^2 n \tau_p / m, \quad (75)$$

де $N(E)$ при $E = E_{F_0}$ є повним числом електронів. Однак при ненульовій температурі ситуація складніша й потребує ретельнішого розгляду.

10. Густина фононних станів у графені

Густину фононних станів і фононні моди в моделі ЛДЛ розглянуто нами в [4, 43, 44]. У графені можуть реалізуватися поздовжні LA та поперечні TA акустичні коливання в площині x, y , а також так звані «вигинні» (flexural/ZA) моди, за яких атоми зміщуються з цієї площини по осі z ([45]). Якісно хід цих мод зображено на рис.8.

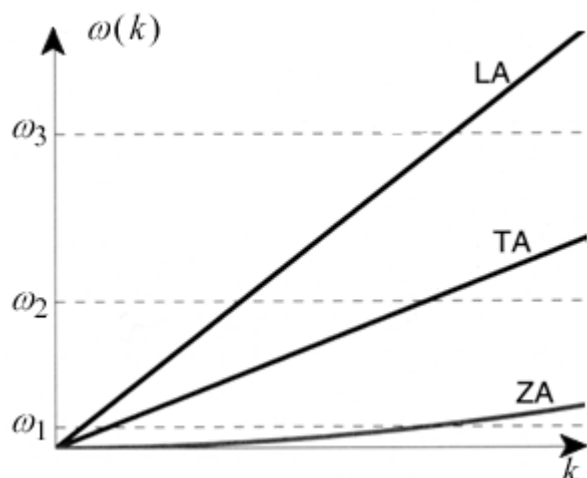


Рис. 8. До обчислення густини фононних станів на різних частотах.

Обчислимо густину фононних станів на певних конкретних частотах ω_1 , ω_2 і ω_3 . Якщо по-здовжні LA і поперечні TA акустичні моди можна апроксимувати лінійною залежністю $\omega(k)$:

$$\omega = v_g^{LA} k, \quad (76a)$$

$$\omega = v_g^{TA} k,$$

то вигинні моди ZA найкраще апроксимуються квадратичною залежністю вигляду:

$$\omega \propto Const^{ZA} \cdot k^2, \quad (76b)$$

де для графену $v_g^{LA} \approx 2 \times 10^4$,

$$v_g^{TA} \approx 1.5 \times 10^4 \text{ м/с},$$

$$Const^{ZA} \approx 5 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с} \quad [45, 46].$$

Використовуючи (76a) і застосовуючи стандартний формалізм [44], для густини фононних LA і TA мод отримаємо:

$$D_{2D}^{LA}(\omega) = \frac{\omega}{2\pi(v_g^{LA})^2}, D_{2D}^{TA}(\omega) = \frac{\omega}{2\pi(v_g^{TA})^2}. \quad (77a)$$

Для ZA натомість маємо:

$$D_{2D}^{ZA}(\omega) = \frac{1}{L^2} \frac{dN_{2D}(k)}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{4\pi \cdot Const^{ZA}}. \quad (77b)$$

На частоті ω_1 (рис.8) вклад у густину фононних станів роблять усі три моди:

$$D_{2D}^{tot}(\omega_1) = D_{2D}^{LA}(\omega_1) + D_{2D}^{TA}(\omega_1) + D_{2D}^{ZA}(\omega_1) = \frac{\omega_1}{2\pi(v_g^{LA})^2} + \frac{\omega_1}{2\pi(v_g^{TA})^2} + \frac{1}{4\pi \cdot Const^{ZA}}, \quad (78a)$$

на частоті ω_2 – тільки моди LA і TA:

$$D_{2D}^{tot}(\omega_2) = D_{2D}^{LA}(\omega_2) + D_{2D}^{TA}(\omega_2) = \frac{\omega_2}{2\pi(v_g^{LA})^2} + \frac{\omega_2}{2\pi(v_g^{TA})^2}, \quad (78b)$$

а на частоті ω_3 – тільки мода LA:

$$D_{2D}^{tot}(\omega_3) = D_{2D}^{LA}(\omega_3) = \frac{\omega_3}{2\pi(v_g^{LA})^2}. \quad (78b)$$

11. Вклад електронів і фононів у теплопровідність графену

Вивчення термічних властивостей графену розпочалося дещо пізніше від вивчення його унікальних електрофізичних чи оптичних властивостей. Проте на цей час їм теж присвячено велику кількість робіт (див. напр. огляд [45]). Оцінимо вклад електронів і фононів у теплопровідність графену. Як відомо, теплопровідність діелектриків визначається фононами, теплопровідність металів – електронами [4]. Для напівметалу графену відповідь на питання про те, який вклад у теплопровідність домінує, не очевидна.

Згідно з (34), число мод електронної провідності в графені складає:

$$M_{2D}(E) = \frac{2|E|}{\pi \hbar v_F}.$$

Натомість для числа мод фононів можна записати [43, 44]:

$$M_{2D}(\omega) = 2v_g(\omega)D_{2D}(\omega) = \frac{k(\omega)}{\pi}. \quad (79)$$

Для LA і TA акустичних фононів знову використаємо лінійне дебаївське наближення (76a), а для ZA фонів – квадратичну апроксимацію (76b). Тоді для числа фононних мод маємо:

$$\begin{aligned} M_{2D}^{LA}(\omega) &= \frac{\omega}{\pi v_g^{LA}}, \\ M_{2D}^{TA}(\omega) &= \frac{\omega}{\pi v_g^{TA}}, \\ M_{2D}^{ZA}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\omega}{Const^{ZA}}}, \end{aligned} \quad (80)$$

де чисельні значення параметрів v_g^{LA} , v_g^{TA} і $Const^{ZA}$ наведено в попередньому параграфі.

Порівнюючи число електронних мод провідності в графені (34) з числом фонових LA і TA мод (80), ми з урахуванням рівності $E = \hbar\omega$ фактично маємо за структурою той самий вираз, за винятком того, що (34) містить ще й двійку, яка описує спінове виродження. Але чисельні значення швидкостей, що входять до (34) і до (80), суттєво різні: швидкість електронів v_F на два порядки вища від групової швидкості фонових v_g . Як наслідок, число електронних мод провідності набагато менше від числа фонових мод. Це наочно видно з рис.9, де залежність числа всіх акустичних фонових мод відкладена разом з густиною електронних мод провідності в інтервалі $0 < E \leq 50$ меВ (цей енергетичний інтервал відповідає на верхній межі значенню $\approx 2kT$ при кімнатній температурі).

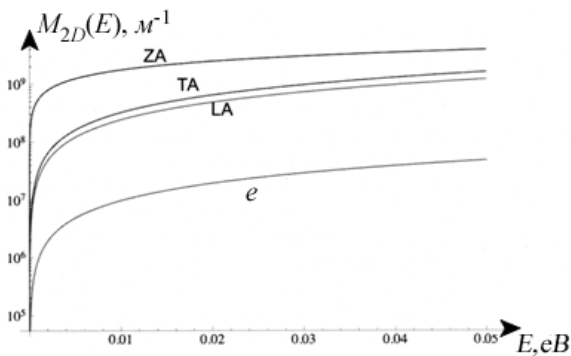


Рис. 9. Залежність числа електронних і фонових мод у графені в інтервалі 50 меВ [46].

Відтак фонони роблять суттєво більший вклад у процес переносу тепла в графені, аніж електрони. А серед усіх фонових акустичних мод найбільший внесок у процес теплоперенесення, принаймні до кімнатних температур, роблять «вигинні» ZA моди [45].

12. Максимальна провідність графену і максимальна частота роботи графенового транзистора

Розгляньмо ідеально чистий графен без дефектів і заряджених домішок підкладки, які

розсіюють електрони. Експериментально таку ситуацію реалізують для так званого «протягнутого» (*stretched*) графену – дуже досконалого графену, отриманого методом мікромеханічного відшарування, під яким витравлено певну ділянку підкладки, і, отже, ділянку самого графену «протягнуто» над підкладкою і затвором [7,8]. Якої провідності при цьому можна очікувати? Оскільки розсіяння на короткодіяних розсіювальних потенціалах недосконалостей ґратки і кулонівських потенціалах заряджених домішок у такій системі немає за означенням, то залишається розсіяння на акустичних фонах. Швидкість такого розсіяння пропорційна густині станів, а для часу розсіяння справедливий вираз [12]:

$$\tau_p(E) = \frac{4\hbar^3 \rho_m v_F^2 v_S^2}{D_A^2 kT} \left(\frac{1}{E} \right), \quad (81)$$

де ρ_m – масова густина графену на одиницю поверхні, v_S – швидкість звуку, D_A – акустичний деформаційний потенціал, який є мірою електрон-фононного зв'язку. Тоді для довжини вільного пробігу, згідно з (38), одержуємо:

$$\lambda(E) = \frac{2\pi\hbar^3 \rho_m v_F^3 v_S^2}{D_A^2 kT} \left(\frac{1}{E} \right). \quad (82)$$

Далі з виразу (37) для поверхневої провідності маємо:

$$\sigma_S = \frac{4q^2 \hbar \rho_m v_F^2 v_S^2}{\pi D_A^2 kT}. \quad (83)$$

Підставляючи значення параметрів графену [29]

$$v_S \approx 2.1 \times 10^4 \text{ м/с}, \quad \rho_m \approx 7.6 \times 10^{-7} \text{ кг/м}^2, \\ D_A \approx 18 \text{ еВ},$$

одержуємо значення:

$$\rho_S = \frac{1}{\sigma_S} \approx 30 \text{ Ом/}\square. \quad (84)$$

Оцінка (84) дає очікувану нижню межу для питомого поверхневого опору (або верхню межу для питомої поверхневої провідності). Однак у реальному графені на підкладці завжди є й інші механізми розсіяння, якими ми в нашій простій оцінці знехтували; й вони не-

минуче збільшать поверхневий опір. Реальні найкращі досягнуті значення для великих графенових плівок, використовуваних як прозорі покриття в фотовольтаїці (при цьому використовувалося «легування» графену диполями сегнетоелектрика PVDF-TrFE, що дозволяло одержати рекордно високі значення концентрацій електронів [47]) становить порядку 100 Ом/□.

Як це співвідноситься з поверхневим опором інших матеріалів? У сучасних MOSFET польових транзисторах на Si з $n_s \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ рухливість в інверсійному шарі становить $\mu_{eff} \approx 250 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Отже, для цього 2D провідника $\rho_s \approx 2500 \text{ Ом}/\square$. Для високопровідного InGaAs з $n_s \approx 2 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ і рухливістю $\mu_{eff} \approx 1 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ опір становить $\rho_s \approx 300 \text{ Ом}/\square$. Нарешті, опір найбільш досконалих ІТО (індій – оксид олова) плівок, які використовуються сьогодні як прозорі покриття в фотовольтаїці, є порядку 100 Ом/□. Отже, прогнозована максимальна провідність графену є справді вельми високою.

Верхню частотну межу для графенового польового транзистора в балістичному режимі легко оцінити з очевидного співвідношення:

$$f = v_F / L. \quad (85)$$

Для мікронної довжини графенового каналу L це приводить до терагерцової частоти, що вже було реалізовано експериментально, що правда, для значно коротших каналів довжиною в 10 нм (див. [48] і посилання в ній). Проте графенові польові транзистори, які працюють у дрейфовому режимі, характеризуються значно нижчими частотами, які залежать від рухливості носіїв у каналі. Задачу про частотні межі для таких транзисторів було розв'язано в [49] з використанням формалізму квантової ємності й кінетичної індуктивності, розвинутого в [50]. Показано, що в цьому випадку:

$$f \sim \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} / L. \quad (86)$$

Для довгого вирощеного методом CVD графенового каналу, де рух електрона має дифузійний характер, а $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \sim \mu \bar{E}_{SD}$, де μ – рухливість електрона, а \bar{E}_{SD} – усереднене в часі електричне поле між контактами витоків і стоку, для поля $\bar{E}_{SD} \sim 10^3 \text{ В}/\text{м}$ і для рухливості $\mu \sim 1 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (що є типовим значенням для не надто досконалого CVD графену) частота матиме порядок мегагерців. Для ще менших полів і менших значень рухливості легко отримати й кілогерцові частоти. Таким чином, варіюючи довжину каналу (від сотень мікронів до міліметрів) і рухливість (у характерному для CVD графену інтервалі 0.1 – 1 м²/В·с), можна сподіватися отримати ефективні фільтри для відповідного частотного діапазону.

13. p-n Перехід і парадокс Клейна у графені

Одним із надзвичайно цікавих об'єктів фізики графену, де цей ідеальний двовимірний матеріал повною мірою виявляє свої нетривіальні властивості, є p-n перехід між областями графенового каналу з різними типами провідності. У графені для його створення непотрібно хімічно легувати різні області донорними й акцепторними домішками (як це роблять у «звичайних» напівпровідниках). Для цього досить прикласти до графенового каналу два різні заізовані один від одного затвори (рис.10а). Якщо до лівого затвору буде прикладено позитивну напругу +U, а для правого – негативну –U, то ліва частина виявиться «легована» електронами, а права – дірками. Але, оскільки в стані термодинамічної рівноваги рівень Фермі для всього каналу єдиний, це означає, що енергія точки Дірака ліворуч від'ємна, а праворуч – додатна, а, отже, для електронів, які рухаються зліва направо (такий струм має місце, коли до витоків прикладено мінус, а до стоку плюс), виникає потенційний бар'єр, висота якого дорівнює подвоєній енергії Фермі, що пов'язана з концентрацією носіїв виразом (31). Для простоти ми вважаємо напругу U на правому й лівому затворах рівною за величиною і протилежною за знаком.

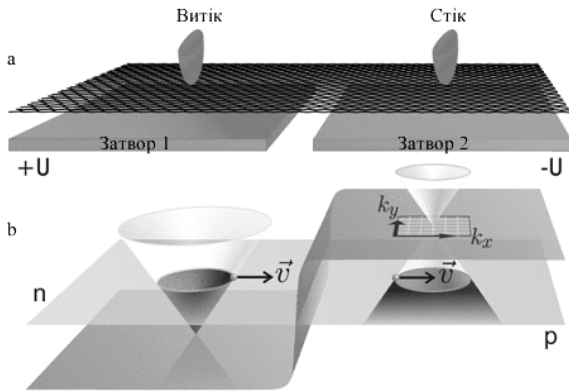


Рис.10. (а) Схематичне зображення р-п переходу в графеновому каналі. Згори до каналу під'єднані електроди витіку й стоку, а знизу – прикладені два затвори, які забезпечують легування каналу різними типами носіїв. **(б)** Формування потенціального бар'єру р-п переходу для електронів, які рухаються зліва направо [51].

Теорію провідності такого р-п переходу було вперше побудовано в [52]. Для цього вигляд потенціального бар'єру для електрона (рис.10b) було апроксимовано простою функцією

$$e\phi(x) \approx \hbar v_F k_F \theta(x/d). \quad (87)$$

Тут функцію $\theta(x/d)$ введено як комбінацію трьох ділянок, двох сталих, і однієї лінійної: $\theta(\pm\infty; \pm d/2) = \pm 1$ за межами переходу, і

$\theta(|x|/d) = 2x/d$ в області самого р-п переходу $d/2 < x < d/2$. Обґрунтованість такої апроксимації добре ілюструє рис. 10. Хвильовий вектор, який відповідає енергії Фермі, при цьому з урахуванням (31) пов'язаний з концентрацією носіїв в області далеко від р-п переходу очевидним виразом:

$$k_F = E_F / \hbar v_F = \sqrt{\pi n}. \quad (88)$$

«Розмір» самого р-п переходу d при цьому визначається як геометрією задачі (напр., відстанню між затворами на рис.10), так і довжиною екранування в графеновому каналі [52, 53].

Обчислимо ймовірність того, що електрон, стартувавши зліва, з n -області з хвильовим вектором k , спрямованим під кутом ϑ до осі x ,

перейде в p -область (рис.11). При цьому розглянемо балістичний випадок, без розсіювання носіїв.

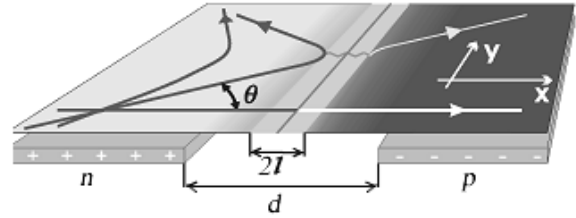


Рис. 11. Проходження електроном р-п переходу.

В центрі р-п переходу, при $x = 0$, кінетична енергія електрона дорівнює $v_F \hbar \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, де $k_x^2 + k_y^2 = k_F^2$. В цій точці потенціальна енергія, описувана (87), дорівнює нулю. Протогом переходу y -компонента хвильового вектора $k_y = k_F \sin \vartheta$ зберігається. Натомість x -компонента визначається виразом:

$$k_x(x) = \sqrt{\frac{(e\phi(x))^2}{v_F^2 \hbar^2} - k_y^2}. \quad (89)$$

Таким чином, класично дозволена область руху електрона визначається умовою додатності підкореневого виразу в (89), або ж:

$$e\phi(x) > v_F \hbar k_y. \quad (90)$$

Це означає, що електрон, рухаючись зліва, не може перейти за точку повороту, розташовану на відстані l зліва від центру р-п-переходу ($x = 0$, рис.11). З урахуванням виразів (87), (90) одержуємо:

$$l = d \sin \vartheta. \quad (91)$$

Якщо $\vartheta = 0$ (електрон рухається строго вздовж осі x), то з (91) випливає те, що класично заборонена область руху взагалі відсутня, і електрон долає бар'єр з імовірністю $w(0) = 1$. Отже, рухаючись «в лоб» на потенціальний бар'єр, електрон не відчуває його взагалі, незалежно від величини своєї кінетичної енергії! Таким чином, ми отримали можливість реалізації в умовах експерименту «на поверхні

письмового столу» суто релятивістського парадоксу Клейна, зумовленого виглядом двох-компонентної хвильової функції у графені (25). Однак, для малих кутів лінійна апроксимація потенціалу (87) в області р-n переходу ($-d/2, +d/2$) призводить у наближенні Вейцмана – Крамерса – Бріллюена до результату:

$$w \sim e^{-2S}, \quad S = i \int_{-l}^l p_x(x) dx = \frac{\pi}{2} \hbar k_F d \sin^2 \vartheta. \quad (92)$$

У кінцевому підсумку для ймовірності долання електроном бар'єру одержуємо:

$$w(\vartheta) = \exp(-\pi \hbar k_F d \sin^2 \vartheta). \quad (93)$$

Зазначмо, що вираз (93) справедливий для порівняно плавного р-n переходу ($k_F d > 1$), і для малих кутів $\vartheta < \pi/2$. Це означає, що струм через р-n перехід обумовлений носіями, які рухаються у відносно вузькому конусі навколо осі x у межах кутів, для яких $\vartheta \leq 1/\sqrt{\pi k_F d}$.

У статті [1] ми показали, що балістична провідність 2D провідника при низьких температурах, коли «вікно провідності» в формулі Ландауера можна апроксимувати δ -функцією, дорівнює

$$G^{ball} = \frac{2q^2}{h} M(E_F). \quad (94)$$

Для графена це наближення «низьких температур», як було показано вище, добре застосовне і при кімнатній температурі, оскільки електронний газ у ньому сильно вироджений вже при найнижчих напругах на затворі [12]. Тому, з урахуванням явного вигляду числа мод провідності (34), одержуємо:

$$G^{ball} = \frac{4q^2}{h} W k_F. \quad (95)$$

Принадно відзначмо, що з (88), (95) випливає коренева залежність балістичної провідності в графені від концентрації носіїв (і, відповідно, на легуючому затворі. Така залежність зображена на рис. 6. Однак у реальних

експериментах вона спостерігається достатньо рідко і лише для достатньо коротких і структурно досконалих графенових каналів.

Для одержання провідності р-n переходу вираз (95) потрібно помножити на ймовірність того, що електрон подолає потенціальний бар'єр (93), і усереднити за кутами:

$$G_{pn}^{ball} = \frac{4q^2}{h} W \int \frac{k_F w(\vartheta)}{2\pi} d\vartheta \approx \frac{2q^2}{\pi \hbar} W \sqrt{\frac{k_F}{d}}. \quad (96)$$

Звернімо увагу на важливу обставину: електрон, який рухається через р-n перехід у протилежному напрямку, справа наліво, взагалі не відчуває ніякого бар'єру (рис.10), і, отже, для протилежної полярності напруг на витоку (плюс) й на стоку (мінус) провідність графенового каналу з р-n переходом у балістичному режимі визначатиметься стандартним виразом (94).

Таким чином, для протилежних полярностей подачі напруги на графеновий канал має місце співвідношення провідностей:

$$G^+ / G^- \sim \sqrt{k_F d}. \quad (97)$$

Отже, для достатньо «розмитого» переходу співвідношення може виявитися великим (порядку 10 й більше), а сам р-n перехід може претендувати на роль ідеального випростувача струму. Як було показано в [54], такий ефект можна реалізувати, створивши в графені р-n перехід шляхом нанесення його на підкладку сегнетоелектрика в області доменної стінки. При цьому «легкування» графену затвором уже не потрібне: з одного боку від доменної стінки самі диполі сегнетоелектрика «легують» графеновий канал електронами, а по другий бік – дірками. «Плавність» р-n переходу при цьому забезпечується великим значенням діелектричної проникності сегнетоелектрика (100 і вище) і зумовленим нею сильним «згладжуванням» електричного потенціалу. Експериментально р-n перехід на доменній стінці використаного як підкладка сегнетоелектрика LiNiO_3 вже було реалізовано експериментально в [55].

14. Термоелектричні властивості графену

В силу своїх унікальних властивостей графен може бути не тільки дуже добрим провідником, але й ефективним матеріалом для термоелектричних пристроїв. Одним із важливих завдань для термоелектрики є отримання високого значення коефіцієнта Зеебека S . З виразу (7) випливає, що коефіцієнт Зеебека визначає в основному різниця між енергією Фермі й енергією дна зони провідності. Мірою того, як рівень Фермі наближається до дна зони провідності знизу, а потім рухається вгору в зоні провідності, коефіцієнт Зеебека зменшується [2, 44].

Яких значень коефіцієнта Зеебека слід очікувати в графені? Коли рівень Фермі в графені проходить через точку Дірака, в якій дотикаються валентна зона і зона провідності, «легкування» графену затвором відсутнє, зумовлена ним концентрація носіїв нульова. Проте за $T > 0$ існують «теплові» електрони і дірки, народжені термічним перекиданням з валентної зони в зону провідності. В силу абсолютної симетричності станів цих «теплових» електронів і дірок, що описуються виразом (24), коефіцієнт Зеебека, виходячи з виразу (7), нульовий (внесок станів, розташованих над рівнем Фермі, рівний за величиною і протилежний за знаком внескові станів, розташованих під рівнем Фермі).

Однак коли напруга на затворі ненульова, у «легваному» таким чином графені, коли рівень Фермі віддалений від точки Дірака на кілька kT (цього легко досягнути експериментально), можна очікувати значення коефіцієнта Зеебека, близького до $S \approx 2 \frac{k}{q}$, оскільки має місце різка асиметрія внесків станів «над» і «під» рівнем Фермі у формулі (7). Справді, експериментально вимірювані значення S у графені для кімнатних температур можуть досягати порядку 100 мкВ/К [56], тобто близько 60% граничної величини $S \approx 2 \frac{k}{q}$. При ще дальшому зростанні рівня Фермі коефіцієнт Зеебека зменшується в силу того, що графен набуває більш металічних характеристик і асиметрія станів «над» і «під» хімпотенціалом у виразі (7) зменшується.

Як видно з рис.12, змінюючи напругу на затворі, можна отримати зміну типу провідності графену і, як наслідок, зміну знаку його коефіцієнту Зеебека. При цьому загальна залежність коефіцієнту Зеебека від напруги на затворі V_g матиме вигляд антисиметричної функції ($S(V_g) = -S(-V_g)$).

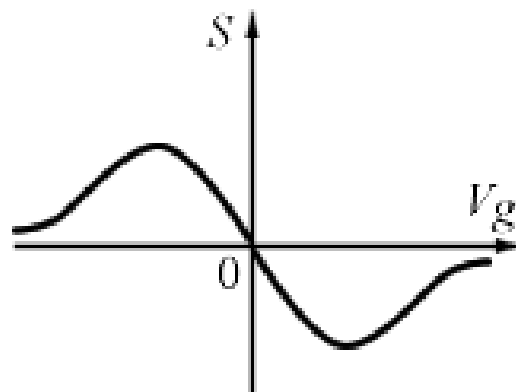


Рис.12. Залежність коефіцієнту Зеебека у графені S від напруги на затворі V_g . Від'ємним напругам відповідає діркова провідність графену, додатним – електронна.

Зрозуміло, що для отримання найкращих термоелектричних характеристик графену слід працювати в області помірних напруг на затворі (яким відповідає віддаленість рівня Фермі від точки Дірака на кілька значень kT).

У роботі [57] теоретично показано, що коефіцієнт Зеебека в графені можна додатково суттєво збільшити, внісши у спектр щільну заборонених станів і зробивши напівметал вузькощільним напівпровідником (експериментально це досягається шляхом внесення дефектів і деформацій, формування графенових нанострічок, гідрогенізації поверхні тощо). При цьому у відповідності до міркувань, викладених у [2, 44], має спостерігатися максимум коефіцієнту Зеебека при наближенні рівня Фермі до краю щільності.

Зведення аналітичних виразів для термоелектричних коефіцієнтів графену в балістичному й дифузійному режимі наведено в [58].

Підіб'ємо підсумки: в нашій статті з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрома [1 – 3, 59, 60] ми обговорили такі важливі характеристики графену, як густина електронних станів і залежність концентрації носіїв струму від напруги на затворі; залежність числа мод провідності від енергії й величина максимальної провідності; різні механізми розсіяння носіїв у графені, зумовлена цим рухливість, визначена згідно з формулою Друде; циклотронна частота і ефективна маса носіїв у графені; частоті межі роботи графенового польового транзистора; функція густини фононних станів; порівняльний вклад електронів і фононів у теплопровідність графену; провідність графенового каналу з р-п переходом і парадокс Клейна; залежність коефіцієнта Зеєбека в графені від напруги на затворі. При цьому поза межами статті залишилися велика кількість явищ, також пов'язаних з провідністю графену (наявність мінімальної квантової провідності, особливості квантового ефекту Холла тощо). Автори сподіваються, що отримані в статті відомості стануть корисними і при дальшому ознайомленні читачів з «фізикою графену».

На завершення наголосімо: стаття є наслідком прослуховування одним з нас (ЮОК) курсів лекцій «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications», прочитаних онлайн в 2011 році проф. Марком Лундстромом (Mark Lundstrom), а також «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts», прочитаних он-лайн в 2012 і 2015 роках проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta) в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u]. В ній також використано напрацювання авторського курсу «Фізика конденсованого середовища», який інший автор (МВС) упродовж останніх років читає для магістрів радіофізичного факультету Київського національного університету імені Т. Г. Шевченка.

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

Список використаної літератури

- [1]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Uzahal'nena model' elektronnoho transportu v mikro- i nanoelektronici. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **12**, 3, 4 – 27 (2015) (in Ukrainian).
- [2]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Termoelektrychni yavlyshcha ta prystroi z pozytsii uzahalnenoї modeli transportu elektroniv. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **12**, 4, 5 – 18 (2015) (in Ukrainian).
- [3]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Termoelektrychni koefitsiienty v uzahalnenii modeli transportu elektroniv. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **13**, 1, 5 – 24 (2016) (in Ukrainian).
- [4]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Perenos tepla fononamy v uzahalnenii modeli Landauera-Datta-Lundstroma. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **13**, 2, 16 – 35 (2016) (in Ukrainian).
- [5]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 – 669 (2004).
- [6]. M. V. Strikha. Fizyka hrafenu: stan i perspektyvy. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **7**, 3, 5 – 13 (2010) (in Ukrainian).
- [7]. A. K. Geim. Graphene: Status and Prospects. *Science*. **324**, 1530 – 1534 (2009).
- [8]. K. S. Novoselov. Beyond the wonder material. *Physics World*. **22**, 8, 27 – 30 (2009).
- [9]. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, A. K. Geim. Elektronnyy transport v grafene. *Usp. fiz. nauk.* **178**, 7, 776 – 780 (2008) (in Russian).
- [10]. A. K. Geim, K. S. Novoselov. The Rise of Graphene. *Nature Mater.* **6**, 183 – 191 (2007).
- [11]. M. V. Strikha. Nerivnovazhni elektrony y dirky v hrafeni (ohliad). *Sensor Electronics Microsys. Tech.* **8**, 1, 10 – 19 (2011) (in Ukrainian).
- [12]. S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 – 470 (2011).

- [13]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146801 (2005).
- [14]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Transport of Dirac quasiparticles in graphene: Hall and optical conductivities. *Phys. Rev. B*, **73**, 245411 (2006).
- [15]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, H. Beck. Magnetic oscillations in planar systems with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. *Phys. Rev. B*, **69**, 075104 (2004).
- [16]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Magnetic oscillations in planar systems with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. II. Transport properties *Phys. Rev. B*, **71**, 125124 (2005).
- [17]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256802 (2006).
- [18]. V. P. Dragunov, I. G. Neizvestnyy. *Nanostruktury: fizika, tekhnologiya, primeneniya*. Novosibirsk: NGTU (2008) (in Russian).
- [19]. Mingsheng Xu, Tao Liang, Minmin Shi, Hongzheng Chen. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **113**, n 5, 3766 – 3798 (2013).
- [20]. Qing Tang, Zhen Zhou, and Zhongfang Chen. Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **5**, issue 5, 360 – 379 (2015).
- [21]. P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622 – 629 (1947).
- [22]. J. W. McClure. Diamagnetism of Graphite, *Phys. Rev.* **104**, 666 – 671 (1956).
- [23]. J. C. Slonczewski, P. R. Weiss. Band Structure of Graphite, *Phys. Rev.* **109**, 272 – 279 (1958).
- [24]. T. Ando. Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan* **74**, 777 – 817 (2005).
- [25]. N. H. Shon, T. Ando. Quantum transport in two-dimensional graphite system, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2421 – 2429 (1998).
- [26]. R. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I.V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature* **438**, 197 – 200 (2005).
- [27]. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201 – 204 (2005).
- [28]. N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, T. Stauber. Phenomenological study of the electronic transport coefficients of graphene. *Phys. Rev. B*, **76**, 073412 (2007).
- [29]. W. Zhu, V. Perebeinos, M. Freitag, P. Avouris. Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene. *Phys. Rev. B*, **80**, 235 – 402 (2009).
- [30]. V. Perebeinos, P. Avouris. Inelastic scattering and current saturation graphene, *Phys. Rev. B*, **81**, 195442 (2010).
- [31]. Robert B. Laughlin. Condensed Matter Theory (II): Graphene Band Structure / Graphene Density of States: <http://large.stanford.edu/courses/>.
- [32]. Supriyo Datta. Graphene Bandstructures (Purdue University, 2008: www.nanohub.org/resources/5710).
- [33]. Supriyo Datta. Graphene Density of States I (Purdue University, 2008: www.nanohub.org/resources/5721).
- [34]. Supriyo Datta. Graphene Density of States II (Purdue University, 2008: www.nanohub.org/resources/5722).
- [35]. E. V. Horbar, S. H. Sharapov. *Osnovy fizyky hrafenu*, Kyiv (2013) (in Ukrainian).
- [36]. Yu. O. Kruglyak, N. Ye. Kruglyak. Metodicheskie aspekty rascheta zonnoy struktury grafena s uchetom σ -ostova. Teoreticheskie osnovy. *Vestnik Odes. gos. ekolog. un-ta* **13**, 207 – 218 (2012) (in Russian).
- [37]. Maksym V. Strikha. Non Volatile Memory of New Generation and Ultrafast IR Modulators Based on Graphene on Ferroelectric Substrate. In: *Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors and Energy Harvesting*. Editors A. Nazarov, F. Balestra,

- V. Kilchytska, D. Flandre. Springer, 163 – 178 (2014).
- [38]. Mark Lundstrom. Sums in k -space / Integrals in Energy Space (Purdue University, 2009: www.nanohub.org/resources/7296).
- [39]. Dionisis Berdebes, Tony Low, Mark Lundstrom. Lecture Notes on Low Bias Transport in Graphene: An Introduction (Purdue University, 2009: www.nanohub.org/resources/7435).
- [40]. M. Lundstrom, C. Jeong. Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013; www.nanohub.org/resources/11763).
- [41]. Yu. Kruglyak, M. Strikha. Landauer – Datta – Lundstrom generalized electron transport model for micro- and nanoelectronics. In: *2015 IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings*. Kyiv: NTUU “KPI”, 70 – 74 (2015).
- [42]. Yu. O. Kruglyak, N. Yu. Kruglyak, M. V. Strikha. Uroky nanoelektroniky: vynyknennia strumu, formuluivannia zakonu Oma i mody providnosti v kontseptsii «znyzu vhoru». *Sensor Electronics Microsys. Tech.* **9**, 4, 5 – 30 (2012) (in Ukrainian).
- [43]. Yu. Kruglyak, M. Strikha. Heat flow by phonons in Landauer – Datta – Lundstrom transport model for micro- and nanoelectronics. In: *2015 IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings*. Kyiv: NTUU “KPI”, 75 – 80, 2015.
- [44]. Yu. O. Kruglyak, N. Yu. Kruglyak, M. V. Strikha. Uroky nanoelektroniky: termoelektrychni yavyscha v kontseptsii «znyzu-vhoru». *Sensor Electronics Microsys. Tech.* **10**, 1, 6 – 21 (2013) (in Ukrainian).
- [45]. Denis Nika and Alexander A Balandin. Two-dimensional phonon transport in graphene. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 233203 (2012)
- [46]. D. Singh, J. Y. Murthy, T. S. Fisher. Spectral phonon conduction and dominant scattering pathways in graphene. *J. Appl. Phys.* **110**, 094312 (2011).
- [47]. A. I. Kurchak, M. V. Strikha. Providnist hrafenu na sehnetoelektryku PVDF-TrFE. *UFJ* **59**, 623 – 628 (2014) (in Ukrainian).
- [48]. J. Zheng, L. Wang, R. Quhe, Q. Liu, H. Li, D. Yu, W.N. Mei, J. Shi, Z. Gao, J. Lu. Sub-10 nm gate length graphene transistors: operating at terahertz frequencies with current saturation. *Sci. Rep.* **3**, 1314 – 1322 (2013).
- [49]. M. V. Strikha. Chastotni mezhi dlia hrafenovoho providnoho kanalu, zumovleni naiavnistiu kvantovoi yemnosti ta kinetychnoi induktyvnosti, *UFJ* **60**, No 4. 355 – 359 (2015) (in Ukrainian).
- [50]. S. Salahuddin, M. Lundstrom, S. Datta. Transport effects on signal propagation in quantum wires. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **52**: N 8, 1734 – 1742 (2005).
- [51]. J. R. Williams, L. DiCarlo, C. M. Marcus, Quantum Hall effect in a gate-controlled p–n junction of graphene. *Science*, **317**, 638 (2007).
- [52]. V. Cheianov, V. Falko, Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n–p junctions in graphene.” *Phys.Rev. B*, **74**, 041403 (2006).
- [53]. N. M. Zhang, M. M. Fogler, Nonlinear screening and ballistic transport in a graphene p-n junction. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 116804 (2008).
- [54]. Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, and Maksym V. Strikha. Ballistic conductivity of graphene channel with p-n junction at ferroelectric domain wall. *Applied Physics Letters*. **108**, 232902 (2016).
- [55]. C. Baeumer, D. Saldana-Greco, J. M. P. Martirez, A. M. Rappe, M. Shim, L. W. Martin. Ferroelectrically driven spatial carrier density modulation in graphene. *Nature communications* **6**, 6136 (2015).
- [56]. A. F. Varlamov, A. V. Kavokin, I. A. Lukyanchuk, S. G. Sharapov. Anomalnye termoelektricheskie i termomagnetnye svoystva grafena. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. **182**, 1229-1234 (2012) (in Russian).
- [57]. S. G. Sharapov and A. A. Varlamov. Anomalous growth of thermoelectric power in gapped graphene. *Phys. Rev. B* **86**, 035430 (2012).

- [58]. Yu. A. Kruglyak. Grafen v transportnoy modeli Landauera – Datta – Lundstroma. *ScienceRise* №2(7), 93 – 106 (2015) (in Russian).
- [59]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Uzahalnena model Landauera – Datta – Lundstroma v zastosuvanni do transportnykh yavlyshch u hrafeni. *Ukrainskyi fizychnyi zhurnal. Ohliady*. **10**, 3 – 32 (2015) (in Ukrainian).
- [60]. Supriyo Datta. *Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport*. Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2012; www.nanohub.org/courses/FoN1.

Стаття надійшла до редакції 16.07.2016 р.

PACS numbers: 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

TRANSPORT PHENOMENA IN GRAPHENE IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

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

Odessa State Environmental University

E-mail: quantumnet@yandex.ua

** Taras Shevchenko National University of Kyiv*

V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Summary

On the basis of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the following characteristics of graphene such as the density of electronic states and the carriers concentration dependence on gate voltage, the number of modes dependence on energy and maximum conductivity value, different mechanisms of carriers scattering in graphene, and the corresponding mobility in graphene determined through the Drude formula, the cyclotron frequency and the carriers effective mass in graphene, frequency limits for graphene FET, phonon density of states function, conductivity of p-n junction in the graphene channel, the relative contribution of electrons and phonons into the thermal conductivity of graphene, dependence of Seebeck coefficient in graphene on gate voltage are discussed in the tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students.

The article also presents a brief review of the development of a graphene physics, the references for the main works both theoretical and experimental in the field of graphene studies are presented. It is stressed, that the examination within the generalized Landauer – Datta – Lundstrom transport model enables the non-contradictory description of plentitude of physical phenomena in graphene, which obviously can not be described within a traditional approach, based on Drude model. The theoretical examination in the article is always followed with a comparison with available experimental data. It is demonstrated how graphene due to its unique physical characteristics permits to reveal relativistic effects, typical for a high energy physics in the ‘writing desk top’ experiments. Finally, the perspectives of the application of graphene and graphene-like materials in modern nanoelectronics devices are discussed.

Keywords: graphene, transport equations, transport coefficients, conductivity modes, cyclotron frequency, effective mass, thermal conductivity

PACS numbers: 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет,
E-mail: quantumnet@yandex.ua

* Київський національний університет ім.Т.Шевченка,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Реферат

У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома обговорюються такі характеристики графену, як густина електронних станів і залежність концентрації носіїв струму від напруги на затворі; залежність числа мод провідності від енергії й величина максимальної провідності; різні механізми розсіяння носіїв у графені, зумовлена цим рухливість, визначена згідно з формулою Друде; циклотронна частота і ефективна маса носіїв у графені; частоті межі роботи графенового польового транзистора; функція густини фононних станів; порівняльний вклад електронів і фононів у теплопровідність графену; провідність р-n переходу в графеновому каналі; залежність коефіцієнту Зеєбека в графені від напруги на затворі.

У статті також дано огляд розвитку фізики графену, наведено посилання на основні експериментальні й теоретичні роботи із розглянутих аспектів графенової тематики. Наголошується на тому, що розгляд у рамках узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома дозволяє несуперечливо описати набір фізичних явищ у графені, для яких очевидно незастосовний традиційний підхід, базований на моделі Друде. Теоретичний опис постійно супроводжується порівнянням із наявними у літературі експериментальними даними. Показано, яким чином графен завдяки своїм унікальним фізичним властивостям дозволяє виявити в експериментах «на поверхні письмового столу» суто релятивістські ефекти, властиві для фізики високих енергій. Обговорено перспективи подальшого застосування графену і графеноподібних матеріалів у пристроях сучасної наноелектроніки.

Ключові слова: графен, транспортні рівняння, транспортні коефіцієнти, моди провідності, циклотронна частота, ефективна маса, теплопровідність

PHYSICAL SENSORS

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

УДК 617.7-537.32-073

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВНУТРИГЛАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

*Л. И. Анатичук^{1,2}, Н. В. Пасечникова³, Р. Р. Кобылянский^{1,2}, Н. В. Гаврилюк¹, В. А. Науменко³,
В. В. Мирненко³, Р. Э. Назаретян³, О. С. Задорожний³*

¹ Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, г. Черновцы, 58029,
Украина; anatyach@gmail.com, romakobylianskyi@ukr.net;

² Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,
г. Черновцы, 58012, Украина;

³ ГУ «Институт глазных болезней и тканевой терапии им. В.П. Филатова НАМН Украины»,
Французский бульвар, 49/51, г. Одесса, 65061, Украина,
тел. +38-067-4862026, filatovinfo@ukr.net, zadoroleg@mail.ru

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВНУТРИГЛАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

*Л. И. Анатичук, Н. В. Пасечникова, Р. Р. Кобылянский, Н. В. Гаврилюк, В. А. Науменко,
В. В. Мирненко, Р. Э. Назаретян, О. С. Задорожний*

Аннотация. В работе представлены результаты разработки и экспериментальных исследований многоканального термоэлектрического устройства с измерительными термопарными датчиками, предназначенными для измерения внутриглазной температуры. Описаны принцип работы, строение и технические характеристики такого устройства, а также его преимущества перед известными мировыми аналогами. С помощью разработанного устройства в эксперименте *in vivo* определены особенности распределения температуры в глазу кролика при различной температуре окружающей среды.

Ключевые слова: термоэлектрический датчик, внутриглазная температура, глаз кролика

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ДАТЧИКИ ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ ВНУТРІШНЬООЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

*Л. І. Анатичук, Н. В. Пасечнікова, Р. Р. Кобилянський, М. В. Гаврилюк, В. О. Науменко,
В. В. Мирненко, Р. Е. Назаретян, О. С. Задорожний*

Анотація. У роботі представлені результати розробки та експериментальних досліджень багато-канального термоелектричного пристрою з вимірювальними термопарними датчиками, призначеними для вимірювання внутрішньоочної температури. Описано принцип роботи, будову і технічні характеристики такого пристрою, а також його переваги перед відомими світовими аналогами. За допомогою розробленого пристрою в експерименті *in vivo* визначено особливості розподілу температури в оці кролика при різній температурі навколишнього середовища.

Ключові слова: термоелектричний датчик, внутрішньоочна температура, око кролика

THERMOELECTRIC SENSORS FOR REGISTRATION OF INTRAOCULAR TEMPERATURE

*L. I. Anatyshuk, N. V. Pasyechnikova, R. R. Kobylanskyi, N. V. Gavrilyuk, V. A. Naumenko,
V. V. Myrnenko, R. E. Nazaretyan, O. S. Zadorozhnyy*

Abstract. The paper presents the results of development and experimental study of multichannel thermoelectric device with thermocouple sensors for intraocular temperature measurement. The working principle, structure and technical characteristics of this device and its advantages over the known world analogues were described. Intraocular temperature distribution in the rabbit eye at different ambient temperature was experimentally studied.

Keywords: thermoelectric sensor, intraocular temperature, rabbit eye

Вступлення. Искусственная гипотермия широко применяется в ходе кардиохирургических вмешательств и считается эффективным способом нейропротекции. Выполнение таких операций требует непрерывного мониторинга температуры тела больного [1]. Для хирургического лечения ряда глазных заболеваний (например, отслойка сетчатки) используются ирригационные растворы с температурой ниже температуры внутриглазных сред. Следовательно, эти хирургические вмешательства также выполняются в условиях искусственной локальной гипотермии глаза и требуют мониторинга внутриглазной температуры в ходе операции для обеспечения максимальной ретинопротекции. Однако сегодня этому вопросу не уделяется должного внимания. Наш взгляд температурный контроль во время

проведения офтальмохирургических вмешательств повысит как эффективность, так и безопасность проводимого лечения.

Для измерения температуры глаза было предложено использовать бесконтактные и контактные методы. Бесконтактные методы измерения (например, инфракрасная термография) позволяет оценить лишь температуру наружной поверхности глаза [2]. Для измерения внутриглазной температуры был разработан ряд устройств и измерительных зондов [3, 4]. Однако предложенные устройства и методики измерений имели значительные недостатки, поскольку измерительные зонды изготавливались из материалов с высокой теплопроводностью, что приводило к ошибкам измерений температуры [5]. Следовательно, разработка новых измерительных устройств с учетом уже

известных недостатков позволит повысить точность регистрируемых внутриглазных температур.

Цель. Разработать термоэлектрические датчики для измерения внутриглазной температуры и изучить в эксперименте особенности распределения температуры в различных отделах глаза кролика в зависимости от температуры окружающей среды.

Материал и методы. Термоэлектрическое устройство для измерения внутриглазной температуры было разработано в Институте термоэлектричества НАН и МОН Украины в рамках договора о сотрудничестве с ГУ «Институт глазных болезней и тканевой терапии им. В.П. Филатова НАМН Украины» [6-8]. Устройство предназначено для измерения температуры тканей биологических объектов и исследования динамических тепловых процессов, происходящих в органах биологических объектов. Устройство состоит из микропроцессорного модуля регистрации температуры, измерительных зондов с термоэлектрическими датчиками, стыковочного устройства, а также компьютера с программным обеспечением для визуализации и регистрации температурных показателей в режиме реального времени. С помощью USB-кабеля результаты измерений температуры могут быть переданы на персональный компьютер. Внешний вид термоэлектрического устройства и измерительного термопарного зонда приведены на рисунке 1.

Термоэлектрические датчики температуры изготовлены на основе термопар L-типа (хромель-копель). Датчик размещен в корпусе стандартной канюли из политетрафторэтилена. Спай термопары приварен к теплоконцентратору из медицинской нержавеющей стали и закреплен на конце иглы канюли. Подводящие провода термопары переходят из канюли в кабель длиной 1.5 м и заканчиваются вилок. Стык кабеля и канюли герметизирован медицинским силиконовым герметиком, который является химически нейтральным и допускает термическую или химическую стерилизацию изделия (как обычного медицинского инструмента).



Рис.1а. Внешний вид термоэлектрического устройства для регистрации внутриглазной температуры



Рис.1б. Внешний вид измерительного зонда с термоэлектрическим датчиком температуры

С помощью вилки через стыковочное устройство измерительный зонд подключается к микропроцессорному модулю регистрации температуры. Стыковочный модуль имеет 4 розетки, к которым может быть одновременно подключено до 4 термоэлектрических датчиков. Подключается стыковочное устройство модуля регистрации температур с помощью разъема DB-37f. Розетки в стыковочном устройстве смонтированы на медном теплоконцентраторе, в котором тоже размещен прецизионный датчик температуры (платиновый термометр сопротивления). С его помощью

измеряется температура «холодных» концов термопар – опорная температура.

Вилки измерительных зондов и розетки стыковочного устройства имеют обозначения полярности. Для уменьшения уровня наводок неиспользованные входы измерителя закорочены заглушками – отдельные вилки с закороченными штырьками.

Микропроцессорный модуль регистрации температур выполнен на основе прибора Triton-9004T, который имеет 8-канальный 24-разрядный аналогово-цифровой преобразователь (АЦП). В таком измерителе температуры используются первых 4 канала, а остальные каналы закорочены. При необходимости их можно «разкоротить» и использовать для дополнительного измерения еще по 4 каналам. Максимальное входное напряжение измерительного канала ± 1.17 В. Модуль регистрации температуры питается от аккумуляторной батареи, а также может работать от сетевого адаптера или получать питание через USB-кабель при совместной работе с компьютером. С помощью такого адаптера выполняется зарядка аккумуляторной батареи. Подзарядка аккумулятора устройства также происходит от персонального компьютера.

Особенностью микропроцессорного модуля регистрации температуры является возможность отдельно устанавливать чувствительность для каждого из каналов в зависимости от типа термопар. Устройство может измерять температуру с заданным временным интервалом в диапазоне от 4 секунд до 2 часов. Данные о результатах измерений записываются в энергонезависимую память. Емкость памяти устройства – 50 тысяч ячеек. Программирование каналов микропроцессорного модуля регистрации и считывание информации выполняется с помощью персонального компьютера через USB-кабель.

Технические характеристики термоэлектрического устройства для измерения внутриглазной температуры представлены в таблице 1.

В эксперименте *in vivo* на 21 кролике (42 глаза) породы Шиншилла (возраст 1 год, масса 3.5-4 кг) после эпibuльбарной анестезии проводилось измерение температуры наружной поверхности роговицы путем прямого контакта с наконечником зонда. Регистрация температуры проводилась в режиме реального времени через каждые 4 секунды, и выполнялось не менее пяти измерений в каждом отделе. Далее температура регистрировалась

Таблица 1

Технические характеристики термоэлектрического устройства для измерения внутриглазной температуры [7]

№	Технические характеристики	Значение
1.	Диапазон измерения температуры	(-10 ÷ +120) °С
2.	Точность измерения температуры	$\pm 0,05$ °С
3.	Количество каналов измерения температуры	4
4.	Период регистрации температуры	от 4 с до 2 час.
5.	Диаметр измерительных зондов	0,6 мм
6.	Измерение температуры в режиме реального времени	+
7.	Время непрерывной работы устройства от полностью заряженных аккумуляторов	100 час.
8.	Питание устройства: Li-Ion аккумулятор 950 мА/час сетевой адаптер AC220V/DC12V,1A	+ +
9.	Зарядка аккумуляторов от интерфейса USB	+
10.	Тип интерфейса обмена данными с ПК	USB
11.	Геометрические размеры микропроцессорного модуля	(125×90×60) мм
12.	Геометрические размеры стыковочного устройства	(70×55×25) мм
13.	Вес устройства	0,5 кг

при помещении измерительного зонда в нижний свод конъюнктивы, а затем в верхний свод конъюнктивы. После введения кролика в наркоз температура измерялась повторно на наружной поверхности роговицы и в сводах конъюнктивы, а далее, после формирования хирургического доступа, температура измерялась в передней камере глаза, в переднем, среднем и заднем отделах стекловидного тела, в сетчатке/сосудистой оболочке заднего полюса глаза, в субтеноновом пространстве. В переднюю камеру измерительный зонд вводился через туннельный парацентез размером 0.7 мм, в стекловидное тело – через склеротомию диаметром 0.6 мм в проекции плоской части цилиарного тела в 2-3 мм от лимба. В субтеноново пространство термозонд вводился через конъюнктивальный разрез в верхнепереднем квадранте.

Также проводилась регистрация ректальной температуры кролика, температуры и относительной влажности воздуха в помещении. Всех экспериментальных животных разделили на 3 группы. В первой группе (11 кроликов, 22 глаза) проводилось измерение температуры в различных отделах глаза при температуре окружающей среды 23-25°C, во второй группе (5 кроликов, 10 глаз) – 14.5-15.5°C, в третьей группе (5 кроликов, 10 глаз) – 30-32°C.

Всем экспериментальным животным проводилась биомикроскопия и офтальмоскопия. При проведении хирургических вмешательств

применялся наркоз в виде внутримышечных инъекций 10% раствора тиопентала натрия в дозе 1.0 мл на 1 кг массы животного. На подготовительном этапе к хирургическому вмешательству и в ходе операции в оба глаза выполнялись инстилляции 0.5% раствора проксиметакаина гидрохлорида с периодичностью 20 минут. Следуя правилам асептики и антисептики, после хирургического вмешательства кроликам проводились инстилляctions 20% раствора сульфацил-натрия, 0.3% раствора офлоксацина.

Работа с экспериментальными животными проводилась согласно Европейской конвенции о защите позвоночных животных, используемых для исследовательских и других научных целей (Страсбург, 1986), и закону Украины «О защите животных от жестокого обращения» (2006). Для статистической обработки данных исследования была использована программа Statistica 10.0.

Результаты. При анализе полученных результатов значимых различий в температурных показателях правого и левого глаза экспериментальных животных во всех трех группах выявлено не было. Это наблюдение относится как к наружным отделам глаза, в которых проводились измерения (нижний конъюнктивальный свод, верхний конъюнктивальный свод, наружная поверхность роговицы), так и внутренним отделам глаза кролика (передняя камера, различные отделы стекловидного тела,

Таблица 2

Распределение температуры в различных отделах глаза кролика

Отдел глазного яблока	Средняя t в 1 группе*, °C ± SD	Средняя t во 2 группе*, °C ± SD	Средняя t в 3 группе*, °C ± SD
нижний свод к-вы	37.65±0.70	34.52±0.34**	37.5±0.48
верхний свод к-вы	36.82±0.66	33.62±0.61**	36.7±0.51
роговица	34.41±0.80	29.42±0.74**	34.6±0.66
передняя камера	35.97±0.73	31.68±1.0**	36.12±0.61
передняя часть ст. тела	36.96±0.77	33.06±0.8**	37.43±0.48
средняя часть ст. тела	37.40±0.87	33.8±0.61**	37.9±0.54
задняя часть ст. тела	37.50±0.88	34.05±0.57**	38.12±0.52
сетчатка/сосудистая	37.64±0.87	34.1±0.56**	38.45±0.6**
с/т пространство	37.78±0.77	34.1±0.49**	38.47±0.76

* t – температурные данные, полученные после введения кролика в наркоз.

** – p<0,05 – по сравнению со средними показателями в 1 группе.

сетчатка/сосудистая оболочка, субтеноново пространство).

В эксперименте было подтверждено существование перепада температур между разными отделами глаза. Так в первой группе, ожидаемо, наименьшая температура была зарегистрирована на уровне наружной поверхности роговицы и после введения животных в наркоз, в среднем составила $34.41 \pm 0.80^\circ\text{C}$, что значимо ниже по сравнению с температурой в нижнем и верхнем конъюнктивальном своде ($p < 0.0001$). Температура в передней камере глаза кролика была выше по сравнению с температурой наружной поверхности роговицы и в среднем была определена на уровне $35.97 \pm 0.73^\circ\text{C}$ ($p < 0.0001$). Максимальная внутриглазная температура зафиксирована при контакте измерительного зонда с сетчаткой и составила в среднем $37.64 \pm 0.87^\circ\text{C}$. В субтеноновом пространстве была зарегистрирована температура $37.78 \pm 0.77^\circ\text{C}$, которая оказалась незначимо выше температуры сетчатки ($p = 0.65$). Таким образом, разность температур между наружной поверхностью роговицы и сетчаткой составила 3.23°C , между наружной поверхностью роговицы и субтеноновым пространством 3.37°C .

Температура различных отделов глаза, зарегистрированная в эксперименте в трех группах животных, представлена в таблице 2.

Несмотря на изменения температуры окружающей среды в трех группах животных после введения в наркоз в различных отделах глаза общая схема распределения внутриглазной температуры сохранялась. В 1 группе температурный перепад между наружной поверхностью роговицы и передней камерой глаза составил 1.56°C , во 2 группе – 2.26°C , а в 3 группе – 1.52°C . Температурный перепад между передней камерой глаза и средним отделом стекловидного тела в 1 группе составил 1.43°C , во 2 группе – 2.12°C , а в 3 группе – 1.78°C . Разность температур между средним отделом стекловидного тела и сетчаткой (субтеноновым пространством) в 1 группе составил 0.24°C (0.38°C), во 2 группе – 0.3°C (0.3°C), а в 3 группе – 0.55°C (0.57°C). Следовательно, температурный градиент между наружной по-

верхностью роговицы и сетчаткой в 1 группе составил 3.23°C , во 2 группе – 4.68°C , а в 3 группе – 3.85°C .

После введения животных в наркоз во второй группе ректальная температура была самая низкая и соответствовала $37.34 \pm 0.5^\circ\text{C}$, в первой группе – $38.73 \pm 0.94^\circ\text{C}$, а в третьей – $39.5 \pm 0.55^\circ\text{C}$. При этом отмечены значимые различия между ректальной температурой в 1 и 2 группе ($p = 0.0002$), между 1 и 3 группой ($p = 0.0001$), между 2 и 3 группой ($p = 0.02$).

При проведении эксперимента были зарегистрированы два случая интраоперационных осложнений в виде частичного гемофтальма во время формирования хирургического доступа и а также один случай отслоения сетчатки в послеоперационном периоде.

Обсуждение. В 1962 г. В. Schwartz и М. R. Feller опубликовали работу, посвященную измерению температуры в различных отделах глаза кроликов. Для измерения внутриглазных температур авторы применили устройство на основе термистора. В качестве измерительного зонда для регистрации внутриглазных температур использовалась металлическая игла длиной 7.62 см и диаметром 0.7 мм [4]. В 1983 г. D. R. May с соавторами определяли влияние перфузии передней камеры ирригационными растворами разной температуры на изменения температуры в отделах глаза у кроликов. В работе был использован термометр, изготовленный на основе термопары, представляющий собой металлический зонд с тупым наконечником диаметром 0.64 мм и длиной 2.5 см. Погрешность измерения термометра составляла $\pm 1^\circ\text{C}$ [3]. Следует отметить, что в данных работах использовались металлические зонды, обладающие высокой теплопроводностью. Кроме того, в работе D.R. May с соавторами, перед измерением температуры для осуществления процессов ирригации/аспирации передней камеры выполнялось два прокола роговицы металлическими иглами диаметром 0.7 и 0.8 мм, а затем один из проколов расширялся металлическими ножницами до 3 мм. По данным экспериментальных (*in vitro*) и теоретических исследований, проведенных I. Fatt и J.F. Forester в 1972 г., известно, что показатели температуры тканей глаза, зарегистрированные металличе-

скими зондами, по сравнению со значениями температуры, зафиксированными зондами с низкой теплопроводностью, могут оказаться ниже на несколько градусов [5].

В нашей работе температура, зарегистрированная у животных первой группы в передней камере глаза, составила 35.97°C (первая группа животных) и оказалась выше по сравнению с опубликованными ранее данными (32.5°C в работе D. R. May и 33°C в работе V. Schwartz) приблизительно на 3-3.5°C [3, 4]. Существенные различия в температурных показателях, зарегистрированных в передней камере глаза, по всей видимости, связаны с небольшим объемом влаги передней камеры кролика, который составляет лишь 0.25–0.3 мл, а также с непосредственным контактом роговицы с окружающей средой. Поэтому введение в переднюю камеру металлического инструмента при формировании хирургического доступа и металлического измерительного зонда приводит к ощутимой потере тепла и регистрации более низких температур. В нашей работе измерительный зонд был изготовлен из политетрафторэтилена с низким показателем теплопроводности, а также формировался минимальный хирургический доступ, необходимый лишь для введения термозонда, что привело к снижению теплопотери в момент измерения температуры и регистрации более высоких показателей.

В меньшей степени теплопотери заметны при измерении температуры в стекловидном теле, поскольку его объем у кролика составляет 1-1.5 мл и отсутствует прямой контакт стекловидного тела с внешней средой. Температура в среднем отделе стекловидного тела (первая группа животных) в нашем исследовании составила 37.4°C и в меньшей степени отличалась от данных вышеупомянутых авторов (35.5 и 36.56°C) [3, 4].

Таким образом, кровообращение в хориоидее является основным источником тепла в глазу животных и человека. Кровь, поступая в глаз с температурой практически равной температуре тела, формирует тепловой градиент, который индуцирует переход тепла от крови к тканям глаза. Чем интенсивнее кровообращение, тем больше количество тепла передается тканям глаза. Кровообращение в радужной

оболочке и цилиарном теле также является источником тепла. Однако, в меньшей степени, поскольку кровообращение в радужной оболочке и цилиарном теле относительно мало по сравнению с кровотоком хориоидеи. Тепло, распределившееся по тканям глаза, переходит в окружающую среду через поверхность роговицы путем конвекции и радиации [9].

Выводы

1. Впервые разработан и изготовлен термоэлектрический измерительный зонд на основе термодипольного L-типа в корпусе стандартной канюли из материала политетрафторэтилена с низким показателем теплопроводности, что дало возможность повысить точность измерения внутриглазной температуры путем снижения теплопотерь через измерительный зонд. Также разработано многоканальное термоэлектрическое устройство с компьютерным программным обеспечением для регистрации и визуализации внутриглазной температуры, позволяющее проводить измерения в режиме реального времени с высокой точностью (в диапазоне температур -10°C ÷ +120°C с погрешностью измерения ± 0.05°C).

2. Используя разработанные термоэлектрические датчики, в эксперименте *in vivo* изучено распределение температуры в глазу кролика и подтверждено существование перепада температур между разными отделами глаза. Так, при температуре окружающей среды 23.8°C разность температур между наружной поверхностью роговицы и сетчаткой глаза кролика составила 3.23°C.

3. При снижении или повышении температуры окружающей среды происходит увеличение разности температур между наружными и внутренними отделами глаза кролика. Так, при температуре воздуха 24°C перепад температур между наружной поверхностью роговицы и сетчаткой составил 3.23°C, при температуре 15°C он составил 4.68°C, а при температуре воздуха 31°C перепад температур составил 3.85°C.

Список использованной литературы

[1]. H. Saad, M. Aladawy. Temperature management in cardiac surgery // *Glob. Cardiol. Sci. Pract.*, 1, pp. 44–62 (2013).

[2]. C. Purslow, J. Wolffsohn. Ocular surface temperature: a review // *Eye Contact Lens*, 31, pp. 117–123 (2005).

[3]. D. R. May, R. J. Freedland. Ocular hypothermia: anterior chamber perfusion // *Br. J. Ophthalmol.*, 67, pp. 808-813 (1983).

[4]. B. Schwartz, M. R. Feller. Temperature gradients in the rabbit eye // *Invest. Ophthalmol.*, 1(4), pp. 513-521 (1962).

[5]. I. Fatt, J. F. Forester. Errors in eye tissue temperature measurements when using a metallic probe // *Exp. Eye Res.*, 14, pp. 270-276 (1972).

[6]. L. I. Anatychuk, N. V. Pasychnikova, O. S. Zadorozhnyy, R. E. Nazaretyan, V. V. Myrnenko, R. R. Kobylanskyi, N. V. Gavrilyuk. Original device and approaches to the study of temperature distribution in various eye segments (experimental study) // *J. Ophthalmol. (Ukraine)*, 6, pp. 50-53 (2015).

[7]. L. I. Anatychuk, N. V. Pasychnikova, O. S. Zadorozhnyy, R. R. Kobylanskyi, M. V. Gavrilyuk, R. E. Nazaretyan, V. V. Myrnenko. Thermoelectric device for measurement of intraocular temperature // *Journal of Thermoelectricity* 3, pp. 31-40 (2015).

[8]. L. I. Anatychuk, N. V. Pasychnikova, O. S. Zadorozhnyy, R. R. Kobylanskyi, N. V. Gavrilyuk, R. E. Nazaretyan, V. V. Myrnenko, Use of Thermoelectric Device for Studying Temperature Distribution in Different Parts of the Rabbit Eye, Proceedings of research and practical conference with international engagement “The Filatov Readings 2015” dedicated to 140 anniversary of V. P. Filatov (Odessa, Ukraine), p. 188 (2015).

[9]. R. Mapstone. Determinants of ocular temperature // *Br. J. Ophthalmol.*, 52, pp. 729-741 (1968).

Стаття надійшла до редакції 09.08.2016 р.

UDC 617.7-537.32-073

THERMOELECTRIC SENSORS FOR REGISTRATION OF INTRAOCULAR TEMPERATURE

*L. I. Anatychuk^{1,2}, N. V. Pasychnikova³, R. R. Kobylanskyi^{1,2},
N. V. Gavrilyuk¹, V. A. Naumenko³, V. V. Myrnenko³, R. E. Nazaretyan³, O. S. Zadorozhnyy³*

¹ The Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine;

² The Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University;

³ State Institution “The Filatov Institute of Eye Diseases and Tissue Therapy of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine”

Summary

Purpose. To develop thermoelectric sensors for measuring of intraocular temperature and to study temperature distribution in different parts of the rabbit eye, depending on the ambient temperature. **Materials and methods.** The experiment was performed on 21 rabbits (42 eyes) which were divided into 3 groups depending on the ambient temperature. For temperature measurement, the thermoelectric device was developed consisting of the module for temperature registration, the measuring probes with thermocouple sensors and the computer with software. **Results.** The lowest temperature was noted in the outer corneal surface, and then it increased gradually in the inner segments of the eye and reached its maximum in the retina and subtenon space. A temperature gradient between the outer corneal surface and the retina was 3.23°C, 4.68°C and 3.85°C in Group I, II and III, respectively. **Conclusions.** The thermoelectric probe based on L-type thermocouples in the body of a standard polytetrafluoroethylene cannula with a low thermal conductivity was designed and manufactured. The

temperature distribution in the rabbit eye was studied and the existence of the temperature gradient between the different parts of the eye in the in vivo experiment was confirmed. Raising and lowering of the ambient temperature increases the temperature gradient between the external and internal structures of the rabbit eye.

Keywords: thermoelectric sensor, intraocular temperature, rabbit eye

УДК 617.7-537.32-073

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ДАТЧИКИ ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ ВНУТРІШНЬООЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

*Л. І. Анатичук^{1,2}, Н. В. Пасєчнікова³, Р. Р. Кобилянський^{1,2}, М. В. Гаврилюк¹, В. О. Науменко³,
В. В. Мирненко³, Р. Е. Назаретян³, О. С. Задорожний³*

¹ Інститут термоелектрики НАН і МОН України;

² Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича;

³ ДУ «Інститут очних хвороб і тканинної терапії ім. В. П. Філатова НАМН України»

Реферат

Мета. Розробити термоелектричні датчики для вимірювання внутрішньоочної температури і вивчити в експерименті особливості розподілу температури в різних відділах ока кролика в залежності від температури навколишнього середовища. **Матеріал та методи.** Експеримент проводився на 21 кролі (42 ока). Всіх експериментальних тварин розділили на 3 групи в залежності від температури навколишнього середовища. Для вимірювання температури було розроблено термоелектричний пристрій, що складається з вимірювальних зондів з термоелектричними датчиками, мікропроцесорного модуля реєстрації температури, а також комп'ютера з програмним забезпеченням для візуалізації і реєстрації температурних показників в режимі реального часу. **Результати.** Найнижчі показники температури були зареєстровані на зовнішній поверхні рогівки та поступово зростали у внутрішніх відділах ока, досягаючи максимальних значень на рівні сітківки і в субтеноновому просторі. Температурний градієнт між зовнішньою поверхнею рогівки і сітківкою в 1 групі склав 3,23°C, у 2 групі 4,68°C, а в 3 групі 3,85°C. **Висновки.** Вперше розроблено та виготовлено термоелектричний вимірювальний зонд на основі термопар L-типу в корпусі стандартної канюлі з політетрафторетилену з низьким показником теплопровідності. В експерименті in vivo вивчено розподіл температури в оці кролика і підтверджено існування перепаду температур між різними відділами ока. При зниженні або підвищенні температури навколишнього середовища відбувається збільшення різниці температур між зовнішніми і внутрішніми відділами ока кролика.

Ключові слова: термоелектричний датчик, внутрішньоочна температура, око кролика

CHEMICAL SENSORS

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

PACS 73.63.-b

УДК 537.312

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, Ю. Ю. Горбенко

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна,
Тел. (032)239-46-23, e-mail: iolenych@gmail.com

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, Ю. Ю. Горбенко

Анотація. Створено сенсорні елементи на основі композитних плівок полі-3,4-етилендіоксітіофену у поєднанні з нанокристаллами поруватого кремнію та оксиду цинку. Зареєстровано збільшення електричного опору нанокompозиту внаслідок адсорбції молекул аміаку, етанолу та ацетону. Для оцінки сенсорних властивостей розраховано адсорбційну чутливість одержаних композитних плівок і досліджені їх динамічні характеристики. Встановлено, що максимальна чутливість сенсорних елементів знаходиться в діапазоні концентрацій аналізованих газів 1–2 %, а час відклику становить 60–80 с. Керувати функціональними параметрами плівкових сенсорів можна змінюючи співвідношення між вмістом напівпровідникових наночастинок у гібридному композиті.

Ключові слова: сенсори, адсорбційна чутливість, нанокompозит, поруватий кремній, оксид цинку, полі-3,4-етилендіоксітіофен

GAS SENSORS BASED ON THE ORGANIC-INORGANIC NANOCOMPOSITES

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, Yu. Yu. Horbenko

Abstract. Sensor elements based on composite films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene combined with nanocrystals of porous silicon and zinc oxide were created. Increasing of nanocomposite electrical resistance due to adsorption of ammonia, ethanol and acetone molecules was registered. To evaluate the

sensor properties, adsorption sensitivity of obtained composite films was calculated and their dynamic characteristics were studied. It was established that the maximum sensitivity of the sensor elements ranges between concentrations 1–2% of the analyzed gases and response time is 60–80 s. To control functional parameters of the sensor films, the content ratio of semiconductor nanoparticles in hybrid composite can be changed.

Keywords: sensors, adsorption sensitivity, nanocomposite, porous silicon, zinc oxide, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

И. Б. Оленич, Л. С. Монастырский, Е. И. Аксimentьева, Ю. Ю. Горбенко

Аннотация. Созданы сенсорные элементы на основе композиционных пленок поли-3,4-этилендиокситиофена в сочетании с нанокристаллами пористого кремния и оксида цинка. Зарегистрировано увеличение сопротивления нанокompозита в результате адсорбции молекул аммиака, этанола и ацетона. Для оценки сенсорных свойств была рассчитана адсорбционная чувствительность полученных композитных пленок и исследованы их динамические характеристики. Установлено, что максимальная чувствительность сенсорных элементов находится в диапазоне концентраций анализируемых газов 1–2%, а время отклика составляет 60–80 с. Управлять функциональными параметрами пленочных сенсоров можно изменяя соотношение между содержанием полупроводниковых наночастиц в гибридном композите.

Ключевые слова: сенсоры, адсорбционная чувствительность, нанокompозит, пористый кремний, оксид цинка, поли-3,4-этилендиокситиофен

Вступ

Швидкий розвиток наноелектроніки пов'язаний з пошуком нових функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями. Сьогодні приділяється значна увага вивченню властивостей композитних середовищ, які поєднують в собі властивості полімерів і неорганічних наночастинок різної природи. Перспективною основою органо-неорганічних композитів є електропровідні полімери, характерною рисою яких є наявність спряженої системи π -електронних зв'язків [1,2]. Перекривання електронних рівнів зумовлює утворення єдиної делокалізованої системи, яка визначає електропровідні властивості спряжених полімерів. Особливу увагу привертає полі-3,4-етилендиокситиофен (ПЕДОТ) завдяки досить високій електропровідності та цікавим електрохімічним властивостям [3-5]. За допомогою легування електропровідність ПЕДОТ може змінюватися від в широких межах – від 0,1 до 10^8 Ом·см. Ці зміни відбуваються під

дією допування – дедопування спряженого полімерного ланцюга частинками донорного або акцепторного типу, зокрема, молекулами газів, що розширює перспективу застосування полімеру в сенсорній електроніці [6-8].

Інкorporація в електропровідні полімери напівпровідникових компонентів, таких як наночастинки поруватого кремнію (ПК) та оксиду цинку (ZnO), дає змогу максимально використати окисно-відновну активність спряжених полімерів, розмірні ефекти і значну площу поверхні напівпровідникових наноструктур [9,10]. Наноструктури ПК і ZnO з розвинутою поверхнею виявляють суттєву залежність електричних і люмінесцентних властивостей від адсорбції молекул різних газів чи парів органічних речовин та викликають значний інтерес як чутливі елементи хімічних і біологічних сенсорних пристроїв [11-14].

Можна очікувати, що використання композитів на основі ПЕДОТ у поєднанні з напівпровідниковими нанокристаллами може сприяти

підвищенню чутливості до хімічних сполук, селективності та швидкодії плівкових сенсорів, виготовлених за відносно простою і недорогою технологією [15]. Тому мета цієї роботи полягала у створенні сенсорних елементів на основі композитних плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO і вивченні впливу адсорбції молекул аміаку (NH_3), етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та ацетону ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) на їх електричні параметри.

Експеримент

Для виготовлення плівки гібридного композиту ПЕДОТ–por-Si–ZnO використовувались полі-3,4-етилендіокситіофен у вигляді водної суспензії із вмістом основної речовини 1%, стабілізованої аніонною поверхнево активною речовиною – полістиренсульфоною кислотою, яка одночасно діє як кислотна легуюча домішка [3], частинки ZnO розміром до 100 нм виробництва фірми Sigma-Aldrich Co (США) і нанокристали ПК.

Шари ПК були отримані методом електрохімічного травлення кремнієвих пластин товщиною 400 мкм кристалографічної орієнтації (100), електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см в етанольному розчині фтористоводневої кислоти у співвідношенні $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$. Густина анодного струму була постійною в часі і становила 30 мА/см², а тривалість процесу анодування 10–20 хв. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК [16], робоча поверхня кремнієвої пластини опромінювалась вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт упродовж всього процесу електрохімічного травлення. Після промивання зразків дистильованою водою та висушування на повітрі з поверхні пластини механічним методом знімався поруватий шар у вигляді дрібнодисперсного порошку. Одержаний порошок ПК змішувався з наночастинками ZnO у різному об'ємному співвідношенні (2:1 та 1:2).

Гібридний композит ПЕДОТ–ПК–ZnO був отриманий шляхом змішування 0,25 мл суміші наночастинок ПК та ZnO з 0,75 мл розчину по-

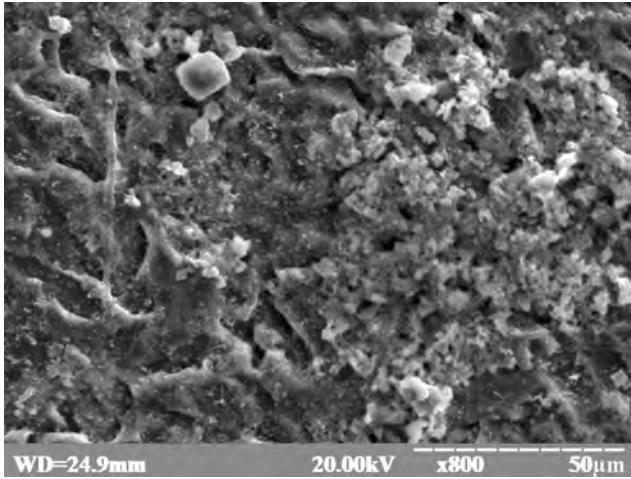
лімеру ПЕДОТ. Одержану суспензію піддавали ультразвуковій обробці, після чого наносили на скляну підкладку розміром 8×8 мм та висушували при кімнатній температурі впродовж 3-х діб для випаровування розчинника і формування монолітної плівки. У результаті на підкладці утворилась плівка нанокompозиту ПЕДОТ–ПК–ZnO товщиною близько 20 мкм, на поверхню якої були осажені термовакуумним методом срібні контакти, товщиною близько 0,5 мкм на відстані 4 мм один від одного.

Мікроструктура гібридної плівки ПЕДОТ–ПК–ZnO була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) Selmі РЕММА-102.

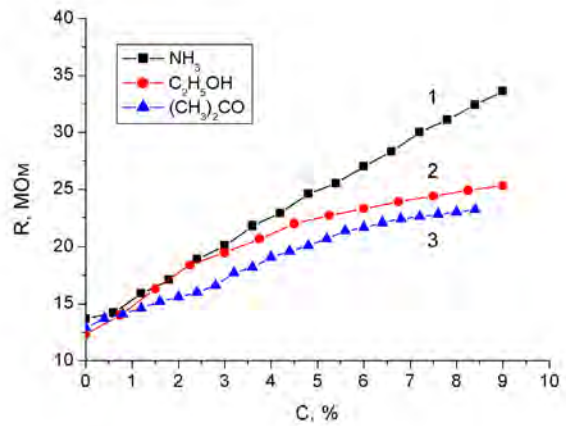
Дослідження адсорбційно-десорбційних процесів у плівкових сенсорних елементах на основі композиту ПЕДОТ–ПК–ZnO під дією молекул аміаку, етанолу та ацетону проводились у герметичній камері, газове середовище якої можна було змінювати. Контроль за газовим середовищем здійснювався за допомогою системи напуску газів СНА-2. Вимірювання електричних параметрів досліджуваних сенсорних елементів здійснювали за допомогою електрометра В7-30.

Результати та їх обговорення

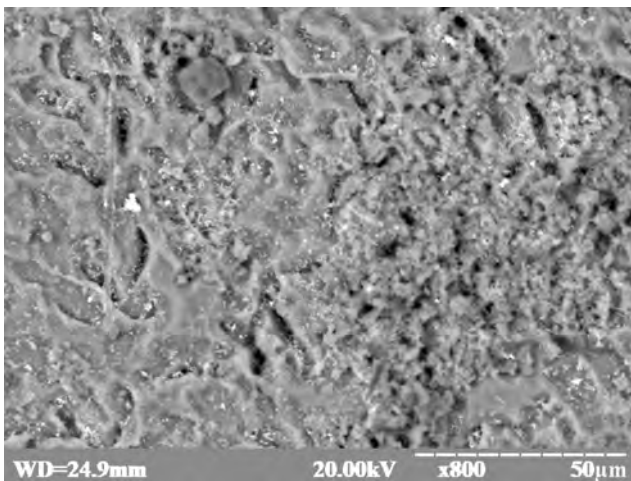
Утворення суцільної плівки нанокompозиту ПЕДОТ–ПК–ZnO підтверджується даними скануючої електронної мікроскопії. СЕМ-зображення поверхні гібридної плівки в режимі вторинних і пружно відбитих електронів приведені на Рис. 1. Дослідження виявили значний розкид дисперсності порошку ПК, змішаного з наночастинками ZnO. У режимі пружно відбитих електронів ділянки СЕМ-зображення з більшою яскравістю можна ідентифікувати як наноструктури ZnO (див. Рис.1,б). Суміш напівпровідникових наночастинок була інтегрована в полімерну плівку, рельєф якої зумовлював збільшення робочої поверхні сенсорного елемента і, відповідно, підвищення його чутливості.



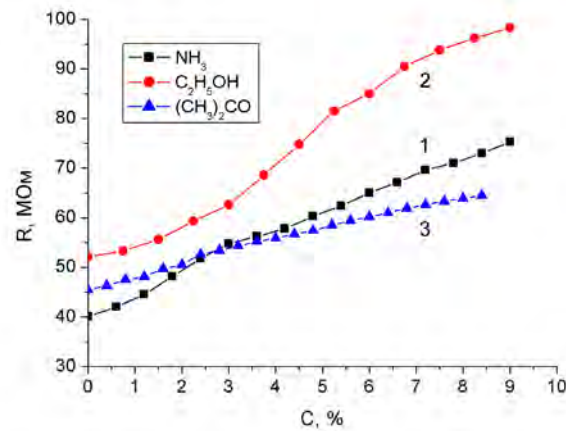
(а)



(а)



(б)



(б)

Рис. 1. СЕМ зображення поверхні плівки композиту ПЕДОТ–ПК–ZnO в режимі вторинних (а) та пружно відбитих (б) електронів.

Рис. 2. Залежність електричного опору плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO з співвідношенням нанокристалів ПК:ZnO=2:1 (а) і ПК:ZnO=1:2 (б) від концентрації молекул аміаку (1), етанолу (2) і ацетону (3).

Експериментальні дослідження виявили суттєву залежність електричних параметрів композитних плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO від складу оточуючої атмосфери. У випадку збільшення концентрації молекул аміаку, етанолу чи ацетону в експериментальній камері спостерігалось монотонне зростання електричного опору сенсорного елемента на основі нанокompозиту ПЕДОТ–ПК–ZnO, причому характер залежності був схожий для зразків із різним співвідношенням напівпровідникових компонентів (Рис. 2).

При низьких концентраціях молекул аміаку (до 10 %) композитна плівка з об'ємним співвідношенням нанокристалів ПК:ZnO=2:1 володіла лінійною концентраційною залежністю електричного опору (див. Рис.2,а), що є вагомою перевагою при розробці газових сенсорів і свідчить про рівномірну чутливість сенсорного елемента до молекул NH₃ у широкому діапазоні їх концентрації. У випадку адсорбції молекул C₂H₅OH та (CH₃)₂CO спостерігалась сублінійна залежність опору плівки ПЕДОТ–ПК–ZnO від концентрації молекул досліджуваних органічних сполук.

Композитна плівка з об'ємним співвідношенням нанокристалів ПК:ZnO=1:2 володіла майже лінійною залежністю опору від концентрації молекул ацетону, а також більшим діапазоном зміни електричного опору внаслідок адсорбції молекул етанолу (див. Рис.2,б).

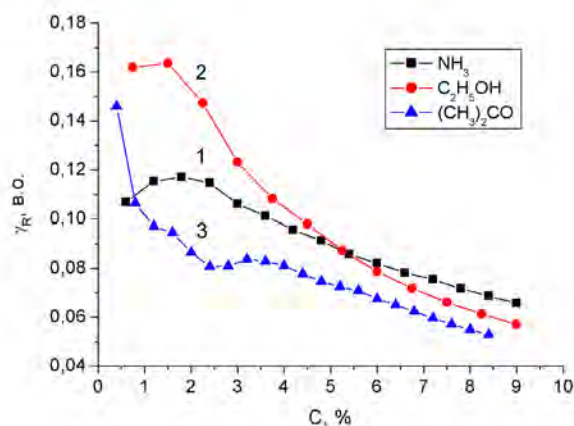
Отримані залежності зумовлені взаємодією полярних молекул аналізованих газів з поверхнею композиту ПЕДОТ–ПК–ZnO, що призводить до зміни провідності полімеру та електронних параметрів напівпровідникових нанокристалів за рахунок адсорбції молекул етанолу (див. Рис.2,б). Окисно-відновні процеси в спряжених полімерах, зумовлені адсорбованими молекулами, відіграють роль додаткового легування, яке призводить до спостережуваного збільшення електричного опору композитної плівки ПЕДОТ–ПК–ZnO. Враховуючи високу чутливість ПК до аміаку [17,18] і наноструктур ZnO до етанолу і ацетону [19,20], використання композитних матеріалів з такими напівпровідниковими наночастинками забезпечує не лише збільшення площі робочої поверхні сенсорних елементів, але й високу чутливість і селективність до аналізованих газів. Керувати функціональними параметрами плівкових сенсорів можна змінюючи співвідношення між вмістом нанокристалів ПК і ZnO у гібридному композиті. Слід зазначити, що збільшення вмісту оксиду цинку в композиті спричинило зменшення електропровідності гібридної плівки, що може бути зумовлено більш високим опором наночастинок широкозонного ZnO у порівнянні з опором наноструктур ПК.

Важливим фактором дослідження механізмів зміни фізичних параметрів сенсорних матеріалів при адсорбційно-десорбційних взаємодіях з газовим середовищем є визначення адсорбційної чутливості матеріалу. Для оцінки сенсорних властивостей плівки нанокompозиту ПЕДОТ–ПК–ZnO було розраховано адсорбційну чутливість за співвідношенням [21]:

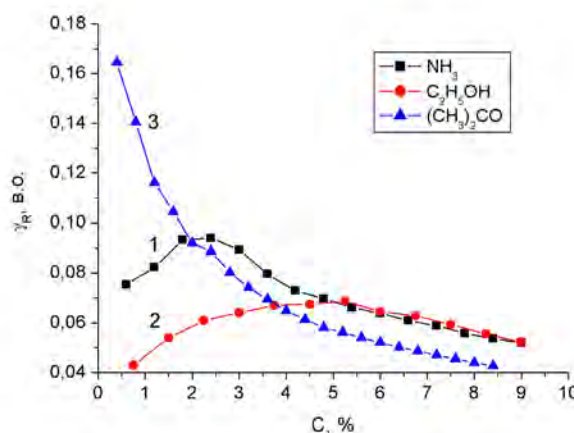
$$\gamma_R = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta C},$$

де $\Delta R/R$ – відносна зміна електричного опору, ΔC – зміна концентрації молекул аналізованих газів. Розраховані залежності чутливості сенсорних елементів на основі нанокompозиту ПЕДОТ–ПК–ZnO з різним вмістом напівпро-

відникових компонентів від концентрації аналізованих газів показані на Рис. 3.



(a)



(б)

Рис. 3. Залежність адсорбційної чутливості сенсорних елементів на основі плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO з співвідношенням нанокристалів ПК:ZnO=2:1 (а) і ПК:ZnO=1:2 (б) від концентрації молекул аміаку (1), етанолу (2) і ацетону (3).

На основі розрахованих концентраційних залежностей чутливості встановлено, що сенсорні елементи володіють більшою адсорбційною чутливістю в області малих концентрацій аналізованих газів. Композитні плівки з більшим вмістом нанокристалів ПК виявили більшу чутливість до адсорбції молекул C_2H_5OH та NH_3 . У випадку співвідношення компонентів плівки ПК:ZnO=1:2 спостерігалися більші значення чутливості до молекул $(CH_3)_2CO$ при їх концентрації близько 1 % і максимум адсорбційної чутливості до молекул C_2H_5OH при концентрації близько 5 %.

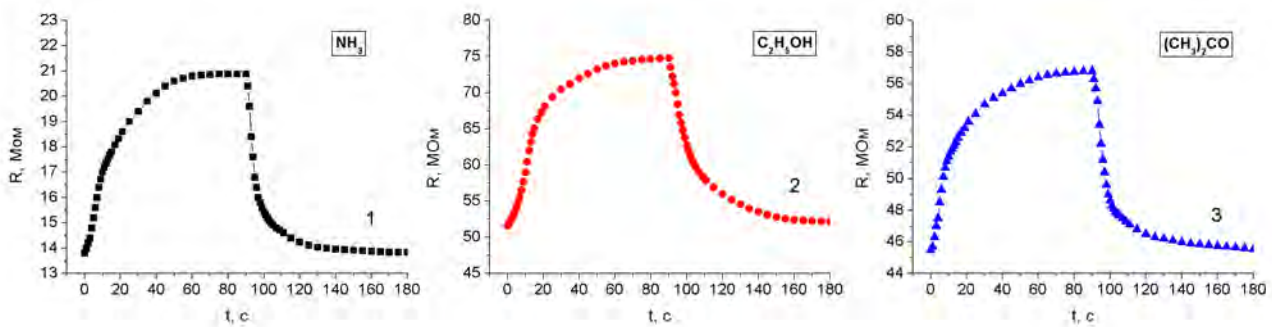


Рис. 4. Відклик електричного опору плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO на зміну концентрації молекул аміаку (1), етанолу (2) і ацетону (3).

Динамічні залежності відклику плівкових сенсорних елементів на основі нанокompозиту ПЕДОТ–ПК–ZnO показані на Рис.4. Спостерігалось майже повне відновлення початкових значень електричного опору плівкових сенсорних елементів після продувки та відкачування з камери молекул аміаку, етанолу чи ацетону у випадку, коли їх концентрація не перевищувала 10 %. Це може свідчити про фізичний характер адсорбції аналізованих молекул поверхню композитної плівки.

Час відповіді сенсорних елементів на різке зростання концентрації молекул NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ і час відновлення складають близько 60 та 80 с відповідно, причому дещо швидше працюють сенсори аміаку. У порівнянні з сенсорними структурами ПК – кремнієва підкладка [22] час відклику гібридних плівкових сенсорів був у 2-3 рази менший. В цілому, час відклику є достатньо малим для мікроелектронних газових сенсорів.

Висновки

За допомогою нескладної технології створено плівкові сенсорні елементи на основі гібридного композиту ПЕДОТ–ПК–ZnO. Поєднання наночастинок поруватого кремнію та оксиду цинку забезпечує не лише збільшення площі робочої поверхні сенсорів, але й високу чутливість і селективність до молекул аміаку, етанолу та ацетону.

Експериментально встановлено, що адсорбція молекул аналізованих газів збільшує електричний опір плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO, причому залежність опору від концентрації молекул аміаку та ацетону була майже лінійною. На

основі експериментальних даних розраховано залежність адсорбційної чутливості сенсорних елементів від концентрації аналізованих газів і встановлено, що максимум чутливості композитних плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO знаходиться в області концентрацій близько 1–2 %. Крім того, адсорбційна чутливість залежить від складу нанокompозиту: плівки з більшим вмістом ПК володіють більшою чутливістю до адсорбції молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та NH_3 , а плівки з більшим вмістом наночастинок ZnO – до адсорбції молекул $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Кінетика відклику сенсорних елементів на основі композитних плівок ПЕДОТ–ПК–ZnO на зміну концентрації молекул аналізованих газів є достатньо швидкою для мікроелектронних сенсорів вологості та становить близько 60–80 с. Таким чином, одержані результати можна використати для створення ефективних газоаналізаторів.

Список використаної літератури

1. A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Synth. Metals, 123, pp. 23–42 (2002).
2. R. S. Kohlman, J. Joo, A. J. Epstein. Conducting polymers: electrical conductivity. Physical properties of polymers handbook. J. E. Mark ed. Amer. Inst. Phys. Woodbury, New-York. 453–478 (1996).
3. J. Ouyang, Q. Xu, C. -W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene

- sulfonate) film through solvent treatment // *Polymer*, 45(25), pp. 8443-8450 (2004).
4. O. Pyshkina, A. Kubarkov, V. Sergeyev. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): synthesis and properties // *Mater. Sci. App. Chem.*, 21, pp. 51–54 (2010).
 5. L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, B. S. Sokolovskii. Photosensitive structures of conjugated polymer - porous silicon // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 589, pp. 124–131 (2014).
 6. Ph. Leclere, M. Surin, P. Brocorens, M. Cavallini, F. Biscarini, R. Lazzaroni. Supramolecular assembly of conjugated polymers: From molecular engineering to solid-state properties // *Mater. Sci. Engin. R*, 55, pp. 1-56 (2006).
 7. H. Bai, G. Shi. Gas sensors based on conducting polymers // *Sensors*, 7, pp. 267–307 (2007).
 8. M. Kuş, S. Okur. Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation // *Sensor Actuator B*, 143, pp. 177–181 (2009).
 9. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf. Sci. Rep.*, 38, pp. 1–126 (2000).
 10. Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, pp. R829–R858 (2004).
 11. S. Ozdemir, J. Gole. The potential of porous silicon gas sensors // *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science.*, 11, pp. 92–100 (2007).
 12. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. S. Sokolovskii, M. R. Pavlyk. Gas adsorption sensors on the basis of porous silicon // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 8(3), pp. 38-43 (2011) (in Ukrainian).
 13. R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review // *Nano-Micro Lett.*, (2014). DOI: 10.1007/s40820-014-0023-3.
 14. I. C. Yao, P. Lin, T. Y. Tseng. Hydrogen gas sensors using ZnO–SnO₂ core-shell nanostructure // *Advanced Science Letters*, 3, pp. 548–553 (2010).
 15. I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, Y. Y. Horbenko, L. I. Yarytska. Sensory properties of hybrid composites based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-porous silicon-carbon nanotubes // *Nanoscale Res. Lett.*, 10, pp. 187-1–187-6. (2015).
 16. A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.*, 82, pp. 909–965 (1997).
 17. Yu. A. Vashpanov, Electronic properties and adsorption sensitivity to ammonia of microporous silicon // *Ukr. J. Phys.*, 44 (4), pp. 468-470 (1999) (in Ukrainian).
 18. S. Ozdemir, J. Gole. Porous silicon gas sensors for room temperature detection of ammonia and phosphine // *ECS Transactions*, 16 (11), pp. 379-385 (2008).
 19. J. J. Delaunay, N. Kakoiyama, I. Yamada. Fabrication of three-dimensional network of ZnO tetrapods and its response to ethanol // *Materials Chemistry and Physics*, 104, pp. 141–145 (2007).
 20. S. S. Karpova, V. A. Moshnikov, S. V. Mjakin, E. S. Kolovangina. Surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe₂O₃, and ZnFe₂O₄ // *Semiconductors*, 47, pp. 392-395 (2013).
 21. Yu. A. Vashpanov and V. A. Smyntyna, Adsorption Sensitivity of Semiconductors. Astroprint, Odesa. 216 (2005) (in Russian).
 22. I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, B. S. Sokolovskii. Humidity sensitive structures on the basis of porous silicon // *Ukr. J. Phys.*, 56(11), pp. 1198-1202 (2011).

Стаття надійшла до редакції 17.03.2016 р.

GAS SENSORS BASED ON ORGANIC-INORGANIC NANOCOMPOSITES

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, Yu. Yu. Horbenko

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

Summary

The use of nanocrystals with large specific surface in sensor structures provides their high sensitivity to molecules of adsorbed gases. The aim of the work was to create sensor elements based on composite films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) in combination with nanocrystals of porous silicon (PS) and zinc oxide (ZnO) and to study the effect of adsorption of ammonia, ethanol and acetone molecules on the electrical parameters of the PEDOT-PS-ZnO structure.

To produce film of PEDOT-PS-ZnO hybrid composite, 1% suspension of PEDOT-PSS, zinc oxide with a particle size of 100 nm (Sigma-Aldrich Co, USA) and PS nanocrystals, obtained by electrochemical etching of silicon wafer were used. Research of adsorption-desorption processes in the composite films was carried out by measuring their electrical parameters at different concentrations of the analyzed gases. To evaluate the sensor properties, the adsorption sensitivity of the composite films was calculated and their dynamic characteristics were studied.

Increase of electrical resistance of nanocomposite due to adsorption of ammonia, ethanol and acetone molecules was registered. The almost linear dependence of the resistance on the concentration of ammonia and acetone was observed. It is a significant advantage in developing of the gas sensors. The maximum sensitivity of the sensor elements is in the range of 1-2% concentration of the analyzed gases and the response time is 60-80 s. The films with higher content of PS nanocrystals were more sensitive to molecules of ammonia and ethanol, and the films containing more nanoparticles of ZnO - to molecules of acetone. To control functional parameters of the sensor films, the content ratio of semiconductor nanoparticles in hybrid composite can be changed.

The combination of nanoparticles of porous silicon and zinc oxide provides not only an increase in working surface area of sensors, but also high sensitivity and selectivity to the ammonia, ethanol and acetone molecules. The obtained results can be used to create effective analyzers of gases.

Keywords: sensors, adsorption sensitivity, nanocomposites, porous silicon, zinc oxide, poly-3,4-ethylenedioxythiophene

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, Ю. Ю. Горбенко

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна,

Реферат

Використання у сенсорних структурах нанокристалів з великою питомою поверхнею передбачає їх високу чутливість до молекул адсорбованих газів. Метою роботи було створення сенсорних елементів на основі композитних плівок полі-3,4-етилендіоксітіофену (ПЕДОТ) у поєднанні з нанокристалом поруватого кремнію (ПК) та оксиду цинку ZnO і вивчення впливу адсорбції молекул аміаку, етанолу та ацетону на електричні параметри структури ПЕДОТ–ПК–ZnO.

Для виготовлення плівки гібридного композиту ПЕДОТ–ПК–ZnO використовували 1% суспензію ПЕДОТ – ПСС та оксид цинку з розміром частинок до 100 нм (Sigma-Aldrich Co, США), а також нанокристали ПК, отримані електрохімічним травленням кремнієвої пластини. Дослідження адсорбційно-десорбційних процесів у композитних плівках здійснювалось вимірюванням їх електричних параметрів при різних концентраціях аналізованих газів. Для оцінки сенсорних властивостей розраховано адсорбційну чутливість композитних плівок і досліджено їх динамічні характеристики.

Зареєстровано збільшення електричного опору нанокompозиту внаслідок адсорбції молекул аміаку, етанолу та ацетону. Спостерігались майже лінійні залежності опору від концентрації аміаку та ацетону, що є вагомою перевагою при розробці газових сенсорів. Максимальна чутливість сенсорних елементів знаходиться в діапазоні концентрацій аналізованих газів 1–2 %, а час відклику становить 60–80 с. Плівки з більшим вмістом нанокристалів ПК володіли більшою чутливістю до молекул аміаку та етанолу, а плівки з більшим вмістом наночастинок ZnO – до молекул ацетону. Керувати функціональними параметрами плівкових сенсорів можна змінюючи співвідношення між вмістом напівпровідникових наночастинок у гібридному композиті.

Поєднання наночастинок поруватого кремнію та оксиду цинку забезпечує не лише збільшення площі робочої поверхні сенсорів, але й високу чутливість і селективність до молекул аміаку, етанолу та ацетону. Одержані результати можна використати для створення ефективних газоаналізаторів.

Ключові слова: сенсори, адсорбційна чутливість, нанокompозит, поруватий кремній, оксид цинку, полі-3,4-етилендіоксітіофен

CHEMICAL SENSORS

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

УДК 621.315.592

ЧУТЛИВІСТЬ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ДО РЯДУ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ

І. А. Кошець¹, З. І. Казанцева¹, Т. В. Козлова¹, В. І. Кальченко²

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України
Пр. Науки, 45, Київ-28, 03028, Україна, e-mail: koshets@isp.kiev.ua

²Інститут Органічної Хімії НАН України
Вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660, Україна

ЧУТЛИВІСТЬ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ДО РЯДУ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ

І. А. Кошець, З. І. Казанцева, Т. В. Козлова, В. І. Кальченко

Анотація. Дана робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей плівок тіакалікс[4]аренів, модифікованих по нижньому та верхньому вінцю макроциклу, а також по місткових атомах сірки щодо аліфатичних спиртів. Вони використовувалися в якості чутливих покриттів для газових сенсорів на основі кварцового мікро балансу (КМ). Показано, що максимальну чутливість виявили плівки тіакаліксаренів з фосформісткими функціональними групами. Концентраційні залежності масиву сенсорів із вищезазначеними плівками каліксаренів показали непогану лінійність щодо ряду аліфатичних спиртів (від метанолу до пентанолу) у всьому діапазоні концентрацій, що досліджувалися. Пороги детектування сягали значень нижче 10 ppm для „важких” спиртів та 20-30 ppm для „легких”. Виявлено, що величина відгуку на лінійні „важкі” спирти (бутанол, пентанол) була більшою, ніж на їх ізомери.

Ключові слова: тіакаліксарени, хімічний сенсор, кварцовий мікробаланс (КМ), аліфатичні спирти

SENSITIVITY OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS SET OF THE ALIPHATIC ALCOHOLS

I. A. Koshets, Z. I. Kazantseva, T. V. Kozlova, V. I. Kalchenko

Abstract. The manuscript presented is dedicated to the investigation of adsorption features of tiacalixarene films modified by lower and upper microcyclic rims as well as bridged sulfur atoms towards aliphatic alcohols. They were used as sensitive coating for gas sensors based on quartz crystal microbal-

ance (QCM). It was shown that tiacalixarene films with phosphorus containing functional groups possessed the best sensitivity amid all matter under study. Concentration dependencies of the sensors array with calixarene films mentioned above represented good linearity towards set of aliphatic alcohols (from methanol to pentanol) in the overall concentration range under study. Detection limits reached values as lower as 10 ppm for “heavy” alcohols and 20-30 ppm for “light” one. It turned out the response magnitude on linear “heavy” alcohols (butanol, pentanol) was higher than on their isomers.

Keywords: tiacalixarenes, chemosensor, quartz crystal microbalance (QCM), aliphatic alcohols

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК ТИАКАЛИКСАРЕНОВ К РЯДУ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

И. А. Кошец, З. И. Казанцева, Т. В. Козлова, В. И. Кальченко

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию адсорбционных свойств пленок тиакаликс[4]аренов, модифицированных по нижнему и верхнему ободу макроцикла, а также по мостовых атомах серы, к алифатическим спиртам. Они использовались в качестве чувствительных слоев для газовых сенсоров на основе кварцевого микробаланса (КМ). Показано, что максимальную чувствительность выявили пленки тиакаликсаренов с фосфорсодержащими функциональными группами. Концентрационные зависимости массива сенсоров с вышеуказанными пленками каликсаренов показали неплохую линейность к ряду алифатических спиртов (от метанола к пентанолу) во всем диапазоне исследуемых концентраций. Пороги детектирования достигали значений ниже 10 ppm для „тяжелых” спиртов и 20-30 ppm для „легких”. Выявлено, что величина отклика на линейные „тяжелые” спирты (бутанол, пентанол) была больше, чем на их изомеры.

Ключевые слова: тиакаликсарены, химический сенсор, кварцевый микробаланс (КМ), алифатические спирты

Вступ

Останнім часом все більша увага приділяється створенню ефективних, надійних, малогабаритних та швидкодіючих газоаналітичних систем, які могли б застосовуватися для контролю навколишнього середовища, в харчовій промисловості, парфумерії, медицині, тощо [1,2]. В них використовуються різні принципи реєстрації параметрів, що базуються на зміні провідності [3], оптичних характеристик [4-6], частоти (кварцовий микробаланс) [7,8], порогової напруги (газові польові транзистори) [9,10], та ін. Проте для всіх їх обов'язковим є наявність чутливої поверхні, на якій відбувається адсорбція молекул газу, що аналізується. Вимоги, що висуваються до чутливих шарів, різноманітні: з одного боку вони мають забезпечувати достатню амплітуду відгуку (висока чутливість), з другого – сенсори повинні швидко відновлюватись.

Одними з найбільш привабливих сполук з цієї точки зору є каліксарени [11]. Це циклічні олігомери, що формують порожнини різного розміру та форми і мають властивість захоплювати в ці порожнини іони металів та органічні молекули (“хазяїн – гість” комплексоутворення). Крім того, введення різноманітних периферійних функціональних груп по верхньому та нижньому кільцю каліксарена відкриває широкі можливості по керуванню комплексоутворюючими властивостями каліксаренів, а отже і чутливістю та селективністю сенсоров. Оскільки каліксарени здатні до утворення комплексів типу “хазяїн-гість” з міжмолекулярними взаємодіями різного типу завдяки можливості цілеспрямованого синтезу сполук з різноманітною молекулярною структурою, ці сполуки широко використовуються в якості чутливих плівок сенсоров для газового середовища [12,13].

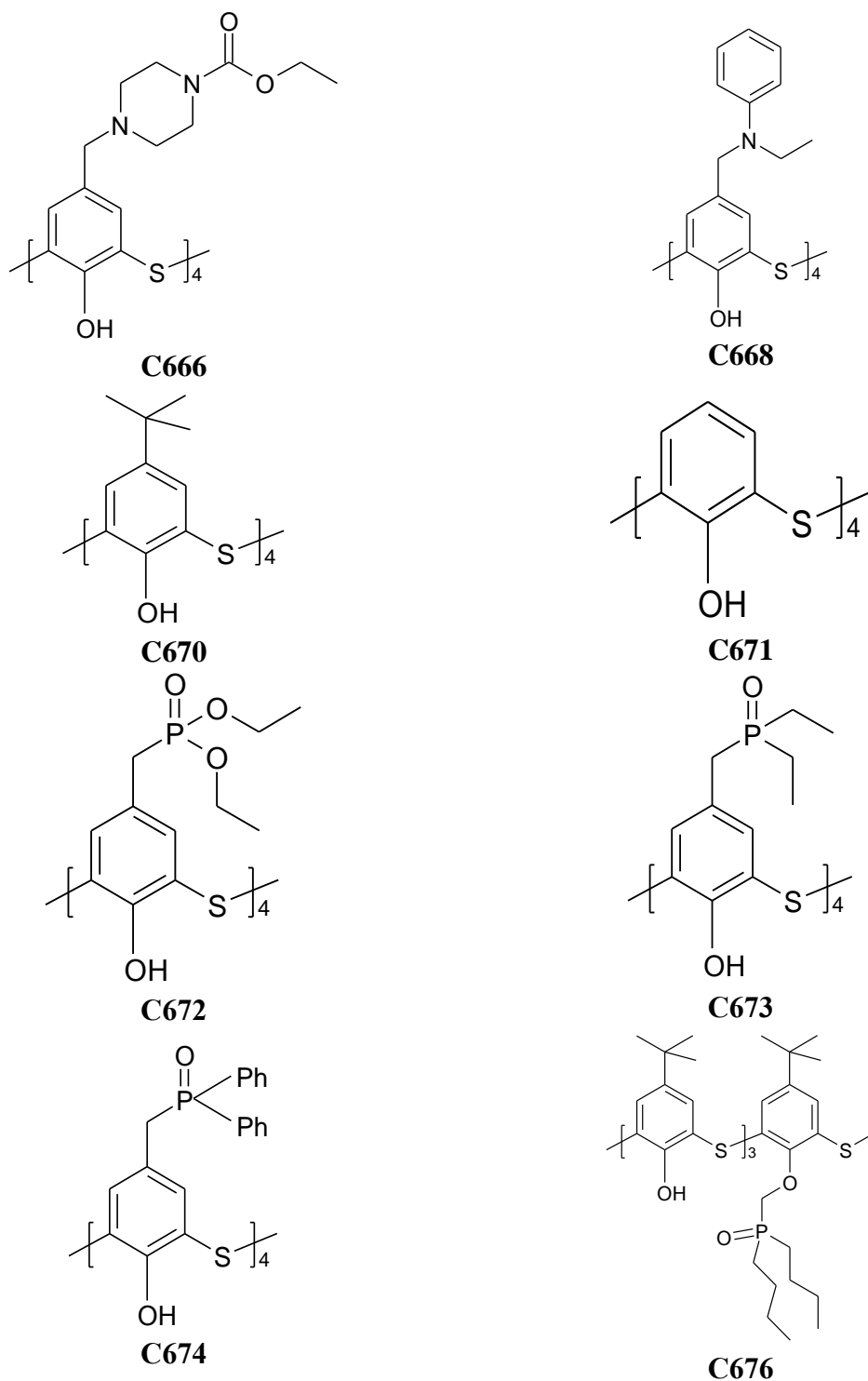


Рис. 1 Структурні формули сполук, що використовувались в якості чутливих шарів. Чисельні позначки (С666 - С676) відповідають нумерації ІОХ.

В даній роботі наведено результати досліджень спроможності серії нових каліксаренів ідентифікувати в повітрі ряд аліфатичних спиртів, а саме: метанол, етанол, ізопропанол,

бутанол, ізобутанол, пентанол та ізоаміловий спирт. Сполуки синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України групою під керівництвом чл.-кор. НАНУ В.І.Кальченко.

Експеримент

Чутливі шари та методи їх нанесення.

Структурні формули сполук, що досліджувалися, представлені на Рис. 1. Вони були синтезовані у відповідності до процедури, що описана в [14,15] Позначки каліксаренів умовні, під такою нумерацією вони були отримані з вищезазначеного інституту.

Нанесення чутливих шарів на поверхні сенсорних елементів (кварцових резонаторів) відбувалося методом накупання розчинів відповідних каліксаренів у хлороформі (у співвідношенні 1мкг:10мл) та послідовний сушці в інертному середовищі (пари аргону) до повного випаровування розчинника.

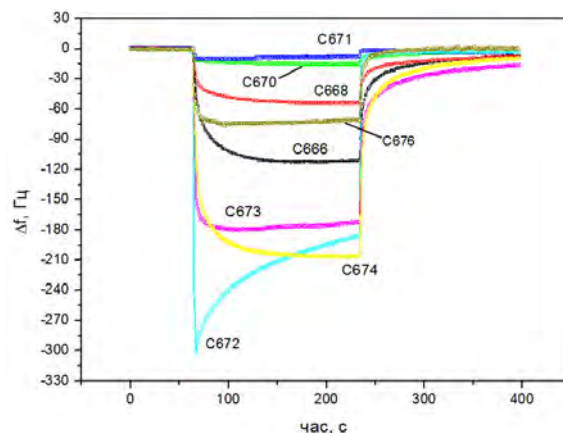
Експериментальна установка, методика вимірів

З сенсорних елементів (кварцових резонаторів з базовою частотою 10 МГц, АТ-зріз), покритих чутливими шарами, було сформовано 8-ми каналний сенсорний масив. Сенсорний масив вмонтовано в хемосенсорну систему типу ЕН на основі кварцового мікробалансу [16], розроблену авторами в Інституті напівпровідників і детально описану в [17]. Всі експерименти проводилися із застосуванням даної системи при нормальних умовах (20°C, 760 мм рт. ст.). Попередньо всі сенсори були протестовані на одно-канальній сенсорній системі, призначеній для експрес контролю робото спроможності кожного сенсора та визначення „ефективні товщини” чутливих покриттів. „Ефективна товщина” (тобто зсув фундаментальної частоти внаслідок іммобілізації чутливого шару) склала 4500 ± 500 Гц для всіх сенсорних елементів. Товщина шару чутливого покриття та його однорідність додатково контролювалися методом еліпсометрії на кремнієвих супутниках.

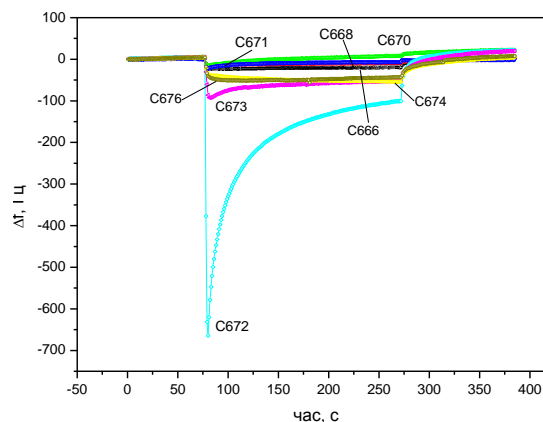
В якості аналітів використовувалися пари аліфатичних спиртів градації хімічної чистоти „ч.д.а.” або „х.ч.”. Необхідна концентрація аналітів була отримана за допомогою генератора газових сумішей (ГГС), створеного в Інституті напівпровідників на основі принципу дифузійної труби [18].

Результати і обговорення

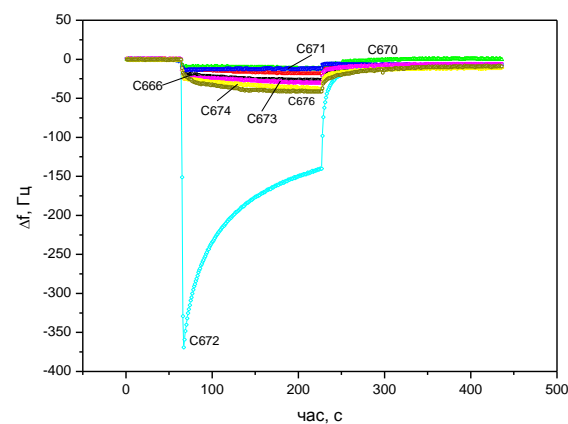
Типові залежності відгуків сенсорного масиву на інжекцію в робочу камеру парів аналітів з високими (близькими до насичених) концентраціями, а саме етанолу, бутанолу та ізобутанолу, приведені на Рис.2.



(а)



(б)



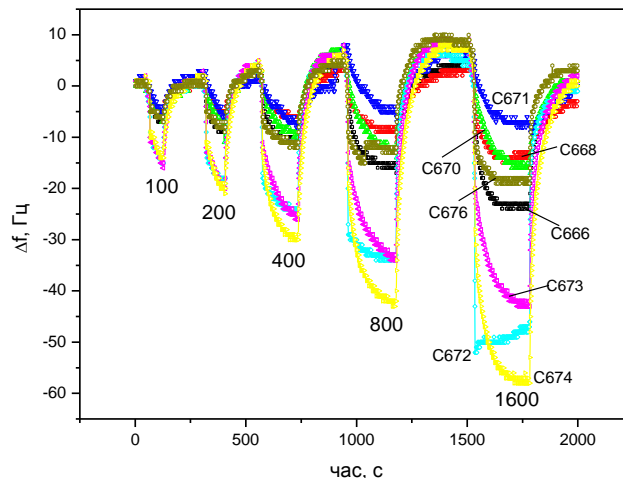
(в)

Рис. 2. Кінетичні залежності відгуків сенсорного масиву на інжекцію високих концентрацій етанолу (а), бутанолу (б) та ізобутанолу (в).

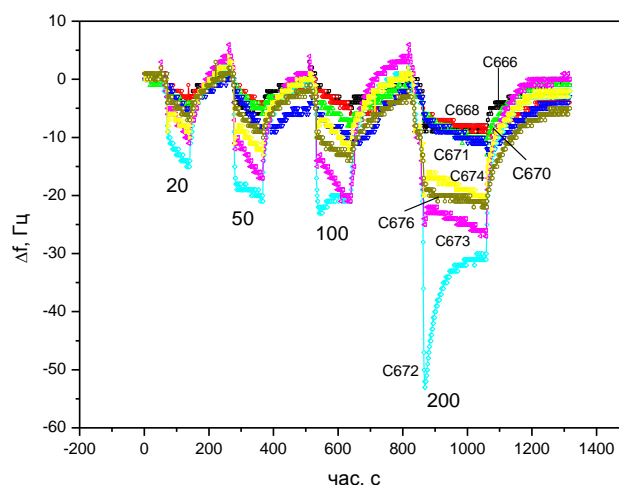
Аналіз відгуків сенсорів з чутливими покриттями різних каліксаренів чітко вказує на залежність адсорбційної здатності сполук від їх хімічної структури. Видно, що КА С670 та С671 практично не чутливі відносно спиртів. Зауважимо, що в їх структурі відсутні функціональні групи, здатні утворювати водневі зв'язки. Незначна чутливість до спиртів характерна для КА С666 та С668 з азот місткими функціональними групами. Тобто, з восьми сенсорних елементів, розміщених в камері, найбільш чутливими виявились сенсори з покриттями каліксаренами С672, С673, С674. В структурі цих сполук у верхньому вінці присутня полярна група $O=P$, яка здатна утворювати водневі зв'язки зі спиртами. Як бачимо, кінетика відгуку цих трьох сполук різна. Наявні два типи відгуків: поступове зростання сигналу з виходом на полицку та швидке (практично миттєве) зростання відгуку з максимумом та послідуочим спадом кривої (сенсор С672 на всіх графіках та С673 на Рис.2, б). Така поведінка відгуків сенсорів пояснюється фізико-хімічними властивостями чутливих шарів та непроточним режимом роботи сенсорної системи. Тобто після миттєвої інжекції аналіту в робочу камеру вона відсікається від атмосфери і всі адсорбційно-десорбційні процеси йдуть у замкненому об'ємі. Докладно, із чисельним моделюванням на основі теорії адсорбції Ленгмюра, особливості кінетики відгуків описані в [17,19]. В даній роботі ми більше приділимо увагу саме адсорбційним властивостям чутливих плівок. Найбільші за амплітудою відгуки та швидка кінетика з чітко вираженим максимумом наявна у КА С672. Така поведінка, напевно, пояснюється наявністю в структурі С672 крім груп $O=P$ фрагментів $(OEt)_2$, які забезпечують додаткову взаємодію з відповідними групами спиртів, тобто забезпечують більшу порівняно з іншими КА концентрацію центрів адсорбції, але з меншою енергією зв'язку.

Серед особливостей відгуків сенсорного масиву на „легкі” спирти (метанол, етанол) слід відзначити високу чутливість сполуки С673 та С674. Починаючи з ізопропанолу значно домінують над іншими відгуки сенсора з чутливою плівкою С672.

Характеристики кінетики відгуків сенсорів на послідовну інжекцію парів етанолу та пентанолу з різною концентрацією (рис. 3) є характерними для взаємодії з „легкими” та „важкими” спиртами.



(а)



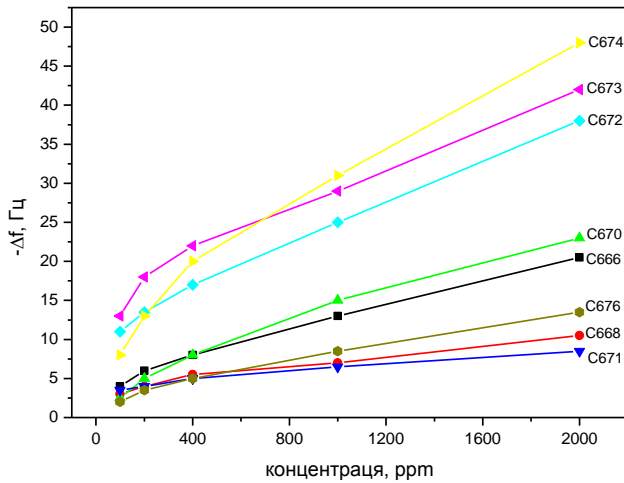
(б)

Рис. 3 Кінетичні залежності відгуків сенсорного масиву на послідовну інжекцію етанолу (а), та пентанолу (б) в робочу камеру. Числовими позначками на графіках показана концентрація відповідного аналіту в ppm.

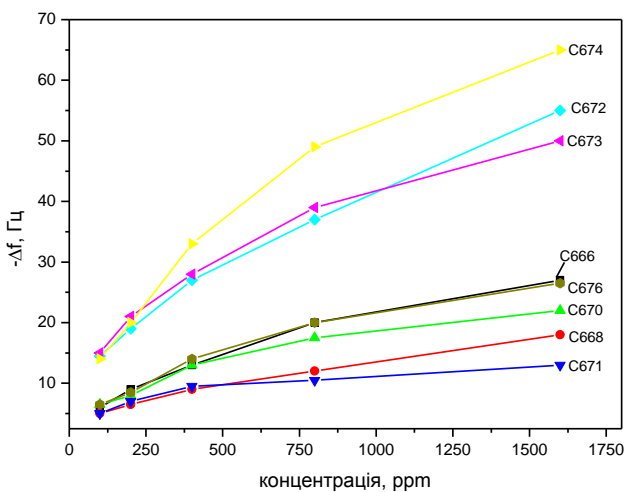
Як бачимо, при невисоких концентраціях більш чутливі до „легких” спиртів є сполуки С672, С673, С674, в той час як для „важких” домінує сполука С672. Як і при високих концентраціях для С672 характерним (принаймні, для більш високих концентрацій – від 100 ppm та вище) є швидкий ріст з максимумом та подальшим спадом сигналу, тобто відбува-

ється десорбція з центрів з меншою енергією зв'язку, при цьому залишаються більш стійкі комплекси. Повне відновлення всіх сенсорів відбувається за кілька хвилин при кімнатній температурі в режимі очистки нейтральним газом-носієм (сухе чисте повітря, азот, тощо). КА С676 можна кваліфікувати як „помірковано” чутливий. У нижньому вінці його структури, як і в сполуках С672, С673, С674, присутня група Р=О, але вона одна в молекулі, на відміну від С672, С673, С674, де таких груп по чотири. Можливо саме цим пояснюється менша адсорбційна здатність щодо спиртів.

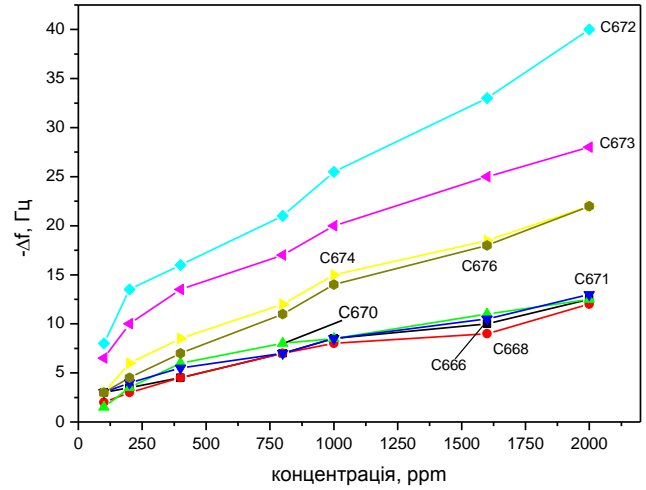
Концентраційні залежності отримані для концентрацій починаючи від межі чутливості демонструють непогану лінійність, як видно з Рис. 4.



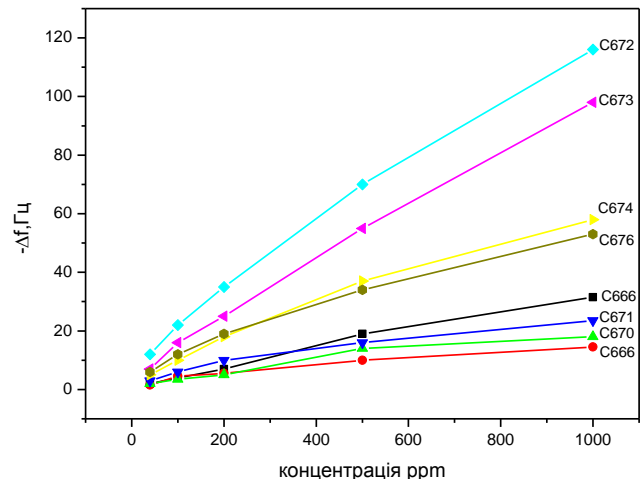
(а)



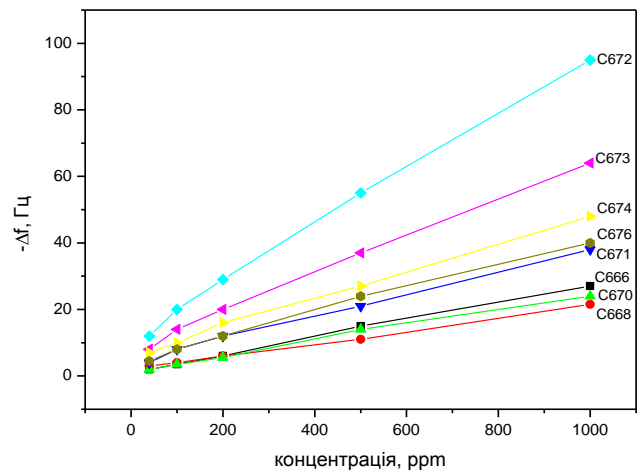
(б)



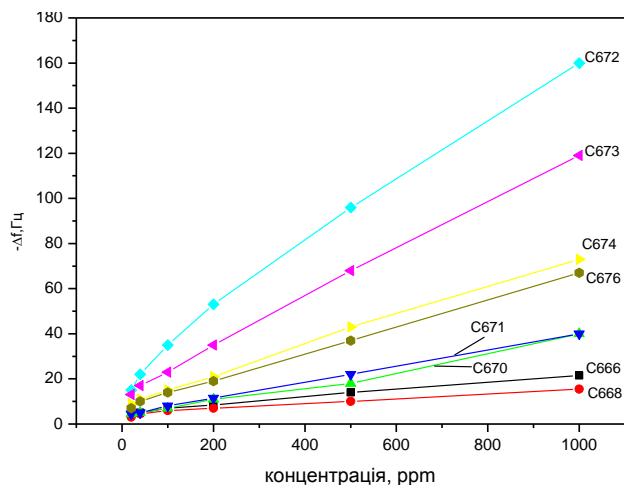
(в)



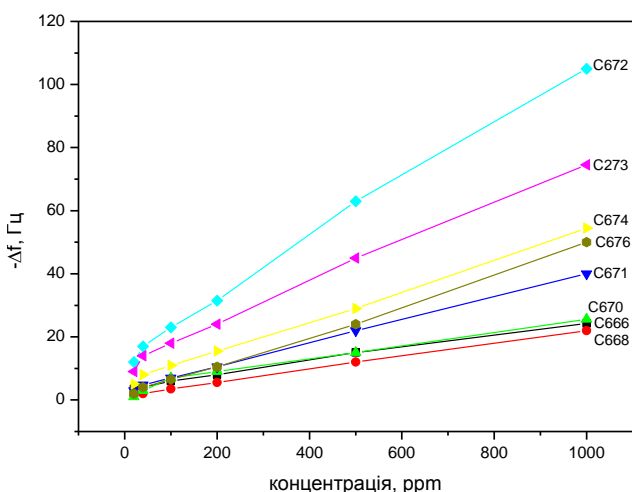
(г)



(д)



(e)



(e)

Рис. 4. Концентраційні залежності відповідних сенсорів масиву до метанолу (а), етанолу (б), ізопропанолу (в), бутанолу (г), ізобутанолу (д), пентанолу (е) та ізоамілового спирту (є).

Модифікація структури фосфорильних груп в С672 та С673 суттєво вплинула на адсорбційні властивості. Виходячи з межі чутливості (табл. 1), вони однаково чутливі до спиртів, але спостерігається значно сильніша концентраційна залежність у С672, особливо для „важких” спиртів. Видно, що „важкі” спирти можуть бути надійно детектовані починаючи з концентрацій, менших 10 ppm.

Табл. 1.

Мінімальні концентрації спиртів (у ppm), що реєструються сенсорами, покритими відповідними чутливими шарами.

Чутливий Шар \ Аналіг	C666	C668	C670	C671	C672	C673	C674	C676
метанол	150	400	200	400	30	20	40	500
етанол	80	100	80	100	25	30	25	80
ізопропанол	600	600	400	500	70	80	150	300
бутанол	100	200	250	100	<10	20	40	40
ізобутанол	200	200	250	60	10	25	50	70
пентанол	100	150	100	100	<10	<10	<10	10
ізоаміловий спирт	100	200	70	200	20	10	20	25

З метою кращого сприйняття загальної картини щодо селективності відгуки масиву сенсорів на 1000ppm всіх спиртів зведені в гістограмі на Рис. 5. Аналізуючи гістограму, можна помітити, що відгуки сенсорів (принаймні з плівками КА С672-С676) показують більші значення на лінійні „важкі” спирти ніж на їх ізомери. Такий саме ефект спостерігається і для відгуків на насичені пари (Рис. 2 б, в).

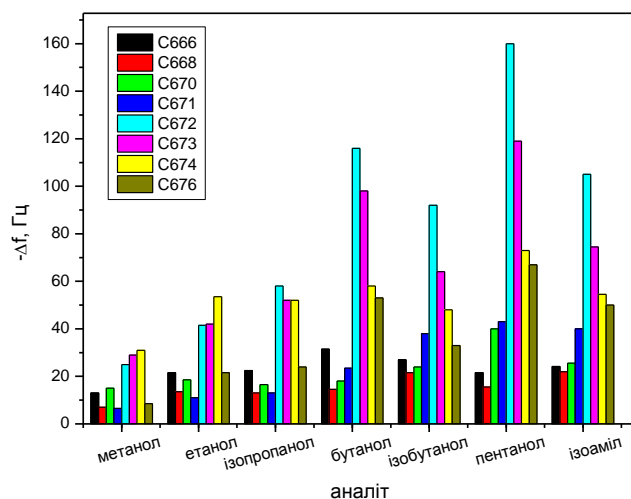


Рис. 5. Гістограми відгуків сенсорів масиву на 1000 ppm кожного спирту, що досліджувався.

Враховуючи, що молекулярна вага пар бутанол-ізобутанол, пентанол- ізоаміловий спирт однакова, а тиск насичених парів для ізомерів навіть більший, є очевидним, що афінність лінійних „важких” спиртів є більшою ніж ізомерів. Одним з можливих пояснень цього фено-

мену може бути ван-дер-ваальсова взаємодія порівняно довгих аліфатичних фрагментів лінійних „важких” спиртів із алькільними радикалами тіакаліксаренів. Енергія зв’язку такої взаємодії порівняно із водневим зв’язком невелика і десорбція відбувається досить легко при кімнатній температурі. Це опосередковано підтверджується сильним спадом відгуку після максимуму, особливо виразного для С672 та меншою мірою для С673 (Рис.2 б).

Висновки

Отже, було показано, що похідні тіакаліксаренів, модифіковані по нижньому та верхньому вінцю макроциклу, а також по місткових атомах сірки є перспективними матеріалами, які можуть бути застосовані для створення високочутливих і селективних покриттів для газових сенсорів на основі КМ. Концентраційні залежності масиву сенсорів із вищезазначеними плівками каліксаренів в якості чутливих шарів показали непогану лінійність щодо ряду аліфатичних спиртів (від метанолу до пентанолу) у всьому діапазоні концентрацій, що досліджувалися. Пороги детектування сягали значень нижче 10 ppm для „важких” спиртів та 20-30 ppm для „легких”. Також необхідно відзначити більшу величину відгуку на лінійні „важкі” спирти (бутанол, пентанол) ніж на їх ізомери.

Подяка. Ця робота була виконана в рамках Проекту N 0113U002849 НАН України.

Список використаної літератури

[1]. J. W. Gardner, P. N. Bartlett. *Electronic Noses: Principles and Application*. Oxford University Press, Oxford, UK, P. 245 (1999).

[2]. S. Chen, Y. Wang, S. Choi, *Applications and technology of electronic nose for clinical diagnosis // Open J. Appl. Biosens.*, 2. pp. 39–50 (2013).

[3]. M. C. Burl, B. J. Doleman, A. Schaffer, N. S. Lewis. *Assessing the ability to predict human precept of odor quantity from detector responses of a conducting polymer-composite based electronic nose // Sensors and Actuators, B-* 72, pp. 149–159 (2001).

[4]. Y. M. Shirshov, V. Y. Khoruzhenko, E. V.

Kostyukevych, R. V. Khristosenko, I. A. Samoylova, A. S. Pavluchenko, A. V. Samoylov, Y. V. Ushenin. *Analysis of some alcohol molecules based on the change of RGB components of interferentially colored calixarene films // Sensors and Actuators, B* 122 (2), pp. 427–436 (2007).

[5]. K. V. Kostyukevych, R. V. Khristosenko, Y. M. Shirshov, S. A. Kostyukevych, A. V. Samoylov, V. I. Kalchenko. *Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films // Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* 14 (3), pp. 313–320 (2011).

[6]. A. A. Egorov, M. A. Egorov, R. B. Smoliakov, T. K. Chekhlova, *Study of the integrated-optical concentration sensor for gaseous substances // Laser Phys.*, 17, pp. 50–53 (2007).

[7]. I. A. Koshets, Z. I. Kazantseva, Y. M. Shirshov, S. A. Cherenok, V. I. Kalchenko, *Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors // Sensors and Actuators, B –* 106, pp. 177–181 (2005).

[8]. M. Harbek, D. D. Erbahar, I. Gurol, E. Musluoglu, V. Ahsen, Z. Z. Ozturka, *Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: comparison of gas and liquid sensing properties // Sensors and Actuators, B –* 155, pp. 298–303 (2011).

[9]. R. C. C. Li, Ph. C. H. Chan, P. W. Cheung, *Analysis of a MOS integrated gas sensor using a surface chemistry based model // Sensors and Actuators, B-* 28, pp. 233–242 (1995)

[10]. T. Eklov, P. Martensson, I. Lundstrom. *Enhanced selectivity of MOSFET gas sensors by systematical analysis of transient parameters // Anal. Ch. Acta.*, 353, pp. 291–300 (1997)

[11]. C. D. Gutsche, *Calixarenes: an introduction*, Monographs in supramolecular chemistry. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 276 p., (2008)

[12]. R. Pinalli, M. Suman, E. Dalcanale, *Cavitands at work: from molecular recognition to supramolecular sensors // Eur. J. Org. Chem.*, 3, pp. 451–462 (2004).

[13]. M. Ozmen, Z. Ozbek, M. Bayrakci, S. Ertul, *Preparation and gas sensing properties of Langmuir–Blodgett thin films of calix[n]arenes: investigation of cavity effect // Sensors and Actuators, B* 195, pp. 156–164 (2014).

[14]. S. Kharchenko, A. Drapailo, S. Shishkina, O. Shishkin, M. Karavan, I. Smirnov, A.

Ryabitskii, V. Kalchenko, Dibutylphosphinoyl-methoxythiacalix[4]arenes. Synthesis, structure, americium, europium and technetium extraction // *Supramolecular Chemistry*, 26 (10-12), pp. 864-872. (2014)

[15]. O. Kasyan, D. Swierczynski, A. Drapailo, K. Suwinska, J. Lipkowski, V. Kalchenko, Upper rim substituted thiacalix[4]arenes // *Tetrahedron Letters*. 44 (38), pp. 7167-7170 (2003).

[16]. G. Sauerbrey. The use of quartz oscillator for weighing thin layers and for microweighing, // *Z. Phys.* 155, pp. 206-222 (1959)

[17]. V. Kalchenko, I. A. Koshets, E. P. Mat-sas, O. N. Kopylov, A. Solovyov, Z. I. Kazant-

seva, Y. M. Shirshov. Calixarene based QCM sensors array and its response to volatile organic vapors // *Mater. Sci.* 20 (3), pp. 73–88 (2002).

[18]. J. M. McKelvey and H. E. Hoelscher. Apparatus for preparation of very dilute gas mixtures // *Analytical chemistry*, 29 (1), pp. 123-124 (1957).

[19]. Yu. V. Shirshov, I. A. Koshets, O. N. Kopylov. Vliyanie gazodinamicheskikh parametrov na otklik gazodinamicheskoy sensornoj sistemy // *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tehnika*, N 37, c. 153-168 (2002) (in Russian).

Стаття надійшла до редакції 29.06.2016 р.

UDC 621.315.592

SENSITIVITY OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS SET OF THE ALIPHATIC ALCOHOLS

I. A. Koshets¹, Z. I. Kazantseva¹, T. V. Kozlova¹, V. I. Kalchenko²

¹Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,
41, Prospekt Nauki, Kiyv-28, 03028, Ukraine, e-mail: koshets@isp.kiev.ua

²Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,
5, Murmanska str., Kiyv-94, 02660, Ukraine

Summary

The manuscript presented is dedicated to the investigation of adsorption features of tiacalixarene films modified by lower and upper microcyclic rims as well as bridged sulfur atoms towards aliphatic alcohols. They were used as sensitive coating for gas sensors based on quartz crystal microbalance (QCM). Experiments were carried out with 8-channel chemosensory system of “Electronic Nose” (EN) type that had been developed and created in our Institute. Sensitive layers on the sensory elements (QCM resonators) have been deposited by means of dropping technique (small amount of an appropriate calixarene dissolved in chloroform was dropped on the sensor surface) with the following drying in the inert (argon vapor) media until total evaporation of solvent. Kinetics of sensor responses on high concentration level (close to saturated vapor pressure) as well as on consequent injection of analytes in the concentration range 10 – 1600 ppm have been obtained. It was shown that tiacalixarene films with phosphorus containing functional groups possessed the best sensitivity amid all matter under study. Concentration dependencies of the sensors array with calixarene films mentioned above represented good linearity towards set of aliphatic alcohols (from methanol to pentanol) in the overall concentration range under study. Detection limits reached values as lower as 10 ppm for “heavy” alcohols and

20-30 ppm for “light” one. It turned out the response magnitude on linear “heavy” alcohols (butanol, pentanol) was higher than on their isomers.

Keywords: tiacalixarenes, chemosensor, quartz crystal microbalance (QCM), aliphatic alcohols

УДК 621.315.592

ЧУТЛИВІСТЬ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ДО РЯДУ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ

І. А. Кошець¹, З. І. Казанцева¹, Т. В. Козлова¹, В. І. Кальченко²

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України
Пр. Науки, 45, Київ-28, 03028, Україна, e-mail: koshets@isp.kiev.ua

²Інститут Органічної Хімії НАН України
Вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660, Україна

Реферат

Дана робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей плівок тіакалікс[4]аренів, модифікованих по нижньому та верхньому вінцю макроциклу, а також по місткових атомах сірки щодо аліфатичних спиртів. Вони використовувалися в якості чутливих покриттів для газових сенсорів на основі кварцового мікро балансу (КМ). Дослідження проводились із застосуванням 8-ми каналної хемосенсорної системи типу „Електронний ніс” (ЕН), що була розроблена та виготовлена в нашому Інституті. Чутливі шари на поверхні сенсорних елементів (кварцових резонаторів) наносилися методом накапування розчинів відповідних каліксаренів у хлороформі та послідуєчий сушці в інертному середовищі (пари аргону) до повного випаровування розчинника. Отримані кінетичні залежності відгуків масиву сенсорів щодо високих (близьких до насичених парів) концентрацій, а також на послідовну інжекцію аналітів в діапазоні концентрацій 10 – 1600 ppm. Показано, що максимальну чутливість виявили плівки тіакаліксаренів з фосформісткими функціональними групами. Концентраційні залежності масиву сенсорів із вищезазначеними плівками каліксаренів показали непогану лінійність щодо ряду аліфатичних спиртів (від метанолу до пентанолу) у всьому діапазоні концентрацій, що досліджувалися. Пороги детектування сягали значень нижче 10 ppm для „важких” спиртів та 20-30 ppm для „легких”. Виявлено, що величина відгуку на лінійні „важкі” спирти (бутанол, пентанол) була більшою, ніж на їх ізомери.

Ключові слова: тіакаліксарени, хімічний сенсор, кварцовий мікробаланс (КМ), аліфатичні спирти

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

PACS number(s): 73.20.Hb, 73.25.+i

УДК 621.315.592

СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdTe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

Г. С. Хрипунов, Г. І. Копач, М. М. Харченко, А. І. Доброжан

Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
НТУ «ХПІ» Україна, м. Харків, вул. Кирпичова (Фрунзе), 21
gkopach@ukr.net

СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdTe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

Г. С. Хрипунов, Г. І. Копач, М. М. Харченко, А. І. Доброжан

Анотація. Для створення промислової технології отримання тонких плівок CdTe для базових шарів сонячних елементів та оптоелектронних сенсорів досліджено вплив фізико-технологічних режимів конденсації методом магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру та оптичні властивості вирощених плівок телуриду кадмію. З'ясовано, що при тиску інертного газу $P_{\text{арг}} = 0,9\text{-}1$ Па, струмі розряду $I = 80$ мА і напрузі на магнетроні $V = 600$ В нанесення плівок CdTe методом магнетронного розпилення на постійному струмі на протязі 25 хв. дозволяє отримувати текстуровані шари CdTe гексагональної модифікації, товщина яких 4900-5100 нм і ширина забороненої зони 1,52-1,54 еВ. Такі плівки телуриду кадмію інтенсивно поглинають світло в ІК області спектру. Після «хлоридної» обробки і послідуєчого відпалу на повітрі в результаті фазового переходу вюртцит-сфалерит отримані плівки CdTe містять тільки стабільну кубічну модифікацію.

Ключові слова: телурид кадмію, магнетронне розпилення, плівки

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CdTe FILMS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

G. S. Khrypunov, G. I. Kopach, M. M. Harchenko, A. I. Dobrozhan

Abstract. To the creation of the industrial technology of CdTe thin film fabrication as base layers of solar cells and optoelectronic sensors it was studied the influence of physical and technological condensation modes of CdTe films grown by direct current (DC) magnetron sputtering on their crystal structure and optical properties. It was found that DC magnetron sputtering of CdTe film at the pressure of inert gas $P_{ar} = 0.9-1$ Pa, discharge current $I = 80$ mA and a magnetron voltage $V = 600$ V for 25 minutes allow to obtain textured layers of CdTe hexagonal modification with thickness 4900-5100 nm and band gap 1.52-1.54 eV. All obtained CdTe films intensively absorb light in the infrared spectrum. After the chloride treatment and subsequent annealing in air the obtained CdTe films contain only the stable cubic modification due to the sphalerite-wurtzite phase transition.

Keywords: cadmium telluride, magnetron sputtering, films

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК CdTe, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Г. С. Хрипунов, Г. И. Копач, Н. М. Харченко, А. И. Доброжан

Аннотация. Для создания промышленной технологии получения тонких пленок CdTe для базовых слоев солнечных элементов и оптоэлектронных сенсоров исследовано влияние физико-технологических режимов конденсации методом магнетронного распыления на постоянном токе на кристаллическую структуру и оптические свойства выращенных пленок теллурида кадмия. Установлено, что при давлении инертного газа $P_{арг} = 0,9-1$ Па, токе разряда $I = 80$ мА и напряжении на магнетроне $V = 600$ В нанесение пленок CdTe методом магнетронного распыления на постоянном токе в течение 25 мин. позволяет получать текстурированные слои CdTe гексагональной модификации, толщина которых 4900-5100 нм и ширина запрещенной зоны 1,52-1,54 эВ. Такие пленки теллурида кадмия интенсивно поглощают свет в ИК области спектра. После «хлоридной» обработки и последующего отжига на воздухе в результате фазового перехода вюртцит-сфалерит полученные пленки CdTe содержат только стабильную кубическую модификацию.

Ключевые слова: теллурид кадмия, магнетронное распыление, пленки

Вступ

Тонкі плівки телуриду кадмію широко використовуються в якості базових шарів фотоелектричних перетворювачів на основі гетеросистем CdTe/CdS [1,2] та перспективні для використання в якості конструктивних елементів оптоелектронних сенсорів [3].

Реалізація високочастотного режиму магнетронного розпилення для отримання плівок телуриду кадмію дозволяє запобігати накопичуванню на поверхні мішені надлишкового електричного заряду [4], але цей метод є коштовним, енергоємним та потребує спеціального технологічного обладнання. Електронною промисловістю України освоєний високотехнологічний і економічний метод магнетронного розпилення матеріалів на постійному струмі. Однак при осадженні плівок телуриду кадмію цим методом виникають технологічні проблеми, які обумовлені низькою електропровідністю порошкових пресованих мішеней CdTe та достатньо низькою емісійною здатністю цього матеріалу.

Тому актуальними є дослідження впливу фізико-технологічних режимів конденсації методом магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру та оптичні властивості плівок телуриду кадмію.

Методика експериментальних досліджень

Досліджені плівки телуриду кадмію отримувалися методом магнетронного розпилення на постійному струмі при тиску 0,8-1 Па. У якості робочого газу використовувався аргон, тиск якого в вакуумній камері регулювався в ручному режимі.

В якості розпилюємого матеріалу використовувалась мішень, що представляла з себе диск діаметром 76 мм та товщиною 2-2,5 мм, виготовлений методом сухого пресування з порошку кадмій телуристого для напівпровідників марки «ч» (ТУ 6-09-01-429-77). Після виготовлення мішень була відпалена у вакуумі при залишковому тиску не менше $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, температурі 60-80 °С на протязі 3 годин. Мішень знаходилась на поверхні магнетрона зміненої конструкції. Особливість

використованої магнетронної конструкції полягала в тому, що контур охолодження охоплював тільки магнітну систему, в результаті чого не відбувалось примусове охолодження мішені.

Скляна підкладка розташовувалась в підкладкоутримувач, в який вмонтовано рухомий нагрівач. Після досягнення верхньої границі температур 430 °С над нерухомим нагрівачем підкладка пересувалась за допомогою маніпулятора в положення над мішенню. Розігрів мішені проводився на протязі 15 хв, що необхідно для стимуляції термоелектронної емісії електронів з матеріалу мішені для розпалу плазмового розряду. За рахунок того, що використовувалось два нагрівача, вдавалось підвищити температуру нагріву підкладки перед процесом розпилення до температур 290-320 °С.

Процес «тренування» мішені проводився на протязі 5 хв в режимах максимально наближених до технологічного режиму нанесення плівок, при цьому спостерігалось зростання струму плазмового розряду. Після процесу «тренування» мішені підкладка за допомогою рухомого підкладкотримача переводилась в положення над мішенню без зміни електричних параметрів розряду та тиску в камері. Відстань від підкладки до площини мішені становила 40 мм. Температура підкладки контролювалась за допомогою термопари.

Структура отриманих плівок телуриду кадмію досліджувалась рентгендифрактометричними методами [5]. Проводився автоматичний запис рентгенівських спектрів при θ - 2θ скануванні за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 з кроком 0,01-0,02 градуса в $K\alpha$ -випромінюванні кобальтового аноду.

Для точного визначення фазового складу отриманих плівок CdTe використовувалась метод «косих» зйомок, при яких в випромінюванні кобальтового анода в процесі θ - 2θ сканування проводилось виявлення та реєстрація дифракційних відображень від тих площин сфалеритної і вюрцитної модифікації телуриду кадмію, які з причин текстурування зразків не виявляються при викладеному вище способі реєстрації.

Період решітки зразків CdTe кубічної модифікації визначався за формулою:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

де d - міжплощинна відстань.

Для прецизійного визначення розміру кристалічної ґратки використовувався метод екстраполяції по Нельсону-Рілу.

Оптичні дослідження шарів CdTe проводились за допомогою спектрофото-метра СФ-2000.

Спектр пропускання досліджуваних плівок використовувався для визначення товщини шарів згідно [6]. Товщина шарів визначалась за формулою:

$$t = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)} \quad (2)$$

де λ_1, λ_2 – довжини хвиль двох сусідніх екстремумів (інтерференційних максимумів або мінімумів спектрів пропускання) в нм; $n(\lambda_1), n(\lambda_2)$ – коефіцієнти переломлення, що залежать від довжин хвиль λ_1, λ_2 .

У випадку неможливості встановити значення товщини плівок оптичними методами, використовувався індикатор годинникового типу з похибкою 0,5 мкм.

Ширина забороненої зони тонких плівок визначалась шляхом розрахунку залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі $\alpha(\lambda)$ за допомогою формули Бургера-Ламера:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha \cdot t}, \quad (3)$$

де T - коефіцієнт пропускання; R - коефіцієнт відбиття; t - товщина плівки.

Екстраполяція лінійної ділянки залежності $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ (де h – постійна Планка, ν - частота) до перетину з віссю енергії $h\nu$, дозволяє визначити ширину забороненої зони.

Для проведення «хлоридної» обробки згідно [7], на поверхню шару телуриду кадмію методом термічного вакуумного випаровування порошку $CdCl_2$ марки «ч» ГОСТ 4330-76 наносилася плівка $CdCl_2$ в лабораторній установці В30.2Sach. Випаровування

здійснювалося в наступному технологічному режимі: тиск у вакуумній камері – $5,3 \cdot 10^{-3}$ Па, температура випарника - 470-475 °С, струм випарника - 70 А, час випаровування 5 хвилин. Після осадження зразки розміщувалися в замкнутому об'ємі з двох скляних кювет і піддавалися відпалу на повітрі при температурі 430°С протягом 25 хвилин.

Результати та їх обговорення

При отриманні плівок телуриду кадмію методом магнетронного розпилення на постійному струмі використовувались різні фізико-технологічні режими: значення струму плазмового розряду (I), напруги на магнетроні (U), тиску робочого газу ($P_{\text{арг}}$), тривалості процесу конденсації (t), температури підкладки на початку процесу осадження плівок CdTe ($T_{\text{п поч}}$) та у кінці ($T_{\text{п кін}}$). Температура мішені становила 150-160 °С. Тривалість процесу нанесення плівок 15 та 25 хвилин. Технологічні режими отримання плівок телуриду кадмію приведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Технологічні режими отримання плівок CdTe

№	$T_{\text{п поч}},$ °С	$T_{\text{п кін}},$ °С	t , хв	$P_{\text{арг}},$ Па	U , В	I , мА
1	330	315	15	0,8-1	600	60
2	300	300	15	0,8-1	600	40
3	295	292	25	0,8-1	600	40
4	300	300	25	0,8-1	600	60
5	270	315	15	0,9-1	600	80
6	312	295	25	0,9-1	650	80
7	312	297	15	0,8-0,9	650	100
8	300	316	25	0,9-1	600	80
9	300	313	25	0,9-1	600	80

Типова дифрактограма плівок CdTe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах конденсації (зразки 3, 4, 6, 7), на прикладі зразку № 6 приведена на рисунку 1.

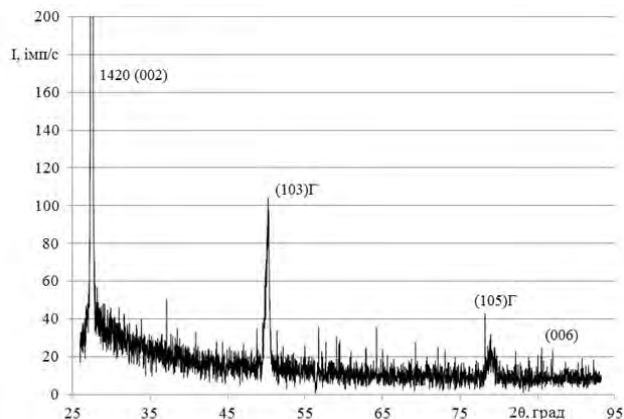


Рисунок 1. Дифрактограма зразку 6, типова для всіх отриманих зразків CdTe.

Для всіх дифрактограм зразків 3, 4, 6, 7 явні два двократних піка на кутах 2θ $27,05^\circ$ та $91,05^\circ$, що за таблицею ASTM 15-0770 можуть належати як до гексагональної, так і до кубічної модифікацій CdTe: відбиття (002) та (006) вюрциту та відбиття (111) та (333) сфалериту, відповідно. Також на дифрактограмах спостерігаються відбиття (103) та (105) гексагональної фази.

Для точного визначення фазового складу отриманих плівок використовувався метод «нахильних» зйомок рентгенограм на кутах 2θ $72-85^\circ$ при повороті зразка на кут $20,5^\circ$. Вибір значення кута повороту зразку був обумовлений тим, що кут між напрямком [001] та [105] гексагональної модифікації складає $20,68^\circ$, а кути між напрямками [331] та [422] з напрямком [111] складають 22° та $19,47^\circ$. Для усіх зразків на ділянці 2θ $72-85^\circ$ спостерігається тільки відбиття (105) гексагональної фази. Відбиття (311) та (422) кубічної модифікації не виявлені. Таким чином, досліджені плівки телуриду кадмію, отримані в різних фізико-технологічних режимах конденсації методом магнетронного розпилення на постійному струмі, містять тільки метастабільну гексагональну модифікацію.

На рисунку 2 наведено спектральні залежності коефіцієнту пропускання плівок CdTe № 1-9 (табл. 1).

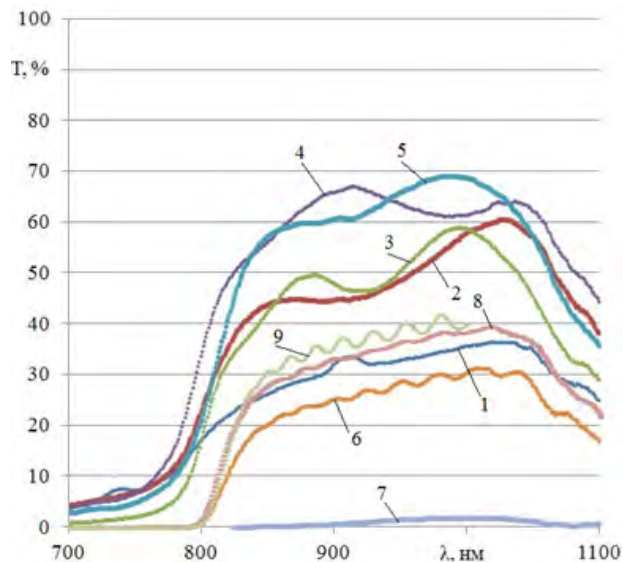


Рисунок 2. Спектральні залежності коефіцієнту пропускання зразків 1-9 відповідно.

Для всіх зразків спостерігається сильне поглинання в діапазоні довжин хвиль 400-700 нм та різкий край полоси поглинання в діапазоні 750-800 нм. В інфрачервоній області спектру прозорість плівок 4 та 5 становить на рівні 65%, зразків 2 та 3 – на рівні 50%, зразків 1, 6, 8 та 9 – на рівні 30%.

В таблиці 2 приведені результати визначення ширини забороненої зони та товщини плівок на основі оптичних досліджень. Непрозорість зразку 7 в усьому діапазоні спектру, обумовлено найбільшою товщиною цієї плівки.

Таблиця 2
Значення ширини забороненої зони плівок CdTe різних товщин

№	t, хв	I, мА	T, °C	Товщина плівки, нм	E _g , еВ
1	15	60	315	300	1,51
2	15	40	300	390	1,53
3	25	40	292	1030	1,51
4	25	60	300	2360	1,5
5	15	80	315	2120	1,52
6	25	80	300	5200	1,52
7	15	100	297	5500	-
8	25	80	316	4900	1,54
9	25	80	312	5000	1,53

На основі розрахованих значень товщин плівок CdTe, які відрізняються часом процесу конденсації, розрахована швидкість конденсації, яка залежить від струму плазмового розряду (рис. 3).

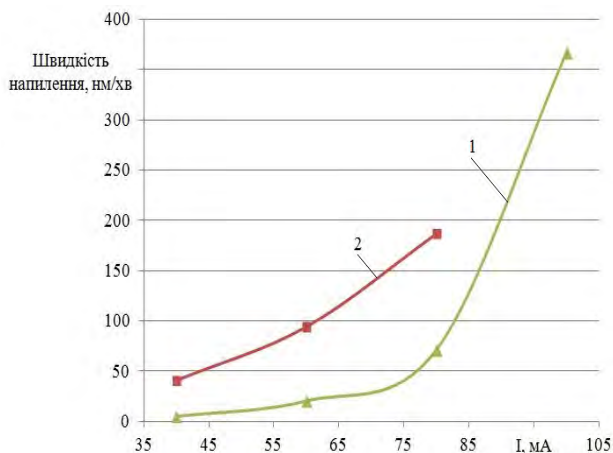


Рисунок 3. Залежність середньої швидкості осадження плівок CdTe від струму розряду в зазначених режимах для тривалості процесу конденсації 15 (1) та 25 (2) хвилин

Середня швидкість осадження плівок CdTe незалежно від часу конденсації зростає зі збільшенням струму плазмового розряду. Збільшення нахилу ділянок графіків при струмі розряду більше 60 мА вказує на те, що обраний режим роботи магнетрону забезпечує достатньо велике зростання швидкості осадження плівок. Той факт, що при тривалості процесу 25 хв. середня швидкість осадження плівки вища, ніж при тривалості процесу 15 хв., обумовлений одночасним протіканням двох процесів: розпиленням мішені та підвищенням швидкості сублімації матеріалу мішені при зростанні її температури за рахунок бомбардування іонами інертного газу.

Встановлені оптимальні фізико-технологічні режими нанесення плівок CdTe методом магнетронного розпилення на постійному струмі при значенні струму плазмового розряду 80 мА, при якому досягається достатньо висока швидкість конденсації 150-200 нм/хв. При однакових параметрах роботи магнетрону та тиску робочого газу відносна різниця товщин плівок CdTe не перевищує 2% (табл. 1, зразки 6, 8 та 9).

В роботі проведена «хлоридна» обробка зразка 8 (табл. 1).

На рис. 4 приведена рентгендифрактограма плівки телуриду кадмію після «хлоридної» обробки. Спостерігаються всі піки, що належать до стабільної кубічної модифікації CdTe. Методом «косих» зйомок на кутах 2θ 72,5-87,5⁰ при розвороті зразка на 20,5⁰ встановлено, що на цій ділянці дифрактограми спостерігаються тільки піки (331) та (422) кубічної модифікації, пік (105) гексагональної модифікації не виявляється. Таким чином, проведення «хлоридної» обробки сприяє фазовому переходу вюртцит-сфалерит, в результаті якого досліджені плівки CdTe містять тільки стабільну кубічну модифікацію.

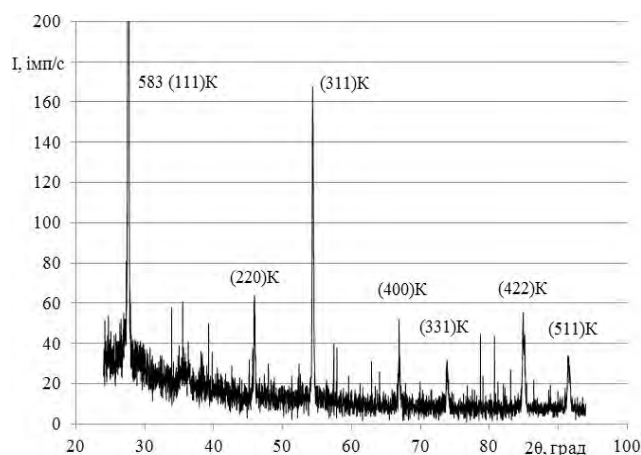


Рисунок 4. Дифрактограма зразка 8 після «хлоридної» обробки та відпалу на повітрі

Після «хлоридної» обробки спостерігається незначне зменшення ширини піків (111) та (333) в порівнянні з піками (002) та (006) гексагональної фази в зразках до проведення «хлоридної» обробки і відпалу на повітрі (рис. 1 та рис. 4). Це свідчить про перебіг процесу рекристалізації і зростання розміру зерен в полікристалічних плівках CdTe. Розраховане значення параметру кристалічної ґратки CdTe кубічної модифікації в плівках після «хлоридної» обробки становить $a = 6,4905 \text{ \AA}$. Відмінність від значення a за таблицею ASTM 15-0770 менше 0,2%.

Висновки

З'ясовано, що метод магнетронного розпилення на постійному струмі з попереднім нагрівом мішені дозволяє отримати швидкості осадження плівок CdTe 150-200 нм/хв.

Показано, що використання методу магнетронного розпилення на постійному струмі на протязі 25 хв. при наступних режимах конденсації: тиск інертного газу $P_{\text{арг}} = 0,91$ Па, струм плазмового розряду $I = 80$ мА і напруга на магнетроні $V = 600$ В. - дозволяє отримувати текстуровані шари CdTe гексагональної модифікації, товщина яких 4900-5100 нм. Ширина забороненої зони CdTe в отриманих плівках 1,52-1,54 еВ. Такі плівки телуриду кадмію інтенсивно поглинають світло в інфрачервоній області спектру і можуть бути використані для створення оптичних сенсорів.

Після «хлоридної» обробки з послідуєчим відпалом на повітрі при температурі 430°C на протязі 25 хв. в результаті фазового переходу вюртцит-сфалерит досліджені плівки CdTe, містять тільки стабільну кубічну модифікацію з параметром кристалічної ґратки $a = 6,4905$ Å, що менше ніж на 0,2% відрізняється від табличного значення.

Такі плівки CdTe можуть бути використані в якості базових шарів сонячних елементів.

Список використаної літератури

[1] X. Wu. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells // *Solar Energy*, 96, pp. 803-814 (2004).

[2] A. Romeo, G. Khrypunov, F. Kurdesau, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari. High-efficient flexible CdTe solar cells on polymer substrates // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, pp. 664-677 (2006).

[3] Y. Gnatenko, R. Gamernyk, A. Borshch, N. Kukhtarev, T. Kukhtareva, P. Bukivskij, I. Faryna, V. Volkov, S. Paranchych, L. Paranchych. CdTe:Ti crystals: materials for optical sensors in the near-IR region // *Proceedings of the SPIE*, 5272, pp. 230-239 (2004).

[4] E. Berlin, L. Seydman. Poluchenie tonkih plenok reaktivnyim magnetronnyim raspyleniem // *Tehnosfera*, М. 256 s. (2014) (in Russian).

[5] P. A. Panchevka, O. G. Alaverdova, V. I. Gnidash. Heterophase state and polytexture of CdTe films deposited from the ion-molecular beam // *Ukr. J. Phys.*, 45(1), pp. 75-80 (2000).

[6] V.V. Brus, M.N. Solovan, E.V. Maystruk, I.P. Kozyarskiy, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanitskiy, J. Rappich. Osobennosti opticheskikh i elektricheskikh svoystv polikristallicheskih plenok CdTe, izgotovlennyih metodom termicheskogo ispareniiya // *Fizika tverdogo tela*, 56(10), pp. 1886-1890 (2014) (in Russian).

[7] N.M. Kharchenko, G.S. Khripunov, T.A. Li. Technology optimization of the chloride treatment of cadmium chalcogenide thin films // *PSE*, 6(3-4), pp. 128-133 (2008).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

PACS number(s): 73.20.Hb, 73.25.+i
UDC 621.315.592

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CdTe FILMS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

G. S. Khrypunov, G. I. Kopach, M. M. Harchenko, A. I. Dobrozhan

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

Summary

The aim of this study was to determine the influence of physical and technological condensation modes of cadmium telluride (CdTe) films obtained by direct current magnetron sputtering on their crystal structure and optical properties.

The structure of CdTe films was investigated by X-Ray diffractometry methods with automatic recording of X-ray spectra in scanning θ - 2θ mode and “oblique” filming. Optical properties of CdTe layers were studied using a SF-2000 spectrophotometer. The values of layer thickness and band gap of CdTe films were determined.

It is found that the method of DC magnetron sputtering with preheating target provides a rate of CdTe film deposition of 150-200 nm/min. It is shown that the conditions of DC magnetron sputtering condensation such as pressure of an inert gas $P_{\text{arg}}=1-0.9$ Pa, plasma discharge current $I=80$ mA and the magnetron voltage $V=600$ V during 25 minutes allow to obtain textured hexagonal CdTe layers with a thickness of 4900-5100 nm. The band gap of the obtained CdTe films was 1.52-1.54 eV. Such films of CdTe intensively absorb light in the infrared spectrum and can be used to create optical sensors. After the chloride treatment followed by annealing in air at a temperature 430°C for 25 minutes studied CdTe films due to wurtzite-sphalerite phase transition contain only the stable cubic phase with lattice parameter $a=6,4905$ Å, which differs from the tabular valueless than 0.2%.

Keywords: cadmium telluride, magnetron sputtering, film

PACS number(s): 73.20.Hb, 73.25.+i
УДК 621.315.592

СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdTe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

Г. С. Хрипунов, Г. І. Копач, М. М. Харченко, А. І. Доброжан

Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,

Реферат

Досліджено вплив фізико-технологічних режимів конденсації методом магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру та оптичні властивості плівок телуриду кадмію.

Структура отриманих плівок телуриду кадмію досліджувалась рентгендифрактометричними методами: а саме проводився автоматичний запис рентгенівських спектрів при θ - 2θ скануванні та використовувався метод «косих» зйомок. Оптичні дослідження шарів CdTe проводились за допомогою спектрофотометра СФ-2000, визначались значення товщини шарів та ширина забороненої зони CdTe в плівках.

З'ясовано, що метод магнетронного розпилення на постійному струмі з попереднім нагрівом мішені дозволяє отримати швидкості осадження плівок CdTe 150-200 нм/хв. Показано, що використання методу магнетронного розпилення на постійному струмі на протязі 25 хв. при наступних режимах конденсації: тиск інертного газу $P_{\text{арг}} = 0,91$ Па, струм плазмового розряду $I = 80$ мА і напруга на магнетроні $V = 600$ В. - дозволяє отримувати текстуровані шари CdTe гексагональної модифікації, товщина яких 4900-5100 нм. Ширина забороненої зони CdTe в отриманих плівках становить 1,52-1,54 еВ. Такі плівки телуриду кадмію інтенсивно поглинають світло в інфрачервоній області спектру і можуть бути використані для створення оптичних сенсорів. Після «хлоридної» обробки з послідуєчим відпалом на повітрі при температурі 430°C на протязі 25 хв. в результаті фазового переходу вюртцит-сфалерит досліджені плівки CdTe, містять тільки стабільну кубічну модифікацію з параметром кристалічної ґратки $a = 6,4905$ Å, що менше ніж на 0,2% відрізняється від табличного значення.

Ключові слова: телурид кадмію, магнетронне розпилення, плівки

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

УДК 625.315.592

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УФ-СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ GaP с МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В. П. Махний, Г. И. Бодюл, И. И. Герман, В. М. Склярчук

Украина, Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича
e-mail: i.herman@chnu.edu.ua

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УФ-СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ GaP с МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В. П. Махний, Г. И. Бодюл, И. И. Герман, В. М. Склярчук

Аннотация. Исследованы фотоэлектрические свойства контактов Ni-GaP на основе монокристаллических подложек n-GaP с поверхностной наноструктурой, созданной химическим травлением в расплаве KOH+HNO₃=1:50. Спектр fotocувствительности таких структур охватывает диапазон 2,5-4 эВ, а напряжение холостого хода и токовая чувствительность достигают 0,9 В и 0,35 А/Вт соответственно, что значительно выше чем у существующих аналогов.

Ключевые слова: контакт металл-полупроводник, фосфид галлия, квантово-размерная поверхность, спектр fotocувствительности, напряжение холостого хода

ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ УФ-СЕНСОРІВ НА ПІДКЛАДЦІ GaP з МОДИФІКОВАНОЇ ПОВЕРХНЕЮ

В. П. Махній, Г. И. Бодюл, І. І. Герман, В. М. Склярчук

Анотація. Досліджено фотоелектричні властивості контактів Ni-GaP на основі монокристалічних підкладінок n-GaP з поверхневою наноструктурою, створеною хімічним травленням в розплаві KOH + HNO₃ = 1: 50. Спектр fotocутливості таких структур охоплює

діапазон 2,5-4 eВ, а напруга холостого ходу і струмова чутливість досягають 0,9 В і 0,35 А/Вт відповідно, що значно вище ніж у існуючих аналогів.

Ключові слова: контакт метал-напівпровідник, фосфід галію, квантово-розмірна поверхню, спектр фоточутливості, напруга холостого ходу

OBTAINANCE AND PROPERTIES OF UV SENSORS ON GaP SUBSTRATE WITH MODIFIED SURFACE

V. P. Makhniy, G. I. Bodyul, I. I. Herman, V. M. Sklyarchuk

Annotation. Investigated the photovoltaic properties of contacts Ni-GaP are based on single crystal substrates n-GaP with a surface of nanostructures created by chemical etching in molten KOH + HNO₃ = 1: 50. Photosensitivity spectrum of structures covering a range 2,5-4 eV and open circuit voltage and overcurrent sensitivity reaches 0.9 V and 0.35 A/Vt that is significantly higher than existing counterparts.

Keywords: contact metal-semiconductor, gallium phosphide, quantum-dimensional surface, photosensitivity range, open circuit voltage

Поверхностно-барьерные диоды на основе широкозонных полупроводников являются перспективными для использования в качестве ультрафиолетовых фотоприемников [1]. Среди используемых материалов следует выделить фосфид галлия, на основе которого уже созданы контакты Au-GaP, область фоточувствительности которых охватывает диапазон энергий 2,5-6 эВ при максимальной монохроматической чувствительности $S_{\omega} \approx 0,15$ А/Вт [2]. Замена золота проводящим оксидом ИТО позволяет поднять S_{ω} до 0,3-0,4 А/Вт при ограничении высокоэнергетической чувствительности до ~ 4 эВ [3]. Рассмотренные фотодетекторы имеют широкий динамический диапазон линейности, а также более высокие температурную и радиационную стойкости по сравнению с аналогичными структурами на основе Si и GaAs. Главным недостатком GaP-фотодиодов является сравнительно низкая высота потенциального барьера ($\phi_0 \leq 1,2$ эВ при 300 К), что ограничивает возможность их эксплуатации при повышенных температурах. Особенно важным этот вопрос становится при использовании структур в фотодиодном режиме, заметно улучшающем быстродействие фотодетекторов [4]. Устранение этих недостатков требует поиска новых технологических методов и режимов

изготовления поверхностно-барьерных диодов на фосфиде галлия, направленных в первую очередь на увеличение высоты потенциального барьера и уменьшение скорости поверхностной рекомбинации.

В данном аспекте перспективными могут быть технологии, которые вызывают изменение (модификацию) свойств тонких поверхностных слоев подложек, существенно не влияя при этом на основные объемные параметры материала. Одним из подходов является создание поверхностной наноструктуры (ПНС), которая вызывает не только рост ϕ_0 , но и существенное уменьшение скорости поверхностной рекомбинации [5-7]. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей изготовления барьерных сенсоров на подложках фосфида галлия с ПНС и анализу их основных фотоэлектрических характеристик.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЙ

Базовыми подложками служили пластинки размером $4 \times 4 \times 0,3$ мм³, которые вырезались из монокристаллической шайбы n-GaP. Перед созданием ПНС пластинки проходили механическую полировку и химическое травление в «царской водке», в результате чего ее поверхности выглядели зеркальными.

После их дополнительной обработки в расплаве $\text{KOH}+\text{HNO}_3$ при температуре 450-550 °С в течении 10-30 мин поверхности визуально воспринимаются матовыми [8]. Дальнейшее исследования показали, способы обработок типа подложек изменяет не только морфологию поверхностей, но и существенно влияют на оптоэлектронные свойства выпрямляющих контактов Ni-GaP. В дальнейшем структуры, изготовленные на образцах с зеркальной поверхностью обозначаются как тип 1, а с матовой – тип 2.

На одной из больших сторон подложек создавались вплавленные индиевые контакты, а на противоположную термическим напылением в вакууме через молибденовую маску наносился полупрозрачный слой никеля. Выбор Ni обусловлен тем, что он с n-GaP образует достаточно высокий потенциальный барьер, а его тонкие слои обладают хорошим и достаточно однородным пропусканием T_0 в широком 1-6 эВ диапазоне энергий фотонов [9]. Изготовлены структуры обладали ярко выраженными диодными характеристиками с коэффициентом выпрямления не меньше 10^3 при напряжении $V=1$ В и 300К. Напряжение отсечки V_p , определенное из прямой ветви вольтамперной характеристики в области ее линейности, диодов типа 1 составляло $V_{i1} \sim 1,2$ В и согласуется с высотой потенциального барьера контактов Au-GaP [1,2]. Для структур типа 2 $V_{i2} \sim 1,8$ В

и коррелирует с $\phi_0 \approx 1,81$ эВ, найденной сопоставлением спектра fotocувствительности в области энергий фотонов $\hbar\omega < E_g$ с формулой Фаулера [10]. Это является следствием поверхностной наноструктуры, вызывающую также ряд особенностей фотоэлектрических свойств, которые будут рассмотрены дальше.

Морфология поверхностных слоев подложек n-GaP обеих типов изучалась с помощью атомно-силового микроскопа типа NT-206. Спектры fotocувствительности исследовались на установке, содержащей дифракционный монохроматор МДР-23 и галогенную лампу с «гладким» спектром излучения. Измеренные спектры корректировались с учетом аппаратной функции установки, которая находилась с помощью эталонного Si-фотодиода. Мощность облучения L могла изменяться в пределах пяти порядков использованием набора калиброванных нейтральных фильтров, а температура задавалась и поддерживалась термоэлектрическим модулем ТЭМ-6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первую очередь обратим внимание на существенное различие АСМ-топограмм травленных подложек, которые приведены на рис.1. Как видно из рисунка поверхность образцов типа 1, прошедших обработку в «царской водке» является относительно гладкой без каких-либо структурных

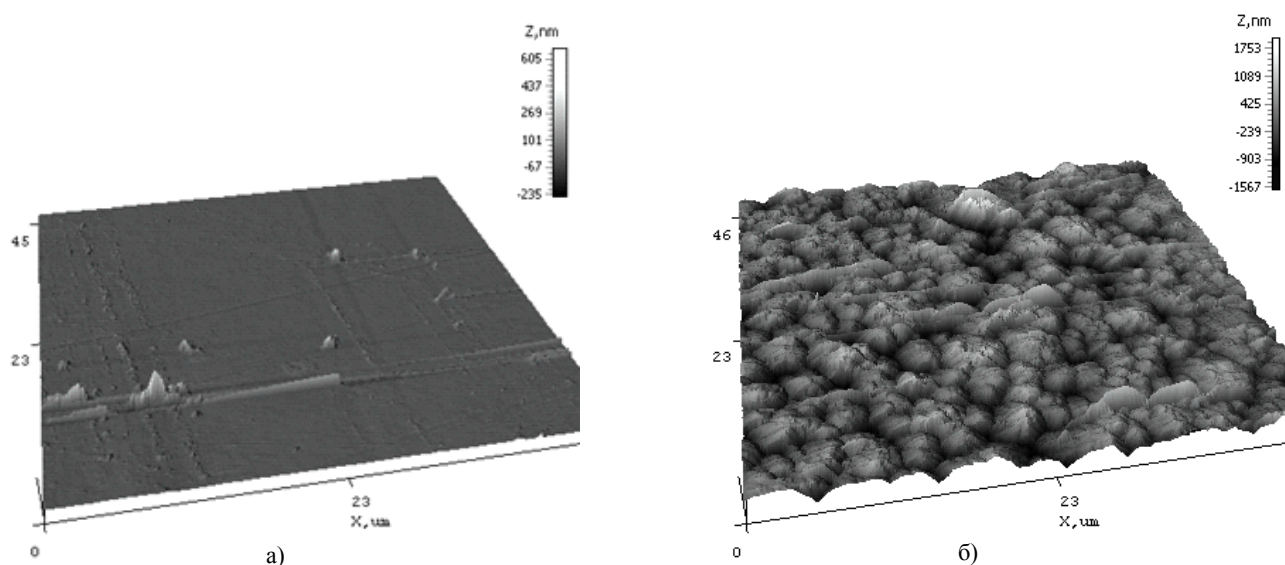


Рис. 1. АСМ-топограммы подложек n-GaP с зеркальной (а) и матовой (б) поверхностями.

особенностей, а свойства структур Ni-GaP типа 1 во многом подобны аналогичным свойствам контактов Au-GaP [1,2]. Образцы же типа 2 характеризуются структурой, состоящую из одинаково ориентированных пирамид с размерами основания 2-5 мкм, которые являются объединением существенно более мелких нанопирамид с латеральными размерами 10-100 нм. Таким образом, можно считать, что обработка подложек в расплаве солей KOH+NaNO₃ приводит к образованию поверхностной наноструктуры, которая, собственно, и определяет наблюдаемые особенности оптоэлектронных свойств диодов типа 2.

С учетом вышеизложенного представляется разумным провести сравнение основных электрических и фотоэлектрических параметров контактов Ni-GaP обоих типов. Корректность данного подхода подтверждается также тем что подложки вырезаны из одной пластины, а напыление полупрозрачного выпрямляющего контакта проводилось одновременно на оба типа подложек в одних и тех же условиях.

Как следует из данных таблицы важнейшие параметры диодов 2 типа существенно выше аналогичных параметров структур типа 1. В первую очередь обратим внимание на то, что токовая монохроматическая чувствительность S_{ω} близка к теоретически возможной для этой энергии квантов даже без поправки на поглощение излучения в пленке Ni, коэффициент пропускания которой составляет $\sim 0,7$. Таким образом, можно считать, что максимальный квантовый выход близок к 1 эл/кв, т.е. является максимальным. В то же время η контактов Ni-GaP с зеркальной поверхностью находится в пределах 0,3-0,4 эл/кв и согласуется с аналогичным параметром для фотодиодов Au-GaP [1,2].

Таблица.

Параметры диодов исследуемых типов

Параметр при 300К	ϕ_0 , эВ	V_{OC} , В	$\hbar\omega_{max}$, эВ	S_{ω}^{max} , А/Вт
диод типа 1	1,2	0,5	2,8	0,10
диод типа 2	1,8	0,9	2,7	0,35

Второй особенностью диодов с ПНС является заметно большая высота потенциального барьера и связанное с ней

напряжение холостого хода V_{OC} . Обратим внимание на то, что приведенные в таблице значения V_{OC} для обеих структур измерены при одинаковых уровнях облучения L , причем, когда напряжение холостого хода стремится к насыщению. Зависимости тока короткого замыкания I_{SC} от освещенности для обеих типов структур описываются известным выражением $I_{SC} \sim L$, характерным для линейной генерации фотоносителей [4].

Согласно теории фотоэлектрических процессов для контактов металл-полупроводник с ростом температуры должно наблюдаться уменьшение V_{OC} и увеличение I_{SC} . Это хорошо выполняется и в нашем случае, что иллюстрируется рис.2 на примере контакта Ni-GaP 2 типа 2. Видно, что увеличение температуры вызывает рост I_{SC} , что обусловлено двумя причинами – уменьшением последовательного сопротивления диода и расширением спектра fotocувствительности в низкоэнергетическую область вследствие уменьшения E_g . Поскольку в первом приближении при прочих равных условиях $V_{OC} \sim \phi_0$, то температурные коэффициенты изменения V_{OC} и ϕ_0 должны быть близкими. Это действительно наблюдается на опыте, причем для структур типа 2 эти коэффициенты в пределах погрешности эксперимента равны $1,6 \cdot 10^{-3}$ эВ/К.

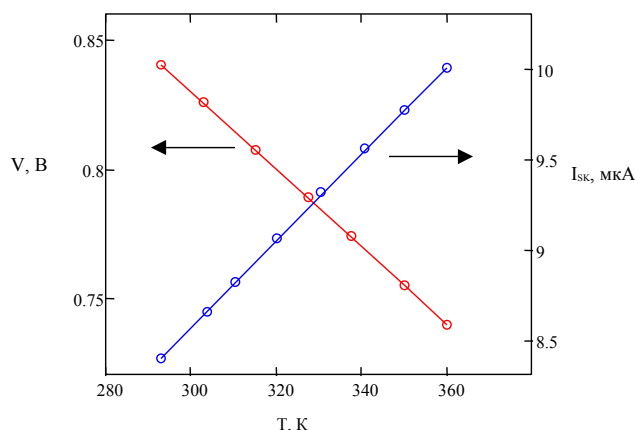


Рис. 2. Зависимости тока короткого замыкания и напряжения холостого хода от температуры.

Третья особенность контактов Ni-GaP типа 2 состоит в смещении низкоэнергетического края спектра fotocувствительности в сторону

меньших $\hbar\omega$ по сравнению со структурами типа 1, рис.3. Это объясняется наличием в таких образцах ПНС структурные элементы которой, главным образом, пирамиды размером 2-5 мкм принимают участие в процессах многократного отражения падающего на поверхность излучения. Указанные процессы вызывают увеличение вероятности поглощения фотонов, особенно низкоэнергетических, что в конечном итоге и вызывает рост фоточувствительности в этом диапазоне энергий. Обратим внимание также на то, что низкоэнергетическое «крыло» кривой S_{ω} , построенное в координатах $\sqrt{S_{\omega}} - \hbar\omega$, изображается прямой, которая отсекает на оси абсцисс энергию $\hbar\omega_g \approx 2,16$ эВ. Эта величина оказывается на 0,1 эВ меньше ожидаемого из этих измерений значения ширины запрещенной зоны GaP, которая при 300 К равна 2,26 эВ. Указанные различия, на наш взгляд, связаны именно с ПНС, поскольку экспериментальная зависимость низкоэнергетического «крыла» кривой S_{ω} контакта Ni-GaP с зеркальной поверхности приводит величине отсечки $\hbar\omega_g \approx 2,26$ эВ, что коррелирует с E_g фосфида галлия.

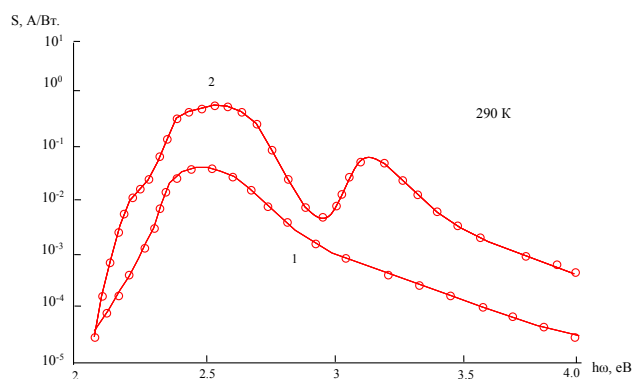


Рис.3. Спектры фоточувствительности контактов Ni-GaP с зеркальной (1) и матовой (2) поверхностями.

В заключение обратим внимание также на то, что ПНС вызывает не только существенное увеличение монохроматической токовой чувствительности (см. таблицу), но и уменьшение скорости поверхностной рекомбинации. Последнее подтверждается появлением в спектрах фоточувствительности диодов типа 2 полосы с максимумом при $\hbar\omega_m \approx 3,2$ эВ рис.3,

соответствующей энергии прямых переходов в GaP [11]. Отметим, что коэффициент поглощения в этой области энергий становится больше 10^4 см⁻¹, вследствие чего высокоэнергетические фотоны поглощаются в тонком приповерхностном слое. Если при этом скорость поверхностной рекомбинации v_s будет большой, то барьерное поле не может эффективно разделять «рожденные» светом электронно-дырочные пары и квантовый выход η будет падать. В конечном итоге это приводит к уменьшению монохроматической чувствительности, причем более существенному для образцов с большими значениями скорости поверхностной рекомбинации. Это иллюстрируется данными рис.3, из которого следует, что создание на подложке GaP ПНС действительно приводит к уменьшению величины v_s .

Таким образом, приведенные в работе результаты свидетельствуют о возможности создания на подложках n-GaP поверхностной наноструктуры и получении на их базе УФ-сенсоров с более высокими фотоэлектрическими параметрами по сравнению с известными контактами металл-GaP.

Список использованной литературы

- [1]. T. B. Blank, Yu. A. Goldberg. Semiconductor photovoltaics for the ultraviolet spectral range. Overview // PhTP, 2003, v. 37, №9. P. 1025-1055.
- [2]. V. I. Stafeyev, I. D. Anisimova. Photodiodes with Schottky barrier based on GaP, Ga_xAs_{1-x} and GaAs for UV and visible spectral ranges // PhTP, 1994, v. 28, №. 3. P. 461-466.
- [3]. A. I. Malik, G. G. Hrushka. Optoelectronic properties of hetero-oxide - gallium phosphide metal // PhTP, 1991, v. 25, №. 10. P. 1691-1695.
- [4]. I. D. Anisimova, I. M. Vikulin, F. A. Zaitov, Sh. D. Kurmashev. Semiconductor photodetectors: ultraviolet, visible and near infrared range of the spectrum. – M.: Radio and Communications, 1984, P. 216.
- [5]. V. P. Makhniy, N. V. Skrypnyk, Yu. N. Boyko/ Perspective of surface modification on CdTe single crystal substrate for creation of photosensitive barrier structures // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2009, v. 12, No2. P. 143-146.

[6]. V. P. Makhniy, I. I. German, E. I. Chernykh. The influence of processing on the parameters of the surface of single-crystal substrates of cadmium telluride // Surface. X-ray, synchrotron and neutron researches, 2013, №6. P. 65-67.

[7]. S. S. Chusnutdinov, V. P. Makhniy, M. Aleszkiewicz, W. Zaleszczyk, M. M. Slotov. The effect of surface preparation on physical properties of Ni-ZnSe junctions // Acta Physica Polonica A, 2014, V. 126. P. 1076-1078.

[8]. V. P. Makhniy, V. M. Sklyarchuk, G. I. Bodyul, I. I. German. Optical properties of substrates with surface GaP quantum-dimensional

structures // Proc. XV Internat. Conf. "Physics and Technology of thin films and nanosystems", May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 189.

[9]. K. Chopra, S. Das. Thin film solar cells. – M.: Mir, 1986, P. 435.

[10]. S. M. Zi. Physics of Semiconductor Devices / Translated from English and edited by A. F. Trutko – M.: Energia, 1973, P. 656.

[11]. V. S. Gavrylenko, A. M. Grekov, D. V. Korbutyak, V. G. Lytovchenko. Optical properties of semiconductors. Reference book. –K: Naukova dumka, 1987, P. 607.

Стаття надійшла до редакції 21.06.2016 р.

UDC 625.315.592

OBTAINANCE AND PROPERTIES OF UV SENSORS ON GaP SUBSTRATE WITH MODIFIED SURFACE

V. P. Makhniy, G. I. Bodyul, I. I. Herman, V. M. Sklyarchuk

Yuri Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsyubynsky str., Chernivtsi, 580126 Ukraine
e-mail: i.herman@chnu.edu.ua

Summary

Photoelectric properties of contacts Ni-GaP produced on n-GaP surface with different surface processing methods are investigated. After etching in "aqua regia" the substrate had mirror surface (type 1), which after processing in KOH+HNO₃ = 1:50 melt visually perceive as matte (type 2). AFM topogram showed that (type 2) samples are characterized by structure consisted of identically oriented pyramids with 2-5 μm base. which consist of nanopyramid association with 10-100 nm lateral sizes. The presence of this surfaced nanostructure causes set of photovoltaic features in Ni-GaP contacts. The first of these is a substantially great point sensitivity – 0,35 A/Vt, that for diodes with mirror surface equal to 0,1A/Vt. The circuit voltage of type 2 samples reaches about 0,9 V while for type 1 samples it doesn't exceed 0,5 V. The surfaced nanostructure also causes decrease of surfaced recombination speed with appearance of band with maximum 3,2 eV in photosensitivity spectra, corresponding to the energy of direct junctions in GaP.

Keywords: contact metal-semiconductor, gallium phosphide, quantum-dimensional surface, photosensitivity range, open circuit voltage

УДК 625.315.592

ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ УФ-СЕНСОРІВ НА ПІДКЛАДЦІ GaP З МОДИФІКОВАНОЇ ПОВЕРХНЕЮ

В. П. Махній, Г. И. Бодюл, І. І. Герман, В. М. Склярчук

Україна, Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
e-mail: i.herman@chnu.edu.ua

Реферат

Досліджено фотоелектричні властивості контактів Ni-GaP, виготовлених на підкладках n-GaP, що відрізняються способом обробки поверхні. Після травлення в «царській горілці» підкладки мали дзеркальну поверхню (тип 1), яка після опрацювання у розплаві $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = 1:50$ візуально сприймається матовою (тип 2). АСМ-топограми показали, що зразки 2 типу характеризуються структурою, що складається з однаково орієнтованих пірамід з основою 2-5 мкм, які є об'єднанням нанопірамід з латеральними розмірами 10-100нм. Наявність цієї поверхневої наноструктури викликає ряд особливостей фотоелектричних властивостей контактів Ni-GaP. Перша з них полягає в істотно більшій струмовій чутливості - 0,35 А / Вт проти 0,1 А / Вт для діодів з дзеркальною поверхнею. Напруга холостого ходу структур 2 типу досягає ~ 0,9 В, в той час як для зразків 1 типу воно не перевищує 0,5 В. Поверхнева наноструктура викликає також зменшення швидкості поверхневої рекомбінації, що підтверджується появою в спектрах fotocутливості смуги з максимумом ~ 3, 2eВ, відповідної енергії прямих переходах.

Ключові слова: контакт метал-напівпровідник, фосфід галію, квантово-розмірна поверхню, спектр fotocутливості, напруга холостого ходу

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

УДК 004.942

РОЗПІЗНАВАННЯ ГАЗІВ НА ОСНОВІ МІКРОКОМП'ЮТЕРНОГО АНАЛІЗУ ДАНИХ СЕНСОРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, О. І. Петришин, Б. П. Коман, Р. І. Яремик

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005, м. Львів, Україна
E-mail: liu_mon@yahoo.com

РОЗПІЗНАВАННЯ ГАЗІВ НА ОСНОВІ МІКРОКОМП'ЮТЕРНОГО АНАЛІЗУ ДАНИХ СЕНСОРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, О. І. Петришин, Б. П. Коман, Р. І. Яремик

Анотація. Робота присвячена проблемі детектування горючих і токсичних газів, а також їх попарного розпізнавання на основі вимірювання зміни технічних параметрів ПК, зокрема дослідженню концентраційних залежностей опору, ємності та частотної залежності імпедансу сенсорів ПК. Для розпізнавання газів запропоновано обробляти дані сенсорів ПК за допомогою мікрокомп'ютерних систем.

Ключові слова: газові сенсори, поруватий кремній, мікрокомп'ютерний аналіз даних, детектування газів, морфолід пеларгонової кислоти, аміак, пропан, леткі органічні сполуки

GAS IDENTIFICATION ON THE BASIS OF MICROCOMPUTER ANALYSIS OF POROUS SILICON SENSOR DATA

L. S. Monastyrskii, O. I. Petryshyn, B. P. Koman, R. J. Yaremyk

Abstract. The work deals with the problem of detecting the combustible and toxic gases, as well as their pairwise recognition on the basis of measuring the changes in technical parameters of PS, particularly investigating the concentration dependences of resistance, capacitance and frequency dependence of impedance of PS sensors. For gas detection, it is proposed to process the sensor's data by means of microcomputer systems.

Keywords: gas sensors, porous silicon, microcomputer analysis of data, gas detection, pelargonic morpholide acid, ammonia, propane, volatile organic compounds

РАСПОЗНАВАНИЕ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ МИКРОКОМПЬЮТЕРНОГО АНАЛИЗА ДАННЫХ СЕНСОРОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л. С. Монастырский, О. И. Петришин, Б. П. Коман, Р. Я. Яремик

Аннотация. Работа посвящена проблеме детектирования горючих и токсичных газов, а также их парного распознавания на основе измерения изменения технических параметров ПК, в частности исследованию концентрационных зависимостей сопротивления, емкости и частотной зависимости импеданса сенсоров ПК. Для распознавания газов предложено обрабатывать данные сенсоров ПК с помощью микрокомпьютерных систем.

Ключевые слова: газовые сенсоры, пористый кремний, микрокомпьютерный анализ данных, детектирования газов, морфолид пеларгоновой кислоты, аммиак, пропан, летучие органические соединения.

Вступ

На сьогоднішній день гостро стоїть проблема контролю токсичних, горючих, вибухонебезпечних та інших шкідливих речовин у повітряній атмосфері [1,2].

У зв'язку з цим виникає необхідність у розробці мікроелектронних систем детектування газів для промислових, офісних і житлових приміщень, які можуть бути компонентами "інтелектуальних" систем захисту життя і здоров'я людини. Типові напівпровідникові сенсори газів працюють на ефекті зміни вольт-амперної характеристики, ємності або провідності чутливого елемента при адсорбції. Одним із недостатків таких сенсорів є їх неселективність до різних газів.

Як показали наші попередні дослідження, нанопоруватий кремній є високочутливим до

низьких концентрацій газів, таких як метан, водень, оксиди азоту, аміак та ін.[3]. Нами запропоновано застосування в ролі чутливого елемента нанопоруватого кремнію та спосіб попарного розпізнавання газів сенсорами на його основі.

Молекули газів при адсорбції на поверхні напівпровідника можуть захоплювати електрони з об'єму, що веде до підвищення опору напівпровідника n-типу провідності. Для іншого газу електрони можуть інжектуватись в об'єм, що приводить до зменшення опору зразка. Результируючий опір структури буде визначатись конкуренцією між цими процесами, тобто сумарною концентрацією адсорбованих молекул.

При адсорбції заряджених частинок більш чутливою може бути зміна поверхневого по-

тенціалу напівпровідника, що призводить до зміни вольт-амперної характеристики бар'єрної гетероструктури.

Сенсори, як правило, не є селективними. Тому для розпізнавання і аналізу різних газів застосовують спеціальні методи. Зокрема, застосовують лінійки або матриці сенсорів, розробляють схеми опитування окремих сенсорів та математичної обробки даних з допомогою комп'ютера.

В роботі досліджувались процеси детектування пар таких токсичних газів як морфолід пеларгонової кислоти (МПК) та газ аміак, а також горючо-вибухонебезпечних газів пропан та легких органічних сполук тютюнового диму. Ці групи газів є шкідливими для людського організму. При певних концентраціях таких газів в житлових та офісних приміщеннях у людей спостерігається підвищена втомлюваність і слабкість. Серед компонентів тютюнового диму є більше десяти шкідливих речовин, зокрема октан, декан, дихлорбензол, ксилол, тетрахлоретилен, діоксан, хлороформ та ін.

Морфолід пеларгонової кислоти - бойова отруйна речовина з групи ірритантів, та газ з різким задушливим запахом – аміак мають сильну подразнюючу дію на очі та органи дихання людини. У значних концентраціях викликають больові відчуття на шкірі.

Результати вимірювань та їх обговорення

В роботі вивчались зміни технічних параметрів чутливих елементів – гетероструктур поруватого кремнію при взаємодії з цими речовинами в газоподібному стані. Для цього проводились вимірювання вольт-амперної характеристики, опору та ємності зразків при безпосередньому контакті з газами при зміні їх концентрації в об'ємі.

Вольт-амперні характеристики гетероструктур поруватого кремнію мали типовий діодний характер. Хід прямої та зворотної віток змінювався при появі в об'ємі досліджуваних газів. Зокрема на вигляд вольт-амперної характеристики впливала концентрація газу МПК. Найбільші зміни прямого струму спостерігались при напругах зміщення, більших 4 В, а зворотнього струму - при напругах, мен-

ших -2 В (Рис.1.). Концентрація газу змінювалась в межах 0 – 0,45 об'ємних процентів (ОП). Зростання струму при збільшенні концентрації газу МПК свідчило про інжекцію носіїв заряду при адсорбції газу поруватим кремнієм.

На прямих вітках вольт-амперної характеристики видно, що при напругах, більших 4 В, для високих концентрацій газу струм має місце режим екстракції носіїв.

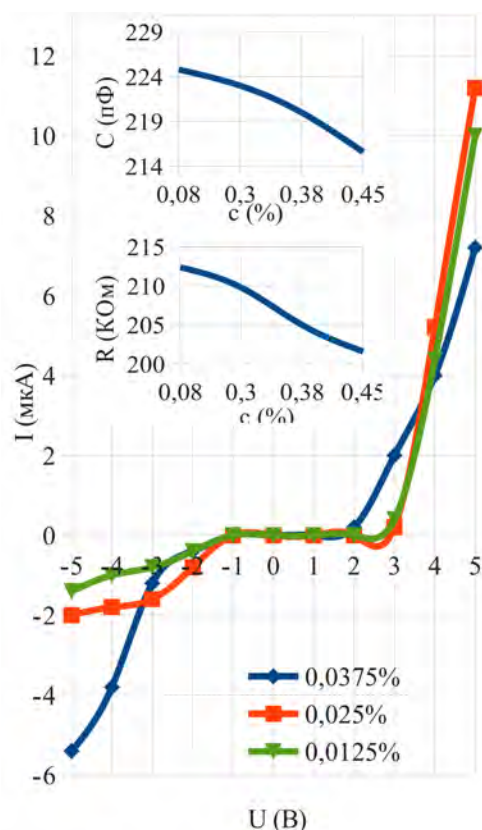


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики та залежності ємності C і опору R поруватого кремнію від концентрації газу МПК.

Дослідження залежності опору та ємності гетероструктур поруватого кремнію від величини концентрації газу МПК в оточуючій атмосфері показало їх зростання при збільшенні концентрації газу від нульової до 0.05 ОП. (Рис. 2,а,б). Дослідження вольт-амперної характеристики гетероструктур поруватого кремнію показали, що більш чутливими до адсорбції аміаку є зворотні вітки при напругах, менших ніж -1 В.

Коли напруга менша 4 В, спостерігався режим посилення інжекції для таких концентрацій газу (Рис. 2).

Ємність та опір гетероструктур поруватого кремнію при зростанні концентрації газу аміаку збільшувались, на відміну від аналогічних залежностей при адсорбції газу МПК.

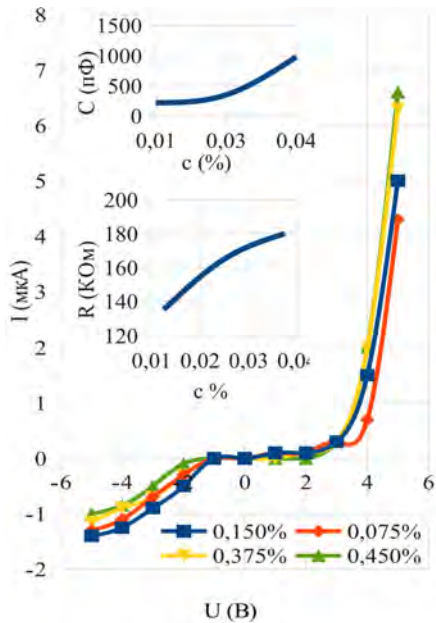
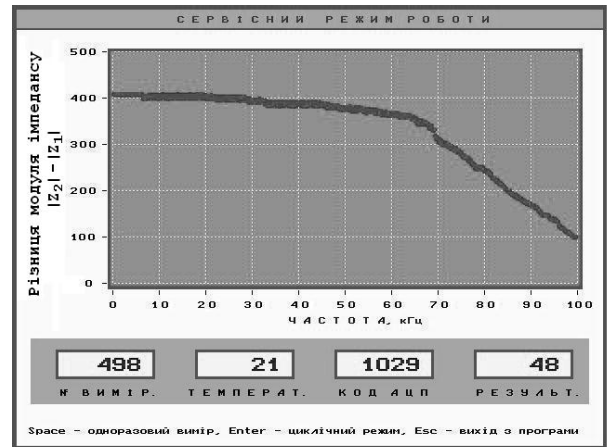


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики та залежності ємності C і опору R поруватого кремнію від концентрації газу аміаку в об'ємі.

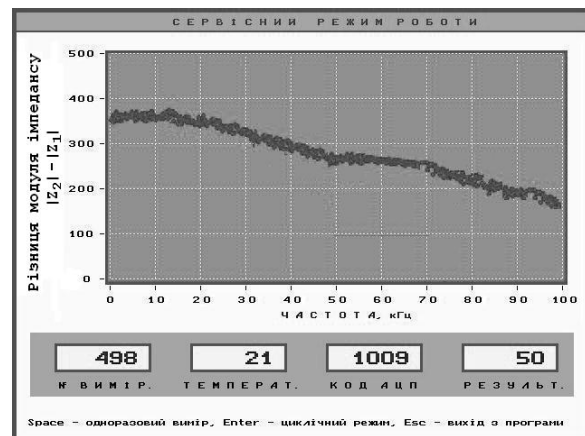
Для пари газів пропану та тютюнового диму характер зміни ємності та опору чутливого елемента поруватого кремнію був однаковим: опір та ємність в обох випадках зростали при адсорбції різних газів. Тому для розпізнавання цих газів досліджувались залежності імпедансу зразків від частоти струму, що проходив через структуру при різних за величиною концентраціях газу.

Розроблена нами система вимірювання повного комплексного опору (імпедансу) сенсорних елементів містила генератор, який формував послідовності сигналів збудження в діапазоні 1-1000кГц. Сигнал відклику сенсора оброблявся з допомогою аналого-цифрового перетворення платою мікроконтролера фірми Atmel серії Atmega328P на основі плати розширення Arduino Uno, з подальшим опрацюванням і графічною візуалізацією на мікрокомп'ютері Raspberry Pi. Діапазон вимірювання імпедансу знаходився в межах 100 Ом -10 МОм. Для збільшення чутливості і достовірності даних розраховувались різниці значення імпедансу двох сенсорів, один з яких

поміщався в контейнер з контрольованим газовим середовищем, а другий знаходився на повітрі. Результируючий різницевий сигнал від двох сенсорів використовувався як ідентифікатор типу газу та визначав його концентрацію (Рис. 3.).



а)



б)

Рис.3 Залежності різниці модулів імпедансу двох сенсорів від частоти струму при дії газу пропану (а) та тютюнового диму (б) для зразків ПК.

Висновки

Для розпізнавання двох токсичних газів МПК і аміаку вимірювались вольт-амперні характеристики та визначались концентраційні залежності ємності та опору гетероструктур ПК. При адсорбції МПК та зростанні концентрації останнього ємність та опір поруватого кремнію n- типу спадали. Тобто при адсорбції молекул газу МПК здійснюється механізм інжекції електронів в шар ПК.

Якщо ПК знаходиться в зоні дії аміаку, то ємність та опір зразка зростають, тобто ре-

лізується режим екстракції електронів. Таким чином, різний характер залежностей опору та ємності дозволяє розпізнавати ці гази.

Для іншої пари газів – летких органічних сполук тютюнового диму та горюче-вибухонебезпечного газу пропану спостерігається однаковий вплив полярних молекул газу на підсистему носіїв ПК (опір та ємність зростають), однак розпізнавання газів в цьому випадку здійснюється за аналізом зміни вигляду частотної залежності різницевого значення імпедансу зразків ПК, що адсорбують ці гази. Такі залежності суттєво відрізняються, що і дає можливість ідентифікувати їх (Рис. 3). Розроблена нами сенсорна система містить чутливий елемент ПК n-типу провідності, модуль вимірювання імпедансу та його частотної залежності, модуль підсилення сигналу, його аналого-цифрового перетворення з допомогою мікроконтролера фірми Atmel серії Atmega 328P із платою розширення Arduino Uno та чисельної обробки даних з допомогою мікрокомп'ютера Raspberry Pi.

Отримані результати можуть бути застосовані в сучасних системах “розумного будинку” [4].

Список використаної літератури

[1]. Skryshevskiy V. A. Fizychni osnovy napivprovidnykovykh fizychnykh sensoriv / V. A. Skryshevskiy. - K:VPTs «Kyivskiy universytet», 2006. - 190 p. (in Ukrainian).

[2]. Humidity sensors using porous silicon layer with mesa structure / S.-J. Kim, J.-Y. Park, S.-H. Lee, S.-H. Yi // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2000. - V.33, No 15. P. - P. 1781-1784.

[3]. Pat. #92968 Ukraine, MPK: G01N 21/00, G01N 20/00, H01L 27/14. Sposib otrymannia hazovoho sensora / Monastyrskiy L. S., Morozov L. M., Olenych I. B., Sokolovskiy B. S.; zaiavnyk i vlasnyk Lvivskiy natsionalnyi universytet imeni Ivana Franka. - # a200904358; zaiavl. 05.05.2009; opubl. 27.12.2010, Biul. #24. <http://uapatents.com/patents/morozov-leonid-mikhajlovich> (in Ukrainian).

[4]. Model roboty pidsystem osvittennia ta okhorony intelektualnoho budynku/ Tesliuk V. M., Berehovska Kh. V., Berehovskiy V. V.//Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy. – 2013. – Vyp. 23.-S.10. P. 297-303. (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

UDC 004.942

GAS IDENTIFICATION ON THE BASIS OF MICROCOMPUTER ANALYSIS OF POROUS SILICON SENSOR DATA

L. S. Monastyrskii, O. I. Petryshyn, B. P. Koman, R. J. Yaremyk

Ivan Franko National University of Lviv

Summary

The paper deals with the problem of detecting the combustible and toxic gases, as well as their pairwise recognition on the basis of measuring the changes in technical parameters of porous silicon (PS), particularly investigating the concentration dependences of resistance, capacitance and frequency dependence of impedance of PS sensors. For gas identification, processing of the sensor's data by means of microcomputer systems is proposed. The work investigates the processes of detection of such toxic gases as pelargonic morpholide acid (PMA) and ammonia, as well as flammable explosive gases propane and volatile organic compounds of tobacco smoke. With this aim it is carried out measurements of volt-ampere characteristics (VAC), resistance and frequency dependence of

impedance of heterostructure (HS) in the conditions of direct contact with gases at changing their concentration in volume.

For identification of two toxic gases PMA and ammonia VAC are measured and concentration dependences of capacity and resistance of HS based on PS are determined. At adsorption of PMA and increase of its concentration the capacity and resistance of n-type PS decrease. When PS is located in the region of action of ammonia the capacity and resistance increase, i.e. the regime of extraction of electrons is realized. Thus, different character dependences of resistance and capacity allows to identify these gases.

For another pair of gases – volatile organic compounds of tobacco smoke and flammable explosive gas propane it is observed the same influence of polar molecules of the gas on the subsystem of charge carriers of PS (resistance and capacity increase), however identification of gases in this case is carried out by means of analysis of changing the shape of frequency dependence of the difference value of impedance of PS samples that adsorb these gases.

Keywords: gas sensors, porous silicon, microcomputer analysis of data, gas identification, peltarmonic morpholide acid, ammonia, propane, volatile organic

УДК 004.942

РОЗПІЗНАВАННЯ ГАЗІВ НА ОСНОВІ МІКРОКОМП'ЮТЕРНОГО АНАЛІЗУ ДАНИХ СЕНСОРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, О. І. Петришин, Б. П. Кома, Р. І. Яремик

Львівський національний університет імені Івана Франка

Реферат

Робота присвячена проблемі детектування горючих і токсичних газів, а також їх попарного розпізнавання на основі вимірювання зміни технічних параметрів ПК, зокрема дослідженню концентраційних залежностей опору, ємності та частотної залежності імпедансу сенсорів ПК. Для розпізнавання газів запропоновано обробляти дані сенсорів ПК за допомогою мікрокомп'ютерних систем. В роботі досліджувались процеси детектування пар таких токсичних газів як морфолід пеларгонової кислоти (МПК) та газ аміак, а також горючо-вибухонебезпечних газів пропан та летких органічних сполук тютюнового диму. Для цього проведені вимірювання ВАХ, опору, ємності зразків та частотної залежності імпедансу ГС при безпосередньому контакті з газами при зміні їх концентрації в об'ємі.

Для розпізнавання двох токсичних газів МПК і аміаку вимірювались вольт-амперні характеристики та визначались концентраційні залежності ємності та опору гетероструктур ПК. При адсорбції МПК та зростанні концентрації останнього ємність та опір поруватого кремнію n-типу спадали. Якщо ПК знаходиться в зоні дії аміаку, то ємність та опір зразка зростають, тобто реалізується режим екстракції електронів. Таким чином, різний характер залежностей опору та ємності дозволяє розпізнавати ці гази.

Для іншої пари газів – летких органічних сполук тютюнового диму та горючо-вибухонебезпечного газу пропану спостерігається однаковий вплив полярних молекул газу на підсистему носіїв ПК (опір та ємність зростають), однак розпізнавання газів в цьому випадку здійснюється за аналізом зміни вигляду частотної залежності різницевого значення імпедансу зразків ПК, що адсорбують ці гази.

Ключові слова: газові сенсори, поруватий кремній, мікрокомп'ютерний аналіз даних, розпізнавання газів, морфолід пеларгонової кислоти, аміак, пропан, леткі органічні сполуки

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

УДК 577.15.08

ПОВЫШЕНИЕ ЛИНЕЙНОСТИ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

В. Г. Мельник, А. В. Слицкий

Институт электродинамики НАН Украины пр. Победы 56, г. Киев-57, 03680,
Украина, e-mail: melnik@ied.org.ua

ПОВЫШЕНИЕ ЛИНЕЙНОСТИ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

В. Г. Мельник, А. В. Слицкий

Аннотация. В статье рассматриваются возможности устранения влияния на точность измерительного канала наличия на его характеристике преобразования зон с аномально повышенной дисперсией получаемых результатов, что имеет место при комбинированном, высокодискретном, аналого-цифровом преобразовании сигналов в мостах переменного тока, в частности, при использовании интегрирующих АЦП МАХ-132 с изменяемой скоростью разряда. Предложенные методы распознавания этих зон, с которыми связана специфическая нелинейность преобразования в высокочувствительных системах с импедансными сенсорами, позволяют реализовать интеллектуальные алгоритмы измерений, существенно повысить разрешающую способность и снизить погрешности приборов.

Ключевые слова: мост переменного тока, характеристика преобразования, нелинейность, интегрирующие АЦП

ПІДВИЩЕННЯ ЛІНІЙНОСТІ ВИСОКОЧУТЛИВИХ ІМПЕДАНСОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРНИХ СИСТЕМ

В. Г. Мельник, О. В. Сліцький

Анотація. У статті розглядаються можливості усунення впливу на точність вимірювального каналу наявності на його характеристиці перетворення зон з аномально підвищеною дисперсією отриманих результатів, що має місце при комбінованому, високодискретному, аналого-цифровому перетворенні сигналів в мостах змінного струму, зокрема, при використанні інтегруючих АЦП MAX-132 зі змінною швидкістю розряду. Запропоновані методи розпізнавання цих зон, з якими пов'язана специфічна нелінійність перетворення в високочутливих системах з імпедансними сенсорами, дозволяють реалізувати інтелектуальні алгоритми вимірювань, істотно підвищити розрізнявальну здатність і знизити похибки приладів.

Ключові слова: міст змінного струму, характеристика перетворення, нелінійність, інтегруючі АЦП

INCREASING OF LINEARITY OF THE HIGHLY SENSITIVE IMPEDANCE-MEASURING SYSTEMS WITH SENSORS

V. G. Melnyk, A. V. Slitskiy

Annotation. In the article discussed the possibility of eliminating the influence on the accuracy of the measuring channel of presence on the its conversion characteristic of the zones with abnormally increased dispersion of the results, as is the case with the combined, highly-discrete, analog-to-digital conversion of signals in the AC bridges, in particular, when is using the integrating ADC MAX-132 with multi-slope of discharging. The proposed methods of recognition of these zones, which are associated with the peculiar nonlinearity of the high-sensitivity systems with impedance sensors, allow realize the smart measurement algorithms, significantly improve resolution and reduce instrument error.

Keywords: AC Bridge, characteristic of conversion, nonlinearity, the integrating ADC

Введение. При технологическом контроле, мониторинге, диагностике и аналитических исследованиях с применением импедансных сенсоров часто осуществляется регистрация массивов параметров динамических процессов, для чего требуется широкий диапазон преобразования сигналов, высокие быстродействие, чувствительность и разрешающая способность. Для увеличения информационной производительности измерений применяются комбинированное высокодискретное (20 и более двоичных разрядов) аналого-цифровое преобразование сигналов в мостах переменного тока [1, 2]. Оно включает быстрое, низкодискретное, и медленное, высокодискретное, сравнения измеряемого и образцового сигналов. При этом, на определенных, периодиче-

ски повторяющихся уровнях сигналов, может возникать повышенная дисперсия получаемых результатов из-за неустойчивости отсчета в виде скачков на постоянную величину, связанная с воздействием шумов при низкодискретном сравнении. Такая неустойчивость может возникать как при уравнивании моста из-за нелинейности его уравнивающего элемента (ЦАП), так и при измерении его выходного сигнала с помощью АЦП. В частности, это происходит в интегрирующих АЦП с переменной скоростью разряда [3], в том числе в интегральном «multi-slope ADC» типа MAX-132, который удобен для применения в импедансометрической аппаратуре. При усреднении достаточно большого числа отсчетов это приводит к специфической диффе-

ренциальной нелинейности преобразования, которая в несколько раз снижает разрешающую способность приборов. Она может быть уменьшена методами, предложенными в [2, 4]. Однако эти методы неэффективны при быстро изменяющихся сигналах. В работе, на примере особенностей АЦП MAX - 132, рассматривается новый метод, основанный на распознавании и исключении из характеристики преобразования зоны неустойчивости. Он заключается в выявлении расщепления области распределения вероятностей P получаемых значений N_x измеряемого сигнала U_x на две разделенные части, отстоящие друг от друга на величину указанного скачка, что характерно для этой зоны. Необходимые вычисления производятся в процессе усреднения результатов преобразований для снижения влияния шумов, поэтому не требуют дополнительных затрат времени. При попадании рабочей точки в такую зону производится ее калиброванное смещение, которое учитывается при обработке результатов.

Предлагаемый метод измерения. Специфический характер проявления внутренних помех в рассматриваемом виде АЦП не позволяет бороться с ними обычными методами: усреднением результатов нескольких преобразований и/или предварительным усилением преобразуемых сигналов. Усиление измеряемых аналоговых сигналов в импедансометрическом канале крайне нежелательно, поскольку снижает его точность, особенно при повышении рабочих частот.

В [2] была показана принципиальная возможность для устройств с указанным АЦП практически полностью устранить указанную нелинейность выполнением серии измерений при калиброванных смещениях рабочей точки вдоль характеристики преобразования с последующим их учетом при обработке результатов. Однако, при этом суммарное число необходимых отсчетов многократно превышало то их количество, которое требуется для сведения к оптимальному минимуму проявления обычных шумовых помех, сильно увеличивая время измерения, что неприемлемо для сенсорных систем. В связи с этим, были разработаны варианты нового, интеллектуального, метода измерения, позволяющего оптимизировать со-

четание точности и быстродействия в каналах с многоразрядными интегрирующими АЦП. Суть этого метода заключается в сканировании участка характеристики преобразования АЦП, прилегающей к текущей рабочей точке, путем калиброванных вариаций измеряемого сигнала с помощью дополнительного ЦАП в мостовой цепи, распознавании зон с повышенной специфической дисперсией результатов и исключения их использования при выполнении измерений [4]. Основные принципы возможных реализаций такого метода рассмотрим ниже.

Структура измерительного канала. На Рис. 1 представлена модифицированная функциональная схема импедансометрического канала с компенсационно-мостовой измерительной цепью, детально рассмотренного в [2]. Его основными элементами являются: генератор G тестового сигнала U_g , подаваемого на объект измерения (C_x, G_x), образцовая ветвь моста с мерами активной проводимости G_0 и емкости C_0 , на которые подается напряжение с регулируемого делителя напряжения ($OU1$ и ЦАП1), преобразователь ток-напряжение ПТН, регулируемый усилитель сигнала неравновесия моста на $OU3$, синхронный детектор СД для выделения составляющих сигнала неравновесия моста по параметрам C и G , который управляется опорными сигналами $U_{сф}$ или $U_{кв}$ (синфазным и квадратурным с U_g), АЦП с источником опорного напряжения U_0 , микроконтроллер МПК и регистр управления РУ. Для смещения положения рабочей точки на шкале АЦП служит ЦАП2, включенный параллельно уравнивающему элементу мостовой цепи (ЦАП1). Его регулируемая проводимость подключена так же, как и регулируемая проводимость основного ЦАП1 – к инвертирующему (токовому) входу операционного усилителя $OU1$. Однако напряжение на эту проводимость подается через делитель $Rd1/Rd2$. Коэффициент деления этого делителя выбран таким, чтобы изменение кода управления ЦАП2 на единицу младшего разряда вызывало изменение положения рабочей точки на шкале АЦП (выходного кода АЦП) на единицу дискретности отсчета АЦП.

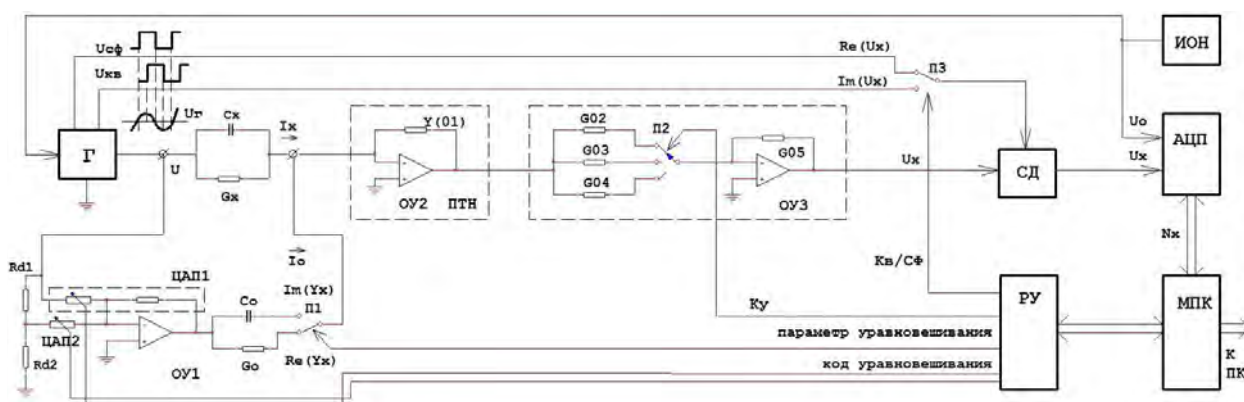


Рис. 1. Функциональная схема импедансометрического канала.

ЦАП2 управляется контроллером прибора, который, таким образом, может производить известное смещение положения рабочей точки на характеристике АЦП, а затем оценивать параметры случайной составляющей измеряемого сигнала. При этом можно классифицировать характер распределения значений, получаемых с помощью АЦП отсчетов и значение их дисперсии.

Экспериментальные исследования функции преобразования. Типичный характер разброса результатов преобразования на участке характеристики размером около 200 ед. дискретности, полученный при исследовании трех образцов АЦП, показан на Рис. 2, а изменения усредненных результатов - на Рис. 3. Диаграмма получена сканированием этого участка путем смещения рабочей точки модуляционным ЦАП шагами с дискретностью около 1 ед. отсчета АЦП.

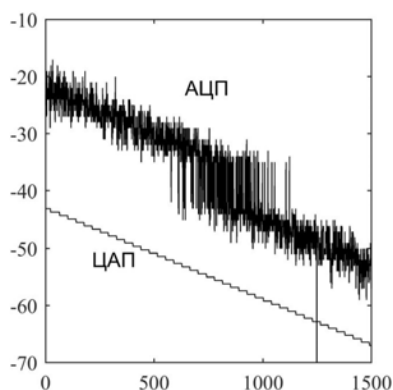


Рис. 2а. Типичный характер разброса результатов преобразования

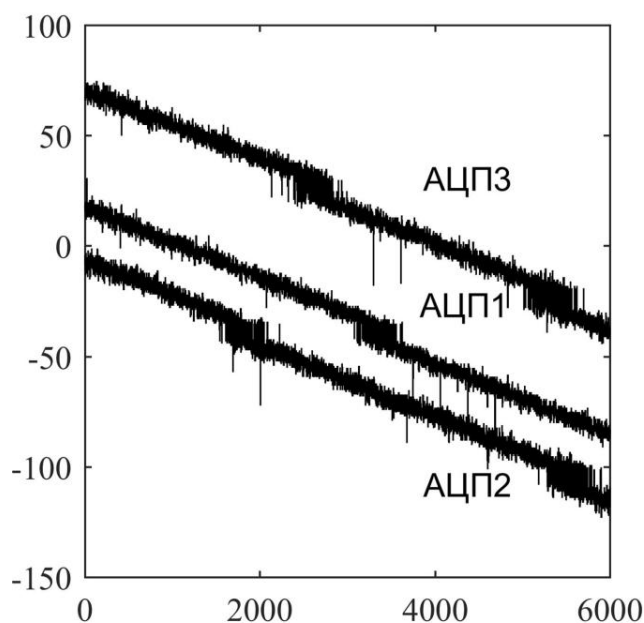


Рис. 2б. Типичный разброс результатов преобразования, полученный при исследовании трех образцов АЦП.

Разброс результатов в «нормальной» области после отсеивания «аномальных» единичных выбросов носит случайный шумоподобный характер с дисперсией до ± 4 ед. В «аномальной» зоне наблюдаются скачки результатов между двумя малоизменяющимися значениями с разницей до 20 ед. При выполнении измерений указанная дифференциальная нелинейность может проявляться как ложный отклик, что искажает получаемый результат.

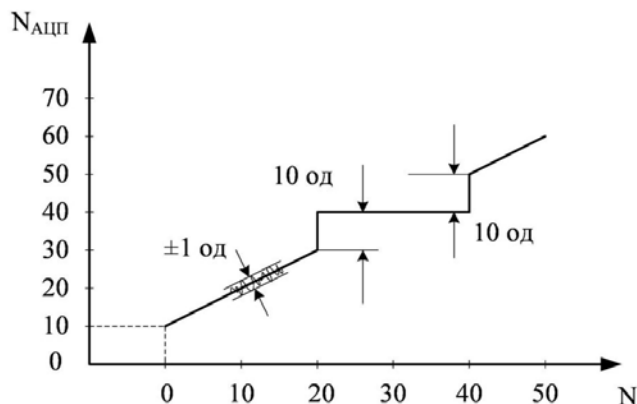


Рис. 3. Изменения усредненных результатов преобразования.

На Рис. 4 схематически изображено распределение вероятностей значений получаемых отсчетов при расположениях рабочей точки на «нормальной» участке характеристики преобразования и «аномальной» области с повышенной дисперсией получаемых отсчетов. Эти распределения соответствуют результатам измерений на участке характеристики АЦП, которые схематически изображены на Рис. 5. Обратим внимание, что распределение значений получаемых отсчетов в «аномальной» области не меняется на всем ее протяжении, что и объясняет возникновение специфической дифференциальной нелинейности. Наличие двух областей расположения вероятных значений отсчетов в «аномальной» зоне объясняет их повышенную дисперсию, а «недвижимость» этих областей в этой зоне - характерную ступеньку на графике, представлены на Рис. 3.

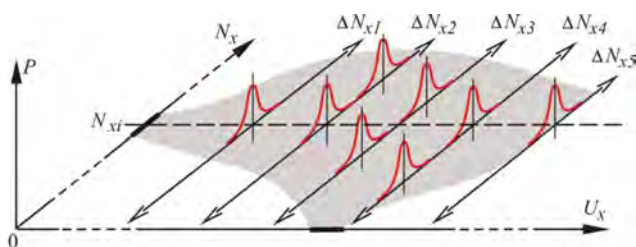


Рис. 4. Распределение вероятностей значений получаемых отсчетов.

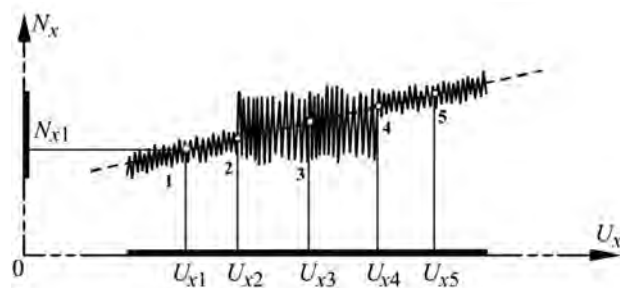


Рис. 5. Результаты измерений на участке характеристики АЦП в «аномальной» области.

Способы реализации предлагаемого метода. Во избежание влияния нарушений линейности характеристики преобразования в «аномальных» зонах на получаемые результаты, в процессе измерений проводится сканирование с помощью ЦАП2 некоторого участка характеристики преобразования АЦП, по указанным признакам находят зоны повышенной дисперсии, а затем рабочая точка устанавливается на «нормальном» участке характеристики между такими зонами. Значение кода управления ЦАП2, соответствующее проведенному смещению рабочей точки, учитывается при обработке результатов измерений. Следует отметить, что размер и расположение «аномальных» зон на характеристике преобразования АЦП являются фиксированными, поэтому после начала измерений достаточно однократного сканирования ее рабочего участка. В дальнейшем, при изменениях измеряемых сигналов в небольших пределах, можно быстро смещать рабочую точку при вероятности его попадания на «аномальный» участок.

Алгоритм распознавания «аномального» участка характеристики преобразования может базироваться на фиксации проявления специфической дисперсии отсчетов с расщеплением функции распределения вероятностей отклонений их значений от среднего на два участка, разнесенных на 10 – 15 единиц дискретности. Одним из признаков попадания рабочей точки на такой участок может быть существенное возрастание (100% и более) средней разницы ΔN_{CP} смежных отсчетов N_i и N_{i+1} в выборке из n значений для их усреднения (оптимально 8 – 16 отсчетов). Ее значе-

ние может быть найдено из выражения:

$$\Delta N_{CP} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n-1} (N_{i+1} - N_i)}{n-1}$$

а усредненный результат измерений определяется выражением:

$$N_{CP} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} N_i}{n}.$$

Для уменьшения влияния на результаты усреднения скачков значений отсчетов под влиянием одиночных импульсных помех и отдельных (немногочисленных) скачков на краях «аномального» участка характеристики, целесообразно исключать такие отсчеты из усредняемых данных.

Признаком такого «аномального» отсчета может быть значительное (примерно в 2 и более раза) повышение разницы его значения со значениями смежных отсчетов $\Delta_i = N_{i-1} - N_i$ и $\Delta_{i+1} = N_i - N_{i+1}$ по сравнению с ΔN_{CP} . Оптимальное пороговое значение увеличения $\Delta_{i,i+1}$ по сравнению с ΔN_{CP} может определяться экспериментально для конкретного устройства. То же самое касается допустимого числа скачков отсчетов в усредняемой выборке. Ориентировочно, для отнесения такой выборки к «аномальной» их доля должна превышать 20 – 30%.

Результаты экспериментальных исследований распределения вероятностей значений отсчетов для 3 точек на «нормальных» и «аномальных» участках характеристики преобразования АЦП МАХ-132 представлены на Рис. 6.

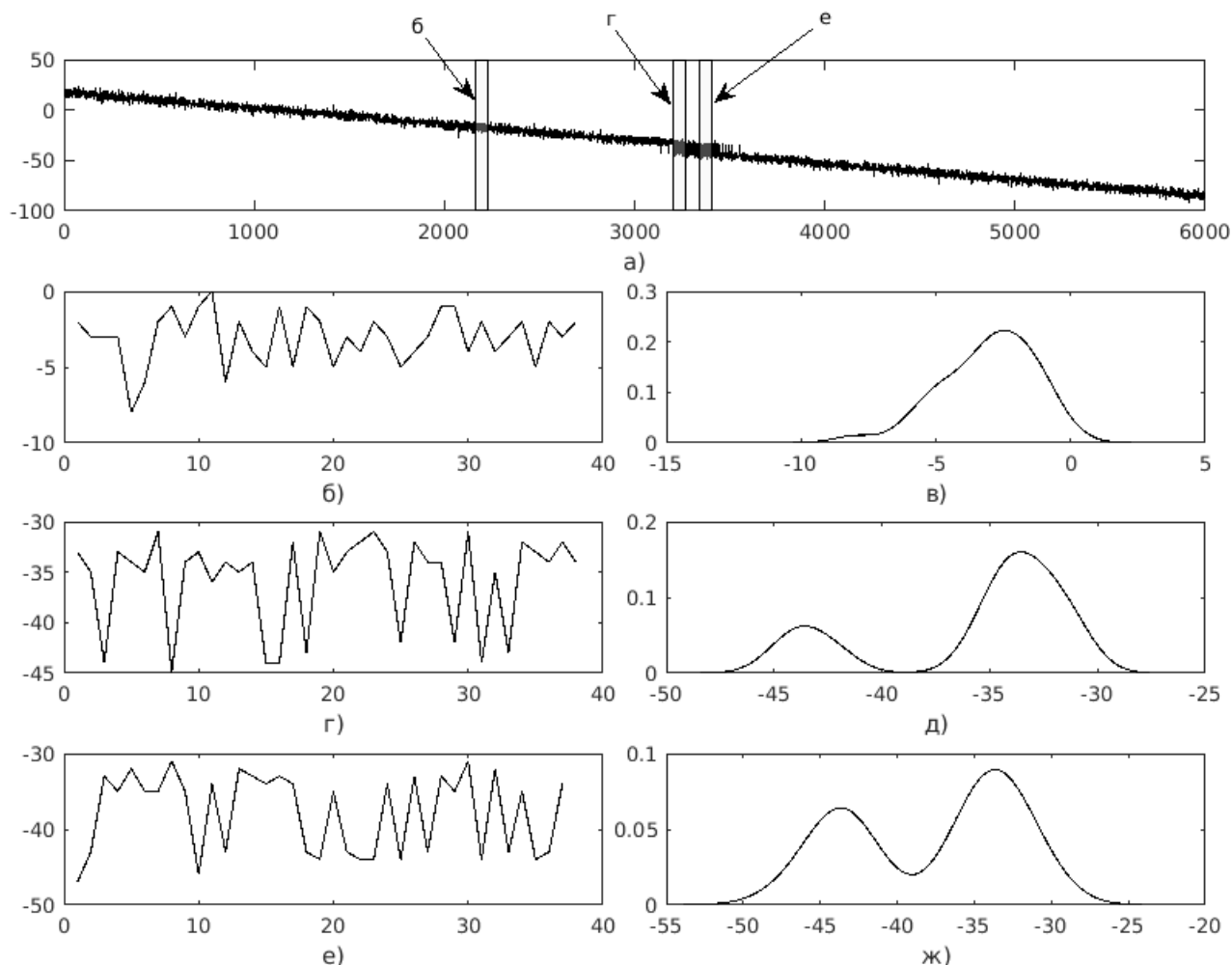


Рис. 6. Распределения вероятностей значений отсчетов для 3 точек на «нормальных» и «аномальных» участках характеристики преобразования.

На рисунках бб, бг, бе изображены временные диаграммы полученных выборок (38 отсчетов), соответствующие участкам, отмеченным на Рис. ба. На рисунках бв, бд, бж соответственно временным диаграммам изображено распределение вероятностей получаемых значений отсчетов. В Таблице 1 приведены значения ΔN_{CP} на указанных участках.

При анализе результатов этих исследований особый интерес представляют краевые зоны «аномального» участка характеристики преобразования (участок г, рис. бг,е). В них ΔN_{CP} может изменяться в широких пределах. Выбор порогового значения ΔN_{CP} для классификации положения рабочей точки на «аномальном» участке может определяться экспериментально для конкретного устройства.

Таблица 1
Таблица значений средней разницы ΔN_{CP} смежных отсчетов N_i и N_{i+1}

№ тчк	1	2	3
ΔN_{CP}	2,0541	5,3421	6,08

В ходе исследований рассматриваемой проблемы предложен еще один, модуляционный метод уменьшения влияния специфической дифференциальной нелинейности на точность измерений. Его суть заключается в непрерывной ступенчатой модуляции измерительного сигнала в “+” и в “-” относительно рабочей точки на равные величины, несколько большие, чем ширина зоны повышенной дисперсии. После усреднения необходимого для подавления шумов числа отсчетов на каждой из ступеней модуляции, некоторые из ступеней полученного оцифрованного отклика, оказываются искаженными относительно формы исходного модулирующего сигнала. Полученные отклики на весь цикл модуляции классифицируются (распознаются) по этому признаку. Таким образом, получается массив данных для усреднения результатов преобразования, в котором известно, какие данные недостоверны. Они могут быть исключены из усредняемых результатов или заменены данными, полученными интерполяцией (экстраполяцией)

по результатам преобразований на смежных ступенях модулирующего сигнала.

Обработка модулированного информативного сигнала происходит в режиме реального времени и не увеличивает общего времени накопления данных, необходимого для достаточного подавления шумовых помех. Возможные варианты откликов при 3-х ступенчатой модуляции представлены на Рис. 7. Ниже приведены математические выражения, позволяющие классифицировать их.

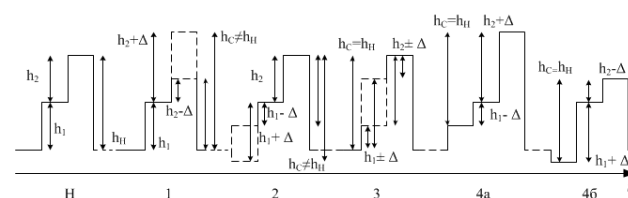


Рис. 7. Возможные варианты откликов при 3-х ступенчатой модуляции.

При экспериментальных исследованиях разработанного канала величина модуляционного шага была выбрана так, чтобы отклик на него был равен 20 ед. отсчета АЦП. При такой его величине сводится к минимуму вероятность искажения 2-х ступеней в модуляционном цикле. На фрагменте “Н” диаграммы показан “нормальный цикл”, когда все значения модулированного сигнала располагаются между зонами повышенной дисперсии. В этом случае величины откликов на модуляционный шаг (h_1 и h_2) примерно одинаковы (разница между ними меньше установленного порогового значения Δ_n), а их сумма близка (с погрешностью не более Δ_n) к 40 единицам отсчета АЦП (h_n). На фрагментах диаграммы 1 – 3 изображены случаи искажения верхней, нижней или средней ступеней. На фрагментах 4а и 4б показаны маловероятные случаи (возможные при повышенном уровне помех), когда искажены обе крайние ступени: одна в “+”, другая в “-”. Характер специфической дифференциальной нелинейности допускает только такие варианты.

Задача распознавания вида отклика решается проверкой выполнения следующих неравенств (для вариантов откликов на Рис. 7):

$$\begin{aligned}
 & \text{Н: } |h_1 - h_2| < \Delta_n \text{ и } |h_1 + h_2 - 40| < \Delta_n; \\
 & \text{1 или 2: } |h_1 - h_2| > \Delta_n \text{ и } |h_1 + h_2 - 40| > \Delta_n;
 \end{aligned}$$

- 1: $|h1-20| < \Delta_n$ и $|h2-20| > \Delta_n$;
- 2: $|h1-20| > \Delta_n$ и $|h2-20| < \Delta_n$;
- 3: $|h1-h2| > \Delta_n$ и $|h1+h2-40| < \Delta_n$;
- 4: $|h1-h2| > \Delta_n$ и $|h1+h2-40| < \Delta_n$.

Как видим, приведенные критерии не позволяют отличить между собой отклики видов 3 и 4. Чтобы их дифференцировать необходимо, использовать имеющуюся информацию о дисперсии усредняемых отсчетов АЦП для средней ступени. Для вида отклика “3” эта дисперсия повышена, поэтому среднее значение отсчетов за цикл берется по двум крайним ступеням. Для отклика вида 4 за средний результат цикла принимается значение сигнала на средней ступени. В последнем случае имеет место небольшое возрастание случайной погрешности, за счет уменьшения числа усредненных результатов, что, однако существенно меньше погрешности из-за дифференциальной нелинейности. В случаях откликов 1 и 2 среднее значение сигнала за цикл определяется усреднением данных на ступенях, между которыми разница близка к 20, и экстраполированного среднего значения сигнала на искаженной ступени. Здесь представлен простейший алгоритм распознавания. В реальной программе он должен быть несколько сложнее, так как под влиянием помех или быстрых изменений информативного сигнала могут продуцироваться дополнительные комбинации высот ступенек откликов. Такие результаты могут быть исключены как «аномальные» или обработаны по более «умным» алгоритмам, в частности, с целью улучшения динамических свойств канала.

Модуляционный метод хорошо подходит и для устранения погрешностей, связанных с влиянием нелинейности основного уравнивающего элемента моста (ЦАП1 на Рис.1) при использовании комбинированного метода измерения [1]. В этом случае модулируются состояния младших разрядов кода управления этого ЦАП. Экспериментальные исследования показали, что оценка линейности характеристики 12-разрядного ЦАП может быть выполнена с погрешностью не более 5% от дискретности уравнивания моста его младшим разрядом.

Результаты метрологических исследований. Для оценки эффективности предложенных технических решений был изготовлен экспериментальный образец импедансометрического канала по схеме на Рис. 1 с использованием АЦП MAX-132 и проведены исследования его характеристики преобразования во всем рабочем диапазоне измерения (значения выходных кодов Nx от -260000 до +260000). Использовался метод 3-ступенчатой модуляции. Сканирование характеристики производилось изменением объекта измерения (прецизионные резисторы с сопротивлением от 7,5 кОм до 100 кОм) и кода управления основным уравнивающим элементом (ЦАП1). Шаг сканирования составлял 15 единиц дискретности. В процессе сканирования определялись изменения разницы усредненных отсчетов при включенном и при выключенном старшем разряде ЦАП1, чем обеспечивалась идентичность тестовых воздействий с относительной погрешностью не хуже 10^{-5} . Случайная погрешность не превышала 0,5 ед. дискретности. Среднее значение указанной разницы составляло 121207 единиц дискретности, максимальные отклонения не превышали 5 единиц (см. Рис. 8). Представленный на указанном рисунке волнообразный характер изменений величины откликов на вариацию старшего разряда ЦАП сохранялся во всем рабочем диапазоне АЦП. Таким образом, приведенная к полной шкале погрешность от дифференциальной нелинейности не превышала 0,001%, что примерно в 4 – 5 раз меньше дифференциальной нелинейности без применения предложенного метода. Оставшаяся дифференциальная нелинейность в виде волнообразных вариаций с амплитудой около 5 и периодом около 500 единиц дискретности шкалы (она остается таковой во всем диапазоне измерения) объясняется отмеченной выше недостаточной «интеллектуальностью» использованного метода. Она может быть улучшена путем описанного выше анализа характера дисперсии результатов преобразования АЦП.

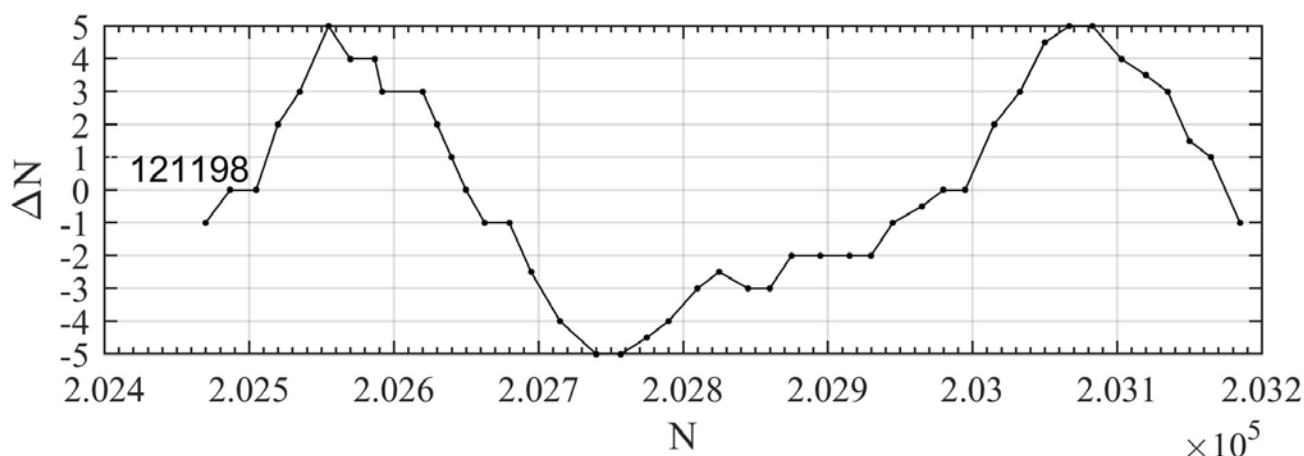


Рис. 8. Характер изменений величины откликов на вариацию старшим разрядом ЦАП.

Выводы. Предложены интеллектуальные методы распознавания участков дифференциальной нелинейности на характеристиках преобразования высокочувствительных измерителей параметров иммитанса с использованием мостовых схем и многоразрядных «multi-slope» АЦП путем калиброванной модуляции информативных сигналов на выходе моста дополнительным ЦАП и оценки дисперсии получаемых результатов. Разработанные методы обработки этих результатов и соответствующая коррекция обеспечивают снижение нелинейности преобразования сигналов до уровня 0,001% и относительной погрешности их измерения в декадном диапазоне до 0,01%. Это, в свою очередь, позволяет скорректировать нелинейность основного ЦАП моста и снизить полную относительную погрешность простых и недорогих измерителей параметров иммитанса до уровня не более 0,01%. Общая разрядность преобразования измерительного канала может достигать 24 двоичных разрядов.

Список использованной литературы

- [1] Vasylenko A.D., Melnyk V.G., Novik A.I., Semenycheva L.N. Povyshenie razreshajushhej sposobnosti immitansometricheskikh kanalov // *Tehnichna elektrodinamika*, № 1, 2013. S. 70 - 81. (in Russian).
- [2] Melnyk V.G., Semenycheva L.N. Povyshenie tochnosti uzkodiapazonnyh impedansometricheskikh kanalov prjamogo preobrazovaniya // *Tehnichna elektrodinamika*. – №3, 2011. S. 73-80. (in Russian).
- [3] Surdu M.N., Melnyk V.G., Krompljas B.A., Izvolenskaja N.E. Izmeritel kompleksnyh soprotivlenij // A.s. №1739305 (CCCR). MKIG 01 R 17/10. Zajavleno 29.05.1990 (№4846016/21). Opubl. 07.06.1992, Bjul. № 21. (in Russian).
- [4] Melnyk V.G., Slickij A.V. Zavadostijkij precizijnij kanal peretvorennja informativnih signaliv dlja impedansometrichnih sistem // *Praci Institutu elektrodinamiki Nacionalnoi akademii nauk Ukraini. Zbirnik naukovih prac. Vipusk 41*. Kiyv. 2015. S. 36 – 43. (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

UDC 577.15.08

INCREASING OF LINEARITY OF THE HIGHLY SENSITIVE IMPEDANCE-MEASURING SYSTEMS WITH SENSORS

V. G. Melnyk, A. V. Slitskiy

Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Peremohy, 56, 03680,
Kiev - 57, Ukraine, tel. : + (380) 44 3662511, e-mail: melnik@ied.org.ua

Summary

The article is devoted to development the principles of construction of the measurement channels of the systems with impedance sensors that combine high sensitivity, wide measuring range, accuracy and high speed. To do this, used the combination of the methods of measurement with rapid, low-discrete, and with slow, high-discrete, converting by comparing of measured and standard signals, which are implemented using the AC bridges and integrating ADC with variable discharge rate. In such devices, on certain levels of signals, some instability of readings may occur due to exposure to noise at the low-discrete comparison. This leads to the presence on the conversion characteristic of the channel of evenly spaced narrow zones with abnormally elevated dispersion of results. Such dispersion is the cause of emergence in these areas of the peculiar differential nonlinearity under averaging the data obtained. The possibilities of eliminating the impact of such circumstances on the accuracy of the measuring channel are discussed in the article. The proposed methods of detection of instability zones are based on the analysis of the form of responses on the stepped form modulation of the measurement signals in the bridge circuit, and the probability distribution of the obtained data values.

Criteria for such analysis, articulated in the article, allow doing it in real time, simultaneously with averaging of the results of measurement and with another data processing. The principles of construction of the measurement channel described in this work allow realize the intelligent measurement algorithms, significantly improve resolution and reduce the error of the instrument without noticeable loss of performance. The article presents experimental data, confirming the possibility reducing of the non-linearity of the sensor signal conversion to the level of 0.001% and the relative error of measurement in the ten-fold range of the results change to 0.01%.

Keywords: AC Bridge, characteristic of conversion, nonlinearity, the integrating ADC

УДК 577.15.08

ПІДВИЩЕННЯ ЛІНІЙНОСТІ ВИСОКОЧУТЛИВИХ ІМПЕДАНСОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРНИХ СИСТЕМ

В. Г. Мельник, О. В. Слицкий

Інститут електродинаміки НАН України, просп. Перемоги, 56, 03680, м. Київ-57,
Україна, тел.: +(380) 44 3662511, e-mail: melnik@ied.org.ua

Реферат

Стаття присвячена розробці принципів побудови вимірювальних каналів систем з імпедансними сенсорами, які поєднують високу чутливість, широкий діапазон виміру, точність і високу швидкодію. Для цього застосовуються комбіновані методи вимірювання зі швидким, низько дискретним, і повільним, високо дискретним, порівнянням вимірюваного і зразкового сигналів, які реалізуються з використанням мостів змінного струму та інтегруючих АЦП зі змінною швидкістю розряду. В таких приладах на певних рівнях сигналів може виникати деяка нестійкість їх перетворення через вплив шумів при низько дискретному порівнянні. Це призводить до наявності на характеристиці перетворення каналу рівномірно розподілених вузьких зон з аномально підвищеною дисперсією одержуваних результатів. Така дисперсія є причиною виникнення в цих зонах специфічної диференціальної нелінійності при усередненні отриманих даних. У статті розглядаються можливості усунення впливу таких явищ на точність вимірювального каналу. Запропоновані методи розпізнавання зон нестійкості засновані на аналізі форми відгуків на ступінчасту модуляцію вимірювального сигналу в мостовому колі і характеру розподілу ймовірностей значень одержуваних даних. Критерії для такого аналізу, сформульовані в статті, дозволяють проводити його в реальному часі, одночасно з усередненням результатів вимірювальних перетворень і іншою обробкою даних. Принципи побудови імпедансометричного каналу, які описані в роботі, дозволяють реалізувати інтелектуальні алгоритми вимірювань, істотно підвищити розрізнявальну здатність і знизити похибки приладів без помітного зниження їх швидкодії. У статті наводяться експериментальні дані, що підтверджують можливість зниження нелінійності перетворення сигналів сенсорів до рівня 0,001% і відносної похибки їх вимірювання в декадному діапазоні змін до 0,01%.

Ключові слова: міст змінного струму, характеристика перетворення, нелінійність, інтегруючі АЦП

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

УДК 577.15.08

КВАЗИУРАВНОВЕШЕННЫЙ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МОСТ ДЛЯ БИОСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ С БАЛАНСИРОВКОЙ ПО МОДУЛЮ И ФАЗЕ

В. Г. Мельник, А. В. Слицкий, А. Д. Василенко

*Институт электродинамики НАН Украины пр. Победы 56, г. Киев-57, 03680,
Украина, e-mail: melnik@ied.org.ua*

КВАЗИУРАВНОВЕШЕННЫЙ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МОСТ ДЛЯ БИОСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ С БАЛАНСИРОВКОЙ ПО МОДУЛЮ И ФАЗЕ

В. Г. Мельник, А. В. Слицкий, А. Д. Василенко

Аннотация. В статье рассматривается мост переменного тока для дифференциальной кондуктометрической биосенсорной системы, который устанавливается в квазиравновесное состояние с ненулевым выходным сигналом, но сбалансированное для синфазных помех на кондуктометрических преобразователях даже при их не идентичности. Уравновешивание моста производится по модулю и фазе разностного сигнала сенсоров. Оно реализуется с помощью двухфазного генератора тестовых сигналов, формирующего два квазисинусоидальных ступенчатых напряжения, фазовый сдвиг между которыми может регулироваться. Основой схем формирования этих напряжений является кольцевой счетчик Джонсона. Необходимая для уравновешивания моста разность фаз тестовых сигналов устанавливается задержкой синхронизирующих импульсов кольцевых счетчиков счетчиками с предустановкой, а амплитуда регулируется с помощью ЦАП.

Ключевые слова: кондуктометр, биосенсор, квазиуравновешенный мост переменного тока, разность фаз

КВАЗІРІВНОВАЖЕНИЙ КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МІСТ ДЛЯ БІОСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ З БАЛАНСУВАННЯМ ЗА МОДУЛЕМ І ФАЗОЮ

В. Г. Мельник, О. В. Слицкий, О. Д. Василенко

Анотація. У статті розглядається міст змінного струму для диференціальної кондуктометричної біосенсорної системи, який встановлюється в квазірівноважений стан з ненульовим вихідним сигналом, але збалансоване для синфазних завад на кондуктометричних перетворювачах, навіть при їх неідентичності. Урівноваження моста проводиться по модулю і фазі різниці сигналів сенсорів. Воно реалізується за допомогою двофазного генератора тестових сигналів, що формує дві квазісінусоїдальні східчасті напруги, фазовий зсув між якими може регулюватися. Основою схем формування цих напруг є кільцевий лічильник Джонсона. Необхідна для врівноваження мосту різниця фаз тестових сигналів встановлюється затримкою синхронізуючих імпульсів кільцевих лічильників лічильниками з передустановкою, а амплітуда регулюється за допомогою ЦАП.

Ключові слова: кондуктометр, біосенсор, квазірівноважений міст змінного струму, різниця фаз

THE QUASI BALANCED CONDUCTOMETRIC BRIDGE FOR BIOSENSOR SYSTEM WITH BALANCING MODULUS AND PHASE

V. G. Melnyk, A. V. Slitskiy, A. D. Vasylenko

Abstract. The AC bridge for differential conductometric biosensor system is discussed, which may be installed in a quasi-balanced state with a non-zero output, but balanced for common mode noise on the conductometric transducers even if they are not identical. The balancing of bridge performs in magnitude and phase difference of the transducer's signals. That realized using two-phase test signal generators, which produce the two quasi-sinusoidal voltages, the phase shift between which may be regulated. The basis of their circuits constitutes the Johnson's ring counters. The difference of the test signal's phases, which is necessary for balancing of a bridge, may be set with using delay of the synchronizing pulse of a ring counter by a counter with the preset, and the ratio of the amplitudes is regulated by the DAC.

Keywords: conductivity, biosensor, quasi-balanced AC Bridge, difference of the phases

ВВЕДЕНИЕ. В кондуктометрических биосенсорных системах используют дифференциальный метод измерения с помощью уравновешенных мостовых цепей, что позволяет уменьшить влияние неинформативных факторов и увеличить в результате этого чувствительность и метрологическую надежность измерительного канала [1]. Однако эффективность этого метода ограничена при не идентичности параметров выходного импеданса дифференциальной пары кондуктометрических преобразователей (сенсоров) [2]. В работе [3] предложено приводить мост в квазиравновесное состояние, зависящее от различия фазовых углов сенсоров, с ненулевым выходным сигналом, но сбалансированное для приращений фоновой проводимости раствора. Это обеспечивает инвариантность к синфазным воздействиям даже при значительных различиях (10% и более) параметров сенсоров. Реализация этой идеи, описанная в [3], является, однако, довольно сложной. Упростить ее можно применив в мостовой схеме цифровую балансировку отдельно по модулю и по фазе выходного сигнала. Ниже будут рассмотрены принцип действия такого прибора и устройство его основных блоков.

МОСТОВАЯ СХЕМА С БАЛАНСИРОВКОЙ ПО МОДУЛЮ И ФАЗОВОМУ УГЛУ АДМИТАНСА. Структура разработанного устройства представлена на рис. 1. Оно представляет собой компенсационно-мостовую

цепь сравнения токов, которая отличается от известных наличием двух цифровых генераторов (ЦГ1 и ЦГ2) когерентных, противофазных, квазисинусоидальных напряжений, которые формируются с помощью ЦАП из постоянных опорных напряжений от одного источника. ЦГ1 формирует тестовый сигнал $U_{г1}$ для питания рабочего (активного) кондуктометрического преобразователя, обозначенного на схеме сопротивлением исследуемого раствора $R_{ра}$, межэлектродной емкостью $C_{га}$, зависящей от геометрии электродной системы, а также эквивалентными емкостью $C_{па}$ и сопротивлением потерь $R_{па}$ приэлектродного двойного слоя. Кроме того он формирует 2 взаимно квадратурных опорных сигнала ($U_{сф}$ и $U_{кв}$) для управления синхронным детектором (СД), фазовый сдвиг которых относительно квазисинусоиды регулируется фазовым регулятором ФР1, который входит в состав ЦГ1 в виде дополнительного блока. Генератор ЦГ2 формирует регулируемый по фазе (фазовым регулятором ФР2) тестовый сигнал $U_{г2}$ для питания референсного (пассивного) кондуктометрического преобразователя, обозначенного на схеме, аналогично активному преобразователю, элементами $R_{рр}$, $C_{гп}$, $C_{рп}$, $R_{рп}$. Напряжение $U_{г2}$ превращается в регулируемый (масштабным преобразователем МП в виде регулируемой проводимости ЦАП) токовый сигнал, который суммируется в инвертирующем операционном устройстве ОУ1 с токовым сигналом, сформированным из $U_{г1}$. При этом

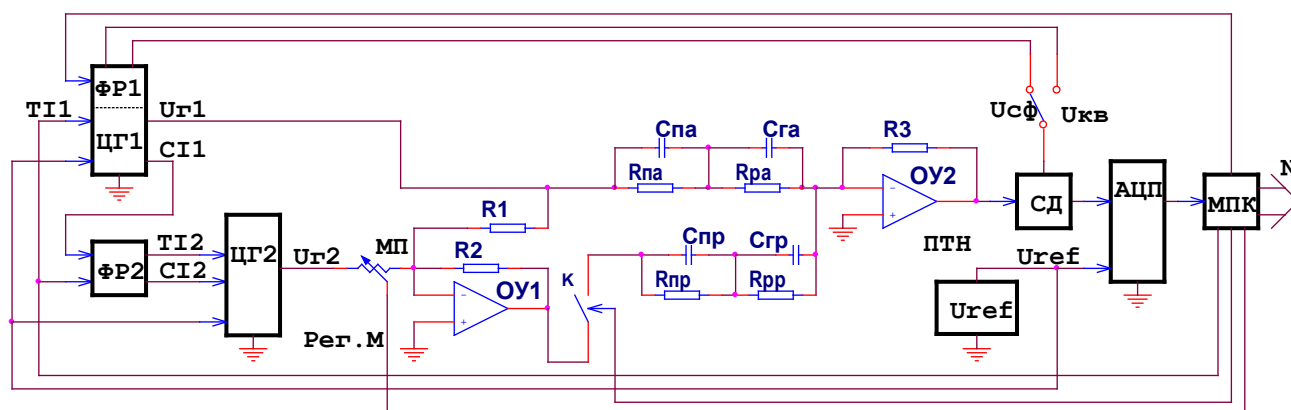


Рис. 1. Мостовая схема с балансировкой по модулю и фазовому углу адмитанса.

$R1 = R2$, поэтому при нулевом значении кода управления МП на активный и пассивный преобразователи подаются противофазные, равные по модулю напряжения. При идентичности RC-параметров преобразователей мостовая схема является сбалансированной и ее выходной ток имеет нулевое значение.

В процессе биохимических измерений, в результате реакции в биоселективной мембране изменяется удельная электропроводность раствора в активном преобразователе, в результате чего изменяется R_{pa} , и на выходе моста возникает приращение токового сигнала неравновесия, которое превращается в напряжение преобразователем ПТН. Модуль приращения тока определяется изменением сопротивления R_{pa} (приращением проводимости $1/\Delta R_p$) и модулем напряжения U_{Ra} на нем. Вектор приращения тока ΔI_a повернут на фазовый угол импеданса активного преобразователя по отношению к U_{Ra} [4]. С помощью синхронного детектора СД из этого напряжения можно выделить две квадратурные составляющие в системе координат Re и Im комплексной плоскости, связанной с опорными напряжениями $U_{сф}$ и $U_{кв}$. Одна из них, синфазная с $U_{сф}$, соответствует разнице проводимостей раствора в сенсорах, а другая, синфазная с $U_{кв}$, неинформативна и является квадратурной помехой.

Если RC-параметры преобразователей неидентичны, мостовая схема в исходном состоянии (перед биохимическим воздействием на активный преобразователь) не сбалансирована и ее выходной сигнал отличен от нуля. В этих условиях изменение фоновой проводимости раствора (синфазная помеха на преобразователях дифференциального сенсора) приводит к неодинаковым (по модулю, по фазе или по обоим этим параметрам) приращениям выходных токов кондуктометрических преобразователей, т.е. к появлению ложного отклика, что приводит к аддитивной погрешности при проведении измерений [5].

Приведение моста в необходимое для глубокого подавления синфазной помехи квазиравновесное состояние производится четырьмя операциями. Сначала, при отключенном с помощью ключа К пассивном преобразователе, с помощью ФР1 выполняют подстройку

фаз опорных напряжений синхронного детектора [6] таким образом, чтобы получить синфазность тока в этом преобразователе (соответственно и U_{Ra}) с Re , что обеспечивает максимальную чувствительность измерительного канала к изменению проводимости раствора [4]. Затем подключают пассивный сенсор и регулировкой ФР2 приводят к нулю составляющую сигнала неравновесия моста, синфазную с Im . Третьей операцией, с помощью МП, балансируют мост по составляющей, синфазной с $U_{сф}$, а четвертой – дополнительно поворачивают фазу квазисинусоиды $U_{г2}$ на тот же угол, что и при предыдущей регулировке. Если в таком состоянии моста изменить проводимости раствора в обоих сенсорах на одинаковые значения, то приращения векторов токов в них будут коллинеарные, равные по модулю и противоположные по фазе.

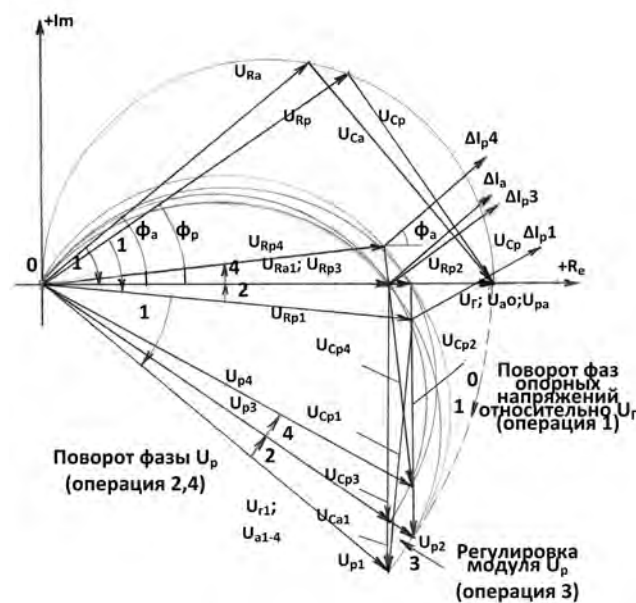


Рис. 2. Векторная диаграмма процесса балансировки МИЦ.

Процесс балансировки иллюстрируется векторной диаграммой на рис. 2. На диаграмме видно, что после третьей операции достигается полная балансировка моста ($U_{Ra1} = U_{Rp3}$, поэтому при $R_{pa} = R_{pp}$ сигнал неравновесия отсутствует). При этом, в случае изменения фоновой электропроводности раствора (синфазная помеха), вектора приращений токов преобразователей ΔI_a и ΔI_{p3} будут рав-

ны по модулю, однако их фазовые углы будут отличаться на разницу фазовых углов кондуктометрических преобразователей, поэтому на выходе моста появляется ложный отклик. После четвертой операции появляется некоторый сигнал неравновесия в исходном состоянии моста (поэтому оно называется квазиуравновешенным), но векторы приращения токов преобразователей ΔI_a и ΔI_p становятся коллинеарными. На диаграмме они показаны однонаправленными, но в действительности они противофазные и результат их сложения на выходе моста равен нулю.

Рассмотрим детальнее средства, обеспечивающие балансировку моста по фазе. Генераторы ступенчатых квазисинусоидальных тестовых сигналов применяются в иммитансометрических приборах и системах с иммитансными сенсорами, работающих в диапазоне от инфранизких частот до нескольких сотен килогерц.

Их основными элементами являются счетное устройство и цифро-аналоговый преобразователь. Каждое состояние счетчика с помощью дешифратора преобразуется в код управ-

ления ЦАП, обеспечивающий формирование соответствующей ступеньки квазисинусоиды. Существенными недостатками существующих устройств такого типа, в которых используются стандартные элементы (реверсивные двоичные счетчики, интегральные ЦАП) является ограниченное качество аппроксимации синусоиды на высоких частотах и недостаточная точность связи ее фазы с фазами опорных напряжений.

Улучшить эти характеристики можно за счет использования кольцевого счетчика Джонсона и малоразрядного ЦАП на основе сумматора с числом входов, равным числу ступенек аппроксимации $\frac{1}{4}$ периода синусоиды. Коэффициент передачи сумматора по каждому из входов определяется высотой соответствующей ступеньки аппроксимации синусоиды. Текущее значение формируемого аналогового сигнала определяется суммой коэффициентов передачи по входам сумматора, подключенным к опорному напряжению. Квазисинусоидальный сигнал может быть получен последовательным подключением входов (начиная от наибольшего коэффициента

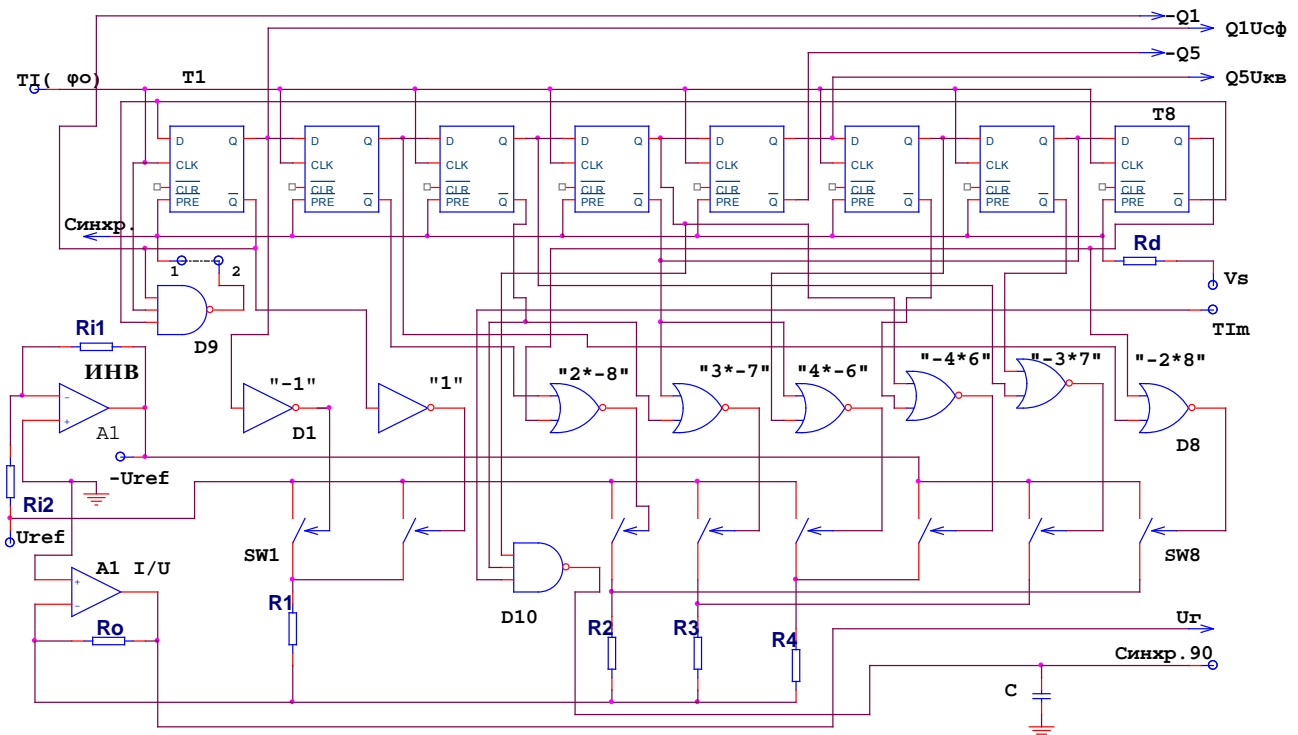


Рис. 3. Схема генератора квазисинусоиды с использованием кольцевого счетчика Джонсона.

передачи до наименьшего) к положительному опорному напряжению, а затем их отключению в обратном порядке и повторением этого процесса при отрицательном опорном напряжении. Выходные сигналы счетчика по коду Джонсона позволяют осуществить такую коммутацию с помощью простого дешифратора. При этом достигаются очень хорошая идентичность задержек переключения ступеней квазисинусоиды, минимальные величины сопутствующих переходных процессов и малое количество точных элементов в сумматоре.

Схема такого генератора, с аппроксимацией синусоиды 16-ю ступенями представлена на рис. 3. Он состоит из последовательно включенных D - триггеров T1 ... T8, причем инверсный выход последнего подключен к информационному входу первого. В исходном состоянии все триггеры находятся в нулевом состоянии. При поступлении тактовых импульсов они по очереди переходят в состояние «1». После достижения единичного состояния в последнем триггере, следующие тактовые импульсы устанавливают триггеры счетчика поочередно в состояние «0». Таким образом, на выходах триггеров последовательно формируются напряжения в форме «меандр», каждый из которых сдвинут во времени относительно предыдущего строго на тактовый интервал. С помощью логических элементов D1 ... D8 (инверторов и схем «ИЛИ-НЕТ») формируются логические сигналы управления ключами SW1 ... SW8, которые подключают резисторы R1 - R4 цифроаналогового преобразователя (сумматора) к источникам напряжения « U_{ref} » или « $-U_{ref}$ ». При этом в первой и третьей четверти периода происходит их последовательное параллельное подключение, а во второй и четвёртой четверти периода - их последовательное отключение. В результате этого, составляющие входного тока преобразователя I/U ток-напряжение ($I_{R1} \dots R4$) сначала суммируются, а затем вычитаются, формируя квазисинусоидальный выходной сигнал U_r .

Кроме указанных логических элементов в схеме есть 2 элемента «3-ДА-НЕТ» (D9, 10), которые формируют синхронизирующие сигналы «синхр.» и «синхр.90». Первый из них производится при переходе в ноль последнего триггера счетчика Джонсона и служит для

принудительной установки в «0» в этот момент также и других триггеров (в случае их сбоя). Импульс «синхр.90» служит для синхронизации данного генератора с дополнительным генератором квазисинусоидального напряжения, начальная фаза которого может отличаться от начальной фазы рассматриваемого генератора на $\pm 90^\circ$.

Для управления синхронным детектором на выход блока генератора также выводятся логические сигналы с выходов первого и пятого триггеров счетчика: $U_{сф}$, синфазный с U_r , и $U_{кв}$, квадратурный к нему. В простых имитансометрических приборах с прямым преобразованием измеряемых параметров этого достаточно для обеспечения их функционирования. Однако в некоторых случаях, в частности в генераторе ЦГ1 в схеме на рис. 1, необходимо выполнять точную регулировку фаз опорных напряжений относительно фазы квазисинусоидального сигнала для стабилизации чувствительности моста [4, 7]. С этой целью к описанному цифровому генератору может быть подключен дополнительный блок фазового регулятора, который осуществляет переключение выходов $U_{сф}$ и $U_{кв}$ к другим парам триггеров, обеспечивая низкодискретный фазовый сдвиг. При необходимости, возможна более дискретная регулировка фазы с помощью дополнительных счетчиков, на которые подаются тактовые импульсы с большей частотой, что будет рассмотрено ниже.

На рис. 4 представлены временные диаграммы сигналов в схеме генератора. Состояния прямых и инверсных выходов триггеров T1 ... T8 обозначены соответственно цифрами «1 и -1», «2 и -2» и т.д. Выходные сигналы дешифратора для управления ключами ЦАП соответствуют во времени уровням квазисинусоиды, обозначенным: «-3*7», «4*-6», «3*-7» и т.д.

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕСТОВЫХ СИГНАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ РАЗНОСТЬЮ ФАЗ. В структуре рассматриваемого кондуктометрического моста (рис. 1) есть 2 идентичных формирователя квазисинусоидальных напряжений: ведущий Г1 - формирователь сигнала с условно-нулевой начальной фазой φ_0 и ведомый Г2 - фор-

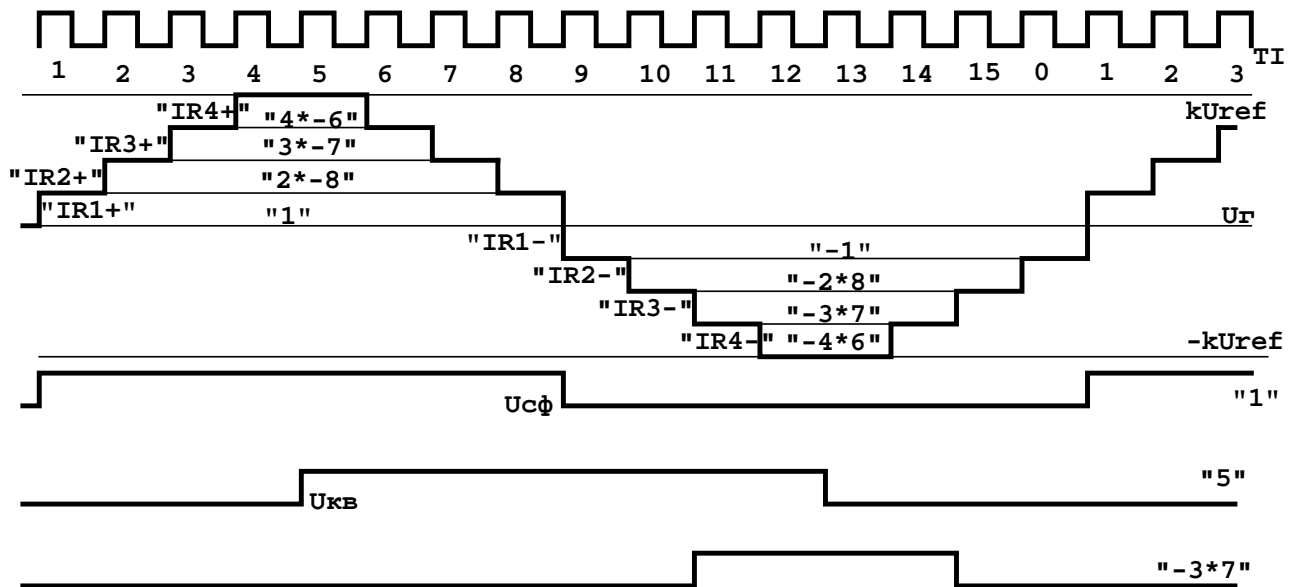


Рис. 4. Временные диаграммы сигналов в схеме генератора квазисинусоиды.

мирователь сигнала, начальная фаза которого может отличаться от φ_0 на угол φ_V в пределах $\pm 90^\circ$. Их более подробная схема представлена на рис. 5. Тактирование обоих формирователей осуществляется тактовым генератором ТГ, частота импульсов которого $f_{ТГ}$ кратна k раз (в данной схеме $k = 16$) частоте тактовых импульсов ТИ формирователя квазисинусоиды. Деление частоты $f_{ТГ}$ проводится счетчиком С1. Для конкретности описания работы

устройства, в качестве этого и других счетчиков показан четырехразрядный синхронный реверсивный счетчик (например, типа 74НС193). Направление счета во всех случаях обратное. На выходе переноса ВО счетчика С1 формируются основные (короткие, с длительностью импульсов ТГ) тактовые импульсы для ведущего формирователя ТИ (φ_0) и вспомогательные (широкие, в виде меандра) ТIm, необходимые для формирования сигнала

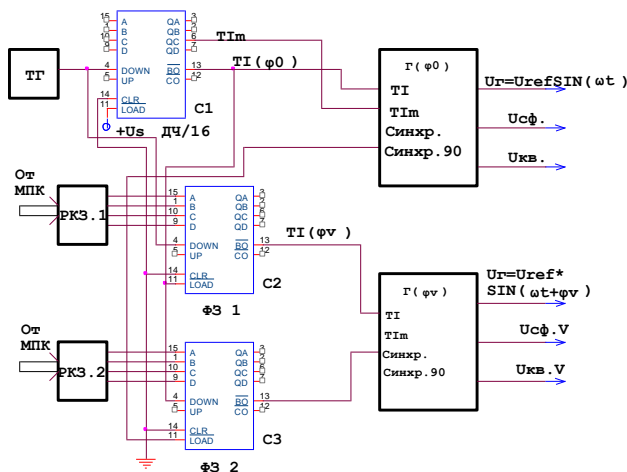


Рис. 5а. Структура двухфазного генератора со сдвигом фаз.

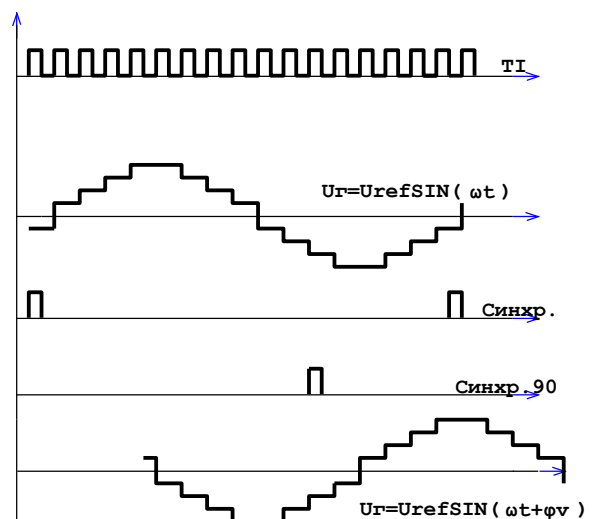


Рис. 5б. Векторная диаграмма фаз генератора.

ла синхронизации (синхр.90°), подаваемого на ведомый формирователь. Нужная разность фаз квазисинусоидальных сигналов $U_{Г(\varphi 0)}$ и $U_{Г(\varphi V)}$ устанавливается с помощью двух формирователей задержки ($\Phi Z_{1,2}$) на счетчиках С2 и С3, которые управляются микроконтроллером (МПК) прибора через регистры кода задержки РК31,2.

С помощью ΦZ_1 формируются основные тактовые импульсы $TГ(\varphi V)$ для ведомого формирователя. Они могут быть сдвинуты относительно $TГ(\varphi 0)$ на промежутки от 0 до 15 периодов тактовых импульсов ТГ, что позволяет сдвигать начальную фазу подчиненной квазисинусоиды на соответствующую долю продолжительности одной ее ступени. Величина задержки определяется исходным состоянием С2 после предустановки его каждым импульсом $TГ(\varphi 0)$. С помощью ΦZ_2 осуществляется сдвиг начальной фазы выходного сигнала $Г(\varphi V)$ на некоторое количество ступеней относительно импульса «синхр.90°», сформированного ведущим формирователем. Положение этого импульса относительно квазисинусоиды ведущего формирователя соответствует ее ступени, предшествующей максимальной отрицательному значению (-90°). Импульс «синхр.90°» устанавливает исходный код счетчика С3, а тактовые импульсы $TГ(\varphi 0)$, следующие за «синхр.90°», последовательно уменьшают код этого счетчика до состояния 0, при котором очередной тактовый импульс проходит на выход переноса ВО. Далее этот импульс поступает на вход «синхр.» подчиненного формирователя, который должен быть отключен от внутреннего импульса синхронизации с выхода D9 (точки 1 и 2 схемы на рис. 1). Временные диаграммы, поясняющие работу двухфазного генератора, приведены на рис. 6 и 7. При коде предустановки 0 счетчик Джонсона ведомого формирователя установится в 0 вторым импульсом $TГ(\varphi 0)$ после предустановки счетчика С3. При этом сдвиг фазы выходного сигнала $Г(\varphi V)$ будет равняться «+90°» относительно сигнала ведущего формирователя. При коде предустановки 4 этот сдвиг фаз становится нулевым, а при коде 8 он равен «-90°». Временные диаграммы квазисинусоид на вы-

ходах формирователей $Г(\varphi 0)$ и $Г(\varphi V)$ и синхроимпульсы, устанавливающих их счетчики Джонсона в ноль, приведены на рис. 5.

В рассматриваемом устройстве кроме низкого уровня импульсных помех при формировании квазисинусоид, обеспечивается их очень высокая когерентность за счет идентичности задержек в трактах формирования основных и вспомогательных тактовых импульсов, а также импульсов переключения резисторов цифроаналоговых преобразователей.

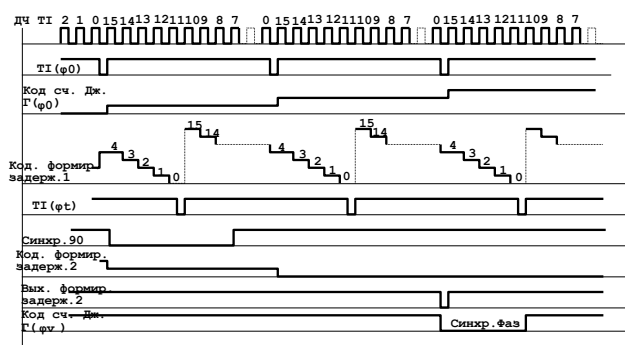


Рис. 6. Временные диаграммы, поясняющие работу двухфазного генератора (1).

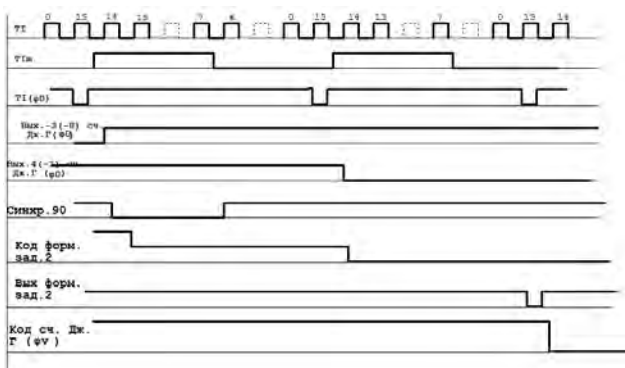


Рис. 7. Временные диаграммы, поясняющие работу двухфазного генератора (2).

ВЫВОДЫ. Применение в дифференциальной кондуктометрической системе компенсационно-мостовой цепи с уравниванием по фазе и модулю выходного сигнала позволяет достаточно просто установить ее квазиравновесное состояние с полной балансировкой приращений токовых сигналов неидентичных преобразователей дифференциального датчика, вызванных синфазной помехой в виде неинформативного изменения фоновой электропроводности раствора. Это существенно повышает метрологическую надежность

кондуктометрических биосенсорных систем и уменьшает технологические проблемы при их изготовлении. Цифровая регулировка фаз тестовых напряжений на кондуктометрических преобразователях позволяет сократить количество аналоговых узлов мостовой цепи и расширить ее частотный диапазон, что также способствует снижению требований к параметрам преобразователей. Разработанный двухфазный цифровой генератор тестовых сигналов моста обеспечивает высокоточную установку разницы фаз двух квазисинусоидальных напряжений в широком частотном диапазоне при их высоком качестве, что важно для построения высокоточных измерительных систем различного назначения.

Список использованной литературы

[1] Dzjadevich S. V., Soldatkin O. P. Naukovi ta tehnologiczni zasady stvorennja miniatjurnih elektrohimičnih biosensoriv. – К.: Naukova dumka, 2006. – 256 s. (*in Ukrainian*).

[2] Melnik V. G., Vasilenko A. D., Dudchenko A. E., Pogrebnjak V. D. Issledovanija podavlenija sinfaznoj pomehi v biosensornoj konduktometričeskoj sisteme s differencialnymi datchikami. // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. T11, №3/2014, S. 49 – 61. (*in Russian*).

[3] Melnik V. G., Onishhenko I. V., Ruban-

chuk M. P., Slickij A. V. Uluchshenie podavlenija sinfaznoj pomehi v differencialnoj konduktometričeskoj biosensornoj sisteme. // Tehnichna elektrodinamika, № 2, 2015. S. 73 – 82. (*in Russian*).

[4] Melnik V. G., Rubanchuk M. P., Mihal A. A. Izmeritelnye cepi dlja konduktometričeskih preobrazovatelej s differencialnymi dvuhjalektrodnymi datchikami // Tehnichna elektrodinamika – 2008 – №2. - S. 119 - 124. (*in Russian*).

[5] V. G. Melnik, A. D. Vasilenko, A. E. Dudchenko, V. D. Pogrebnjak Issledovanija podavlenija sinfaznoj pomehi v biosensornoj konduktometričeskoj sisteme s differencialnymi datchikami. // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. T11 №3/2014, S. 49 – 61. (*in Russian*).

[6] А. с., № 853560, СССР. Avtomatičeskij most peremennogo toka, М. N. Surdu, O. A. Ornatskij, V. G. Melnik. G01R 17/12. Zajavleno 30. 11. 79 (21) 2847759/18-21. Opubl. 07. 08. 81. Bjul. №29. (*in Russian*).

[7] Melnyk V. H. Yssledovanye chuvstvytelnosty mostovoy yzmyrytelnoy tsepy s dyfferentsyalnym konduktometryčeskim datchikom - V kn.: Pratsi Instytutu elektrodynamiky Natsionalnoyi akademiji nauk Ukrayiny. Zbirnyk naukovykh prats. Vypusk 22, Kyjiv, 2009 r. s. 115 – 118. (*in Russian*).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

UDC 577.15.08

THE QUASI BALANCED CONDUCTOMETRIC BRIDGE FOR BIOSENSOR SYSTEM WITH BALANCING MODULUS AND PHASE

V. G. Melnyk, A. V. Slitskiy, A. D. Vasylenko

Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Peremohy, 56, 03680, Kiev, Ukraine, tel .: + (380) 44 3662511, e-mail: melnik@ied.org.ua

Summary

The AC bridge for differential conductometric biosensor system is discussed, which may be installed in a quasi-balanced state with a non-zero output, but balanced for common mode noise on the conductometric transducers even if they are not identical. Such interference may occur due to changes in the background conductivity of the test solution in the measurement process and significantly distort the results. The bridge is built by the compensation scheme with the comparison of currents in the two branches, the first of which includes the working transducer, and the second includes the reference one. The balancing of the bridge is done by the module and the phase difference between the currents

in the transducers. It is implemented using the two-phase generator of test voltage on the transducers, which forms the two quasi-sinusoidal voltages from one reference voltage. Phase shift between them is adjustable. The basis of these circuits is the Johnson's ring counter with DAC on the precision resistors. The difference of the test signal's phase, which is necessary for balancing of a bridge, may be set with using delay of the synchronizing pulse of a ring counter by a counter with the preset, and the ratio of the amplitudes is regulated by the DAC. In the process of balancing, which is analyzed by using the vector model, is determined the phase angle difference of the conductometric transducers and achieved the equality of voltages on the active components of the impedances of their sequential equivalent RC-circuit. Thereafter, the additional change of the test voltage phase angle on the reference converter on the angle equal to the difference phase angle of the transducers is done for moving the bridge to the quasi-equilibrium state. Correctness and high precision complying with the necessary phase relations in the formation of test signals and the regulation of their phase in the described two-phase generator are confirmed by represented timing diagrams.

Keywords: conductivity, biosensor, quasi-balanced AC Bridge, difference of the phases

УДК 577.15.08

КВАЗІРІВНОВАЖЕНИЙ КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МІСТ ДЛЯ БІОСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ З БАЛАНСУВАННЯМ ЗА МОДУЛЕМ І ФАЗОЮ

В. Г. Мельник, О. В. Слицкий, О. Д. Василенко

Інститут електродинаміки НАН України, просп. Перемоги, 56, 03680, м. Київ-57,
Україна, тел.: +(380) 44 3662511, e-mail: melnik@ied.org.ua

Реферат

У статті розглядається міст змінного струму для диференціальної кондуктометричної біосенсорної системи, який встановлюється в квазірівноважний стан з ненульовим вихідним сигналом, але збалансований для синфазних завад на кондуктометричних перетворювачах навіть при їх неідентичності. Такі завади можуть виникати через зміни фонові електропровідності досліджуваного розчину в процесі вимірювань і значно спотворювати їх результати. Міст побудований за компенсаційною схемою з порівнянням струмів в двох гілках, в першій з яких включений робочий перетворювач, а в другій – референсний. Зрівноваження моста проводиться по модулю і фазі різниці струмів в перетворювачах. Воно реалізується за допомогою двофазного генератора тестових напруг на перетворювачах, що формує дві квазісінусоїдальні східчасті напруги з одної опорної напруги. Фазовий зсув між ними може регулюватися. Основою схем формування цих напруг є кільцевий лічильник Джонсона з цифроаналоговим перетворювачем на прецизійних резисторах. Необхідна для врівноваження моста різниця фаз тестових сигналів встановлюється затримкою синхронізуючих імпульсів кільцевих лічильників лічильниками з передустановкою, а співвідношення амплітуд регулюється за допомогою ЦАП. В процесі врівноваження, який проаналізовано на векторній моделі, визначається різниця фазових кутів кондуктометричних перетворювачів і досягається рівність напруг на активних складових їх імпедансів по послідовній схемі заміщення. Після цього виконується додатковий поворот тестової напруги на референсному перетворювачі на кут, що дорівнює різниці фазових кутів перетворювачів, для приведення моста в квазірівноважний стан. Правильність і висока точність дотримання необхідних фазових співвідношень при формуванні тестових сигналів і регулюванні їх фаз в розробленому двофазному генераторі підтверджується наведеними часовими діаграмами.

Ключові слова: кондуктометр, біосенсор, квазірівноважний міст змінного струму, різниця фаз

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

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

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

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

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

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

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською, або російською, або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків на CD. Рукописи, які пропонуються авторами з України або країн СНД до видання англійською мовою обов'язково доповнюються україномовною або російськомовною версією. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.

2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc).

3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.

4. На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

Лепіх Ярослав Ілліч, Заст. гол. редактора,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, МННФТЦ (НДЛ-3),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.
Телефон / факс +38(048) 723-34-61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
http://semst.onu.edu.ua

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

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

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

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

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

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

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

5. Анотація: до 1000 символів.

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

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

Для авторів з закордону, які не володіють українською або російською мовами, пп. 2-5 викладаються англійською мовою.

7. До кожного примірника статті додаються реферати українською / російською (в залежності від мови оригіналу статті), та англійською мовами (кожен реферат на окремому аркуші). Особливу увагу слід приділяти написанню резюме статті англійською мовою. Для цього доцільно користуватися послугами кваліфікованих спеціалістів-лінгвістів з подальшим науковим редагуванням тексту автором(-ами). Перед словом «реферат» необхідно написати повну назву статті відповідною мовою, УДК, прізвища та ініціали авторів, назви установ. Реферат обсягом 200-250 слів має бути структурованим: мета (чітко сформульована), методи дослідження, результати дослідження (стисло),

узагальнення або висновки. Після тексту реферату з абзацу розміщуються ключові слова.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Кожен рисунок повинен бути надрукований на окремому аркуші і мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронуме-

ровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т.д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються. Зі зворотної сторони, напишіть олівцем назву, прізвище(а) автора(-ів), номер малюнка і позначте верх стрілкою.

Фотографії повинні бути оригінальними. Кольоровий друк можливий, якщо його вартість сплачується авторами чи їх спонсорами.

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

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

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

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

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

Відхилені статті не повертаються.

INFORMATION FOR AUTHORS

THE REQUIREMENTS ON PAPERS PREPARATION

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

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

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

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

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

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

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian, English, or Russian, a hard copy and supplemented with a text file and figures on a CD. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine or CIS countries to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian or Russian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.

4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

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

Phone/fax +38(048) 723-34-61,

E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,

http://semst.onu.edu.ua

Manuscripts of articles anonymous reviewing is carried out

The manuscript preparation rules:

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

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

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

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

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

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

5. Abstract: up to 1000 characters.

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

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

For authors from abroad which do not know Ukrainian or Russian languages, items 2-5 may be presented only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian / Russian (depending on language of the original all authors of article), and the English language are applied (each abstract on a separate sheet). The special attention should be given to the writing of the article summary in English. For this purpose it is expedient to use the qualified experts - linguists with the further scientific editing the text by the author (-s). Before the word "abstract" it is necessary to write the full article name by the appropriate language, UDC, surnames and the initials of the authors, names of affiliated institutions. The abstract in volume of 200-250 words must be structured: the purpose (precisely formulated),

research methods and results (shortly), generalizations or conclusions. After the text of the abstract from the item key words are placed.

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

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

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

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

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

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for example:

[1]. I.M. Cidilkov skii. *Elektrony i dyrki v populovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

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

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

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

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

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm.

For text inside figures, use 10pt. Measurement units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed. On the backside, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the topside with an arrow.

Photographs should be submitted as original prints. Color printing is possible if its cost is covered by the authors or their sponsors.

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

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified

under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

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

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

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

Not accepted manuscripts will not be returned.

Комп'ютерне верстання – О. І. Карлічук

Підп. до друку 28.09.2016. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 12,56. Тираж 300 пр.
Зам. № 1467.

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