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

## SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2016 — VOL. 13, № 2

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 «Djerelo» and RJ ICSTI (Russia), is included in the international base Index Copernicus

Publishes on the resolution of Odessa I. I. Mechnikov National University Scientific Council. *Transaction № 10*, 29, June, 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, № 2

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 КВ № 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 міжнародну базу Index Copernicus

Видається за рішенням Вченої ради Одеського національного університету імені І. І. Мечникова Протокол № 10 від 29.06.2016 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

E-mail: semst-journal@onu.edu.ua, •http://www.semst.onu.edu.ua © ОНУ імені І. І. Мечникова, 2016

## **Editoriai 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 (Moskow, 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, Ukkraine) N. F. Starodub (Kiev, Ukraine) J. M. Stakhira (Lviv, Ukraine) M. V. Strikha (Kiev, Ukraine) A. V. Tretyak (Kiev, Ukraine) A. Chaundhri (Chandigarh, India)

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

## Редакційна колегія

Головний редактор – В. А. Сминтина Заступник головного редактора – Я. І. Лепіх А. П. Балабан (Одеса, Україна) відповідальний секретар О. Є. Бєляєв (Київ, Україна) І. В. Блонський (Київ, Україна) В. Г. Вербицький (Київ, Україна) Б. М. Галкін (Одеса, Україна) Ю. В. Гуляєв (Москва, Росія) Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна) А. Д'Аміко (Рим, Італія) Н. Джаффрезік Рене (Ліон, Франція) С. В. Дзядевич (Київ, Україна) Г. В. Єльська (Київ, Україна) В. О. Іваниця (Одеса, Україна) О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія) В. П. Кожемяко (Вінниця, Україна) І. А. Кравченко (Одеса, Україна) **Є. Д. Крушкін** (Іллічівськ, Україна) Вілхо Лантто (Оулу, Фінляндія) В. Г. Литовченко (Київ, Україна) С. В. Лєнков (Київ, Україна) **Є. В. Малахов** (Одеса, Україна) І. Г. Неізвестний (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. Чаулхрі (Чанлігар, Інлія)

## **3MICT**

## CONTENS

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

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

## V. M. Loktev

## В. М. Локтєв

СТАН СПРАВ У ВІТЧИЗНЯНІЙ ФІЗИЦІ І НАУЦІ ВЦІЛОМУ В КОНТЕКСТІ РОЗВИТКУ СВІТОВОЇ НАУКИ

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

ТРАНСПОРТ ТЕПЛА ФОНОНАМИ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

## Physical sensors Сенсори фізичних величин

A. A. Druzhinin, O. P. Kutrakov, R. M. Koretskyy

А. О. Дружинін, О. П. Кутраков, Р. М. Корецький

МАЛОГАБАРИТНИЙ СЕЙСМОДАТЧИК НА ОСНОВІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ V. G. Verbitskiy, K. V. Kryvokhyzha, O. G. Kukharenko, M. G. Tolmachov, O. V. Tretiak

В. Г. Вербицький, К. В. Кривохижа, О. Г. Кухаренко, М. Г. Толмачов, О. В. Третяк

## НОВИЙ КРЕМНІЄВИЙ ДАТЧИК МАГНІТНОГО ПОЛЯ

## Acoustoelectronic sensors Акустоелектронні сенсори

V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina, S. K. Sklyarenko

MULTIFUNCTIONAL QUARTZ SENSOR .... 51

В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина, С. К. Скляренко

БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КВАРЦОВИЙ СЕНСОР

E. A. Lysenkov, E. V. Lobko, Z. O. Gagolkina, D. A. Baklan, V. V. Klepko

Е. А. Лисенков, Є. В. Лобко, З. О. Гаголкіна, Д. А. Баклан, В. В. Клепко

П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

## Biosensors Біосенсори

O. S. Gojster, V. Ye. Kriwenchuk

APPLICATION OF NEW TECHNOLOGIES FOR IDENTIFYING OF

О. С. Гойстер, В. С. Кривенчук

ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНИХ МЕТАБОЛІТІВ ВІТАМІНУ D (ОГЛЯД)

## Sensor materials Матеріали для сенсорів

B. P. Koman

## Б. П. Коман

ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO,

M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, O. S. Gavaleshko

М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, О. С. Гавалешко

ГЕТЕРОШАРИ α-ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ

Sensors and information systems Сенсори та інформаційні системи

D. P. Kucherov

Д. П. Кучеров

РЕКОНФІГУРАЦІЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ ЗА УМОВИ ВПЛИВУ ДЕСТАБІЛІЗУЮЧИХ ФАКТОРІВ Інформація для авторів. Вимоги до оформлення статей у журнал......113

**Information for contributors. The requirements on papers preparation**......116

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

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

#### Від редакції

13 квітня 2016 р відбулись загальні збори Відділення фізики і астрономії (ВФА) НАН України. Зі звітною доповіддю за період з квітня 2015 р виступив академік-секретар ВФА академік НАН України Локтєв В.М.

У доповіді міститься, на нашу думку, важливий і цікавий аналітичний матеріал, який стосується стану справ у галузі вітчизняної фізики і науки за останній період часу.

Розглянуті проблеми реформування науки в Україні, її роль у розвитку економіки держави, її суспільне значення у ваємозв'язку з освітою для майбутнього України, ставлення до науки держави.

Обговорюються питання реформування самої академії наук.

На нашу думку, доповідь академіка Локтєва В.М. буде цікавою для читачів нашого журналу. Вадим Михайлович любязно погодився на публікацію доповіді у нашому журналі. Оскільки доповідь велика і різнопланова, ми подаєм лиш окремі її фрагменти.

#### **From edition**

At April, 13, 2016 general meeting Depertment of Physics and Astronomy (DPhA) of NAS of Ukraine was held. The report for the period since April, 2015 was made by DPhA Head, full member of NAS of Ukraine Loktev V.M.

In our opinion, the report contains the important and interesting analytical material which concerns the state of art in the field of Ukrainian physics and a science integrally, the analysis of achievements and tendencies of a global science development for the last period of time.

The problems of reforming of scientific area in Ukraine, its role in development of a national economy, its public value in interrelation with education for the future of Ukraine, the State attitude to a science are considered.

The questions of the Academy of Sciences reforming are discussed.

In our opinion, the report of academician Loktev V.M. will be interesting to readers of our Journal. Vadim Mikhajlovich has kindly agreed to the publication of the report in our Journal. As the report is enough large and multiplan we print its separate fragments only.

УДК 53

### СТАН СПРАВ У ВІТЧИЗНЯНІЙ ФІЗИЦІ І НАУЦІ ВЦІЛОМУ В КОНТЕКСТІ РОЗВИТКУ СВІТОВОЇ НАУКИ

## В. М. Локтєв

### Відділення фізики і астрономії НАН України e-mail: vfa@nas.gov.ua

## СТАН СПРАВ У ВІТЧИЗНЯНІЙ ФІЗИЦІ І НАУЦІ ВЦІЛОМУ В КОНТЕКСТІ РОЗВИТКУ СВІТОВОЇ НАУКИ

#### В. М. Локтєв

Анотація. У статті міститься аналітичний матеріал, що стосується стану справ в галузі вітчизняної фізики і науки вцілому, аналіз досягнень і тенденцій розвитку світової науки за останній період часу.

Розглянуто проблеми реформування наукової галузі в Україні, її роль у розвитку економіки країни, її суспільне значення у взаємозв'язку з освітою для майбутнього України, ставлення до науки держави.

Обговорюються питання реформування самої Академії наук.

**Ключеві слова:** фізика, наноелектроніка, гравітаційні хвилі, графен, нейтріно, академія, наука і суспільство

### STATE OF AFFAIRS IN DOMESTIC PHYSICS AND SCIENCE INTEGRALLY IN A CONTEXT OF A GLOBAL SCIENCE DEVELOPMENT

### V. M. Loktev

**Abstract.** The article contains analytical material, which concerns the state of art in the field of Ukrainian physics and a science integrally, the analysis of achievements and tendencies of a global science development for the last period.

The problems of reforming of scientific area in Ukraine, its role in development of a national economy, its public value in interrelation with education for the future of Ukraine, the State attitude to a science are considered.

The questions of the Academy of Sciences reforming are discussed.

Keywords: physics, nanoelectronics, gravitational waves, graphen, neutrino, academy, science and society

## СОСТОЯНИЕ ДЕЛ В ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ФИЗИКЕ И В НАУКЕ В ЦЕЛОМ В КОНТЕКСТЕ РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ НАУКИ

#### В. М. Локтев

**Аннотация.** В докладе содержится аналитический материал, который касается состояния дел в области отечественной физики и науки вцелом, анализ достижений и тенденций развития мировой науки за последний период времени.

Рассмотрены проблемы реформирования научной области в Украине, ее роль в развитии экономики страны, ее общественное значение во взаимосвязи с образованием для будущего Украины, отношения к науке государства.

Обсуждается вопрос реформирования самой академии наук.

Ключевые слова: физика, наноэлектроника, гравитационные волны, графен, нейтрино, академия, наука и общество

Не зупиняючись на досягненнях окремих підрозділів, колективів і авторів нашого відділення слід зазначити, узагальнюючи, наступне.

Роботи наших теоретиків лягли в основу нових програм вимірювань на деяких детекторах Великого адронного колайдеру в ЦЕРНі після того, як він вийшов на повну потужність. Нагадую, що кілька років тому фізики України були серед великого колективу авторів знакової публікації, присвяченої першим успішним вимірюванням на цьому найбільшому в світі прискорювачі.

Ми маємо підстави пишатися також подальшим розвитком ГРІД-структури і тим самим обчислювальних можливостей наших установ. Очевидно, що у нас певні досягнення, безумовно, є. І якщо виходити з публікацій, які представлені у річних звітах інститутів, то частіше з'являються статті у найбільш престижних журналах, скажімо, Science, Nature, але сказати, що ми по всіх напрямах працюємо на світовому рівні, було б, напевно, перебільшенням. Особливо, і це, як кажуть, стало загальним місцем, коли мова йде про експериментальні дослідження, які далеко не усюди і не всім вдається вести на обладнанні, яке відповідає сучасним нормам. Причини відомі і нічого нового тут сказати неможливо. Водночас, не можу не відзначити, що у ряді напрямів представники наших інститутів знаходяться серед чільних світових дослідників. Це, безумовно, тішить.

І все ж за традицією дозвольте для порівняння назвати кілька результатів, які за рейтингами різних агенцій і журналів, наприклад, *Science*, визнані цього року за найважливіші у світі. Причому тенденції останніх років незмінні.

Якщо мова про найсуттєвіші світові досягнення, то такими більш-менш одностайно визнано кілька біологічних результатів. Але наприкінці минулого року сталася подія, яку наукові часописи не встигли включити до списків найвидатніших, зате їй присвятили свої сторінки або телевізійний час усі без виключення зарубіжні та вітчизняні мас-медіа. Мова йде про гравітаційні хвилі, які вперше надійно зареєструвала міжнародна колаборація LIGO, серед учасників якої українців, на жаль, не було. Принаймні серед майже тисячі співавторів першої публікації у *Phys.Rev.Let.* та кількох десятків наведених їх affiliations вітчизняних я не знайшов.

Що ж побачили детектори LIGO – сигнал, який передбачався і приписаний злиттю пари чорних дір. Плече детектора змінювалося на 10<sup>-17</sup> м, що може здаватися фантастикою, але за певних умов вже вміють вимірювати зміни навіть на два порядки менші! Дозвольте не зупинятися на цій, без перебільшень, видатній події, мабуть, самим Господом Богом приуроченій точно до 100-річчя її передбачення великим Ейнштейном. Але є одне, що мені хотілося б відзначити, знаючи, до чого нас постійно призивають і на що націлюють: реєстрація гравітаційних хвиль нічого не дасть народному господарству, а також не додає щось нове до фундаментальної фізики, як ми її розуміємо. Тим не менш, епохальне значення експерименту – і на це ми маємо постійно звертати увагу! - не підлягає сумнівам і лежить у зовсім іншій площині, а саме: взаємозв'язках науки та суспільства. Цей успіх ще раз переконливо продемонстрував надзвичайну потужність науки: передбачували і відкрили. Причому розраховували дуже складний нелінійний процес злиття чорних дір, що протікає в умовах величезного викривлення простору. І все виявилось правильним! Саме так наука вкладається в уми мас. Та й про нас – українців – хочеться сказати добре слово. Дійсно, у Головній астрономічній обсерваторії Петер Петерович Берцик очолює одну з не багатьох груп у світі, які вміють розраховувати подібні процеси, що залишаються викликом для астрофізики. Тобто наші фахівці тримаються на гідному рівні. Не можна не згадати також, що задовго до LIGO, в середині 70-х, в Інституті теоретичної фізики була створена установка для фіксації гравітаційних хвиль (рис. 1), хоча з позицій сьогодення вона була недосконалою. Отже, і в історичному аспекті наші дослідники мають певні досягнення і традиції, про що не треба забувати.



Рис. 1. Установка ІТФ для фіксації гравітаційних хвиль.

Повертаючись до всесвітніх досягнень, то, як я згадував вже не раз, останні роки верх беруть результати наук про життя, що абсолютно зрозуміло. З одного боку, жива матерія набагато цікавіша, але й складніша за неживу. З іншого, немало фахівців вважає, що фізика неживого світу поступово відходить, оскільки основні фізичні закони, принаймні для тих процесів і явищ, які мають місце у живій матерії, безумовно, встановлені. З цим можна сперечатися, але реальність така, що дійсно найкращими останні роки визнаються, головним чином, результати, що стосуються людини та її функціонування як біосистеми.

Зокрема, цього року це наступні результати:

 редагування, яке юридично поки що заборонено, геному людини, але китайці його здійснили, а вже на основі їхньої методики американці зуміли так змінити ген малярійного комара, що комариний укус є безпечним для людини;

 створення вакцини проти вірусу лихоманки Ебола, яка вважається світовою небезпекою;

 – знаходження у Південній Африці останків раніше невідомого виду людської істоти, який на думку фахівців є останнім перехідним ланцюгом на шляху від австралопітека до сучасної людини;

 не відтворюваність у психології, або спеціальне дослідження, яке довело, що у психології не більше 40% результатів вдається підтвердити, що ставить під сумніви багато з відомих висновків і тверджень цієї науки;

– нові дані про планету Плутон завдяки місії New Horizons; на фантастичних за точністю кольорових знімках, що передав апарат, є рухомі льодовики, блакитна димка над планетою і ще багато чого, що було невідомо;

відкриття потужних струмин в мантії
 Землі, або величезних течій гарячих порід, завляки чому відбувається рух континентів.

Це основні прориви за версією *Science*, але  $\epsilon$  й інші списки, з яких я відібрав фізичні результати, які мені здалися знаковими:

створення найменшої лампочки з графе ну, що світить у видимому діапазоні; іншою мовою, запропоновано новий тип широкосму гового випромінювача, що знімає перепони на шляху до створення гнучких, прозорих дис-

плеїв товщиною в один атом та швидкодіючих пристроїв, де світло відіграватиме роль електричного струму;

– синтез другого двовимірного матеріалу, що складений лише з одного елементу – бору, а сам матеріал отримав назву борофен; технологія його отримання полягає не у відшаруванні моношарів від обємного матеріалу, як при отриманні графену, шари якого фактично складають графіт, а лише через епітаксіальне напорошення бора на срібло;

– перше спостереження надпровідності при температурі, вищій за 200 К, у сірководні  $H_2S$ при тисках, більших за 150 ГПа, яка рівно на 40 К піднімає попередній температурний рекорд; цей результат вагомий не тільки за досягнутими цифрами, але й ідеологічно, бо в цій речовині, крім електронів і фононів, немає інших квазічастинок, а отже, нема нічого, що 6 могло конкурувати з стандартним механізмом БКШ, щодо можливостей якого в сенсі суттєвого підняття критичної температури було багато сумнівів; важливим є також те, що вже порівняно недалеко і до кімнатних температур;

– спеціалізований портал *Physics World* перше місце з фізики віддав роботам з телепортації, в яких здійснено передачу двох ступенів вільності фотона; такий процес не передає на скінчену відстань ані енергію, ані масу, але передає інформацію, причому в цій роботі йдеться про дві, а не одну ступені вільності – спін і орбітальний момент;

– нарешті, хочу проінформувати, що дослідження нейтрино в усіх їх проявах офіційно оголошені головним пріоритетом американської ядерної фізики на найближче 10-ліття; за задумом мають бути відкриті антинейтрино, що, можливо, допоможе у вирішенні проблеми баріонної асиметрії.

Наведені результати свідчать, на яких напрямах фундаментальних пошуків концентруються основні зусилля дослідників. Якщо говорити про фізику, то в останнє десятиліття такими залишаються фізика високих енергій, астрофізика, нанофізика, особливо вуглецева, яка у світовій тематиці займає приблизно 20% всіх публікацій. І знову для співставлення буквально два слова з цього приводу: на другому місці з 17% напівпровідникові нанострутури

і на третьому з 7% – нанофотоніка, під якою розуміють фотонні кристали, лазери на квантових точках, плазмоніку та метаматеріали.

Звичайно, в умовах вкрай обмеженої державної підтримки ми не можемо успішно конкурувати з розвинутими країнами по всьому дослідницькому фронту і маємо виявляти пріоритети, але, сподіваюсь, можна стверджувати, що наші фахівці в кожному з названих напрямів попри відомі труднощі зберігають певні позиції, утримувати які дедалі важче.

Що стосується загальної характеристики діяльності установ ВФА, то за кілька останніх років для неї я використовував список 100 найбільш відомих українських науковців, який спирався на базу даних Scopus і з якого я вибирав наших співробітників. Це ж стосувалося і самих установ. Тепер такої можливості нема, бо проект, який певний час підтримувався Бібліотекою ім. В. І. Вернадського, був припинений як такий, що свою місію виконав. Нових даних нема, проте ми пам'ятаємо, що наші інститути, принаймні, їх більшість, були серед 20-25 найкращих установ академії, а їх, як ви знаєте більше, ніж півтори сотні.

Якщо взяти журнали так званої групи *Nature*, а це найбільш поважні у світі журнали з усіх, напрямів і подивитись, як в них представлена Україна, то легко дізнатися, що роботи фізиків України і, зокрема, академії, більше, ніж на порядок випереджають усі інші такі роботи разом узяті (рис. 2 а,б).

Вважаю, що ми, фізики, могли б розраховувати хоча б на якесь врахування цієї обставини при розподілі фінансування, принципи якого, і про це багато говориться, підлягають перегляду. З цим звичайно корелює виконання тих чи інших досліджень у міжнародній співпраці, що переконливо фіксує параметр FC.

Далі показано (рис. 3) структуру сучасної науки в різних країнах і світову публікаційну активність. Це дуже інформативні діаграми, оскільки показують, що 20 країн, де нема України, публікують 80% робіт і що структура так би мовити науки у нас відмінна від західної.

Ukraine							
1 January	2015 -	31	December 2015				

- АС Число ОДИН приписується країні або інституту, якщо хоча б один автор представляє країну або інститут
- FC Відсоток співавторів з країни або інституту
- WFC Модифікована версія FC зважена на астрономічні і астрофізичні журнали

			AC	FC	WFC	
			264	46.93	32.90	
Subject	AC	FC	WF	С		
Chemistry	25	8.90	8.9	0		
Earth & Environmental Sciences	1	0.17	0.1	7		
Life Sciences	3	0.29	0.29	9		
Physical Sciences	238	37.99	23.9	6		

Рис. 2 а.

AC	FC	WFC 16.93	
161	24.26		

Subject	AC	FC	WFC
Chemistry	11	3.22	3.22
Earth & Environmental Sciences	1	0.17	0.17
Life Sciences	1	0.20	0.20
Physical Sciences	150	20.95	13.61



## Рис. 3. Частка загальної кількості статей різних країн у журналах бази даних *Web of Science 2014*.

У країнах, що розвиваються, пріоритети – це інженерні і комп'ютерні науки, в країнах, де влада звітує перед суспільством щодо розходів на науку, перед веде, зрозуміло, медицина і все, що з нею зв'язано.



#### Рис. 4. Розподіл публікацій за галузями знань для різних країн.

У нас, на жаль, за 25 років незалежності нічого не змінилося – тотальну перевагу мають фізика, хімія, математика, матеріалознавство. Тобто за науковою структурою ми як були, так і перебуваємо у радянському минулому. Навіть Китай, який довгі роки значною мірою копіював СРСР, поступово переорієнтовується і швидко нарощує підтримку наук про життя. Прошу не сприймати мої слова, як закид фізикам, хімікам і решті наших колег. Ні, навпаки, ми працювали, як вміли і вважали за потрібне, щоб видавати результати, на які спроможні і які б не поступалися світовим, а отже, берегли оазиси справжньої науки в Україні, за що могли б розраховувати на подяку. Насправді, статускво, яке ми спостерігаємо, - це закид, насамперед, владі та, до певної міри, Міністерству освіти і науки, якщо воно відповідальне за науку, яке залишило наукову сферу без потрібної уваги і без намагань вносити корективи. Складається враження, що незалежно від державних устремлінь наша наука продовжуватиме жити за лекалами науки СРСР, поки його енергія остаточно не дисипує. Можливо, якісь подібні зміни могла б потроху, як кажуть, адіабатично, здійснювати сама академія, але в умовах перманентного і досить значного дефіциту бюджету, а тепер ще й війни їх навряд чи доречно було запускати, та й починати треба було набагато раніше. Крім того, на таку плавну, підкреслюю, переорієнтацію має бути налаштована і вся система освіти, а це вже інше питання.

Оскільки мова, так чи інакше, торкнулася загальних показників роботи, то одним з головних для будь-якої організації тепер вважається публікаційна активність (рис. 5). Вище говорилося, що вона у нас, начебто, задовільна, але лише коли її порівнювати з іншими відділеннями. Але от як наукова спільнота ми сильно програємо вченим інших країн і, як видно, пропустили початок тисячоліття, коли у багатьох з них наука стала чи не основним чинником розвитку. Ми говорили про це неодноразово, проте зрушити проблему з місця і здійснити щось результативне не вдалося.



Рис. 5. Публікаційна динаміка нормалізована до рівня 2000 р. Кількість публікацій в деяких країнах.



#### Рис. 6. Те ж саме, що на рис. 5 для Ірану, Туреччини, Росії та України.

Крім того, знову ж таки, якщо говорити про нас, залишається питання про місце публікацій. Не можу при цьому не нагадати, що в Україні аномально багато видань входить у так званий офіційний ДАКівський список, тобто в них можна публікуватися на предмет отримання наукового ступеня. Це надзвичайна кількість і навряд чи рівень переважної більшості з них сприяє підняттю рівня фізики, у тому числі в академії. Лише кілька з них мають імпакт-фактор, або включені у міжнародні бази і це в основному журнали академічних установ. Може, деяка пертурбація, яку ймовірно переживатиме МОН, якось відіб'ється на цій кількості, принаймні, хотілося б на це споліватися.

Тим не менше, повторю, про що говорю щороку: розуміючи, що кожний фахівець живе і працює у глобалізованому науковому середовищі, має враховувати реалії і тому бажає одного - бачити свої роботи у найрейтинговіших журналах, все ж прошу не забувати про вітчизняні. Може їх теж забагато, але я маю на увазі "Фізику низьких температур", "Металофізику і найновіші технології", "Доповіді", "Кинематику и физику небесных тел", "Condensed Matter Physics", "Радиофизику и электронику", а також "Радиофизику и радиоастрономию", "Успіхи фізики металів", врешті решт, "Український фізичний журнал", який завдяки значним зусиллям редколегії робить усе можливе, щоб проникнути у світовий науковий простір і вже отримав імпакт-фактор, по суті увійшовши до філадельфійського списку, з чим можна поздоровити головного редактора А.Г. Загороднього. Тим не менш, а чи всі з названих журналів треба утримувати, особливо тепер, в часи неймовірної фінансової скрути, залишається відкритим питанням.

Не заперечуватиму, що імпакт-фактор журналу дуже важливий, але, не забуватимемо, цей показник для наших журналів занижений через пізній перехід на англомовність, що спонукає наших вчених публікуватися «там». Частина наших фахівців вважає, що це не виправиш, а частина – хоче приймати участь у розвитку української наукової мови, і це бажання заслуговує лише на повагу. Давайте при цьому будемо чесними: для середньої роботи важливо, де вона вийшла, а для видатної жодного значення практично не має, як нікого не хвилює, академіками яких академій були Ейнштейн, Ландау чи Фейнман.

Дозвольте дуже стисло зупинитися на співпраці з вищими навчальними закладами.

Якщо характеризувати цю співпрацю в цілому, то я можу стверджувати, що вона відбувається у нормальному робочому режимі. Поперше, для МОН України навчальна робота є, безумовно, пріоритетною. І тут можу засвідчити, що у відділенні майже немає інституту, провідні співробітники якого не приймають участь саме у навчанні студентів. Впевнений, ми могли б прийняти більшу кількість студентів, якби було на те їх бажання. На жаль, можу сам засвідчити, що в останні роки далеко не завжди пропозиція студентові піти на практику до тієї чи іншої нашої установи, принаймні київської, зустрічає позитивний відгук. Причини загальновідомі.

По-друге, МОН України і НАН України не припиняють пошук форм виховання фахівців сучасного рівня, що, зокрема, можна бачити з Угод щодо спільних центрів магістерської підготовки, які призвані готувати вчених і інженерів для високотехнологічних галузей нашої держави.

Не здивуюсь, якщо уважний слухач помітив, що я не торкнувся фінансового стану наших установ. Звичайно, я це зробив свідомо, щоб не забирати час. Справа в тому, що у цьому питанні не тільки не відбулося яких-небудь суттєвих зсувів, а навпаки фінансування, точніше – недофінансування, досягло межі, коли можна ставити питання щодо реалізації планів розвалу цілої галузі – галузі, яка визначає життя і рівень будь-якої держави. Звичайно, я розумію, що збори, нехай Загальні, окремого відділення Національної академії наук не місце, де розв'язуються державні питання, але будучи свідомими громадянами нашої країни, ми не можемо, не маємо права не думати про її долю, оскільки вона неминуче залежить від стану, у тому числі сьогоднішнього, її науки та освіти. Принаймні, я у цьому переконаний і вважаю, що обговорюючи українську науку, майбутнє академії, ми автоматично, майже підсвідомо, обговорюємо майбутнє України, бо вони дуже тісно переплітаються. Не знаю, чи всі поділяють таку точку зору, тим більше, що і преса, і ТБ наповнені дезинформативною критикою недоліків академії як фортеці радянщини та її керівництва, до якого, будучи членом Президії, мушу віднести й себе, і часто закиди небезпідставні. Але попри певне незадоволення керівництвом, не можу не підкреслити такий красномовний факт: коли стає погано або небезпечно для буття академії, на її захист виходять тисячі, хоча, на жаль, далеко не всі, небайдужих пересічних представників академічних мас, і завжди відчувається їхня підтримка. Всі, хто зрить у корінь проблеми, впевнені, що знищувати академію є злочином, хоча про це багато і чуток, і нервових розмов.

Ось така оточуюча нас реальність - ми думаємо, як врятувати науку тоді, коли з усього світу надходять відомості такого, наприклад змісту: у США почали лікувати рак крові, а на 3D принтерах вчаться із спеціальних штучних біосумісних матеріалів «друкувати» запчастини для людини; у Великій Британії законодавчо дозволили модифікувати геноми ембріонів домашніх тварин і людей; в Марокко побудована найбільша в світі сонячна електростанція за потужністю зіставлена з атомною; а в Німеччині альтернативні джерела енергії вже досягли 30% її використання. Або з не малим здивуванням нещодавно дізнався, що президент США Б. Обама щороку(!) проводить у Білому домі наукову виставку і остання проходить саме у ці дні. Годі продовжувати...

Хоча дозвольте навести одну цитату: «Жодних прикладних наук не було, нема і ніколи не буде.  $\mathcal{C}$  науки, що роблять відкриття, а  $\varepsilon$  їхні застосування, тобто використовування відкриттів на благо людства. Прикладні ж науки – це лицемірний псевдонім, обраний для своєї діяльності тими, хто хоче відібрати у фундаментальної науки кошти, які природно виділяються суспільством на наукові відкриття». Це сказав не абстрактний вчений або філософ, а один з найвизначніших прикладників Луї Пастер. Чому я вимушений на цьому зупинятися, бо весь час чую, що просто наука, тобто її фундаментальна складова, нікому не потрібна, є неефективною, а от буцімто справжня наука має заробляти. Подібні твердження є абсолютною маячнею, оскільки фундаментальна наука створюється не для заробітку і не цим займається. А перетворювати глибинні природні відкриття у телевізори, годинники, гаджети тощо призвана відомча наука, яка до часів незалежності за кількісним складом була навіть потужніше, ніж академічна, натомість першою зазнала нищівної руйнації. Звалити всю науку на академії мені здається безперспективною справою і тупиковим шляхом розвитку. В світі давно зрозуміли, що наука, побудована на принципах бізнес-проектів, неспроможна знаходити нове, бо жадоба до наживи рано чи пізно перемагає.

Відсутність цілей, не дозволяє вибудовувати послідовність дій, і ми вимушені імпровізувати буквально в усьому, а ще гірше – піддаємось шараханню, бо не знаємо, що від нас вимагають.

Якщо ж подивитися на навколишній світ, то ми є свідками, як швидко він рухається, образно кажучи, у протилежному напрямку. Думаю, варто доповісти, що нещодавно ЮНЕСКО підготовила великий прогнозний документ «Доповідь з науки: на шляху до 2030 року».

Ще один цікавий висновок цієї доповіді: у деяких областях фундаментальної науки та інженерно-конструкторських розробок майже повсюдно дається взнаки помітне старіння учених і інженерів, а попит на таких фахівців перевищує пропозицію. Оскільки нестача кваліфікованих кадрів небезпечна для інновацій, треба, як стверджується у доповіді, переглянути структуру профпідготовки нових спеціалістів.

I на завершення зачитаю її останню фразу, яка, як на мене, теж є показовою: «Належне фінансування фундаментальних наук і прикладних досліджень має найважливіше значення для досягнення Порядку денного-2030». Тобто головне – гроші, гроші, гроші... Коментарі, гадаю, зайві.

Мій висновок очевидний: загальний занепад вітчизняної науки явище абсолютно необ'єктивне і не може бути виправданим навіть таким лихом, як війна.

Я не хочу посипати голову попелом, але етика вчить, що одного винного не буває, і маємо серйозно обговорити ситуацію, назвавши помилки, які припустили саме ми. І було б слушно, якби ми могли зрозуміти, що робити, бо тільки наша активна позиція, власні дії можуть застерегти нас від подальшого падіння. Більше того, названі лише «квіточки». А от якби мене спитали про «ягідку», тобто таке, що я міг би назвати найбільшим недоглядом у політиці не тільки керівництва академії, а й усіх нас як інтелектуального співтовариства, то таким мені вбачається наступний: я не можу зрозуміти, коли, як, чому і за яких обставин ми погодились на жебрацьку зарплатню переважної більшості співробітників академії, що по суті обумовило усі подальші проблеми. Це, до речі, фактично прийняла і профспілка, набравши, як кажуть, у рот води.

В результаті, ми – освічені, шляхетні люди - вимушені терпіти бюрократичний розгул і таке цинічно-аморальне ставлення до нас з боку чиновників, багато з яких було трієчниками, що інакше, ніж знущанням, не назвеш. I коли уряд і парламент ігнорують наші права та не виконують власні зобов'язання стосовно наукового бюджету у розмірі 1.7% ВНП, ми дружно мовчимо, виявляючи аполітичність і терплячість – характерні риси інтелігентів, хоча знаючі люди завжди натякали, що влада розуміє лише силу, яку ми, до речі, ніколи не демонстрували. З нами перестали рахуватися, нам не пояснюють, чому нас ігнорують. А навіщо пояснювати, ми ж погоджуємось. . З іншого боку, відомо, що будь-яка поступка або замовчування серйозної проблеми лише тягне за собою ще жорсткіші вимоги нових поступок. Ми забули історію, яка вчить, що не можна досягти жодних цілей, граючи за нав'язаними правилами або весь час сидячи в 1. У науці не зацікавлений також приватний бізнес, бо основне джерело його доходів – бюджетні розпили.

2. Про реформи в науці не говорить тільки лінивий і вочевидь вони назріли, якщо мати на увазі зробити академію більш компактною, запровадити більш зрозумілі і прозорі принципи розподілу бюджетних коштів, ввести залежність між якістю діяльності співробітників та їхньою зарплатнею, зробити більш продуктивними зв'язки з вищою школою, оновити інструментарій тощо. Але не полишає настирлива думка, що за лаштунками гучних лозунгів про реформу знаходиться майно академії, яке іншим шляхом, ніж залишити академію без коштів, поставивши її на коліна, роздерибанити не вдасться.

Трохи раніше інші реформатори дружно агітували щодо перенесення центру тяжіння наукових досліджень до університетів, оскільки тільки в них робиться наука на Заході, що  $\epsilon$  або прикрою хибністю, або відвертою брехнею. І в Європі, і в США існують величезні позауніверситетські наукові організації, інститути, Національні лабораторії, що займаються наукою на найвищому рівні, хоча і в університетах, принаймні, найбільш відомих, наука також процвітає. Тому по суті західний устрій міг би бути корисним лише як приклад широкої підтримки високої науки, де б вона не вироблялась, а також бюджетів, що сягають мільярдів доларів на установу.

3. Ми, будучи свідомими борцями за науку в державі, не маємо іншого завдання, ніж всіма силами намагатися змінити умови, в яких ми живемо і працюємо. Ми не повинні сприймати нинішню ситуацію як таку, що іншої не дано – і така задача має стояти як основна перед майбутньою Національною радою, яку, на мій погляд, у цьому питанні повинно всіляко підтримати МОН аж до акцій протесту, якщо фінансування наукової або освітньої сфер не буде таким, яке дозволяє розв'язувати поставлені перед ними завдання. Сподівання на виключно реорганізаційні покращання стану справ – небезпечна ілюзія, бо ці реорганізації нав'язуються зверху без чітко сформульованих цілей і термінів. Так, ми можемо дещо підвищити зарплати, але наразі я маю на увазі стан науки як галузі, рівень якої визначається

обороні.

далеко не тільки зарплатами, і якщо не буде спеціальних програм з оновлення експериментальної техніки, можливості відвідувати хоча б основні міжнародні форуми або запрошувати до себе провідних вчених, значного поліпшення також не добитися. Нарешті, немаловажна частина відродження науки – це виховання достойних кадрів, що може забрати не один рік, бо його треба починати з середньої школи, коли талановиті молоді люди побачать, що займаючись наукою, матимуть пристойне життя та умови для своєї діяльності.

Стаття надійшла до редакції 17.06.2016 р.

**UDC 53** 

# STATE OF AFFAIRS IN DOMESTIC PHYSICS AND SCIENCE INTEGRALLY IN A CONTEXT OF A GLOBAL SCIENCE DEVELOPMENT

#### V. M. Loktev

### Department of Physics and Astronomy of NAS of Ukraine e-mail: vfa@nas.gov.ua

#### **Summary**

The article contains analytical material, which concerns the state of art in the field of Ukrainian physics and a science integrally, the analysis of achievements and tendencies of a global science development for the last period.

The problems of reforming of scientific area in Ukraine, its role in development of a national economy, its public value in interrelation with education for the future of Ukraine, the State attitude to a science are considered.

The questions of the Academy of Sciences reforming are discussed.

Keywords: physics, nanoelectronics, gravitational waves, graphen, neutrino, academy, science and society

УДК 53

## СТАН СПРАВ У ВІТЧИЗНЯНІЙ ФІЗИЦІ І НАУЦІ ВЦІЛОМУ В КОНТЕКСТІ РОЗВИТКУ СВІТОВОЇ НАУКИ

В. М. Локтєв

Відділення фізики і астрономії НАН України e-mail: vfa@nas.gov.ua

#### Реферат

У статті міститься аналітичний матеріал, що стосується стану справ в галузі вітчизняної фізики і науки вцілому, аналіз досягнень і тенденцій розвитку світової науки за останній період часу.

Розглянуто проблеми реформування наукової галузі в Україні, її роль у розвитку економіки країни, її суспільне значення у взаємозв'язку з освітою для майбутнього України, ставлення до науки держави.

Обговорюються питання реформування самої Академії наук.

**Ключеві слова:** фізика, наноелектроніка, гравітаційні хвилі, графен, нейтріно, академія, наука і суспільство

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

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

PACS numbers: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

## ТРАНСПОРТ ТЕПЛА ФОНОНАМИ 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* 

## ТРАНСПОРТ ТЕПЛА ФОНОНАМИ 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 транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрома побудовано узагальнену модель переносу тепла фононами. Аналогічно до фермівського вікна електронної провідності введено поняття бозевського вікна фононної провідності, через яке виведено загальний вираз для граткової теплопровідності, до якого від самого початку входить квант теплопровідності. Підкреслено подібність і відмінності в побудові теорії електронної провідності і теорії фононної теплопровідності. Докладно розглянуто теплопровідність провідників, розкрито фізичний зміст пропорційності між питомою теплопровідністю і питомою теплоємністю при постійному об'ємі, виведено зв'язок між коефіцієнтом проходження і середньою довжиною вільного пробігу,

© Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха, 2016

наведено алгоритм обчислення числа фононних мод і густини фононних станів, обговорено особливості дебаївської моделі теплопровідності і розсіювання фононів, температурну залежність граткової теплопровідності, відмінність між ґратковою теплопровідністю і електронною провідністю, квантування теплопровідності.

Ключові слова: фононний транспорт, квант теплопровідності, коефіцієнт проходження, фононні моди, дебаївська модель, розсіювання фононів

## TRANSPORT OF HEAT BY PHONONS IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. On the basis of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the generalized model of heat transfer by phonons is formulated in a tutorial article for the reseachers, university teachers and students. Similarly to the Fermi window for electron conductivity the concept of the Bose window for phonon conductivity is introduced and used to obtain the general expression for the lattice thermal conductivity with the quantum of thermoconductance appearing at the very beginning. The similarity and difference in the construction of the theory of electron conductivity and the theory of heat conduction is outlined. The thermal conductivity of the conductors, the physical sense of proportionality between the thermal conductivity and specific heat capacity at constant volume, the relationship between the transmission coefficient and the mean-free-path, the calculation of the number of phonon modes and density of phonon states, the Debye model of heat conductivity and scattering of phonons, the temperature dependence of the lattice thermal conductivity, the difference between the lattice thermal conductivity and electron conductivity are discussed.

**Keywords:** phonon transport, quantum of thermoconductance, transmission coefficients, phonon modes, Debye model, phonon scattering

## ТРАНСПОРТ ТЕПЛА ФОНОНАМИ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ЛАНДАУЭРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

#### Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В методической статье, рассчитанной на исследователей, преподавателей и студентов высшей школы, с позиций транспортной модели Ландауэра – Датты – Лундстрома построена обобщенная модель переноса тепла фононами. Аналогично фермиевскому окну электронной проводимости вводится понятие бозевского окна фононной проводимости, и через него выводится общее выражение для решеточной теплопроводности, в котором с самого начала фигурирует квант теплопроводности. Подчеркиваются подобие и различия в построении теории электронной проводимости и теории теплопроводности. Подробно рассматривается теплопроводность проводников, вскрывается физический смысл пропорциональности между удельной теплопроводностью и удельной теплоемкостью при постоянном объеме, выводится связь между коэффициентом прохождения и средней длиной свободного пробега, обсуждаются вычисление числа фононных мод и плотности фононных состояний, особенности дебаевской модели теплопроводности и рассеяния фононов, температурная зависимость решеточной тепло-проводности, различие между решеточной теплопроводностью и электронной проводимости и квантование теплопроводности.

**Ключевые слова:** фононный транспорт, квант теплопроводности, коэффициент прохождения, фононные моды, дебаевская модель, рассеяние фононов

1. Вступ. У серії навчально-оглядових статей, які друкувалися в журналі «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології», починаючи з № 4 за 2012 рік, автори у рамках концепції «знизу – вгору» сучасної наноелектроніки розглядали фізичні основи виникнення струму в наносистемах (№ 4, 2012), термоелектричні явища (№1, 2013), основи спінтроніки (№ 2, 2013) та застосування методу нерівноважної функції Гріна (НРФГ) до транспортних задач (№№ 3, 4, 2013), класичний та квантовий ефекти Холла (№1, 2014), спіновий ефект Холла (№ 2, 2014), роль квантової інтерференції та дефазування (№ 3, 2014), роль електростатики і контактів (№ 4, 2014), рівноважну термодинаміку провідника зі струмом (№ 2, 2015).

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) [1], до певної міри альтернативною традиційній, що відштовхується від розгляду аналогічних явищ у великих об'ємних провідниках, ми розглянули в [2-4] 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 невпорядкованих і наноструктурованих матеріалах, у резисторах як нанорозмірних, так і довгих чи об'ємних.

При цьому розгляд у [2] здійснювався для випадку, коли температура контактів резистора однакова. У [3] натомість ми розглянули термоелектричні (ТЕ) ефекти Зеєбека і Пельт'є в моделі ЛДЛ, а також якісно обговорили закон Відемана – Франца й основні рівняння термоелектрики з відповідними транспортними коефіцієнтами. У статті [4] ми отримали доведення для результатів, постульованих у [3], причому зробили це для 1D, 2D и 3D провідників з довільним законом дисперсії і будьяким режимом провідності: балістичним, дифузійним, або ж перехідним. У цій статті ми перейдемо від електронного транспорту тепла до фононного, який виявляється у напівпровідниках і діелектриках. Справді, в металах майже все тепло переноситься електронами. Натомість у напівпровідниках тільки мала частина тепла переноситься електронами, переважає фононний транспорт тепла. А в діелектриках цей фононний транспорт цілком домінує.

Потік тепла, викликаний транспортом фононів уздовж осі *x*, описується виразом

$$J_{Qx}^{ph} = -\kappa_L \frac{dT}{dx}, \left[\mathbf{BT}/\mathbf{M}^2\right]$$
(1)

де коефіцієнтом пропорційності потоку тепла до градієнта температури є питома граткова теплопровідність  $\kappa_L$ . У алмаза, одного з найкращих провідників тепла,  $\kappa_L \approx 2000$  Вт/м·К, а в такого поганого провідника тепла, як скло,  $\kappa_L \approx 1$  Вт/м·К (для порівняння, в повітря, яке є не твердим тілом, а газом,  $\kappa_L \approx 0.025$  Вт/м·К). Важливо зазначити: якщо електрична провідність твердих матеріалів змінюється на понад 20 порядків, то їхня ґраткова теплопровідність змінюється усього на 3 – 4 порядки. Тим не менше, в описі переносу тепла електронами й фононами в рамках транспортної моделі ЛДЛ [1 - 4] є багато спільного.

Далі наведемо найнеобхідніші відомості про фонони, фізику яких докладно викладено в таких відомих підручниках, як [5-8]. Характерний вигляд закону дисперсії E(k) для електронів якісно зображено на рис. 1, а закону дисперсії  $\hbar\omega(q)$  для фононів – на рис. 2. Зазначмо, що і під k, і під q ми розуміємо ту ж саму величину – квазіхвильовий вектор, але позначаємо її по-різному, щоб розрізнити випадки електронів і фононів.



Рис. 1. Спрощена характерна зонна структура для так званого «прямозонного» напівпровідника, де мінімум зони провідності і вершина валентної зони розташовані в центрі зони Бріллюена. Ширина зони провідності позначена як BW/Band Width. Часто використовувана параболічна апроксимація закону дисперсії зображена пунктиром. а – стала кристалічної гратки напівпровідника.

Кристалічна гратка періодична в реальному просторі, а дисперсія — в *k*-просторі квазіхвильових векторів. Дисперсія для фононів так само періодична в цьому просторі з вимірністю обернених довжин. В обох випадках розв'язки реалізуються в зоні Бріллюена й ширини обох зон (смуг дозволених значень енергій для електронів і фононів) скінченні.



Рис. 2. Спрощений вигляд закону дисперсії для фононів. Пунктиром зображені найпростіші моделі Ейнштейна і Дебая.

Докладніше хід дисперсії для фононів зображено на рис. З. Для кристалічних ЗD провідників для коливань, що розповсюджуються в гратці, можливі три стани поляризації: один поздовжній, у напрямку розповсюдження коливань (longitudinal/L), і два поперечні (transverse/T). В області малих енергій фононні моди називають акустичними/A, оскільки їм відповідає розповсюдження звичайної звукової хвилі в твердому тілі. В області малих квазіхвильових векторів ( $q \rightarrow 0$ ) дисперсія акустичних мод лінійна. Для поздовжньої акустичної моди LA

$$\omega(q) = v_s q , \qquad (2a)$$

де швидкість звуку

$$v_s = \sqrt{k_{elas} / m_{eff}} , \qquad (26)$$

визначається сталою пружності  $k_{elas}$  й ефективною масою атома, який здійснює коливання,

 $m_{eff}$ . Характерна швидкість звуку в твердому тілі порядку 5 × 10<sup>3</sup> м/с, що на два порядки менше від швидкості електронів. З виразів (2) випливає, що в речовинах з важкими атомами швидкість звуку і ширина фононної зони дисперсії ВW (див. рис. 2) менші, порівняно з речовинами з легких атомів.

У речовинах, де на одну елементарну комірку припадає два атоми (це, наприклад, такі поширені напівпровідники, як Si, Ge, GaAs, InSb, а також графен), поруч з трьома модами акустичних коливань можуть реалізуватися також три оптичні моди (рис. 3). Фізично вони відповідають взаємним коливанням атомів у елементарній комірці один щодо одного. Отже, різниця між акустичними й оптичними модами полягає в тому, що в області малих  $q \approx 0$ сусідні атоми зміщуються в одному й тому ж напрямку для акустичних мод і в протилежних напрямках для оптичних мод. Термін «оптичні» в цьому випадку не має фізичного наповнення і відбиває лишень ту обставину, що вперше такі коливання було виявлено в спектрах оптичного поглинання полярних кристачастота лів. Дисперсія цих мод незначна: оптичних мод порівняно мало залежить від q. Швидкість фононів визначається нахилом залежності частоти від зміщення  $\omega(q)$ : акустичні моди характеризуються відносно більшою швидкістю фононів порівняно з оптичними модами. Тому можна очікувати, що саме акустичні моди переносять більшу частину тепла.



Рис. 3. Дисперсійні криві для фононів.

Як важливий приклад наводимо фононний спектр графену (рис. 4), побудований на основі експериментальних даних, які добре узгоджуються з результатами розрахунків методами теорії функціоналу густини [9 – 11].



Рис. 4. Фононний спектр графену, реконструйований з експериментальних і теоретичних даних.

Елементарна комірка графену містить два атоми вуглецю, і тому в спектрі дисперсії графену є шість фононних гілок – три оптичні (LO, TO, ZO) і три акустичні (LA, TA, ZA).

Акустичні зумовлені зміщенням усієї комірки зі стану рівноваги, а оптичним модам відповідають зсуви атомів у самій елементарній комірці, за яких центр мас комірки залишається нерухомим. Фононні моди LA і ТА відповідають поздовжнім і поперечним коливанням атомів вуглецю в площині графену, а «згинна» мода ZA (flexural mode) – коливанням атомів вуглецю в напрямку, перпендикулярному до напрямків коливань мод LA і TA, з виходом атомів з площини графену. Моди LA і TA характеризуються лінійною дисперсією; швидкості звуку, які відповідають цим модам, становлять 21300 і 13600 м/с, відповідно. Ці великі значення, що в кілька разів перевищують звичайні значення швидкості звуку в твердому тілі, є наслідком великої «сили» ковалентних зв'язків між сусідніми атомами вуглецю. Як ми покажемо в нашій наступній статті, всі теплофізичені властивості графену (теплопровідність, теплоємність тощо) визначаються фононами.

### 2. Узагальнена модель ЛДЛ для перенесення тепла фононами.

Електричний струм в узагальненій моделі ЛДЛ, як було показано в [1, 2, 12],

$$I = \frac{2q}{h} \int T_{el}(E) M_{el}(E) (f_1 - f_2) dE \ [A] \qquad (3)$$

пропорційний добуткові коефіцієнта проходження  $T_{el}(E)$ , який описує ймовірність проходження електроном усієї довжини провідника у каналі провідності з енергією *E*, числу мод провідності  $M_{el}(E)$  при цій енергії, та різниці фермівських функцій на контактах провідника.

Для опису транспорту фононів нам потрібний вираз, аналогічний до (3). Як і для випадку транспорту електронами, контакти на кінцях провідника ми вважаємо достатньо масивними для того, щоб підтримувати теплову рівновагу фононів за різних температур контактів. Якщо для електронів стани контактів заповнюються у відповідності до статистики Фермі – Дірака, то в випадку фононів – у відповідності до статистики Бозе – Ейнштейна:

$$n_0(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$
 (4)

Нехай температура на лівому й правому контактах буде відповідно  $T_1$  і  $T_2$ . Як і для випадку електронів, вважаємо, що контакти ідеальні, тобто відбиття фононів на контактах немає і коефіцієнт проходження справді визначається проходженням фононів через усю довжину каналу провідності.

Тепер легко переписати вираз (3) стосовно до фононів. Для потоку фононів енергію електрона *E* замінимо на енергію фонону  $\hbar\omega$ . В випадку електричного стуму електрон переносить заряд *q*, а в випадку теплового потоку фонон переносить квант енергії  $\hbar\omega$ : замінимо *q* на  $\hbar\omega$  і внесемо  $\hbar\omega$  під знак інтегралу. Двійка в виразі (3) для електричного струму відповідає виродженню електронів за спіном. Виключимо її з виразу для теплового потоку, а число станів поляризації фононів включимо в

число фононних мод  $M_{ph}(\hbar\omega)$ . Остаточно для тепла, яке переносять фонони, одержуємо:

$$Q = \frac{1}{h} \int (\hbar \omega) T_{ph}(\hbar \omega) M_{ph}(\hbar \omega) (n_1 - n_2) d(\hbar \omega) \cdot [BT](5)$$

Як і в випадку електронів, нас цікавить режим лінійного відгуку, або ж квазі-рівноважного транспорту. В цьому режимі  $T_1 \approx T_2$  і  $n_0 \approx n_1 \approx n_2 \approx n_0$ , що дозволяє розкласти  $n_2$ щодо  $n_1$  у ряд Тейлора і обмежитися першим порядком:

$$n_2 \approx n_1 + \frac{\partial n_0}{\partial T} \Delta T$$
. (6)

Звідси шукана нами різниця, яка входить до (5), дорівнює:

$$n_1 - n_2 \approx -\frac{\partial n_0}{\partial T} \Delta T$$
. (7)

Похідну  $\partial n_0 / \partial T$  знаходимо, диференціюючи розподіл Бозе (4):

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} = \frac{\hbar \omega}{T} \left( -\frac{\partial n_0}{\partial (\hbar \omega)} \right), \tag{8}$$

де

$$\frac{\partial n_0}{\partial (\hbar \omega)} = \left(-\frac{1}{kT}\right) \frac{e^{\hbar \omega/kT}}{\left(e^{\hbar \omega/kT} - 1\right)^2}.$$
 (9)

Тепер вираз (5) для малої різниці температур на контактах можна переписати таким чином:

$$Q = -K_L \Delta T , \qquad (10)$$

де ґраткова теплопровідність

$$K_{L} = \frac{k^{2}T}{h} \int T_{ph}(\hbar\omega) M_{ph}(\hbar\omega) \times$$

$$\times \left[ \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^{2} \left( -\frac{\partial n_{0}}{\partial(\hbar\omega)} \right) \right] d(\hbar\omega) . \quad [BT/K]$$
(11)

Вираз (10) є записом закону теплопровідності Фур'є, згідно з яким потік тепла протилежно направлений до градієнту температури. Корисно звернути увагу на подібність теплопровідності (11) й електронної провідності

$$G = \frac{2q^2}{h} \int T_{el}(E) M_{el}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE . \quad (12)$$

Похідна

$$W_{el}(E) = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \tag{13}$$

має фізичний зміст фермівського вікна провідності, яке «вирізає» ті моди провідника, які тільки й можуть зробити внесок в електронну провідність. Вікно провідності нормоване на одиницю:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = 1.$$
 (14)

Аналогічну роль бозевського вікна провідності для фононів відіграє подальший вираз:

$$W_{ph}(\hbar\omega) = \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \left(\frac{\partial n_0}{\partial(\hbar\omega)}\right), \quad (15)$$

у якому числовий коефіцієнт необхідний для нормування на одиницю інтегралу за всіма можливими енергіями від виразу в квадратних дужках формули (11):

$$\int_{0}^{+\infty} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^{2} \left(-\frac{\partial n_{0}}{\partial(\hbar\omega)}\right) d(\hbar\omega) = \frac{\pi^{2}}{3}, \quad (16)$$

тож остаточно ґраткова теплопровідність записується як:

$$K_{L} = \frac{\pi^{2}k^{2}T}{3h} \int T_{ph}(\hbar\omega) M_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) . (17)$$

У цьому виразі числовий коефіцієнт

$$g_0 \equiv \pi^2 k^2 T / 3h \approx (9.456 \times 10^{-13} \text{Br} / \text{K}^2) T$$
, (18)

який ми докладно обговоримо нижче, дає значення кванту теплопровідності, вперше експериментально спостереженого в 2000 році [13].

Порівнюючи вирази для граткової теплопровідності (17) й електронної провідності (12), знову переконуємося в їхній подібності: обидні провідності пропорційні відповідному кванту провідності, помноженому на інтеграл за енергіями від добутку трьох величин: коефіцієнту проходження, числа мод і вікна провідності.

Профілі вікон провідності для електронів і фононів зображено на рис. 5 і 6.



Рис. 5. Вікно провідності для електронів (13) при двох різних температурах. Енергія Е може бути як вищою від енергії Фермі, так і меншою від неї.



Рис. 6. Вікно провідності для фононів (15) при двох різних температурах. Енергія фононів може бути тільки додатною.

Вікна провідності для електронів і фононів не тільки подібні, але й мають приблизно однакову ширину  $\approx \pm 2 kT$ .

2.1. Теплопровідність масивних провідників. Теплопровідність дифузійних провідників є їхньою ключовою характеристикою, яка визначає роботу різних електронних пристроїв. За аналогією з транспортом електронів (формула (56) з [2]), коефіцієнт проходження для фононів дорівнює

$$T_{ph}(\hbar\omega) = \frac{\lambda_{ph}(\hbar\omega)}{\lambda_{ph}(\hbar\omega) + L} \Big|_{L \gg \lambda_{ph}} \to \frac{\lambda_{ph}(\hbar\omega)}{L}, \quad (19)$$

де L – довжина 3D провідника, а  $\lambda_{ph}(\hbar\omega)$  – довжина вільного пробігу фонону з частотою w. Окрім того, число фононних мод, очевидно, пропорційне площі перерізу 3D провідника A:

$$M_{ph}(\hbar\omega) \propto A,$$
 (20)

Множачи й ділячи вираз (10) на *А/L*, одержуємо

$$Q = -\left(K_L \frac{L}{A}\right) A \frac{\Delta T}{L}, \qquad (21)$$

звідки випливає постульований на початку статті вираз (1) для потоку тепла:

$$\frac{Q}{A} \equiv J_{Qx}^{ph} = -\kappa_L \frac{dT}{dx}$$
(22)

з питомою ґратковою теплопровідністю

$$\kappa_L = K_L \frac{L}{A}.$$
 (23)

Після підстановки (19) до (17) в розгорнутому вигляді остаточно одержуємо:

$$\kappa_{L} = \frac{\pi^{2}k^{2}T}{3h} \int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) . (24)$$

Оскільки саме вікно провідності фононів

 $W_{ph}(\hbar\omega)$  визначає, які саме фононні моди можуть брати участь у провідності тепла, природно ввести середнє число активних фононних мод на одиницю площі поперечного перерізу провідника

$$\left\langle M_{ph} / A \right\rangle \equiv \int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) , \quad (25)$$

тож у компактному вигляді

$$\kappa_{L} = \frac{\pi^{2}k^{2}T}{3h} \left\langle M_{ph} / A \right\rangle \left\langle \left\langle \lambda_{ph} \right\rangle \right\rangle, \qquad (26)$$

де усереднене значення середньої довжини вільного пробігу фононів

$$\left\langle \left\langle \lambda_{ph} \right\rangle \right\rangle = \frac{\int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)} .(27)$$

Отже, парі фононних транспортних виразів (22) і (26) відповідає подібна за формою пара електронних транспортних виразів [1, 2, 12]:

$$J_x = \frac{\sigma}{q} \frac{d(E_F)}{dx},$$
 (28)

$$\sigma = \frac{2q^2}{h} \langle M_{el} / A \rangle \langle \langle \lambda_{el} \rangle \rangle.$$
 (29)

Градієнт електрохімічного потенціалу спричиняє потік електронів і тепла, а градієнт температури – потік тепла. Термоелектричні коефіцієнти (26) і (29) мають однакову структуру. Це – завжди добуток відповідного кванту провідності на число мод провідності, які беруть участь у транспорті, й на усереднене значення середньої довжини вільного пробігу відповідного носія (струму або тепла). До оцінки цих трьох величин для фононів ми повернемося згодом.

**2.2.** Питома теплоємність. Добре відома пропорційність між питомою теплопровідністю і питомою теплоємністю при сталому об'ємі  $C_v$  [5 – 8]. Встановимо цей зв'язок і покажемо, що коефіцієнт пропорційності між ними визначається усередненою належним чином довжиною вільного пробігу фононів

 $\left< \left< \Lambda_{ph} \right> \right>$  і середньою швидкістю фононів  $\left< v_{ph} \right>$ , а саме:

$$\kappa_{L} = \frac{1}{3} \left\langle \left\langle \Lambda_{ph} \right\rangle \right\rangle \left\langle v_{ph} \right\rangle C_{V} . \tag{30}$$

Енергія фононів на одиницю об'єму визначається очевидним виразом:

$$E_{ph} = \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) n_0(\hbar\omega) d(\hbar\omega) , \qquad (31)$$

де  $D_{ph}(\hbar\omega)$  – густина фононних станів. За визначанням, теплоємність дорівнює:

$$C_{V} \equiv \frac{\partial E_{ph}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) n_{0}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) =$$
$$= \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) \left(\frac{\partial n_{0}(\hbar\omega)}{\partial T}\right) d(\hbar\omega) =$$
$$= \frac{\pi^{2} k^{2} T}{3} \int_{0}^{\infty} D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega),$$
(32)

де використано вирази (8) i (15).

Множення й ділення коефіцієнта теплопровідності (24) на теплоємність (32) дає потрібну нам пропорційність:

$$\kappa_{L} = \left[\frac{\frac{1}{h}\int_{0}^{\infty} \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_{0}^{\infty} D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}\right] C_{V}.$$
 (33)

Для отримання остаточного виразу (30) і для коректної інтерпретації коефіцієнту пропорційності між  $\kappa_L$  і  $C_V$  потрібно повернутися до зв'язку між середньою довжиною вільного пробігу й коефіцієнтом проходження (19), який

має однаковий вигляд і для електронів, і для фононів.

**2.3.** Середня довжина вільного пробігу й коефіцієнт проходження. Зв'язок цих двох найважливіших характеристик дифузійного транспорту найпростіше проілюструвати на прикладі електронного транспорту в 1D провіднику в дифузійному режимі (рис. 7).



Рис. 7. До виведення зв'язку між коефіцієнтом проходження й середньою довжиною вільного пробігу на прикладі однорідного 2D провідника.

Розгляньмо однорідний 1D провідник у дифузійному режимі. Лівий контакт інжектує електрони, з якими пов'язаний струм  $I^+(x=0)$ . Частина електронів Тувійде в правий контакт, переносячи струм  $I^+(x = L) = T I^+(x = 0)$ . Решта електронів повернеться в лівий контакт (розсіяння назад). переносячи струм  $I^{-}(x=0) = R I^{+}(x=0)$ . За відсутності процесів рекомбінації T + R = 1. Ми припускаємо також, що правий контакт ідеальний, тобто він поглинає всі електрони, які його досягають. Результуючий струм, вочевидь, дорівнюватиме  $I = (1 - R)I^{+}(0) = TI^{+}(0)$ . Але оскільки в провіднику є прямий і зворотній потоки електронів, потрібно описати їхній просторовий розподіл.

Визначимо обернене значення середньої довжини вільного пробігу  $1/\lambda$  як імовірність (на одиницю довжини) зміни напрямку прямого потоку електронів на зворотній і навпаки. Саме виходячи з цього визначення, величину  $\lambda$  і називають іноді середньою довжиною вільного розсіяння назад (mean-free-pass for backscattering), або, простіше, середньою довжиною вільного пробігу. В дифузійному режимі провідності певна частина прямого потоку внаслідок розсіяння назад перетворюється на зворотній. Але певна частина цього зворотного потоку внаслідок розсіяння назад знову перетворюється на прямий. В кінцевому підсумку градієнт прямого струму дорівнюватиме:

$$\frac{dI^+(x)}{dx} = -\frac{I^+(x)}{\lambda} + \frac{I^-(x)}{\lambda}.$$
 (34)

Нехтуючи процесами рекомбінації, запишемо результуючий струм як:

$$I = I^{+}(x) - I^{-}(x).$$
(35)

Цей струм є сталою величиною на всій довжині провідника (в іншому випадку могло б відбуватися локальне накопичення заряду, що неможливо). Тому градієнт «прямого» струму

$$\frac{dI^+(x)}{dx} = -\frac{I}{\lambda} \tag{36}$$

теж є сталою величино. Іншими словами, «прямий» струм спадає уздовж провідника лінійно:

$$I^{+}(x) = I^{+}(0) - \frac{I}{\lambda}x$$
. (37)

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

$$I^{+}(L) = I^{+}(0) - \frac{I}{\lambda}L = I^{+}(0) - \left[I^{+}(L) - I^{-}(L)\right]\frac{L}{\lambda} =$$
  
=  $I^{+}(0) - I^{+}(L)\frac{L}{\lambda}$ , (38)

де ми використали рівняння балансу (35) і те, що правий контакт ідеальний ( $I^{-}(L) = 0$ ). З (38) одержуємо:

$$I^{+}(L) = \frac{\lambda}{\lambda + L} I^{+}(0) = T I^{+}(0), \qquad (39)$$

Якщо провести аналогічні міркування для електронів, інжектованих правим контактом, то одержимо аналогічний вираз для електронів, які входять у лівий контакт, а саме:  $I^{-}(0) = T'I^{-}(L)$ . Для однорідного провідника T' = T. Провідник під напругою вже не є однорідним, але нас цікавить режим лінійного відгуку, тож цілком логічно припустити, що  $T' \approx T$ . Остаточно в припущенні незалежності мод провідності одна від одної одержуємо шуканий вираз (19), який пов'язує коефіцієнт проходження з середньою довжиною вільного пробігу:

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}.$$
 (40)

Виведення формули (40) проведено в рамках простої моделі, але це ніяк не заважає її широкому й успішному застосуванню на практиці. Важливим моментом у здійсненому аналізі є інтерпретація  $1/\lambda$  як імовірності (на одиницю довжини) зміни напрямку потоку частинок на зворотній внаслідок розсіяння назад.

Встановимо зв'язок між  $\lambda$  і часом розсіяння  $\tau$ . Нехай електрон здійснює акт розсіяння в ізотропному 1D провіднику. В нього є дві можливості: розсіятися вперед і розсіятися назад. Але тільки розсіяння назад суттєве для визначення середньої довжини вільного пробігу. Звідси випливає, що середня довжина розсіяння назад дорівнює подвоєному значенню середньої довжини розсіяння «взагалі»:

$$\lambda_{1D}(E) = 2\Lambda(E) = 2\nu(E)\tau(E). \quad (41)$$

Для провідника довільної вимірності середня довжина розсіяння назад визначається виразом [14]

$$\lambda(E) = 2 \frac{\left\langle v_x^2 \tau \right\rangle}{\left\langle |v_x| \right\rangle},\tag{42}$$

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

$$\lambda_{2D}(E) = \frac{\pi}{2} v(E) \tau(E), \qquad (43)$$

$$\lambda_{3D}(E) = \frac{4}{3}v(E)\tau(E). \qquad (44)$$

Для аналітичної апроксимації залежності часу розсіяння *т* від енергії часто використовують степеневий закон

$$\tau(E) = \tau_0 \left(\frac{E - E_C}{kT}\right)^s, \qquad (45)$$

де значення показника степені залежить від конкретного механізму розсіяння (на фононах,

домішках тощо). Для розсіяння на акустичних фононах у 3D провідниках з параболічним законом дисперсії електронів s = -1/2, для розсіяння на іонізованих домішках s = +3/2 [15].

Аналогічний степеневий закон часто використовують для середньої довжини розсіяння:

$$\lambda(E) = \lambda_0 \left(\frac{E - E_C}{kT}\right)^r.$$
 (46)

Для параболічного закону дисперсії електронів  $v(E) \propto E^{1/2}$ , тому r = s + 1/2. Для розсіяння на акустичних фононах, відповідно, r = 0, а для розсіяння на іонізованих домішках r = 2.

Повертаючись до нашої мети – виведення виразу (30) з (33), для 3D провідника, згідно з (44), маємо:

$$\lambda_{ph}(\hbar\omega) = \frac{4}{3} v_{ph}(\hbar\omega) \tau_{ph}(\hbar\omega) , \qquad (47)$$

де, згідно з (41),

$$v_{ph}(\hbar\omega) \tau_{ph}(\hbar\omega) = \Lambda_{ph}(\hbar\omega),$$
 (48)

тож остаточно

$$\lambda_{ph}(\hbar\omega) = \frac{4}{3} \Lambda_{ph}(\hbar\omega) \,. \tag{49}$$

Відтак вираз (30) легко інтерпретувати як теплопровідність ідеального газу фононів, яка дорівнює третині добутку середньої довжини вільного пробігу, середньої швидкості частинок цього газу і його теплоємності. Такий вираз давно відомий у кінетичній теорії ідеальних газів.

**2.4. Густина фононних станів і фононні моди.** Раніше ми показали, що для 3D провідника число мод і густина електронних станів пов'язані співвідношенням (формула (33) у [2]):

$$M_{el}(E) = AM_{3D}(E) = A\frac{h}{4} \langle v_x^+(E) \rangle D_{3D}(E) .$$
 (50)

Перепишемо цю формулу для фононів. Спершу згадаємо, що спінове виродження  $g_s = 2$  входить у густину електронних станів, тож у розрахунку на одне значення спіну

$$D_{3D}(E) = 2D'_{3D}(E).$$
(51)

Далі, для ізотропних зон у 3D матеріалі

$$\left\langle v_x^+(E) \right\rangle = \frac{v_{el}(E)}{2}.$$
 (52)

Поєднуючи (51) й (52) з (50) і переходячи до фононів, одержуємо

$$M_{ph}(\hbar\omega) = A \frac{h}{2} \left( \frac{v_{ph}(\hbar\omega)}{2} \right) 2D_{ph}(\hbar\omega) = A \frac{h}{4} v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega).$$
(53)

Підставляючи (49) і (53) в (33), одержуємо черговий проміжний результат:

$$\kappa_{L} = \left[\frac{\frac{1}{3}\int_{0}^{\infty} \Lambda_{ph}(\hbar\omega) v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_{0}^{\infty} D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}\right] C_{V}.$$
(54)

Множачи й ділячи (54) на

$$\int_{0}^{\infty} v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) , \quad (55)$$

остаточно одержуємо шуканий вираз (30) із

коефіцієнтом пропорційності між  $\kappa_L$  и  $C_V$ , який записується через добуток відповідно усередненої середньої довжини вільного пробігу фононів

$$\left\langle \left\langle \Lambda_{ph} \right\rangle \right\rangle = \frac{\int_{0}^{\infty} \Lambda_{ph}(\hbar\omega) v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_{0}^{\infty} v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}$$
(56)

і середньої швидкості фононів

$$\left\langle v_{ph} \right\rangle \equiv \frac{\int_{0}^{\infty} v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_{0}^{\infty} D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}.$$
 (57)

Співвідношення (30) часто використовують для обчислення середньої довжини вільного

пробігу фононів з результатів вимірювання теплопровідності і теплоємності. Для цього потрібно знати середню швидкість фононів, яку зазвичай вважають рівною поздовжній складовій швидкості звуку. Наведені вище викладки точно визначають зміст усереднень при обчисленні середньої довжини вільного пробігу фононів і їхньої середньої швидкості. Наприклад, знаючи закон дисперсії фононів, завжди можна обчислити їхню середню швидкість згідно з (57). Як правило, обчислена таким чином швидкість сильно відрізняється від поздовжньої складової швидкості звуку, що далі призводить до помилкового значення середньої довжини вільного пробігу фононів [16].

Отримаємо густину фононних станів і число фононних мод, базуючись на загальніших міркуваннях. Густина станів фононів визначається аналогічно до густини станів електронів, як число дозволених фононних станів у відповідному проміжку енергії на одиницю довжини L для 1D провідників, одиницю площі перерізу A для 2D провідників, и на одиницю об'єму  $\Omega = L \cdot A$  для 3D провідників. Для електронів число дозволених станів зі значенням імпульсу меншим, аніж визначене значення p, для провідників вимірності d ={1, 2, 3} становить [17]:

$$N(p) = \left\{ 2 \frac{L}{h/p}, \quad \pi \frac{L \cdot W}{(h/p)^2}, \quad \frac{4\pi}{3} \frac{L \cdot A}{(h/p)^3} \right\}.$$
(58)

Аналогічно, число дозволених фононних станів зі значенням хвильового вектора  $k = p / \hbar$  меншим, аніж визначене значення k, становитиме

$$N_{1D}(k) = \frac{2k}{2\pi / L},$$
 (59a)

$$N_{2D}(k) = \frac{\pi k^2}{4\pi^2 / L^2},$$
 (596)

$$N_{3D}(k) = \frac{4\pi k^3 / 3}{8\pi^3 / L^3},$$
 (59B)

де без втрати загальності надалі площу 2D провідника вважаємо рівною  $L^2 \equiv L \cdot W$ , а об'єм 3D –  $L^3 \equiv \Omega = L \cdot A$ . Величину  $L^d$  умовно назвемо «об'ємом» провідника вимірності d.

ним вище визначенням, для провідників різної переноситься (33), а саме [18]: вимірності така:

$$D_{1D}(k) = \frac{1}{L} \frac{dN_{1D}(k)}{dk} = \frac{1}{\pi},$$
 (60a)

$$D_{2D}(k) = \frac{1}{L^2} \frac{dN_{2D}(k)}{dk} = \frac{k}{2\pi}, \qquad (605)$$

$$D_{3D}(k) = \frac{1}{L^3} \frac{dN_{3D}(k)}{dk} = \frac{k^2}{2\pi^2}.$$
 (60b)

Густину фононних станів часто виражають через групову швидкість фононів

$$v_{g}(\omega) = d\omega / dk , \qquad (61)$$

а саме [18]:

$$D_{1D}(\omega) = \frac{1}{L} \frac{dN_{1D}(k)}{d\omega} = \frac{1}{L} \frac{dN_{1D}(k)}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{\pi v_g(\omega)},$$
(62a)

$$D_{2D}(\omega) = \frac{1}{L^2} \frac{dN_{2D}(k)}{d\omega} = \frac{1}{L^2} \frac{dN_{2D}(k)}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{k(\omega)}{2\pi v_g(\omega)}, (626)$$

$$D_{3D}(\omega) = \frac{1}{L^3} \frac{dN_{3D}(k)}{d\omega} = \frac{1}{L^3} \frac{dN_{3D}(k)}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{k^2(\omega)}{2\pi^2 v_g(\omega)} \cdot (62B)$$

Кількість тепла, яке переносять фонони, визначається виразом (5), у якому число станів поляризації фононів враховано в числі фононних мод  $M_{ph}(\hbar\omega)$ . Перепишемо цей вираз через інтеграл по частоті:

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) T_{ph}(\omega) M_{ph}(\omega) (n_1 - n_2) d\omega.$$
(63)

При перенесенні тепла у 1D провіднику  $M_{ph}(\omega)$  – це просто одиниця, у 2D провіднику  $M_{ph}(\omega)$  пропорційне ширині провідника, а в 3D провіднику – площі його перерізу:

$$M_{ph}(\omega) = \left\{ M_{1D}(\omega), WM_{2D}(\omega), AM_{3D}(\omega) \right\}.$$
(64)

Для обчислення й інтерпретації  $M_{2D}(\omega)$  і  $M_{3D}(\omega)$  нам знадобляться відповідні вирази для потоків тепла

$$J_{Qx}^{ph} = \left\{ J_Q^{ph}(1D), J_Q^{ph}(2D), J_Q^{ph}(3D) \right\} = \left\{ Q, Q / W, Q / A \right\},$$
(65)

Густина фононних станів, згідно з наведе- пов'язані безпосередньо з кількістю тепла, яка

$$J_{Q}^{ph}(1D) = \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) T_{ph}(\omega) \left[ \frac{1}{2} v_{g}(\omega) D_{1D}(\omega) \right] (n_{1} - n_{2}) d\omega,$$
(66a)
$$J_{Q}^{ph}(2D) = \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) T_{ph}(\omega) \left[ \frac{1}{2} \frac{2 v_{g}(\omega)}{\pi} D_{2D}(\omega) \right] (n_{1} - n_{2}) d\omega,$$
(666)
$$J_{Q}^{ph}(3D) = \int_{0}^{\infty} (\hbar\omega) T_{ph}(\omega) \left[ \frac{1}{2} \frac{v_{g}(\omega)}{2} D_{3D}(\omega) \right] (n_{1} - n_{2}) d\omega,$$

(66<sub>B</sub>)

де густини фононних станів визначаються виразами (62). Прирівнюючи потоки тепла (66) до кількості перенесеного тепла (63) згідно з (65), і врахувавши вирази для густини фононних станів (62), остаточно отримаємо:

$$M_{1D}(\omega) = \pi \Big[ v_g(\omega) \Big] D_{1D}(\omega) = 1, \quad (67a)$$

$$M_{2D}(\omega) = \pi \left[\frac{2v_g(\omega)}{\pi}\right] D_{2D}(\omega) = \frac{k(\omega)}{\pi}, \quad (676)$$

$$M_{3D}(\omega) = \pi \left[\frac{v_g(\omega)}{2}\right] D_{3D}(\omega) = \frac{k^2(\omega)}{4\pi}, \quad (67B)$$

або ж інакше число фононних мод (64), яке визначає кількість перенесеного тепла (63),

$$M_{ph}(\omega) = \begin{cases} M_{1D}(\omega) = \pi \left[ v_g(\omega) \right] \frac{1}{\pi v_g(\omega)} = 1, \\ WM_{2D}(\omega) = W\pi \left[ \frac{2v_g(\omega)}{\pi} \right] \frac{k(\omega)}{2\pi v_g(\omega)}, \\ AM_{3D}(\omega) = A\pi \left[ \frac{v_g(\omega)}{2} \right] \frac{k^2(\omega)}{2\pi^2 v_g(\omega)} \end{cases}$$
(68)

що дозволяє інтерпретувати число мод  $M_{ph}(\omega)$ як максимальне число де-бройлівських напівхвиль, які вкладаються в «перерізі» провідника, поперечному щодо напряму руху фононів. Справді, вважаючи залежність  $\omega(k)$  лінійною, що цілком добре описує випадок довгохвильових LA i TA акустичних мод, маємо  $k = 2\pi / \lambda$ , тож вирази (68) зводяться до

$$M_{ph}(\omega) = \begin{cases} M_{1D}(\omega) = 1, \\ W M_{2D}(\omega) = W / (\lambda / 2), \\ A M_{3D}(\omega) = A / [(4 / \pi)(\lambda / 2)^{2}], \end{cases}$$
(69)

де множник  $4/\pi$  з'являється через те, що переріз 3D провідника вважаємо кругом з площею A, яка дорівнює квадрату діаметру кола, поділеному на  $4/\pi$ . Звернімо також увагу на те, що вирази в квадратних дужках у (68) є ні що інше, як усереднені за всіма кутовими змінними значення швидкості фононів у напрямку їхнього руху (в нашому розгляді – вздовж осі +x) [19].

**2.5. Дебаївська модель.** Ширина зони провідності для електронів набагато більша від їх теплової енергії, BW >> kT, через те заселені тільки стани поблизу дна зони провідності, й добре працює наближення ефективної маси з параболічним законом дисперсії (рис. 1). Інша ситуація для фононів:  $BW \approx kT$  (рис. 2). Фононами заселені майже всі стани в зоні Бріллюена.

Акустичні моди апроксимуються дебаївським лінійним наближенням (2) тим краще, чим ближчі хвильові числа до центру зони Бріллюена (рис. 3 і 4). Перепишемо (2) у вигляді:

$$\hbar\omega = \hbar v_D q \,, \tag{70}$$

де під дебаївською швидкістю  $v_D$  розуміють середню швидкість поздовжніх і поперечних акустичних мод. Тоді, за аналогією з електронами, густина фононних станів становитиме:

$$D_{ph}(\hbar\omega) = \frac{3(\hbar\omega)^2}{2\pi^2(\hbar\nu_D)^3}, \ [\text{Д} \text{ж}^{-1} \cdot \text{M}^{-3}] \ (71)$$

де множник 3 враховує три поляризації акустичних мод. Звернімо увагу на те, що в літературі густину фононних мод частіше записують в одиницях Гц<sup>-1</sup>·м<sup>-3</sup>:

$$D_{ph}(\hbar\omega) = \frac{D_{ph}(\omega)}{\hbar}.$$
 (71a)

Число мод на одиницю площі перерізу провідника вирахуємо згідно з (53):

$$M_{ph}(\hbar\omega) = \frac{3(\hbar\omega)^2}{4\pi(\hbar\nu_D)^2}.$$
 (72)

Оскільки майже всі стани в зоні Бріллюена за кімнатної температури заселені фононами (це ми покажемо далі), потрібно проконтролювати, чи справді ми врахували всі фононні стани. У кристалі з  $N/\Omega$  атомами на одиницю об'єму маємо  $3N/\Omega$  станів на одиницю об'єму. Повне число станів визначається інтегралом

$$\int_{0}^{\hbar\omega_{D}} D_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) , \qquad (73)$$

в якому верхня межа, що визначається дебаївською частотою  $\omega_D$ , вводиться таким чином, щоб отримати правильне число станів  $3N/\Omega$ . Звідси ця верхня межа становитиме:

$$\hbar \omega_D = \hbar v_D \left(\frac{6\pi^2 N}{\Omega}\right)^{1/3} \equiv k T_D.$$
 (74)

Таким чином, дебаївська частота є тією гранично високою можливою частотою коливань; коливання з частотами, вищими від неї, у кристалічних ґратках уже не реалізуються. З вигляду (74) видно, що ця частота відповідає гранично короткій довжині хвилі  $\lambda$  порядку двох міжатомних відстаней, бо неможливо уявити в матеріальному кристалі коливання з іще меншою довжиною хвилі. Це ж обмеження можна запровадити й через дебаївський хвильовий

вектор  $q_D$  або через дебаївську температуру  $T_D$ , введену співвідношенням (74). Для  $T \ll T_D$  заселені тільки стани з  $q \rightarrow 0$ , для яких добре виконується дебаївське наближення.

Тепер інтегрування в (24) можна вести тільки до дебаївскої енергії:

$$\kappa_{L} = \frac{\pi^{2}k^{2}T}{3h} \int_{0}^{\hbar\omega_{D}} \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega),$$
(75)

підставляючи вираз для фононних мод (72).

Інтеграл можна вирахувати чисельно, або ж аналітично, використавши прийнятну апроксимацію для середньої довжини вільного пробігу фононів. Саме так було вперше обчислено граткову теплопровідність [20, 21]. Дальший розвиток теорія й методи розрахунку термоелектричних транспортних коефіцієнтів дістали в роботах [14, 16, 22].

**3.** Розсіяння фононів. У кристалі завжди наявні неоднорідності: домішкові атоми, вакансії, дислокації, межі кристаліта, межі зразка тощо. Фононна хвиля ефективно розсіюється на неоднорідностях, які мають розміри порядку довжини цієї хвилі. Проте якщо неоднорідності суттєво менші, хвиля проминає, «не помічаючи» їх.

Надалі нам буде важливо оцінити імпульс фононів *p* через температуру кристала й температуру Дебая. Енергія фонона виражається через його імпульс як:

$$E = v_s p \approx kT;$$
  

$$p \approx kT / v_s,$$
(76)

де *v<sub>s</sub>* в першому наближенні – довжина звукової хвилі в кристалі. Надалі апроксимуємо

(74) значенням  $q_D \sim \frac{\pi}{a}$ , де  $a = (\Omega_N)^{\frac{1}{3}} -$ міжатомна відстань. З урахуванням цього з (76) отримаємо:

$$kT_D = \hbar v_s q_D = \hbar v_s \frac{\pi}{a},$$

$$v_s = \frac{kT_D a}{\pi \hbar}.$$
(77)

Підставляючи другий з виразів (77) до другого з виразів (76), отримаємо оцінку:

$$p \sim \hbar \frac{\pi}{a} \frac{T}{T_{p}}.$$
 (78)

Звідси також видно, що у випадку низьких температур  $T \ll T_D$  теплові фонони займають лише малу частину зони Бріллюена, але за температур  $T \sim T_D$  заселяють майже всі стани цієї зони. Використовуючи оцінку (78), для довжини фононної хвилі легко отримати

$$\lambda \sim a \frac{T_D}{T}.$$
(79)

Звідси видно, що при відносно малих температурах  $a \ll \lambda$ . Тому довгохвильові фонони не розсіюються на домішкових атомах, вакансіях та інших неоднорідностях масштабу сталої ґратки. Проте ці фонони можуть розсіюватись на інших фононах.

Зазначмо, що процес розсіяння фононів на фононах суттєво відрізняється від процесу зіткнення молекул газу, зображеного на рис. 8:



Рис. 8. Розсіяння молекул газу одна на одній.

При такому розсіянні виконуються закони збереження енергії та імпульсу в звичному вигляді:

$$\begin{cases} E_1 + E_2 = E_1' + E_2', \\ \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2'. \end{cases}$$
(80)

На відміну від цього, «зустріч» фонона з фононом закінчується «загибеллю» однієї з двох квазічастинок (рис. 9).



Рис. 9. Акт фонон-фононного розсіяння.

При цьому закони збереження записуються як:

$$\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 = \hbar \vec{K}' + \hbar \vec{B},$$

$$\hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega'.$$
(81)

Звернімо увагу, що імпульс при цьому в силу (81) зберігається з точністю до імпульсу, що відповідає векторові оберненої гратки  $\vec{B}$  [5 – 8]. Фізично це означає, що коли сумарний імпульс двох фононів виходить за межі першої зони Бріллюена, взаємодія з граткою «повертає» його в першу зону. Такий процес прийнято називати «процесом з перекиданням», або ж U-процесом (від німецького слова Umklapp – перекидання).

Аналіз з урахуванням ангармонізму коливань іонів кристалічної гратки [5 – 8] (що виходить за рамки нашої статті) показує, що саме U-процеси визначають довжину вільного пробігу при фонон-фононному розсіянні, оскільки при цьому частина імпульсу передається кристалічній ґратці. Натомість процеси, де два початкові й кінцевий імпульси відповідають першій зоні Бріллюена, не гальмують фононного газу в цілому, а лишень призводять до перерозподілу імпульсів та енергій.

Відчутний внесок у «гальмування» фононного газу даватимуть також процеси розсіяння на великомасштабних дефектах/D (з розмірами порядку довжини фононної хвилі  $\lambda$ ) й на межах/В окремих кристалітів, або кристалу в цілому. Швидкості усіх трьох процесів складатимуться, так що

$$\frac{1}{\tau_{ph}(\hbar\omega)} = \frac{1}{\tau_U(\hbar\omega)} + \frac{1}{\tau_D(\hbar\omega)} + \frac{1}{\tau_B(\hbar\omega)}, \quad (82)$$

або, через довжину вільного пробігу,

$$\frac{1}{\lambda_{ph}(\hbar\omega)} = \frac{1}{\lambda_U(\hbar\omega)} + \frac{1}{\lambda_D(\hbar\omega)} + \frac{1}{\lambda_B(\hbar\omega)}, \quad (83)$$

бо для 3D кристалу зі сферичним законом дисперсії  $\lambda$  і  $\tau$  пов'язані співвідношенням (47).

Вирази для швидкостей розглянутих механізмів розсіяння одержані теоретично (див. наприклад [23]). При розсіянні на дефектах

$$\frac{1}{\tau_D(\hbar\omega)} \propto \omega^4, \qquad (84)$$

що нагадує Релеїв вираз для розсіяння світла на частинках пилу в повітрі: більш високочастотні

фонони з коротшими довжинами хвиль більш ефективно розсіюються на дефектах малого розміру. При розсіянні на межах кристалітів, або на поверхні

$$\frac{1}{\tau_B(\hbar\omega)} \propto \frac{v_{ph}(\hbar\omega)}{L},$$
(85)

де *L* – характерний розмір кристаліту або кристалу. Натомість швидкість розсіяння для *U*-процесу найчастіше апроксимують виразом:

$$\frac{1}{\tau_U(\hbar\omega)} \propto T^3 \omega^2 e^{-T_D/bT} \,. \tag{86}$$

де *b* – числовий множник, який залежить, зокрема, від ступеню ангармонізму коливань.

4. Температурна залежність теплопровідності. Температурна залежність граткової те-

плопровідності  $\kappa_L$  кремнію зображена на рис. 10. Аналогічний вигляд кривої з максимумом має й теплопровідність для інших 3D кристалів.



Рис. 10. Температурна залежність граткової теплопровідності кремнію: експериментальні точки за [24], розрахункова крива за [16].

Зміну теплопровідності з температурою якісно можна пояснити так. Згідно з виразом (26),  $\kappa_L$  пропорційна числу фононних мод  $\langle M_{ph} / A \rangle$  й усередненому значенню середньої довжини вільного пробігу фононів  $\langle \langle \lambda_{ph} \rangle \rangle$ . У

свою чергу, ця величина визначається інтенсивністю розсіяння фононів. Щоб відбувся процес з перекиданням, принаймні один з початкових фононів мусить мати імпульс порядку  $\pi\hbar/a$ . В силу оцінки (78), таких фононів багато для достатньо високих температур порядку температури Дебая  $T_D$ . Тоді U-процеси домінують, фонон-фононне розсіяння відбувається інтенсивно і довжина вільного пробігу

 $\lambda_{ph} \sim 10^{-6} \, cm$  мала, що призводить і до малого значення коефіцієнта теплопровідності (26).

При низьких температурах фононів з великими імпульсами, які можуть «народити» U-процес, стає експоненційно мало, довжина вільного пробігу й теплопровідність збільшуються зі зниженням температури як:

$$\kappa_L \sim e^{T_D/T} \,. \tag{87}$$

Проте при дальшому зниженні температури довжина вільного пробігу стає одного порядку величин з розмірами кристаліту чи кристалу. Для більшості діелектриків це відбувається в діапазоні 20 - 30 К. Далі довжина вільного пробігу зростати вже не може й залишається сталою. Натомість теплопровідність прямує до нуля як  $T^3$  в силу прямування

до нуля числа фононних мод  $\langle M_{ph} \rangle \propto T^3$  і зумовленої ними теплоємності кристалу. Таким чином, залежність теплопровідності від температури в області низьких температур має вигляд кривої з максимумом, зображеної на рис.10.

Максимум кривої на рис. 10 можна змістити в бік вищих температур, використовуючи кристаліти нанорозмірів. При цьому значення коефіцієнта теплопровідності в максимумі виявляться на порядки нижчими. Саме так створюють сучасні теплоізолюючі покриття.

Зокрема, для цього використовують діоксин цирконію ZrO<sub>2</sub>, який має високу температуру плавлення і низьку теплопровідність. Шляхом термічної обробки при дуже високих температурах у кристалах ZrO<sub>2</sub> створюють частковий фазовий перехід з моноклінної структури в тетрагональну. Утворюється двофазна система з розмірами кристалітів, меншими від довжини вільного пробігу фонона. Цю систему стабілізують гартуванням. Отримані теплоізоляційні покриття використовують, наприклад, у лопатях турбін.

5. Відмінність між ґратковою теплопровідністю й електричною провідністю. Ми вже звертали увагу на подібність пари фононних транспортних виразів (22) і (26) й пари електронних виразів (28) і (29). Довжини вільних пробігів електронів і фононів – величини одного порядку. Тоді чому ж електрична провідність різних речовин варіюється на десятки порядків, а теплопровідність – лише на кілька порядків? Відповідь прихована у відмінності між вікнами провідності для електронів (13) і для фононів (15). В обох випадках зростання температури розширює вікна провідності. Для електронів, однак, усе залежить від розташування рівня Фермі, зміщуючи який, можна змінювати провідність на десятки порядків. А для фононів ширина вікна провідності визначається тільки температурою.

Підкреслимо ще одну практично важливу відмінність між описом електронів і фононів, пов'язану з особливостями заселення квантових станів. Параметри термоелектричних пристроїв обирають так, щоб рівень Фермі був розташований поблизу дна зони провідності,

 $E_F \approx E_C$ . З цього погляду вікна провідності електронів (13) і фононів (15) для таких пристроїв подібні. Проте, для електронів ширина зони провідності велика, і заселена тільки незначна частина станів поблизу її дна. Тому добре працює параболічна апроксимація для закону дисперсії, яка дозволяє легко отримувати аналітичні розв'язки для електропровідності. Водночас для фононів ширина дозволеної зони невелика, за кімнатних температур більшість станів у зоні Бріллюена вже заповнені, і прості аналітичні моделі для обчислення теплопровідності працюють значно гірше.

**6. Квантування теплопровідності.** За аналогією з квантуванням електронної провідності [1, 2]

$$G^{ball} = \frac{2q^2}{h} M(E_F)$$
(88)

ще 30 років тому Пендрі [25] показав, що повинні існувати квантові обмеження на перенесення тепла. Справді, у формулі (17) при

 $T \rightarrow 0$  вікно фононної провідності  $W_{ph}(\hbar\omega)$  прямує до  $\delta$ -функції, тому для такого граничного переходу

$$K_{L} = \frac{\pi^{2} k^{2} T}{3h} T_{ph}(0) M_{ph}(0) .$$
 (89)

Для масивних провідників  $M_{ph}(\hbar\omega) \to 0$ при  $\hbar\omega \to 0$ , проте, для нанорозмірних провідників завжди є скінченне число фононних мод.

У випадку балістичного транспорту  $T_{ph} = 1$ , і в цьому випадку можна очікувати, що

$$K_{L} = \frac{\pi^{2}k^{2}T}{3h}M_{ph}.$$
 (90)

Саме цей результат було підтверджено експериментально на чотирьохмодовому нанорезисторі при T < 0.8 К [13]; результати вимірювань теплопровідності повністю збіглися з передбаченнями для одновимірних балістичних резисторів [26 – 28].

Квант теплопровідності

$$g_0 \equiv \pi^2 k^2 T / 3h \tag{86}$$

– це максимальна енергія, яка переноситься з розрахунку на одну фононну моду. Важливо, що квант теплопровідності не залежить від статистики частинок, які переносять тепло, він універсальний для ферміонів, бозонів і будьяких еніонів/апуопѕ – гіпотетичних частинок у двовимірних системах, які мають незвичайні перестановочні властивості [29 – 31].

**7. Висновки**. У статті 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 будьяких режимах транспорту – від дифузійного до балістичного. Граткова теплопровідність і електронна провідність описуються дуже схожими за формою виразами. Існують, проте, дві суттєві відмінності, пов'язані з фізикою електронних і фононних процесів.

Перша відмінність стосується ширини зон дозволеної енергії. Для електронів дозволена зона набагато перевищує kT і при кімнатній температурі заселені тільки стани поблизу дна зони провідності. Ширина зони дозволених енергій для фононів – порядку kT і при кімнатній температурі майже всі акустичні моди в межах зони Бріллюена збуджені. Внаслідок цього дебаївська лінійна модель для акустичних мод є гіршим наближенням порівняно з широко застосовуваним параболічним законом дисперсії для електронів.

Друга суттєва відмінність пов'язана з тим, що у випадку електронів заселеність мод провідності, контрольована вікном провідності, залежить не тільки від температури, як це має місце для фононів, але й від розташування рівня Фермі. Саме з цієї причини електронна провідність різних матеріалів може змінюватися в дуже широких межах, на той час, коли теплопровідність змінюється в діапазоні всього кількох порядків.

На завершення наголосімо: стаття є наслідком прослуховування одним з нас (ЮОК) курсів лекцій «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications» [1], прочитаних он-лайн в 2011 році проф. Марком Лундстромом (Mark Lundstrom), «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts» [1], прочитаних он-лайн в 2012 і 2015 роках проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta), а також «Thermal Energy at the Nanoscale», прочитаних у 2013 році Тімоті Фішером (Timothy Fisher) [18] 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.

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

## Список використаної літератури

[1]. S. Datta, Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: www.nanohub.org/courses/FoN1; 2012): M. Lundstrom, C. Jeong, Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (Hackensack. New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013); www.nanohub.org/resources/11763.

[2]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha.
Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 12, №3,
4-27 (2015) (*in Ukrainian*).

[3]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 12, № 4, 5-18 (2015) (in Ukrainian).

[4]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha.
Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 13, №1,
5-25 (2016) (*in Ukrainian*).

[5]. Dzh. Zayman, Elektrony i fonony. Teoriya yavleniy perenosa v tverdykh telakh (M: YYL: 1962) (in Russian).

[6]. Dzh. Zayman, Printsipy teorii tverdogo tela (M: Vysshaya shkola: 1974) (*in Russian*).

[7]. Ch. Kittel, Vvedenie v fiziku tverdogo tela (M: Nauka: 1978) (in Russian).
[8]. N. Ashkroft, N. Mermin, Fizika tverdogo tela (M: Mir: 1979) (in Russian).

[9]. M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch, C. Thomsen, Phys. Rev. B, 76, N 3: 035439 (2007).

[10]. A. V. Yeletskiy, I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik, D. N. Krasikov, UFN, 181, 227 (2011) (in Russian).

[11]. M. I. Katsnelson, Graphene: Carbon in Two Dimensions (New York: Cambridge University Press: 2012).

[12]. Yu. A. Kruglyak, Nanoelektronika «snizu – vverkh» (Odessa: TES: 2015) (*in Russian*).

[13]. K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock, M. L. Roukes, Nature, 404,

974 (2000).

[14]. C. Jeong, R. Kim, M. Luisier,S. Datta, M. Lundstrom, J. Appl. Phys., 107, 023707 (2010).

[15]. Mark Lundstrom, Fundamentals of Carrier Transport (Cambridge UK: Cambridge University Press: 2012).

[16]. C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom, J. Appl. Phys., 109, 073718 (2011).

[17]. Yu. A. Kruglyak, N. Ye. Kruglyak, Fizich. obrazov. v vuzakh, 19,  $N_{2}$  3: 99 (2013) (*in Russian*).

[18]. Timothy S. Fisher, Thermal Energy at the Nanoscale (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013); www.nanohub.org/courses/2.

[19]. Yu.A.Kruglyak, N.Ye.Kruglyak,
Fizich. obrazov. v vuzakh, 19, №. 2: 161
(2013) (in Russian).

[20]. J. Callaway, Phys. Rev., 113, N 4: 1046 (1959).

[21]. M. G. Holland, Phys. Rev., 132, N 6: 2461 (1963).

[22]. C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom, J. Appl. Phys., 111, 093708 (2012).

[23]. Gang Chen. Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons (New York: Oxford University Press: 2005).

[24]. C. J. Glassbrenner, G. A. Slack, Phys. Rev., 134, N 4A, A1058 (1964).

[25]. J. B. Pendry, J. Phys. A., 16, 2161 (1983).

[26]. D. E. Angelescu, M. C. Cross, M. L. Roukes, Superlatt. Microstruct., 23, 673 (1998).

[27]. L. G. C. Rego, G. Kirczenow, Phys. Rev. Lett., 81, 232 (1998).

[28]. M. P. Blencowe, Phys. Rev. B., 59, 4992 (1999).

[29]. L. G. C. Rego, G. Kirczenow, Phys. Rev. B., 59, 13080 (1999).

[30]. I. V. Krive, E. R. Mucciolo, Phys. Rev. B., 60, 1429 (1999).

[31]. C. M. Caves, P. D. Drummond, Rev. Mod. Phys., 66, 481 (1994).

Стаття надійшла до редакції 14.03.2016 р.

PACS numbers: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

### TRANSPORT OF HEAT BY PHONONS 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 generalized model of heat transfer by phonons is formulated in a tutorial article for the reseachers, university teachers and students. Similarly to the Fermi window for electron conductivity the concept of the Bose window for phonon conductivity is introduced and used to obtain the general expression for the lattice thermal conductivity with the quantum of thermoconductance appearing at the very beginning. The similarity and difference in the construction of the theory of electron conductivity and the theory of heat conduction is outlined. The thermal conductivity of the conductors, the physical sense of proportionality between the thermal conductivity and specific heat capacity at constant volume, the relationship between the transmission coefficient and the mean-free-path, the calculation of the number of phonon modes and density of phonon states, the Debye model of heat conductivity, the difference between the lattice thermal conductivity and electron conductivity, the difference between the lattice thermal conductivity and electron conduction, and quantization of thermal conductivity are discussed.

It is demonstrated, that a concept used for the description of electronic transport can be successfully expanded for the case of phonons transport as well. In both cases the Landauer approach, generalized later by Datta and Lundstrom, enables quantitative description of conductors with all possible dimensions under all possible transport regimes – from ballistic to diffusive one. Lattice thermal conductivity and electronic conductivity are described by rather similar in their form expressions. However, there are two essential differences, connected with the physics of electronic and phonon processes.

The first one is connected with the widths of the band of allowed energies. This width for electrons is much greater than kT, therefore the states in the vicinity of conduction band bottom only are occupied at room temperature. On the contrary, the width of the allowed energies band for phonons is of kT order, and therefore almost all acoustic modes within Brillouin zone are excited. Therefore the linear Debye model for acoustic modes is not so good approximation as the widely used parabolic energy spectrum for electrons.

The second essential difference is that the occupation of conduction modes for electrons, controlled by conduction window, depends not on temperature only, as it takes place for phonons, but on Fermi level position as well. That is the reason why the electric conductivity of different materials varies in extremely wide range, while the thermal conductivity varies within a few orders of value only.

**Keywords:** phonon transport, quantum of thermoconductance, transmission coefficients, phonon modes, Debye model, phonon scattering

PACS numbers: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

## ТРАНСПОРТ ТЕПЛА ФОНОНАМИ 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 транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрома побудовано узагальнену модель переносу тепла фононами. Аналогічно до фермівського вікна електронної провідності введено поняття бозевського вікна фононної провідності, через яке виведено загальний вираз для ґраткової теплопровідності, до якого від самого початку входить квант теплопровідності. Підкреслено подібність і відмінності в побудові теорії електронної провідності і теорії фононної теплопровідності. Докладно розглянуто теплопровідність провідників, розкрито фізичний зміст пропорційності між питомою теплопровідністю і питомою теплоємністю при постійному об'ємі, виведено зв'язок між коефіцієнтом проходження і середньою довжиною вільного пробігу, наведено алгоритм обчислення числа фононних мод і густини фононних станів, обговорено особливості дебаївської моделі теплопровідності між гратковою теплопровідність провідною вільного пробігу, наведено алгоритм обчислення числа фононних мод і густини фононних станів, обговорено особливості дебаївської моделі теплопровідності між гратковою теплопровідності.

У статті 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. Граткова теплопровідність і електронна провідність описуються дуже схожими за формою виразами. Існують, проте, дві суттєві відмінності, пов'язані з фізикою електронних і фононних процесів.

Перша відмінність стосується ширини зон дозволеної енергії. Для електронів дозволена зона набагато перевищує kT і при кімнатній температурі заселені тільки стани поблизу дна зони провідності. Ширина зони дозволених енергій для фононів – порядку kT і при кімнатній температурі майже всі акустичні моди в межах зони Бріллюена збуджені. Внаслідок цього дебаївська лінійна модель для акустичних мод є гіршим наближенням порівняно з широко застосовуваним параболічним законом дисперсії для електронів.

Друга суттєва відмінність пов'язана з тим, що у випадку електронів заселеність мод провідності, контрольована вікном провідності, залежить не тільки від температури, як це має місце для фононів, але й від розташування рівня Фермі. Саме з цієї причини електронна провідність різних матеріалів може змінюватися в дуже широких межах, на той час, коли теплопровідність змінюється в діапазоні всього кількох порядків.

Ключові слова: фононний транспорт, квант теплопровідності, коефіцієнт проходження, фононні моди, дебаївська модель, розсіювання фононів

## PHYSICAI SENSORS

## СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

УДК 621.315.592

## МАЛОГАБАРИТНИЙ СЕЙСМОДАТЧИК НА ОСНОВІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

А. О. Дружинін, О. П. Кутраков, Р. М. Корецький

Національний університет "Львівська політехніка", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, тел. (032)2582627, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

## МАЛОГАБАРИТНИЙ СЕЙСМОДАТЧИК НА ОСНОВІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

А. О. Дружинін, О. П. Кутраков, Р. М. Корецький

Анотація. Запропонована конструкція сейсмодатчика, принцип дії якого базується на тензорезистивному ефекті у напівпровідниках. Розглянуто можливості застосування ниткоподібних кристалів кремнію р-типу, легованих бором, в якості чутливих елементів. Розроблений датчик призначений для вимірювання як статичних, так і динамічних деформацій у діапазоні частот 0 – 800 Гц. Серед переваг даного сейсмодатчика над аналогами є слабка залежність від магнітного поля, електронного опромінення і широка смуга досліджуваних сигналів.

Ключові слова: ниткоподібний кристал, кремній, сейсмічний датчик (геофон), вібрація, акселерометр

#### SPACE-SAVING SEISMIC SENSOR BASED ON SILICON WHISKER

A. A. Druzhinin, O. P. Kutrakov, R. M. Koretskyy

**Abstract.** The design of the seismic sensor the principle of action of which is based on tensoresistive effect is proposed. The possibilities of the use of p-type boron doped silicon whiskers as sensitive elements were examined. The developed sensor is designed to measure both static and dynamic strain

© А. О. Дружинін, О. П. Кутраков, Р. М. Корецький, 2016
in the frequency range 0–800 Hz. It was shown that the advantages of this seismic sensor over the counterparts are a weak dependence on the magnetic field, electron irradiation and broad band signals. **Keywords**: whisker, silicon, seismic sensor, vibration, accelerometer

# МАЛОГАБАРИТНЫЙ СЕЙСМОДАТЧИК НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

#### А. А. Дружинин, А. П. Кутраков, Р. М. Корецкий

Анотация. Предложенная конструкция сейсмодатчика, принцип действия которого основан на тензорезистивном эффекте в полупроводниках. Рассмотрена возможность применения нитевидных кристаллов кремния р-типа, легированных бором, в качестве чувствительных элементов. Разработанный датчик предназначен для измерения как статических, так и динамических деформаций в диапазоне частот 0-800 Гц. Среди преимуществ данного сейсмодатчика над аналогами является слабая зависимость от магнитного поля, электронного облучения и широкая полоса исследуемых сигналов.

**Ключевые слова:** нитевидный кристалл, кремний, сейсмический датчик (геофон), вибрация, акселерометр

На сьогодні відомо багато різновидів конструкцій сейсмодатчиків, призначених для роботи в складі апаратури індустріального антисейсмічного захисту та високоточного визначення положення джерела сейсмічного сигналу в просторі. Проте варто зауважити, що вони не завжди відповідають вимогам, які ставляться до них, оскільки їм властиві суттєві недоліки. Зокрема, електромеханічні датчики, які діють за принципом маятника, мають не високу чутливість (зазвичай від 20 до 30 В/м/с) і обмежений з боку низьких частот робочий діапазон, який визначається власною частотою коливань інерційної маси на пружному підвісі. Найбільш поширені електромеханічні сейсмодатчики мають смугу, що починається з 10 Гц. Для її розширення в бік низьких частот доводиться використовувати велику інерційну масу і більш м'який підвіс, що збільшує габарити, масу і ймовірність виходу з ладу під час експлуатації [1, 2]. В той же час п'єзоелектричні сейсмодатчики, які складаються з інерційного елемента з'єднаного з п'єзоелектричним перетворювачем, мають достатньо велику чутливість і динамічний діапазон вимірювань, але незадовільну чутливість і точність вимірювань низькочастотних коливань. Варто звернути увагу на зворотній п'єзоефект, який присутній у всіх п'єзоперетворювачах, тобто система може бути чутливою до електромагнітних завад. Значна чутливість зазначених датчиків до невимірюваних компонентів не дозволяє застосовувати їх в системах аварійного захисту реакторів [3].

Сейсмодатчики, виконані за технологією MEMC [4], забезпечують більш широку смугу реєстрованого сигналу, високу лінійність вимірювань, нечутливість до нахилів при установці, високу ідентичність. У той же час вони поки не досягли поширення насамперед через більш високу ціну і підвищений рівень власних шумів. Необхідно також відзначити, що виробництво сейсмодатчиків за технологією MEMC вимагає використання дуже дорогого технологічного устаткування.

Зазначені обставини стимулюють розробку нових сейсмодатчиків з використанням напівпровідникових чутливих елементів, які в перспективі могли б замінити традиційні.

Ниткоподібні кристали (НК) кремнію, вирощені методом хімічних газотранспортних реакцій, завдяки своїй структурній досконалості, морфології, механічним властивостям і високій тензочутливості успішно застосовуються як чутливі елементи тензорезистивних сенсорів механічних величин різного призначення [5,6]. Тому метою роботи було створення малогабаритного сейсмодатчика на основі тензорезисторів, виготовлених з НК кремнію р-типу провідності. Для цього проводилися дослідження електрофізичних і механічних властивостей ниткоподібних кристалів кремнію р-типу, легованих бором до концентрацій, що відповідають металевому і діелектричному боку переходу метал-діелектрик у широкому інтервалі температур і деформацій.

Проведені дослідження механічних властивостей НК кремнію показали, що вони володіють високою механічною міцністю, яка наближується до теоретичної межі даного матеріалу (вони витримують деформацію розтягу до 0,5-1% і більш 10<sup>8</sup> циклів знакозмінної деформації) [7]. Дослідження статичних градуювальних характеристик тензорезисторів на основі НК Si p-типу провідності з різним питомим опором проводились у широкому діапазоні деформацій до ±2,5×10-3 відн. од. [8]. На рис. 1 наведено залежності відносної зміни опору тензорезисторів з різним питомим опором від деформації стиску і розтягу в діапазоні  $\pm 5 \times 10^{-4}$  відн. од. Як видно з рисунку, у цьому діапазоні деформацій, для всіх досліджуваних тензорезисторів, нелінійність градуювальних характеристик не перевищує 0,1 %. З підвищенням рівня деформації нелінійність градуювальних характеристик тензорезисторів збільшується, окрім цього в разі деформації стиску нелінійність більша, ніж при деформації розтягу.



Рис. 1. Деформаційні характеристики тензорезисторів на основі НК Si з різним питомим опором: 1-0,07 Ом×см; 2-0,035 Ом×см; 3-0,02

Ом×см; 4 - 0,01 Ом×см; 5-0,004 Ом×см.

Використовуючи ці експериментальні дані, отримаємо залежність опору від деформації, що для тензорезисторів з питомим опором кремнію 0,02 Ом×см описується такою залежністю:

для  $\varepsilon = \pm 1 \times 10^{-3}$  відн. од.

$$\frac{\Delta R(\varepsilon)}{R_0} = 118,5\varepsilon + 5500\varepsilon^2; \qquad (1)$$

для  $\varepsilon = \pm 2,5 \times 10^{-3}$  відн. од.

$$\frac{\Delta R(\varepsilon)}{R_0} = 113,5\varepsilon + 12200\varepsilon^2, \qquad (2)$$

де  $R_0$  – опір недеформованого кристала,  $\Delta R(\varepsilon)$  – зміна опору кристала під дією деформації,  $\varepsilon$  – деформація.

Отже, оскільки нелінійність градуювальних характеристик тензорезисторів знижується зі зменшенням питомого опору кремнію, для тензорезисторів, дієздатних у широкому діапазоні деформацій, доцільно використовувати сильнолеговані бором НК кремнію, хоча в цьому разі зменшується їх тензочутливість. Окрім цього, оскільки тензорезистори на основі НК Si витримують великі пружні навантаження, їх можна використовувати для вимірювання значних деформацій до 1% із застосуванням відповідних схем лінеаризації вихідного сигналу.

Закріплення тензорезисторів на пружних елементах суттєво змінює їх температурні характеристики у порівнянні з незакріпленими. Різниця у температурних залежностях опору закріплених та вільних тензорезисторів зумовлена різницею термічних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) матеріалу пружного елемента, кремнію та зв'язуючого матеріалу. Термічну деформацію  $\varepsilon_{t}$ , яка діє на закріплений тензорезистор, можна оцінити за формулою [9]:

$$\varepsilon_t(T) = \gamma \int_{T_0}^{t} [\alpha_s(T) - \alpha_c(T)] dt, \qquad (3)$$

де  $\alpha_s$  і  $\alpha_c$  – термічні коефіцієнти лінійного розширення кремнію і матеріалу пружного елемента,  $\gamma$  – коефіцієнт, який характеризує ефективність передачі деформації від пружного елемента до тензорезистора, а його значення залежить від геометрії тензорезистора та методів закріплення. На рис. 2 наведено графіки відносної зміни опору тензорезисторів на основі НК Si p-типу з різним питомим опором від температури у діапазоні -40 ÷ +100°C для вільних (незакріплених) тензорезисторів та закріплених клеєм BC-10T на сталь. Як зрозуміло з наведених графіків, температурна залежність опору закріплених на сталі тензорезисторів суттєво відрізняється від аналогічної залежності для незакріплених тензорезисторів за рахунок термічній деформації  $\varepsilon_i$ .



а





Рис. 2. Температурні залежності відносної зміни опору тензорезисторів на основі НК р-Si з різним питомим опором – незакріплених (1) і закріплених на сталі (2): а – 0,005 Ом×см; б – 0,02 Ом×см; в – 0,038 Ом×см.

Необхідно відзначити, що закріплення на сталі покращує лінійність температурної залежності опору даних тензорезисторів. У закріплених Si тензорезисторів з  $\rho=0,02$  Ом×см мінімум на кривій температурної залежності опору зміщується в область більш низьких температур. У цьому ж температурному діапазоні кращу лінійність зміни опору від температури мають кремнієві тензорезистои з  $\rho=0,005$  Ом×см. Температурний коефіцієнт опору в області додатних температур більший у тензорезисторів, закріплених на матеріалах, для яких ТКЛР більший за ТКЛР кремнію.

На температурний хід коефіцієнта тензочутливості кремнієвих тензорезисторів, який визначається як:

$$K = \frac{d(\frac{\Delta R(\varepsilon)}{R_0})}{d\varepsilon} \quad , \tag{4}$$

суттєво впливає концентрація домішки. На рис.3 наведено графіки зміни коефіцієнта тензочутливості тензорезисторів на основі НК p-Si з різним питомим опором, закріплених клеєм ВС-10Т на сталі, від температури у діапазоні -40 ÷ +100°С.

б



Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта тензочутливості закріплених на сталі тензорезисторів на основі НК р-Si з різними значеннями питомого опору: 1 - 0,13 Ом×см, 2 - 0,02 Ом×см, 3 - 0,01 Ом×см, 4 - 0,005 Ом×см.

Як зрозуміло з графіків, тензорезистори з більшим питомим опором кремнію характеризуються більш високими значеннями коефіцієнта тензочутливості, проте мають сильнішу залежність коефіцієнта тензочутливості від температури. В області температур -40 ÷ +80°C для тензорезисторів на основі НК р-Si з  $\rho$ =0,005–0,02 Ом×см спостерігається майже лінійна залежність коефіцієнта тензочутливості від температури; у цьому діапазоні температур температурний коефіцієнт тензочутливості (ТКТЧ) постійний і дорівнює ~ -0,18% × град<sup>-1</sup> для  $\rho$  = 0,02 Ом×см. [10].

Для отримання достовірної інформації про динамічні характеристики тензорезисторів необхідно їх дослідити при знакозмінних деформаціях у різних частотних діапазонах. Для проведення динамічних досліджень в роботі [11] тензорезистори закріплювались лаком ВЛ-931 на спеціальних пружних елементах. Враховувалось, що за низьких частот пружний елемент працює у режимі вимушених коливань, а за високих частот використовується режим резонансних коливань.

Проведені дослідження характеристик закріплених тензорезисторів на основі НК кремнію р-типу під дією знакозмінної деформації різної амплітуди на фіксованих частотах до 3 кГц, показали, що у динамічному режимі відхилення динамічного коефіцієнта тензочутливості від статичного не перевищує 5% і залежить від амплітуди деформації. На рис. 4. наведено результати досліджень статичних та динамічних характеристик тензорезисторів на частоті деформації 50 Гц. Як видно з рисунка статичні та динамічні характеристики тензорезисторів на основі НК Si практично збігаються на цій частоті.



Рис. 4. Градуювальні характеристики тензорезисторів на основі НК кремнію в статичному (крива 1) і динамічному(крива 2) режимі з частотою f= 50 Гц.

Для дослідження впливу довготривалої безперервної роботи на властивості тензорезисторів вивчалась залежність опору та коефіцієнта тензочутливості від кількості циклів навантаження при деформації  $\varepsilon$ =1×10<sup>-3</sup> відн. од. Результати вимірювань характеристик тензорезисторів при довготривалих навантаженнях з частотою деформації 50 Гц показали, що їх опір і коефіцієнт тензочутливості після 10<sup>8</sup> циклів практично не змінюються [11].

Вимоги, що пред'являються до конструкції пружних елементів вимірювальних перетворювачів сейсмічних коливань досить суперечливі. З одного боку, вони повинні забезпечувати досить високу чутливість перетворення, а з іншого – хороші динамічні властивості (ці дві характеристики перебувають у зворотній залежності). Високі значення коефіцієнта тензочутливості НК Si p-типу провідності дозволили створити на основі таких тензорезорезисторів сейсмодатчик з чутливістю, достатньою для реєстрації слабких сигналів.

В основу розробленої конструкції сейсмодатчика з тензорезисторами на основі НК кремнію покладено кільцевий модуль (рис.5а) з трьома пружними елементами у вигляді балок рівного опору згину (1) із закріпленою в центрі інерційною масою (2). Така конструкція дозволяє отримати велику жорсткість в поперечному перерізі, тим самим мінімізувати чутливість датчика до бічних вібрацій. У датчику використано 6 тензорезисторів (3) на основі НК кремнію р-типу провідності з питомим опором 0,13 Ом×см, закріплених з обох сторін кожної балки і з'єднані послідовно, таким чином, що 3 з них зазнають деформацію стиску, а решта 3 – деформацію розтягу. Вибір тензорезисторів з таким питомим опором обумовлений оптимальним співвідношенням між достатньо великим коефіціентом тензочутливості і його температурною залежністю, яка компенсується електронними засобами. Тензорезистори з'єднані у мостову вимірювальну схему, вихідний сигнал з якої подається на блок підсилення.



Рис. 5. Конструкція пружного елемента (а) та зовнішній вигляд сейсмодатчика (б). 1– балка рівного опору згину; 2–інерційна маса; 3– тензорезистор.

Виходячи з теоретичної моделі, запропонованої авторами [12, 13] та власними експериментальними дослідженнями були вибрані такі розміри основних елементів конструкції датчика: довжина балки — 3,5 мм, товщина 0,1 мм. Кільцевий елемент і корпус датчика виготовлено зі сплаву 36Н. який характеризується низьким лінійним коефіцієнтом теплового розширення в інтервалі кліматичних температур.

Зовнішній вигляд сейсмодатчика з тензорезисторами на основі НК Si наведено на рис. 5 б. Для ілюстрації здатності датчика реєструвати слабкі сигнали на рис .6 наведено сигнал від вібрацій, які викликає людина проходячи біля датчика на відстані 3 м.



#### Рис. 6. Сигнал сейсмодатчика з тензорезисторами на основі НК кремнію, зареєстрований при проходженні людини на відстані 3 м.

У таблиці 1 наведені основні характеристики розробленого сейсмодатчика у порівнянні з аналогічним датчиком фірми Colybris, виготовленого за MEMC технологією.

Отже, проведені експерименти показали, що створені сейсмодатчики з використанням тензорезисторів на основі НК кремнію р-типу провідності, за основними параметрами не поступаються зарубіжним аналогам. Крім того, розробленні сейсмодатчики дозволяють вимірювати як постійну, так і динамічну складові деформації, що дає можливість проводити градуювання датчика в статичному режимі. Серед переваг застосування даних кристалів в якості чутливих елементів сейсмодатчика слід віднести слабку залежність їх характеристик від магнітного поля (до 14 Тл) і електронного опромінення [14, 15]. Слід зазначити, що сейсмодатчик SI-Flex SF 3000L працездатний у магнітних полях до 6 Тл.

SI-Flex SF 3000L Параметр Датчик на основі НК кремнію Colybris Діапазон вимірюваних  $\pm 3$  $\pm 1.2$ сигналів, д Коєфіціент перетворення, В/д 1,2 6 Частотний діапазон, Гц 0 - 1000 0 - 800 Динамічний діапазон (в смузі 120 100 100 Гц), дБ Температурний діапазон, <sup>0</sup>С -40 + 85-60 + 100Нелінійність, %  $\pm 0.1$  $\pm 0.15$ Напруга живлення, В 6 - 15 6 - 15 Вага, г 450 32 г

# Порівняльні характеристики сейсмодатчиків

В даний час продовжуються дослідження і розробка нових конструкцій чутливих елементів датчиків, від конфігурації яких залежать такі параметри: лінійність, частотний діапазон.

# Список використаної літератури

- [1]. A. A. Egorov. Sistematika, principy raboty i oblasti primenenija datchikov // Zhurnal radiojelektroniki,3, pp. 1-22 ( 2009) (*in Russian*).
- [2]. A. S. No.1260894 SSSR, MKI3 G 01V
   1/16. Sejsmodatchik / M. S. Hlystunov. opubl. 30.09.86, Bjull. No. 36 (*in Russian*).
- [3]. A. S. No.397868 SSSR, MKI3 G 01V 1/16. Trehkomponentnyj p'ezojelektricheskij sejsmometr / V. M. Fremd. – opubl. 17.09.1973, Bjull. No. 37 (*in Russian*).
- [4]. B. Homeijer, D. Lazaroff, D. Milligan, R. Alley, J. Wu, M. Szepesi, B. Bicknell, Z. Zhang, R. G. Walmsley, P. G. Hartwell Hewlett Packard's seismic grade MEMS accelerometer // Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). 2011 IEEE 24th International Conference. Cancun, Mexico, January 23-27, pp. 385-388 (2011).
- [5]. A. A. Druzhinin, I. I. Maryamova,
  E. N. Lavitskaja, A. P. Kutrakov,
  Ju. M. Pankov. Poluprovodnikovye

sensory mehanicheskih velichin na osnove mikrokristallov kremnija dlja jekstremal'nyh uslovij// Mikrojelektronnaja tehnika, 9, pp. 3-8 (2001) (*in Ukrainian*).

Таблиця 1

- [6]. A. A. Druzhinin, I. I. Maryamova, E. N. Lavitskaja, A. P. Kutrakov, Ju. M. Pankov. Ot poluprovodnikovyh tenzo-rezistorov k mikrojelektronnym datchikam // Datchiki i sistemy, 6, pp. 2-7 (2001) (*in Russian*).
- [7]. I. Maryamova M. Tykhan, A. Kutrakov et al. Semiconductor mechanical sensors for advers and dynamic conditions // XIV IMEKO World Congress, Finland, IX(A), pp. 99-103 (1997).
- [8]. A. O. Druzhynin, I. I. Maryamova, O. P. Kutrakov, I. V. Pavlovskyi. Vplyv deformatsii na domishkovu providnist nytkopodibnykh krystaliv kremniiu v oblasti perekhodu metal-dielektryk // Fizyka i khimiia tverdoho tila, 4(4), pp. 720-728 (2003) (*in ukrainian*).
- [9]. A. O. Druzhynin, I. I. Maryamova, O. P. Kutrakov, N. S. Liakh-Kahui. Nytkopodibni krystaly kremniiu dlia sensornoi elektroniky // Fizyka i khimiia tverdoho tila, 12(4), s. 1078-1084 (2011) (*in Ukrainian*).
- [10]. A. O. Druzhynin, I. I. Maryamova, O. P. Kutrakov, N. S. Liakh-Kahui.

Tenzorezystyvni sensory tysku na osnovi nytkopodibnykh krystaliv kremniiu // Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 3(9), pp. 16–24 (2012) (*in Ukrainian*).

- [11]. O. P. Kutrakov. Tenzorezystyvni davachi tysku na osnovi nytkopodibnykh krystaliv kremniiu dlia shyrokoho diapazonu temperatur i chastot. [Tekst]: dys. kand. tekh. nauk: 05.27.01 Nats. un-t "Lvivska politekhnika" L., pp.150 (2012) (*in Ukrainian*).
- [12]. I. V. Andreev. Spravochnik po raschetu sobstvennyh kolebanij uprugih sistem. OGIZ, M. 224 p. (1946) (*in Russian*).
- [13]. L. E. Andreeva. Uprugie jelementy priborov Mashiz, M. 456 p. (1962) (*in Russian*).

- [14]. A. O. Druzhynin, I. I. Maryamova, I. P. Ostrovskyi, Yu. M. Khoverko, N. S. Liakh-Kahui. Vplyv oprominennia na strybkovu providnist nytkopodibnykh krystaliv Si ta SiGe // Tezy dopov. IV Ukr. nauk. konfer. z fizyky napivprovidnykiv (UNKFN-4), 15–19 veresnia, Zaporizhzhia, 1, pp. 192–193. (2011) (*in Ukrainian*).
- [15]. A. O. Druzhynin, I. P. Ostrovskyi, I. R. Kohut Nytkopodibni krystaly kremniiu, hermaniiu ta yikhnikh tverdykh rozchyniv u sensornii elektronitsi Monohrafiia, Lviv: Vydavnytstvo Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika", 200p. (2010) (*in Ukrainian*).

Стаття надійшла до редакції 06.06.2016 р.

UDC 621.315.592

# SPACE-SAVING SEISMIC SENSOR BASED ON SILICON WHISKER

A. A. Druzhinin, O. P. Kutrakov, R. M. Koretskyy

National University «Lviv Polytechnic»

#### **Summary**

Researches due to the directed on creating of seismic sensor based on filamentary silicon crystal, were conducted, because modern counterparts have a number of essential shortcomings, in particular inability of the sensors calibration by indirect methods, limited frequency measurement range and unsatisfactory stability to electromagnetic interferences. Necessary impurity concentration was found as a result of the studies of electrophysical and deformation characteristics of p-type boron doped silicon whiskers with different resistivity in the wide temperature and deformation ranges to get an optimal correlation between the gauge coefficient and its temperature dependence for creation the miniature seismic sensor. Gauge coefficient consists 100 - 140 at the temperature of  $20 \degree C$ . Temperature coefficient of resistance reaches about +(0.08 - 0.12) % grade<sup>-1</sup>.

Studies of strain gauge characteristics based on silicon whisker in the frequency interval to 20 kHz shown that deviation gauge coefficient is less than 5 % of its value for the static mode in the dynamic mode (at deformation level  $2 \times 10^{-3}$  rel. un.), allowing the sensor calibration without special vibration stands. The strain gauges stand  $10^8$  cycles of alternating deformation without visible change of its parameters.

Designed construction of seismic sensor with strain gauges based on silicon whisker is fit for acceleration measuring to 3g with frequency about 800 Hz. The converting coefficient of the sensor consists 5 B/g. Seismic sensor on the base of silicon whiskers allows to measure vibrations in the conditions of high magnetic fields (up to 14 T) and electron irradiation with energy to 10 MeV.

Keywords: whisker, silicon, seismic sensor, vibration, accelerometer

УДК 621.315.592

# МАЛОГАБАРИТНИЙ СЕЙСМОДАТЧИК НА ОСНОВІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

А. О. Дружинін, О. П. Кутраков, Р. М. Корецький

Національний університет "Львівська політехніка"

#### Реферат

Проведено дослідження, спрямовані на створення сейсмодатчика на основі ниткоподібних кристалів кремнію, оскільки сучасні аналоги володіють рядом суттєвих недоліків, зокрема, неможливість калібрування датчиків непрямими методами, обмежений частотний діапазон вимірювань і незадовільна стійкість до електромагнітних завад. В результаті проведених досліджень електрофізичних і деформаційних характеристик ниткоподібного кремнію р-типу, легованих бором, з різним питомим опором в широкому інтервалі температур і деформацій визначено необхідний рівень концентрації легуючої домішки для отримання оптимального співвідношення значення коефіцієнта тензочутливості і його температурної залежності для створення малогабаритного сейсмодатчика. При температурі 20°C їх коефіцієнт тензочутливості становить 100–140, а температурний коефіцієнт опору близький до + (0,08-0,12)% • град<sup>-1</sup>.

Дослідження характеристик тензорезисторів на основі ниткоподібних кристалів кремнію в інтервалі частот до 20 кГц показали, що відхилення коефіцієнта тензочутливості в динамічному режимі не перевищує 5% (при деформацій  $2 \times 10^{-3}$  відн.од.) від його значення для статичного режиму, що дозволяє проводити калібрування датчика без використання спеціальних вібростендів. Окрім цього, тензорезистори витримують  $10^8$  циклів знакозмінної деформації без помітної зміни їх параметрів.

Розроблена конструкція сейсмодатчика з тензорезисторами на основі НК кремнію придатна для вимірювання прискорення до 3g з частотою до 800 Гц. Коефіцієнт перетворення такого датчика становить 5 В/g. Сейсмодатчик на основі НК кремнію дозволяє проводити вимірювання вібрацій в умовах сильних магнітних полів (до 14 Тл) і електронного опромінення з енергію до 10 МеВ.

**Ключові слова:** ниткоподібний кристал, кремній, сейсмічний датчик (геофон), вібрація, акселерометр

# PHYSICAI SENSORS

# СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

УДК 621.38

# НОВИЙ КРЕМНІЄВИЙ ДАТЧИК МАГНІТНОГО ПОЛЯ

В. Г. Вербицький, К. В. Кривохижа, О. Г. Кухаренко, М. Г. Толмачов, О. В. Третяк

Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, просп. Глушкова 4-г, 03022, Київ, Україна, тел. (044) 521-3566, http://iht.univ.kiev.ua V.G.verbitskiy@gmail.com, daan@univ.kiev.ua, oleh\_sumy@ukr.net, oleg.tretiak@gmail.com

# НОВИЙ КРЕМНІЄВИЙ ДАТЧИК МАГНІТНОГО ПОЛЯ

### В. Г. Вербицький, К. В. Кривохижа, О. Г. Кухаренко, М. Г. Толмачов, О. В. Третяк

Анотація. Досліджувались структури у вигляді планарного кремнієвого p-n переходу, в область просторового заряду якого вводились парамагнітні центри шляхом опромінення високоенергетичними іонами He<sup>+</sup>. Експериментально підтверджено зміну провідності таких структур в умовах спінового резонансу. З'ясовано, що величина цієї зміни суттєво не залежить від напруженості магнітного поля. Це явище може бути використано для створення широкодіапазонного безкалібровочного датчика магнітного поля.

**Ключові слова:** *p-n* перехід, радіаційні дефекти, парамагнітні центри, спін-залежний струм, датчик магнітного поля

# NEW SILICON MAGNETIC FIELD SENSOR

#### V. G. Verbitskiy, K. V. Kryvokhyzha, O. G. Kukharenko, M. G. Tolmachov, O. V. Tretiak

**Abstract.** The structures in a form of planar silicon p-n junction were investigated. In their space charge region paramagnetic centers were induced by high energy He<sup>+</sup> ions irradiation. These structures demonstrate a change of conductivity in the spin resonance conditions, which was confirmed experimentally. It was found that the magnitude of conductivity change is substantially independent of

© В. Г. Вербицький, К. В. Кривохижа, О. Г. Кухаренко, М. Г. Толмачов, О. В. Третяк, 2016

the magnetic field. This phenomenon can be used to create a wide-range magnetic field sensor, which requires no calibration.

**Keywords:** *p*-*n* junction, radiation defects, paramagnetic centers, spin-dependent current, magnetic field sensor

# НОВЫЙ КРЕМНИЕВЫЙ ДАТЧИК МАГНИТНОГО ПОЛЯ

#### В. Г. Вербицкий, К. В. Кривохижа, О. Г. Кухаренко, Н. Г. Толмачев, О. В. Третяк

Аннотация. Исследовались структуры в виде планарного кремниевого p-n перехода, в область пространственного заряда которого вводились парамагнитные центры методом облучения высокоэнергетическими ионами He<sup>+</sup>. Экспериментально подтверждено изменение проводимости таких структур в условиях спинового резонанса. Установлено, что величина этого изменения существенно не зависит от напряженности магнитного поля. Это явление может быть использовано для создания широкодиапазонного безкалибровочного датчика магнитного поля.

Ключевые слова: *p-n* переход, радиационные дефекты, парамагнитные центры, спинзависимый ток, датчик магнитного поля

#### Вступ

Визначення напруженості магнітного поля **H** і його розподілу в просторі відіграє важливу роль в дослідженні та практичному застосуванні величезної кількості різноманітних ефектів в точних науках. Всі методи вимірювання **H** можна умовно поділити на резонансні та нерезонансні. При нерезонансному методі вимірюють значення деякої фізичної величини **A**, яка певним (нерезонансним) чином залежить від напруженості магнітного поля: **A** = f(**H**). Шукане значення **H** знаходять із значення **A** та відомої функціональної залежності **H** = f<sup>1</sup>(**A**).

Точність визначення Н в таких методах визначається точністю вимірювання фізичної величини А (наприклад, електричного струму в ефекті Хола), і зазвичай не перевищує 1-5%. В ряді випадків такої точності може бути недостатньо. Наприклад, величину струму, що генерується потужними промисловими електричними генераторами, значення якого може перевищувати 10<sup>3</sup> А, необхідно вимірювати зі значно більшою точністю. На сьогодні найбільш популярним методом вимірювання кілоамперних струмів є метод виміру напруженості магнітного поля навколо провідника з таким струмом за допомогою системи холівських датчиків з подальшим обчисленням величини струму за відомими алгоритмами. По вищевказаним причинам, отримане таким чином значення струму навряд чи задовольняє виробника. Можна назвати багато інших наукових та прикладних задач, де використання нерезонансних методів не дає необхідної точності.

Резонансні методи вимірювання **H** (ЕПР, ЯМР) грунтуються на вимірюванні частоти спінового резонансу **v**, а значення напруженості магнітного поля отримується з формули  $H = \frac{2\pi v}{\gamma}$ , де  $\gamma$  – відоме магнітомеханічне відношення. Очевидно, що резонансні датчики не потребують попередньої калібровки – достатньо лише вимірювати частоту **v** з необхідною точністю. До того ж  $\gamma$  не залежить від температури, що усуває необхідність спеціальних систем температурної стабілізації або компенсації (на відміну від датчиків Хола).

В звичайних резонансних методах момент резонансу реєструється по збільшенню поглинання високочастотного поля зразком матеріалу з парамагнітними центрами. Для надійної реєстрації резонансу кількість парамагнітних центрів (а отже й об'єм матеріалу) має бути якомога більшим, а неоднорідність вимірюваного магнітного поля (яка впливає на ширину резонансної лінії) має бути якомога меншою. Ці умови накладають обмеження на точність методів ЕПР та ЯМР на рівні 10<sup>-4</sup>. [1, 2]

Метод електрично детектованого магнітного резонансу (ЕДМР) грунтується на зміні провідності зразка  $\Delta \sigma / \sigma$  (а отже й струму через нього ∆i/i) в умовах спінового резонансу. Така зміна провідності може спостерігатися на структурах, де працює механізм спінзалежного протікання струму. Докладніше результати досліджень спінзалежних електронних переходів в напівпровідниках та структурах на їх основі викладені в роботах [3, 4]. При кімнатній температурі мінімальну зміну провідності зразка  $\Delta \sigma / \sigma$  можна зареєструвати на рівні 10<sup>-9</sup> [4], а максимальна величина в досліджуваних зразках досягає рівня 10-3, і суттєво не змінюється в широкому діапазоні напруженості магнітного поля (10 – 3300 E). Тому резонансний сигнал можна спостерігати з великим відношенням "сигнал/шум" в широкому діапазоні полів. Слід зазначити, що в методі ЕДМР значення напруженості магнітного поля визначасться положенням резонансного піку, яке від температури не залежить. До того ж, амплітуда сигналу ЕДМР не залежить від розмірів зразка, що дозволяє створювати датчики магнітного поля з розмірами активної області 1 мм<sup>3</sup> і менше. Це відкриває перспективи виміру розподілу напруженості сильно неоднорідних магнітних полів.

Однак в досліджуваних раніше зразках парамагнітні центри вводилися слабо контрольованими методами (механічна обробка поверхні [3], пластична деформація [4], введення дислокацій, та ін). В даній роботі розроблено та реалізовано спосіб введення парамагнітних центрів в p-n перехід кремнієвого діода контрольованим та відтворюваним методом бомбардування p-n переходу іонами водню або гелію.

#### Ідея експерименту

В будь-якому електричному колі струм визначається переважно ділянкою з найбільшим опором. Для діода при зворотньому зміщенні такою ділянкою є область просторового заряду (ОПЗ). Струм через цю область визначається струмом насичення діода та явищами переносу за участю дефектів. Як правило, при наявності дефектів струм через них значно перевищує струм насичення. Очевидно, що для досягнення значної величини зміни струму в умовах спінового резонансу потрібно ввести в ОПЗ максимальну кількість парамагнітних центрів (дефектів). Відомо [5], що такі дефекти утворюються, зокрема, внаслідок опромінення напівпровідника високоенергетичними іонами. Проте розподіл дефектів вздовж трека пробігу частинки неоднорідний – переважна більшість дефектів утворюється в невеликій області в кінці шляху пробігу іонів [6]. Ця область має відносно невелику товщину і знаходиться на деякій глибині від опроміненої поверхні. Завдяки цьому усувається вплив поверхні та крайових ефектів на струм в р-п переході. Глибина ж залежить від енергії іонів та їх типу. Основною метою експерименту було суміщення ОПЗ р-п переходу та зони максимального дефектоутворення шляхом вибору енергії та типу іонів, а також параметрів зразка.

#### Об'єкт дослідження

Зразки виготовлені в Інституті мікроприладів НАН України. Будову окремого досліджуваного зразка зображено на рис. 1.



Рис. 1. Структура зразка.

Зразок являє собою планарний діод. Виготовлено його з пластини кремнію п-типу КЕФ-4.5, в якій методом дифузії бору утворено кишені р-типу. Омічний контакт до р-типу – напилений алюміній з проміжним шаром р<sup>+</sup>. Омічний контакт до п-типу створено шляхом втирання індій-галієвої пасти зі зворотнього боку пластини. Площа p-п переходу 1х0.25 мм<sup>2</sup>, товщина ОПЗ 1-2 мкм, відповідно об'єм активної області 5·10<sup>-4</sup> мм<sup>3</sup>.

Пунктирною лінією зазначено опромінену область. Опромінення проводилось іонами Не<sup>+</sup> з енергією 1 МеВ і дозою 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> на київському скануючому ядерному мікрозонді [7]. Вказана доза набиралась шляхом сканування р-кишені через алюмінієвий контакт мікропучком іонів діаметром до 100 мкм в декілька проходів. Згідно [6] для вказаних іонів максимальна кількість дефектів утворюється на глибині 3 мкм рахуючи від поверхні алюмінію (рис. 2).



Рис. 2. Розподіл дефектів вздовж треку іонів.

Після опромінення зразки відпалювались протягом 1 години при температурі 340°С у вакуумі не гірше 2·10<sup>-5</sup> мм.рт.ст. Відпал призводить до покращення параметрів діода, збільшення абсолютної величини сигналу ЕДМР та збільшення відношення "сигнал/шум".

# Методика вимірювання спінзалежного струму

Виміри проводились при кімнатних температурах в полях від 4 до 3300 ерстед, відповідно резонансні частоти 12 МГц та 9.3 ГГц. Зразок з підведеними контактами розміщувався всередині резонатора (для слабких полів - котушка послідовного LC-контура), в який подавалось модульоване ВЧ випромінювання. Модуляція здійснювалась меандром з частотою F<sub>mod</sub>, глибина модуляції 100%. Резонатор розміщувався в постійному полі електромагніта. Вимірювальне коло складалось зі зразка, джерела живлення та опору навантаження. Зміною напруженості постійного магнітного поля досягались умови спінового резонансу в зразку. При цьому провідність зразка змінювалась (за наявності в ньому спін-залежного каналу протікання струму), що призводило до виникнення в колі змінної складової струму з частотою F<sub>mod</sub>, яка знімалась з опору навантаження, підсилювалась резонансним підсилювачем та подавалась на синхронний детектор. Напруга на виході синхронного детектора пропорційна зміні струму через зразок в умовах спінового резонансу.

Слід зазначити, що у всіх випадках виміри проводились однією і тією ж вимірювальною установкою, змінювались лише тип резонатора і джерело ВЧ випромінювання.

#### Результати

Спектри ЕДМР досліджуваного зразка для двох крайніх значень магнітного поля нашої області досліджень зображені на рис. 3.



Рис. 3. Спектри ЕДМР досліджуваного зразка в слабких та сильних полях.

#### Висновки

Отримані результати свідчать про можливість використання одного й того ж зразка в якості безкалібровочного датчика магнітного поля в широкому діапазоні напруженостей (4 – 3300 Е). Запропонована методика введення парамагнітних центрів дає стабільний і відтворюваний результат. Малі розміри активної зони датчика дозволяють проводити сканування неоднорідних магнітних полів. Подальше вдосконалення методики отримання зразків та реєстрації резонансу відкриває можливості виміру змінних магнітних полів, зокрема, промислової частоти 50 Гц.

# Список використаної літератури

- Yu. V. Afanaciev, N. V. Studentsov, V. N. Horyov, E. N. Chechurina, A. P. Shchelkin. Sredstva izmereniya parametrov magnitnogo polya. Energiya, Leningrad. 320 p. (1979) (*in Russian*).
- [2]. Yu. V. Gorelkinskiy. Izmereniye napryazhennosti silno neodnorodnyh magnitnyh polei metodom EPR. Autoref. dis. kand. tehn. nauk, Leningrad. 24 p. (*in Russian*).
- [3]. O. V. Tretyak, O. I. Kozonushchenko,

K. V. Krivokhizha, A. S. Revenko. Spindependent current in silicon p-n junction diodes. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 13(1), pp. 95-97 (2010).

- [4]. I. A. Kolomiets, L. S. Mima, V. I. Striha, O. V. Tretiak. Spin-zavisimiy perenos toka v plasticheski deformirovannom kremnii. FTP, 13(3), pp. 427-434 (1979) (*in Russian*).
- [5]. V. A. Kozlov, V. V. Kozlovskiy. Legirovaniye poluprovodnikov radiatsionnymi defectami pri obluchenii protonami i α-chastitsami. FTP, 35(7), pp. 769-795 (2001) (*in Russian*).
- [6]. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Liimark. The Stopping and Range of Ions in Matter. Pergamon Press, vol. 1, (1985).
- [7]. S. O. Lebed, O. G. Kukharenko, M. G. Tolmachov, O. V. Tretiak. Kyivskiy skanuyuchui yadernyi mikrozond z metodykoyu pretsyzijnogo programovanogo oprominenja zrazka mikropuchkom ioniv. Voprosy atomnoi nauki i tehniki, 81(5), (2012) (*in Ukrainian*).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

# UDC 621.38

# NEW SILICON MAGNETIC FIELD SENSOR

# V. G. Verbitskiy, K. V. Kryvokhyzha, O. G. Kukharenko, M. G. Tolmachov, O. V. Tretiak

Institute of high technologies of Taras Shevchenko national university of Kyiv, Glushkova ave. 4-g, 03022, Kyiv, Ukraine, tel. (044) 521-3566, http://iht.univ.kiev.ua

#### **Summary**

Magnetic field measurements have an important role in science and technology. The existing magnetic field sensors have limited accuracy, require prior calibration, high uniformity of field and works in a narrow range. The effect of the spin-dependent current flow have no these restrictions. But existing devices, based on this effect, have poor reproducibility and low magnitude of the effect. This caused by imperfect and often uncontrolled formation of spin-dependent channel. The method of controlled creation of radiation defects can significantly improve the characteristics of these devices.

The aim of this work is to create a magnetic field sensor based on the effect of the spin-dependent current flow.

Object of study. Planar silicon p-n junction.

Means of treatment. Irradiation of high-energy ions, annealing in vacuum.

**Research methods.** Elecrically detected magnetic resonance.

**Results.** The resulting sensor allows measuring the magnetic field in a wide range and has good reproducibility.

**Conclusions and prospects.** The results suggest the possibility of using the same sample as magnetic field sensor in a wide range (4 - 3300 E). The proposed technique of paramagnetic centers creation shows stable and reproducible results. The small size of the sensor active core allows scanning of inhomogeneous magnetic fields. Further development of methods for obtaining samples and resonance registration opens up the possibility of measuring alternating magnetic fields, including industrial frequency of 50 Hz.

Keywords: p-n junction, radiation defects, paramagnetic centers, spin-dependent current, magnetic field sensor

УДК 621.38

# НОВИЙ КРЕМНІЄВИЙ ДАТЧИК МАГНІТНОГО ПОЛЯ

В. Г. Вербицький, К. В. Кривохижа, О. Г. Кухаренко, М. Г. Толмачов, О. В. Третяк

Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, просп. Глушкова 4-г, 03022, Київ, Україна, тел. (044) 521-3566, http://iht.univ.kiev.ua

#### Реферат

Вимірювання магнітних полів відіграє важливу роль в науці і техніці. Існуючі датчики магнітного поля мають обмежену точність, вимагають попередньої калібровки, високої однорідності поля, працюють у вузькому діапазоні. Ефект спін-залежного протікання струму цих недоліків позбавлений. Проте існуючі прилади на основі цього ефекту мають слабку відтворюваність і малу величину самого ефекту. Це пояснюється недосконалістю і часто неконтрольованістю утворення спін-залежного каналу протікання струму. Метод контрольованого введення радіаційних дефектів може суттєво покращити характеристики таких приладів.

**Метою** даної роботи є створення датчика магнітного поля на основі ефекту спін-залежного протікання струму.

Об'єкт дослідження. Кремнієвий планарний р-п перехід.

Методи обробки. Опромінення високоенергетичними іонами, відпал у вакуумі.

Метод дослідження. Електрично детектований магнітний резонанс.

**Результати дослідження.** Отриманий датчик дозволяє вимірювати напруженість магнітного поля в широкому діапазоні та має добру відтворюваність.

Висновки та перспективи. Отримані результати свідчать про можливість використання одного й того ж зразка в якості безкалібровочного датчика магнітного поля в широкому діапазоні напруженостей (4 – 3300 E). Запропонована методика введення парамагнітних центрів дає стабільний і відтворюваний результат. Малі розміри активної зони датчика дозволяють проводити сканування неоднорідних магнітних полів. Подальше вдосконалення методики отримання зразків та реєстрації резонансу відкриває можливості виміру змінних магнітних полів, зокрема, промислової частоти 50 Гц.

**Ключові слова:** p-n перехід, радіаційні дефекти, парамагнітні центри, спін-залежний струм, датчик магнітного поля

# ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

# АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

PACS: 42.70.Ce; 42.55.Lt; 77.70.+a, 85.50.-n

# МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КВАРЦЕВЫЙ СЕНСОР

В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина, С. К. Скляренко

Институт физики НАН Украины 46, пр. Науки, 03028, Киев, Украина +38(044)5257942; +38(044)5251589 lshched@iop.kiev.ua, kosorot@iop.kiev.ua

# МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КВАРЦЕВЫЙ СЕНСОР

В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина, С. К. Скляренко

Аннотация. Представленное многофункциональное пироэлектрическое устройство – ваттджоульметр объединяет в себе функции измерителя мощности и измерителя энергии излучения. Разработанная технология создания пироэлектрических сенсоров, основанная на учете пространственного распределения электрического потенциала в неполярных пьезоэлектрических кристаллах в условиях неоднородного нагрева, обеспечивает необходимые требования для формирования двух независимых измерительных каналов на одном чувствительном элементе. Одновременное измерение мощности и энергии импульса излучения не требует дополнительной электронной обработки выходного сигнала и осуществляется без погрешностей измерения, связанных с наличием температуры перехода в сегнетоэлектриках.

**Ключевые слова:** третичный пироэлектрический эффект, пространственно неоднородный нагрев, индуцированная пироактивность, кварц, пироэлектрический сенсор

# БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КВАРЦОВИЙ СЕНСОР

В. П. Косоротов, Л. В. Щедріна, , С. К. Скляренко

Анотація. Представлений багатофункціональний піроелектричний пристрій — ватджоульметр поєднує в собі функції вимірювача потужності й вимірювача енергії випромінювання. Розроблена технологія створення піроелектричниих сенсорів, що заснована на урахуванні

© В. П. Косоротов, Л. В. Щедріна, С. К. Скляренко, 2016

просторового розподілу електричного потенціалу в неполярних п'єзоелектричних кристалах в умовах неоднорідного нагрівання, забезпечує необхідні вимоги для формування двох незалежних вимірювальних каналів на одному чутливому елементі. Одночасний вимір потужності й енергії імпульсу випромінювання не потребує додаткової електронної обробки вихідного сигналу й здійснюється без похибок, пов'язаних з наявністю температури переходу в сегнетоелектриках.

**Ключові слова:** третинний піроелектричний ефект, просторово неоднорідне нагрівання, індукована піроактивність, кварц, піроелектричний сенсор

### MULTIFUNCTIONAL QUARTZ SENSOR

#### V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina, S. K. Sklyarenko

**Abstract.** Elaborated multifunctional pyroelectric device – watt/joule meter combines the functions of radiation power meter and radiation energy meter. Proposed techniques of pyroelectric sensors based on a consideration of the spatial electric potential distribution in nonpolar piezoelectric crystals under inhomogeneous heating conditions provides needed requirements for a formation of two independent measuring channels on common sensitive element. Simultaneous measuring pulse power and energy does not require additional electronic treatment of output signal and is carried out without measurement errors associated with the presence of transition temperature in ferroelectrics.

**Keywords:** tertiary pyroelectric effect, spatially nonuniform heating, induced pyroelectric response, quartz, pyroelectric sensor

#### 1. Введение

Современное состояние ИК оптоэлектроники в значительной степени определяется качеством используемых материалов, среди которых важнейшими являются пироэлектрические материалы. Получение новых материалов, обладающих уникальными и управляемыми свойствами, требует значительных капиталовложений. Альтернативное решение этой проблемы заключается в поиске новых, перспективных для дальнейшего развития пироэлектрического приборостроения, свойств в традиционных материалах.

"Классические" пироэлектрические устройства, работающие на первичном и вторичном пироэлектрическом эффектах, перестают быть эффективными при измерении мощного излучения лазеров из—за перегрева чувствительного элемента в процессе измерения и наличия в нем температуры перехода. В связи с этим нами разрабатываются пироэлектрические сенсоры (ПС), базирующиеся на использовании индуцированных пироактивных сред. Неполярные пьезоэлектрические кристаллы, не обладающие пироэлектрическими свойствами, в условиях пространственно неоднородного нагрева приобретают пироактивность за счет третичного пироэлектрического эффекта (ТПЭ) [1].

В настоящей работе представлен функциональный ряд новых сенсорных устройств на основе индуцированных кварцевых пироактивных сред, который позволяет решать не только задачи, связанные с мониторингом интенсивных потоков излучения, но и конструировать многофункциональные устройства на основе ТПЭ. Отличительной особенностью этих сенсоров является то, что они реализованы на основе Х<sub>3</sub>-среза кварца, который ранее считался непригодным для метрологии лазерного излучения, поскольку все его пьезомодули  $d_{32}$  равны нулю. Другой их отличительной особенностью является то, что они используются в условиях почти полной прозрачности кристалла, что значительно повышает пределы измеряемых энергетических характеристик излучения.

В кварце (класс  $D_3$ ), априори не обладающем спонтанным электрическим моментом и имеющем высокую радиационную стойкость и прозрачность в видимой и ближней ИК областях спектра, отсутствуют нелинейные искажения выходного сигнала, характерные для полярных кристаллов в силу наличия в последних температуры перехода. Пироактивные свойства в кварце индуцируются в процессе облучения и связаны с его пространственно неоднородным нагревом. Принципиальным является то, что для проявления ТПЭ, являющегося откликом пьезоэлектрической поляризации кристалла в термодинамически неравновесных условиях, не требуется наличие особенного полярного направления в кристалле и поэтому все ацентричные кристаллы активны относительно проявления ТПЭ в них. При этом ТПЭ существует только в определенных срезах кварца и при определенной конфигурации температурного поля в нем.

Сложный характер пространственного распределения индуцированной поляризации определяется как способом нагрева кристалла, так и его кристаллографическим срезом. Поэтому главной задачей при создании ТПЭ сенсоров является установление связи конфигурации электрического поля в объеме термодинамически неравновесного кристалла со специально разработанной системой электродов для регистрации излучения.

# 2. Особенности проявления индуцированной пироактивности

Все пироэлектрики в силу их слабой прозрачности в средней ИК-области спектра малопригодны для использования их в качестве чувствительных элементов сенсоров интенсивных потоков излучения. Поэтому первоначально сама идея использования материалов, не принадлежащих пироэлектрическим классам, в качестве пироактивных структур была предложена в нашей работе [2] с целью повышения предела измеряемых энергетических характеристик интенсивного лазерного излучения. Очевидно, что это становится возможным только на основе физического эффекта, проявляющегося в кристаллах, обладающих высоким уровнем прозрачности и высокой радиационной стойкостью в различных спектральных диапазонах. Был разработан сенсор на ориентированном монокристалле селенида цинка, относящемся к кристаллографическому классу  $T_d$ , [3],

оказавшийся эффективным при измерении интенсивного излучения СО и СО<sub>2</sub>-лазеров с длиной волны, лежащей в области прозрачности этого кристалла. Достаточно слабое оптическое поглощение ZnSe (порядка 10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup>) на длине волны регистрируемого излучения обеспечило значительное увеличение верхней границы динамического диапазона: предельные проходные средняя и импульсная мощности оказались равными 3 кВт и 1 МВт, соответственно.

Помимо сенсоров проходного типа анализ пироактивности, индуцированной в ацентричном кристалле векторным тепловым воздействием, выявил возможности конструирования многофункциональных устройств на основе ТПЭ, позволяющих в едином масштабе времени проводить измерения нескольких характеристик потоков излучения. Разработанный нами первый ватт-джоульметр на основе неполярного Х,-среза ниобата лития [4] как раз и был таким устройством. При использовании этого сенсора для одновременного измерения мощности и энергии импульса излучения на одном чувствительном элементе не требуется дополнительной электронной обработки выходного сигнала. Ватт-джоульметр, описанный в [5], был разработан на основе  $X_2$ -среза кварца. Важно отметить, что оба эти сенсора были реализованы в условиях поверхностного поглощения излучения при изменении формы чувствительного элемента, вызванного градиентом температуры вдоль его толщины.

Отметим, что сенсор на основе ZnSe также можно использовать в качестве многофункционального приемного устройства, выполняющего одновременно функции выходного оптического элемента и контрольно измерительного устройства. Если реализовать данный сенсор на оптическом элементе, являющемся выходным окном лазера, то это устройство представляет собою одновременно и приемник параметров выходного излучения.

# 3. Пироэлектрический эффект в X<sub>3</sub>-срезе кварца

Как указывалось в [6], X<sub>3</sub>-срез вызывает прежде всего теоретический интерес. Его изучение необходимо для подтверждения ряда важных положений, вытекающих из теории

ПЭ. Результаты изучения пироактивности в указанном срезе фактически переводят этот кристалл из чисто модельного в разряд одного из самых перспективных материалов для пироэлектрического приборостроения. Теоретические и экспериментальные исследования были проведены для одномерного температурного поля, характеризующегося цилиндрической симметрией. Экспериментальный образец из кристаллического кварца в виде его  $X_3$  – среза имел форму круглой пластинки диаметром 20 мм и толщиной  $\ell = 0,5$  мм. Чувствительный элемент подвергался осесимметричному нагреву синусоидально модулированным с частотой о пучком гелий-неонового лазера радиуса r<sub>o</sub>. С целью обеспечения осесимметричного нагрева и высокой чувствительности метода образец чернился, а частота модуляции ω и толщина диска ℓ выбирались такими, чтобы длина температурной волны  $\lambda_T = \sqrt{2a/\omega} > \ell$ . Это условие обеспечивало независимость температурного поля по толщине кристалла и одновременно почти полное поглощение падающего излучения. Реализация осесимметричного нагрева ( $r_0 \ll R$ , где *R* – радиус диска) обуславливает наличие двух областей с различным распределением стационарной части температуры в них при радиальном температурном градиенте.

Анализ распределения прироста температуры в кристалле  $\theta(r, \omega, t)$  показывает, что эта функция в области  $r < r_o$  слабо зависит от радиуса r, а в области  $r > r_o$  спадает до нуля по закону  $e^{-(r-r_o)/\lambda_T}$ . Таким образом, в области  $r > r_o$  кристалл остается практически холодным в процессе его облучения. Отметим, что для разрушения полярного состояния полного выравнивания температуры по кристаллу не требуется, поскольку термоупругие напряжения, вызывающие ТПЭ, исчезают уже при линейной зависимости температуры от координат [7].

Теоретическое рассмотрение базируется на симметрийном анализе механического состояния пластинки в радиально неоднородных температурных полях, развитом в [8]. Для  $X_3$ среза кварца, плоскость которого перпендикулярна оси третьего порядка, получен ряд новых результатов. Так, оказалось, что если даже в группе симметрии внешнего воздействия *G* и содержится ось третьего порядка, но для проявления полярного состояния вовсе не требуется наличия особенного полярного направления. И вектор индуцированной поляризации не совпадает с направлением оси 3.

Итак, в  $X_3$  – срезе кварца продольный пьезоэлектрический эффект (следовательно, и продольный ТПЭ) строго запрещен во всем объеме. Существовать может только поперечный ТПЭ. В нагретой области пластинки ( $r < r_o$ ) группа симметрии внешнего воздействия G = 32. Это означает, что при тепловом воздействии на кристалл группа его симметрии в этой зоне не меняется и, следовательно, поляризация отсутствует.

В холодной области полярное состояние характеризуется группой симметрии внешнего воздействия G⊇3. Казалось бы, вектор поляризации *Р* должен быть направлен вдоль особенного полярного направления, содержащегося в группе  $G \supseteq 3$ , так как возмущенный кристалл с такой группой симметрии относится к пироэлектрическому классу. Однако продольный пироэффект, как отмечалось, по-прежнему запрещен, а имеет место поперечный эффект. То есть вектор индуцированной поляризации оказывается вообще перпендикулярен особенному полярному направлению. Результат неожиданный — вектор индуцированной поляризации может не совпадать с особенным полярным направлением, содержащемся в группе, описывающей симметрию кристалла в поле внешнего воздействия.

Полярное состояние реализуется в плоскости среза  $X_1X_2$ , где лежат как полярные, так и неполярные направления невозмущенного кристалла, а действующие термоупругие напряжения, вызванные радиальным температурным градиентом, индуцируют в ней поляризацию. И это полярное состояние является инвариантным относительно элементов симметрии группы  $G \supseteq 3$ . Вычисленное распределение радиальной компоненты поляризации  $P_{r}(r, \phi)$ , пропорциональное sin3 $\phi$ , является инвариантным относительно всех преобразований группы  $G \supseteq 3$ . В следующем разделе будет показано, что эти результаты симметрийного анализа хорошо согласуются с экспериментальными данными, впервые получившими объяснение на его основе.

# 4. Сенсоры на основе пироактивного кварца

Развитый симметрийный подход оказывается эффективным методом определения основных особенностей пространственного распределения поляризации, информация о которых является необходимой при разработке физических принципов построения нового класса ПС, действующих на основе индуцированной пироактивности в ацентричных кристаллах. Принципы организации устройств, основой которой является связь конфигурации электрического поля в объеме термодинамически неравновесного кристалла со специально разработанной системой электродов для регистрации излучения, позволили предложить и реализовать два класса сенсоров на основе Х<sub>2</sub>-среза кварца. Первый класс – сенсоры для мониторинга интенсивных потоков излучения в видимой и ближней ИК областях спектра, второй – ватт-джоульметр. Для их реализации необходимо знание распределения электрического потенциала на чувствительном элементе, которое в случае неоднородного нагрева кристалла связано с распределением термоупругих напряжений. В данном срезе кварца имеет место только поперечная компонента электрического поля, лежащая в плоскости пластинки в ее холодной области, обусловленная связанным зарядом на боковой поверхности диска с угловой зависимостью аналогичной распределению радиальной компоненты поляризации. Это дает возможность измерить радиальное распределение потенциала, связанного с этим зарядом, и реализовать сенсор интенсивных потоков излучения. Отметим, что впервые поперечный ТПЭ с аналогичной угловой зависимостью был обнаружен в кристалле селенида цинка в срезе, перпендикулярном кристаллографическому направлению [111] [3]. Схема регистрации выходного сигнала в кварце выглядит следующим образом. На боковую поверхность чувствительного элемента наносилась система из 12 изолированных друг от друга электродов, что позволило измерить угловое распределение потенциала с дискретностью в 30°. Все участки боковой поверхности пластинки, на которых вектор поляризации имеет одинаковое направление, соединяются в одну точку, а участки с противоположным знаком поляризации на них – в другую точку. Возникающая на электродах отличная от нуля разность потенциалов содержит информацию о падающем потоке излучения. Такая пара электродов, будучи подсоединенной к согласующему каскаду, обеспечивает регистрацию выходного сигнала пропорционально падающей мощности излучения. Экспериментальная структура пространственного распределения электрического потенциала, представленная на Рис. 1, хорошо коррелирует с вычисленным распределением радиальной компоненты поляризации  $P_r(r, \phi)$ .



#### Рис. 1. Экспериментальная структура пространственного распределения электрического потенциала в Х<sub>2</sub>-срезе кварца.

второй разработанного Опишем ТИП устройства на Х<sub>3</sub>-срезе кварца. С учетом полученных теоретических и экспериментальных результатов можно предложить следующую схему реализации многофункционального ПС для одновременного измерения энергетических характеристик излучения. Соединенные в один конец участки боковой поверхности пластинки, на которых вектор поляризации обладает одинаковым знаком, образуют один из пары измерительных электродов. В качестве второго электрода используется "земля" в центре диска. Такая пара электродов, под-

соединенная к согласующему каскаду с малым входным сопротивлением, обеспечивает регистрацию выходного сигнала пропорционально падающей мощности излучения. Канал измерения энергии создается аналогичным способом при использовании участков с противоположным знаком поляризации на них и большим входным сопротивлением согласующего каскада. На Рис. 2 представлены осциллограммы выходных сигналов каналов измерения мощности (верхняя кривая) и энергии (нижняя кривая). Коэффициент преобразования для канала измерения мощности был равен 3×10-3 В/Вт, для канала энергии –  $2 \times 10^{-1}$  В/Дж в диапазоне частот от 0,2 до 5 Гц. Минимально измеряемые значения мощности и энергии, соответственно, были равны 10-2 Вт, 10-4 Дж.



Рис. 2. Осциллограммы выходных сигналов каналов измерения мощности (верхняя кривая) и энергии (нижняя кривая).

Оба устройства могут быть идеальными измерителями соответствующих параметров излучения при независимости их коэффициентов преобразования от диаметра пучка излучения. Однако, как видно из Рис. 3, представляющего зависимости выходного сигнала от диаметра пучка *D* для обоих каналов, этому условию удовлетворяет только канал измерения мощности.



### Рис. 3. Зависимости выходного сигнала от диаметра пучка излучения (D) для канала измерения энергии (кривая 1) и мощности (кривая 2).

Физический механизм, объясняющий эту особенность, состоит в следующем. Достоверное измерение энергии достигается только по истечении времени  $t > \tau_E$  ( $\tau_E$  – электрическая постоянная времени), за которое при малых частотах модуляции  $\lambda_T > \ell$ . Тогда при малых значениях диаметра пучка удовлетворяется условие  $\lambda_T > r_o$ , что приводит к сильному размытию засвечиваемой области и значительная часть энергии попадает на нерабочие для этого канала участки диска. В канале измерения мощности эти ограничения отсутствуют и его коэффициент преобразования почти не зависит от *D*.

#### Список использованной литературы

- [1]. V. F. Kosorotov, L. S. Kremenchugskij, V. B. Samoilov, L. V. Shchedrina. Pyroelectric Effect and Its Practical Applications. Naukova Dumka, Kiev, 224 p. (1987).
- [2]. V. F. Kosorotov, L. S. Kremenchugskij, L. V. Levash, L. V. Shchedrina. Tertiary pyroelectric effect in lithium niobate and lithium tantalate crystals // Ferroelectrics, 70, N 1/2, pp. 27 -37 (1986).
- [3]. V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina, L. V. Levash, Yu. A. Zagoruiko et al. Power sensors, based on the tertiary pyroelectric effect, combined with exit windows of CO

and  $CO_2$  lasers // Quantum Electronics, 21(6), pp. 543-545 (1994).

- [4]. V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina, L. V. Levash. Multifunctional devices based on induced polar states // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 8, № 3, pp. 60–65 (2005).
- [5]. V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina. New functional capabilities of quartz for laser parameters measurements // Quantum Electronics, 40, № 3, pp. 271–275 (2010).
- [6]. V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina, S. K. Sklyarenko. Quartz-based pyroelec-

tric sensor // Sensor Electron. Microsys. Tech., 12, № 1, pp. 20-25 (2015).

- [7]. Yu. P. Sirotin, M. P. Shaskolskaya. Fundamentals of Crystallophysics, Nauka, Moscow, 640 p. (1979).
- [8]. V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina. Symmetric analysis of induced pyroactyvity in radially inhomogeneous temperature fields // Ukrainian Journal of Physics, 54, No. 1-2, 171 – 176 (2009).

Стаття надійшла до редакції 25.05.2016 р.

PACS: 42.70.Ce; 42.55.Lt; 77.70.+a, 85.50.-n

# MULTIFUNCTIONAL QUARTZ SENSOR

V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina, S. K. Sklyarenko

Institute of Physics, NAS of Ukraine Prospect Nauky, 46, 03028 Kyiv, Ukraine

#### **Summary**

The present work is devoted to experimental and theoretical investigation of the tertiary pyroelectric effect induced in quartz crystal by a spatially nonuniform heating. The pyroelectric response of quartz being nonpolar piezoelectric crystal, is induced during irradiation. Offering high radiation hardness, good transmission in the visible and near–JR spectral regions and temperature-stable parameters determining TPE sensitivity, quartz as an induced pyroelectric response material has been used under making novel pyroelectric sensors. The developed devices based on induced quartz pyroelectric response media allows one not only to solve problems related to high intensity laser output monitoring but also to design TPE–based multifunctional devices used to measure temporal and energetic characteristics of laser radiation simultaneously.

Keywords: tertiary pyroelectric effect, spatially nonuniform heating, induced pyroelectric response, quartz, pyroelectric sensor PACS: 42.70.Ce; 42.55.Lt; 77.70.+a, 85.50.-n

# БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КВАРЦОВИЙ СЕНСОР

В. П. Косоротов, Л. В. Щедріна, С. К. Скляренко

Інститут фізики НАН України 46, пр. Науки, 03028, Київ, Україна +38(044)5257942; +38(044)5251589 lshched@iop.kiev.ua, kosorot@iop.kiev.ua

#### Реферат

Робота присвячена теоретичному та експериментальному дослідженню третичного піроелектричного ефекту, що розвивається в умовах просторово неоднорідного нагріву в кристалі кварцу. Піроактивні властивості кварцу, що є неполярним п'єзоелектричним кристалом, індукуються в процесі його опромінення. Кварц, завдяки високій радіаційній стійкості та прозорості у видимій та ближній ІЧ областях спектру, температурно стабільним параметрам, що визначає ТПЕ чутливість, був використаний в якості індукованого піроактивного матеріалу при створенні піроелектричних сенсорів нового класу. Розроблені пристрої на основі піроактивних кварцових середовищ дозволяють вирішувати не тільки завдання, пов'язані з моніторингом інтенсивних потоків випромінювання, але і конструювати багатофункціональні сенсори для одночасного вимірювання тимчасових і енергетичних характеристик випромінювання.

**Ключові слова:** третинний піроелектричний ефект, просторово неоднорідне нагрівання, індукована піроактивність, кварц, піроелектричний сенсор

# ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

# АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

PACS 61.48.De, 78.70.Ck УДК 544.47:544.344

### П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков<sup>1</sup>, С. В. Лобко<sup>2</sup>, З. О. Гаголкіна<sup>2</sup>, Д. А. Баклан<sup>1</sup>, В. В. Клепко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна, +38 (0512) 37-88-12 e-mail: ealysenkov@ukr.net, denys.baklan@gmail.com <sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна, +38 (044) 559-37-11 e-mail: lobko zhenia@i.ua, gagolkzoya@i.ua, klepko vv@ukr.net

# П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков, С. В. Лобко, З. О. Гаголкіна, Д. А. Баклан, В. В. Клепко

Анотація. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії проведено дослідження особливостей електропровідності систем на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок в залежності від величини зовнішнього тиску. Встановлено, що залежність електропровідності від тиску проявляє перколяційну поведінку. Виявлено механізми нелінійної зміни електропровідності зі зростанням тиску. Показано, що досліджувані системи є перспективними п'єзорезистивними матеріалами для створення сенсорів тиску.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяційна поведінка, зовнішній тиск

# PIEZORESISTIVE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON CROSS-LINKED POLYURETHANES AND CARBON NANOTUBES

#### E. A. Lysenkov, E. V. Lobko, Z. O. Gagolkina, D. A. Baklan, V. V. Klepko

**Abstract.** The research of features of electrical conductivity of the systems based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes depending on the value of external pressure is done using the method of impedance spectroscopy. It is set that dependence of electrical conductivity on pressure shows a percolation behavior. The mechanisms of nonlinear change of electrical conductivity with growth of pressure is described. It is rotined that the probed systems are perspective piezoresistive materials for creation of the sensors of pressure.

**Keywords:** polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity, percolation behavior, external pressure

### ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

#### Э. А. Лысенков, Е. В. Лобко, З. А. Гаголкина, Д. А. Баклан, В. В. Клепко

Аннотация. Используя метод импедансной спектроскопии проведены исследования особенностей электропроводимости систем на основе сетчатого полиуретана и углеродных нанотрубок в зависимости от величины внешнего давления. Установлено, что зависимость электропроводимости от давления проявляет перколяционное поведение. Обнаружены механизмы нелинейного изменения электропроводимости с ростом давления. Показано, что исследуемые системы являются перспективными пьезорезистивными материалами для создания сенсоров давления.

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, углеродные нанотрубки, электропроводимость, перколяционное поведение, внешнее давление

#### 1. Вступ

Полімерні нанокомпозити на основі еластомерів з високою електропровідністю застосовуються в багатьох областях виробництва: електропровідних покриттів до електромагнітного екранування мобільної електроніки [1-2]. Найчастіше, для створення таких еластомерних нанокомпозитів використовують матрицю на основі поліуретану (ПУ) та різноманітні наповнювачі, наприклад технічний вуглець [3], металеві частинки [4] або вуглецеві волокна [5], при цьому пороги перколяції для таких систем становлять 5-10 %.

Протягом останніх років нанокомпозитні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) привертають до себе велику увагу дослідників завдяки унікальним властивостям, а також широким перспективам їх практичного застосування [6-7]. Свої унікальні електричні та термодинамічні властивості дані нанокомпозити набувають завдяки утворенню перколяційних кластерів з ВНТ у діелектричному середовищі, причому у більшості випадках поріг перколяції спостерігалося вже при надзвичайно малих концентраціях ВНТ [8]. Такий порівняно низький поріг перколяції пояснюється анізометрією форми ВНТ, які характеризуються великим значенням відношення діаметр/довжина, який коливається в межах 200-1000.

Для електропровідних композиційних полімерних матеріалів, наповнених ВНТ характерна п'єзорезистивність, яка полягає у зміні електричного опору цих матеріалів під впливом механічного навантаження. На відміну від металів і напівпровідників п'єзорезистивність гетерогенних полімерних матеріалів не можна пояснити тільки зміною розмірів зразків або п'єзоелектричними явищами їх компонентів [9]. Основною причиною п'єзорезистивності вважається зміна тунельних відстаней між частинками наповнювача [10]. При цьому п'єзорезистивність може бути обумовлена, як звичайною перебудовою контактів електропровідної сітки, так і пошкодженнями матеріалу [11]. Найбільша чутливість електричного опору до деформації спостерігається при вмісті нанонаповнювача поблизу порогу перколяції, при якому струмопровідні структури найбільш нестабільні. При вищому вмісті наповнювача підвищується стабільність струмопровідної сітки, оскільки руйнування струмопровідних контактів між частинками компенсується утворенням нових контактів, що ослабляє ефект п'єзорезистивності [12]. На п'єзорезистивність впливають, як властивості нанонаповнювача (розміри і форма частинок, площа поверхні, пористість, структура, хімічні властивості поверхні), так і властивостей матриці (наприклад, модуль пружності) [13-14]. Важливу роль у прояві п'єзорезистивності відіграє характер розподілу нанонаповнювача у полімерній матриці, на який значно впливають тип та умови змішування [13].

Дана робота присвячена вивченню п'єзорезистивної поведінки нанокомпозитів на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок з метою застосування даних матеріалів як середовищ для сенсорів тиску.

### 2. Експериментальна частина

Для дослідження використовували системи на основі сцтчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок.

Реакційне формування сітчастих поліуретанів (СПУ) здійснювали через стадію форполімеру (макродіїзоціанату – МДІ) взаємодією взятих у співвідношенні 1:2 поліпропіленгліколю (ППГ) ( $M_w = 1000$ ) та толуїлендіїзоціанату (ТДІ) (співвідношення 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20). Для синтезу МДІ ППГ осушували вакуумуванням (тиск 300 Па) при 393 К протягом 3 год.



#### Рис. 1. Реакція синтезу форполімеру на основі ППГ-1000 та ТДІ.

Синтез форполімеру (рис. 1) проводили при 393 °С протягом 1,5 год. до відсоткового вмісту ізоціанатних груп 5,9 %. Проходження реакції визначали за зменшенням кількості ізоціанатних груп за методикою [15].

Реакцію зшивання форполімеру (рис. 2) проводили триметилолпропаном (ТМП), попередньо осушеним вакуумуванням при температурі 313-315 К. Розчинення ТМП в МДІ проводили на масляній бані при 346-348 К протягом 20 хв. при постійному перемішуванні в атмосфері осушеного аргону. Співвідношення МДІ:ТМП = 3:2.

Перебіг реакції контролювали методом відбору проб з наступним титруванням за методикою [15] або за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є перетворенням "Tensor-37" Bruker.



# Рис. 2. Реакція стадії зшивання форполімеру ТМП з утворенням СПУ. Фрагмент вузла зшивання.

Багатошарові ВНТ виробництва «ТМ Спецмаш» (Україна) виготовлені методом СVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1%. Питома поверхня – 190 м<sup>2</sup>/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжина (5÷10) мкм [7]. Питома електропровідність *о* спресованих ВНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см. Вміст ВНТ варіювали у межах (0,4 ÷ 3) мас. %. (далі %).

Введення ВНТ в реакційну масу проводили у вигляді дисперсії у дихлорометані (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (використовувалась фракція з температурою кипіння 313 К). Диспергування ВНТ проводили в дві стадії за допомогою штокового диспергатора УЗН-22/44 при частоті диспергування 22 кГц. На першій стадії здійснювали диспергування ВНТ в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 % від загальної маси зразка) протягом 2,5 хв. На другій стадії після введення дисперсії ВНТ у CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> до охолодженої до кімнатної температури реакційної маси продовжували диспергування ще протягом 2,5 хв.

Реакційне формування СПУ з введеними ВНТ проводили на чашках Петрі за температури 318 К. Видалення залишків розчинника проводили вакуумуванням плівок до постійної маси.

Дослідження електропровідності полімерних нанокомпозитів на основі СПУ та ВНТ під дією різних зовнішніх тисків проводили, використовуючи установку на базі гідравлічного пресу, схематичне зображення якої приведено на рис. 3. Тиск варіювали у межах 0,1 – 20 МПа. Конструкція комірки приведена у збільшеному вигляді на рис. 3. Електроди були виготовлені зі сталі. Електропровідність вимірювали використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу визначали електропровідність при постійному струмі  $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$ , де: S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [16].

#### 3. Результати та їх обговорення

Структура та властивості, зокрема і електропровідність, систем на основі СПУ та ВНТ детально проаналізовані у роботі [17]. Дана робота присвячена п'єзорезистивним ефектам, які проявляються у системі СПУ-ВНТ під дією зовнішнього тиску.

На рис. 4. приведена залежність електропровідності систем на основі СПУ та ВНТ від зовнішнього тиску. Для ненаповненого СПУ електропровідність повільно знижується зі зростанням тиску (рис. 4, крива 1). Цей факт можна пояснити тим, що при зростанні тиску гнучка поліетервмісна компонента СПУ значно ущільнюється, при цьому вільний об'єм у цих областях знижується. Як відомо, у поліе-



Рис. 3. Схематичне зображення установки на основі гідравлічного пресу та комірки для вимірювання електропровідності нанокомпозитів при високих тисках. 1 – поршень пресу; 2 – зовнішній обмежувальний циліндр; 3 – тефлонова прокладка; 4 – зразок; 5 – електрод; 6 – притискний циліндр.

терах основним типом провідності є іонний, а перенос зарядів здійснюється переважно за стрибковим механізмом або механізмом вільного об'єму [18]. По-суті, при ущільненні матеріалу блокуються шляхи переносу зарядів у системі, тому електропровідність знижується.



Рис. 4. Залежність електропровідності від зовнішнього тиску для систем на основі СПУ, які містять ВНТ: 1 – 0 %; 2 – 0,4 %; 3 – 0,7 %; 4 – 1 %; 5 – 3 %.

Графіки залежності електропровідності від тиску (рис. 4., криві 2-6) для нанонаповнених систем на основі СПУ проявляють нелінійну поведінку. Електропровідність спочатку стрімко зростає, а потім майже не змінюється зі збільшенням тиску. Варто відмітити, що значення електропровідності, які характерні для досліджуваних систем при тисках 10-20 МПа майже не змінюються і при значно більших тисках до 100-150 МПа. Така поведінка електропровідності спостерігалася для систем силікон-*Ni* [19], поліепоксид-сажа [9] та поліепоксид-частинки металів [20] і пояснювалася, зменшенням відстані між електропровідним наповнювачем.

Стрімке зростання електропровідності при невеликих тисках (до 20 МПа) можна пояснити двома основними факторами: зміною електропровідності окремого кластеру із нанотрубок та зміною кількості провідних кластерів [21]. Зростання електропровідності окремого кластеру відбувається за рахунок зниження товщини полімерного шару між ВНТ до значень відстаней, на яких можлива реалізація механізму тунелювання. Збільшення кількості електропровідних кластерів відбувається за рахунок зменшення проміжків між окремими кластерами, що дозволяє кластерам об'єднуватися і утворювати "нескінченний" перколяційний кластер.

Поведінку електропровідності зі зміною зовнішнього тиску системи можна описати у рамках класичної моделі ядро-оболонка. Так, наприклад, у роботі [20] таких підхід використовувався для опису залежності електропровідності від зовнішнього тиску для порошків металів, де частинка металу відігравала роль ядра, а мало провідна оксидна плівка на її поверхні – оболонки. Цей підхід можна адаптувати для опису процесів переносу заряду, які відбуваються у системах полімер-ВНТ. За умови, що непровідний полімерний шар між нанотрубками досить товстий (більше ніж 10 нм), електропровідність композиту не залежить від тиску, нижчого від критичного Р. У цьому випадку, перенос зарядів через цей шар не може здійснюватися за допомогою тунельного ефекту, який можливий за умови дуже тонкого полімерного шару (близько декількох нанометрів). При досягненні деякого критичного тиску P<sub>c</sub> у системі починають формуватися "неперервні" кластери із наповнювача, що приводить до різкого зростання електропровідності. Така поведінка подібна до перколяційної поведінки. Використовуючи таку аналогію, для опису залежності електропровідності від зовнішнього тиску для нанонаповнених систем можна використати класичне скейлінгове рівняння [22-23]:

$$P(x) \propto \left(x - x_c\right)^{y}, \qquad (1)$$

де P(x) – ймовірність виникнення перколяційного кластеру, x – змінний аргумент (наприклад, температура, концентрація тощо),  $x_c$ – поріг перколяції, y – показник степеня, деякий критичний індекс.

Підставивши у рівн. (1) досліджувані величини, отримаємо рівняння для опису залежності електропровідності від зовнішнього тиску для полімерних нанокомпозитних систем:

$$\sigma = k \left( P - P_c \right)^n, \qquad (2)$$

де k – константа, яка залежить від твердості матеріалу і характеризує електропровідність

системи в околі порогу перколяції, *n* – критичний індекс, який є опосередкованою характеристикою швидкості зміни електропровідності зі збільшенням тиску. Дане рівняння використовували автори роботи [20] для аналізу залежності електропровідності від тиску для порошків металів.



Рис. 5. Залежність електропровідності від зовнішнього тиску у координатах рівн. (2) для систем на основі СПУ, які містять ВНТ: 1 – 0 %; 2–0,4 %; 3–0,7 %; 4–1 %; 5–3 %. Суцільні лінії – апроксимація рівн. (2)

На рис. 5. приведені залежності електропровідності систем, наповнених ВНТ, від тиску у координатах рівн. (2). Апроксимуючи прямою лінійні ділянки на рис. 5. отримали параметри рівн. (2), які приведені у табл. 1. 3 результатів апроксимації видно, що рівн. (2) досить добре описує експериментальні дані в області тисків більших від  $P_c$ .

З аналізу критичного індексу *n* видно, що найбільшою швидкістю реакції на зміну прикладеного тиску володіє матеріал на основі СПУ, який містить 0,7 % ВНТ. Дана концентрація ВНТ лежить в області порогу перколяції, який для даної системи становить 0,6 % [17]. Як відомо, в області перколяційного переходу матеріали проявляють найбільшу чутливість до зміни зовнішніх чинників, у тому числі і проявляють унікальну п'єзорезистивну поведінку [24].



#### Рис. 6. Залежність деяких параметрів рівн. (2) від вмісту ВНТ для систем на основі СПУ.

Залежність параметрів рівн. (2) від вмісту ВНТ приведена на рис. 6. 3 рисунка видно, що параметри k та  $P_c$  зі збільшенням вмісту нанотрубок у системі змінюються нелінійно. В області концентрацій ВНТ від 0,5 до 1 % спостерігається значне зростання параметрів k та  $P_c$ . Для системи СПУ-ВНТ в цій же області спостерігається перколяційний перехід [17]. Отже, параметри рівн. (2) також проявляють перколяційну поведінку.

З аналізу властивостей та характеристик серії матеріалів на основі СПУ, наповнених різним вмістом ВНТ, видно, що зразок СПУ-ВНТ,

Таблиця 1

Вміст ВНТ, %	<i>k</i> , См/см	<i>P<sub>c</sub></i> , МПа	п
0	9,8·10 <sup>-10</sup>	2	-0,12
0,4	2,1.10-9	2	0,13
0,7	2,9.10-7	5	0,26
1	4,4.10-6	6	0,06

#### Значення параметрів рівн. (2).

який містить 0,7 % нанотрубок є перспективним для його використання як середовища для сенсорів тиску або різного роду тензодатчиків. Цей матеріал при зміні тиску від 0,1 до 20 МПа змінює електропровідність майже у 12 разів з 5,1·10<sup>-8</sup> См/см до 5,8·10<sup>-7</sup> См/см. Також такий матеріал характеризується найбільшою швидкістю відгуку на зміну зовнішнього тиску. До недоліків матеріалу СПУ-0,7 % ВНТ як п'єзорезистивного сенсорного середовища можна віднести нелінійність зміни електропровідності з тиском та низький рівень електропровідності. Як альтернативу можна використати матеріал СПУ-3 % ВНТ, який має набагато вищу власну електропровідність, хоч і характеризується меншою швидкістю реакції на зміну зовнішнього тиску.

# Висновки

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив зовнішнього тиску на електропровідність систем на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що електропровідність ненаповненого СПУ знижується зі збільшенням тиску, що пов'язано зі зниженням вільного об'єму, за допомогою якого, в основному, здійснюється перенос зарядів. Показано, що зі збільшенням тиску електропровідність наповнених систем проявляє нелінійну поведінку: вона спочатку стрімко зростає, а потім майже не змінюється при збільшенні тиску. Це явище пояснюється двома основними факторами: зміною електропровідності окремого кластеру із нанотрубок та зміною кількості провідних кластерів. Виявлено, що при досягненні деякого критичного тиску у системі спостерігається різке зростання електропровідності, що пов'язано зі формуванням "неперервних" кластерів із нанотрубок. Проведено аналогію між залежністю електропровідності від зовнішнього тиску та класичною перколяційною поведінкою нанонаповнених систем. Така аналогія дозволяє з високою точністю описувати залежності  $\sigma(P)$  у рамках скейлінгового рівняння з метою прогнозування п'єзорезистивних властивостей нанокомпозитних полімерних матеріалів. Показано, що матеріали на основі СПУ та ВНТ є перспективними для їх використання як п'єзорезистивні середовища для сенсорів тиску або різного роду тензодатчиків.

# Список використаної літератури

- D. Ponnamma, K. Sadasivuni, Y. Grohens, Q. Guo, S. Thomas. Carbon nanotube based elastomer composites – an approach towards multifunctional materials // J. Mater. Chem. C, 2, pp. 8446-8485 (2014).
- [2]. L. Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review // Polymer, 48, pp. 4907-4920 (2007).
- [3]. S.G. Chen, J.W. Hu, M.Q. Zhang, M.W. Li, M.Z. Rong. Gas sensitivity ofcarbon black/ waterborne polyurethane composites // Carbon, 42, pp. 645-651 (2004).
- [4]. Z. Guo, S. Park, H.T. Hahn, S. Wei, M. Moldovan, A.B. Karki, D.P. Young. Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites // J. Appl. Phys., 101, pp. 09M511-1–3 (2007).
- [5]. H.J. Zo, S.H. Joo, T. Kim, P.S. Seo, J. H. Kim, J.S. Park. Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber composites with polyamide and thermoplastic polyurethane blends // Fibers and Polymers, 15(5), pp. 1071-1077 (2014).
- [6]. Y. Liu, S. Kumar. Polymer/carbon nanotube nano composite fibers – areview // ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (9), pp. 6069-6087 (2014).
- [7]. E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, N. Lebovka. Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape. in Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Springer Proceedings in Physics, Eds. L. Bulavin and N. Lebovka, pp. 165-198, Switzerland: Springer International Publishing (2015).
- [8]. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, V. M. Golovanets, V. L. Demchenko. Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes // Ukr. J. Phys., 59, pp. 906-914 (2014).
- [9]. F. Carmona, R. Canet, P. Delhaes. Piezoresistivity of heterogeneous solids // J. Appl. Phys., 61, pp. 2550-2558 (1987).
- [10]. D.S.A. De Focatiis, D. Hull, A. Sanchez-Valencia. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications // Plastics, Rubber and Composites, 41(7), pp. 301-309 (2012).

- [11]. L. Flandin, J. Cavaille, Y. Brechet, R. Dendievel. Characterization of the damage in nanocomposite materials by a.c. electrical properties: experiment and simulation // J. Mater. Sci., 34, pp. 1753-1759 (1999).
- [12]. Z. Stary, J. Krückel, D. Schubert, H. Münstedt. Behavior of conductive particle networks in polymer melts under deformation // AIP Conf. Proc., 1375, pp. 232-239 (2011).
- [13]. A. Fathi, K. Hatami, B.P. Grady. Effect of carbon black structure on low-strain conductivity of polypropylene and low-density polyethylene composites // Polym. Engin. Sci., 52, pp. 549-556 (2012).
- [14]. P. Wang, T. Ding Conductivity and piezoresistivity of conductive carbon black filled polymer composite // J. App. Polym. Sci., 116(4), pp. 2035-2039 (2010).
- [15]. Izotsianaty. Metod opredeleniya massovoy doli izotsianatnykh grup. Tekhnicheskiye usloviya / Dzerzhinskiy filial GIAP, 9 p. (1989). (*in Russian*)
- [16]. A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethy acrylate)/water hydrogels // J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics, 33, pp. 1737-1750 (1995).
- [17]. E. A. Lysenkov, Z. O. Gagolkina, E. V. Lobko, Yu. V. Yakovlev, S. D. Nesin, V. V. Klepko. Structure-property relationships in polymer nanocomposites based on cross-linked polyurethanes and carbon na-

notubes // Functional materials, 22 (3), pp. 342-349 (2015).

- [18]. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko. Influence of anisometric fillers on electrical properties of polypropylene glycol-based nanocomposites // Ukr. J. Phys., 56(5), pp. 484-489 (2011).
- [19]. S. Shang, X. Zhou, F. Chang, C. Guo. Critical electrical behaviors of finger-sensing metal/polymer composites near the percolation threshold // Appl. Phys. Lett., 101, pp. 211904 (2012).
- [20]. Ye. P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis, E. V. Lebedev. Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites // Powder Technology, 140, pp. 49-55 (2004).
- [21]. W. Luheng, D. Tianhuai, W. Peng. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite // Sensors and Actuators A, 135, pp. 587-592 (2007).
- [22]. D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to percolation theory. Taylor and Francis, London (1994).
- [23]. M. Sahimi. Applications Of Percolation Theory. Taylor & Francis, London (1994).
- [24]. M. Knite, J. Zavickis. Prospective polymer composite materials for applications in flexible tactile sensors. in Contemporary Robotics - Challenges and Solutions, Ed. A. D. Rodić, In Tech. 392 p. (2009).

Стаття надійшла до редакції 30.05.2016 р.

### PACS 61.48.De, 78.70.Ck UDC 544.47:544.344

# PIEZORESISTIVE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON CROSS-LINKED POLYURETHANES AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov<sup>1</sup>, E. V. Lobko<sup>2</sup>, Z. O. Gagolkina<sup>2</sup>, D. A. Baklan<sup>1</sup>, V. V. Klepko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>V. O. Sukhomlynskiy Mykolayiv National University Nikol'ska str. 24, Mykolayiv, 54030, Ukraine, +38 (0512) 37-88-12 <sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine Kharkiv highway 48, Kyiv, 02160, Ukraine, +38 (044) 559-37-11

#### Summary

This work is devoted to the study of piezoresistive behavior of nanocomposites based on crosslinked polyurethanes (CPU) and carbon nanotubes (CNT) with the purpose of application of these materials as mediums for sensors of pressure. The method of impedance spectroscopy is used for the research of the conductivity dependence of the systems based on CPU and CNT from the value of external pressure. The conductivity dependences of the systems based on CPU and CNT from the applied external pressure are received, and these dependences are also modelled in the frame of the scaling approach and the percolating theory. It is set that the conductivity dependence from pressure shows a percolation behavior. It is rotined that the conductivity of nanofilled systems shows a nonlinear behavior with the increase of pressure. This phenomenon is explained by two basic factors: the change of conductivity of an individual cluster of CNT and the change of amount of conducting clusters. It is discovered that at achievement of some critical pressure in the system the sharp increase of conductivity, that it is related to the forming of "continuous" clusters from nanotubes, is observed. It is set that using an analogy between the effect of saltatory change of conductivity with the increase of pressure and classic percolation transition for the nanofilled systems allows to describe with high exactness the conductivity dependences from pressure in the frame of scaling equation with the purpose of prognostication of piesoresistive properties of nanocomposite polymeric materials. It is experimentally set that material based on CPU, which contains 0,7 % of CNT, at the change of pressure from 0,1 to 20 MPa changes conductivity almost in 12 times. It is rotined that the probed systems are perspective piezoresistive materials for creation of the sensors of pressure.

**Keywords:** polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity, percolation behavior, external pressure

PACS 61.48.De, 78.70.Ck УДК 544.47:544.344

# П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков<sup>1</sup>, Є. В. Лобко<sup>2</sup>, З. О. Гаголкіна<sup>2</sup>, Д. А. Баклан<sup>1</sup>, В. В. Клепко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна, +38 (0512) 37-88-12 <sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна, +38 (044) 559-37-11

### Реферат

Дана робота присвячена вивченню п'єзорезистивної поведінки нанокомпозитів на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з метою застосування даних матеріалів як середовищ для сенсорів тиску. Для дослідження залежності електропровідності систем на основі СПУ та ВНТ від величини зовнішнього тиску використовували метод імпедансної спектроскопії. Отримано залежності електропровідності систем на основі СПУ та ВНТ від прикладеного зовнішнього тиску, а також промодельвано дані залежності у рамках скейлінгового підходу та теорії перколяції. Встановлено, що залежність електропровідності від тиску проявляє перколяційну поведінку. Показано, що зі збільшенням тиску електропровідність наповнених систем проявляє нелінійну поведінку. Це явище пояснюється двома основними факторами: зміною електропровідності окремого кластеру із нанотрубок та зміною кількості провідних кластерів. Виявлено, що при досягненні деякого критичного тиску у системі спостерігається різке зростання електропровідності, що пов'язано зі формуванням "неперервних" кластерів із нанотрубок. Встановлено, що використовуючи аналогію між ефектом стрибкоподібної зміни електропровідності зі збільшенням тиску та класичним перколяційним переходом для нанонаповнених систем дозволяє з високою точністю описувати залежності електропровідності від тиску у рамках скейлінгового рівняння з метою прогнозування п'єзорезистивних властивостей нанокомпозитних полімерних матеріалів. Експериментально встановлено, що матеріал на основі СПУ, який містить 0,7 % ВНТ, при зміні тиску від 0,1 до 20 МПа змінює електропровідність майже у 12 разів. Показано, що досліджувані системи є перспективними п'єзорезистивними матеріалами для створення сенсорів тиску.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяційна поведінка, зовнішній тиск

# BIOSENSORS

# БІОСЕНСОРИ

УДК 602.1:53.082.9+604.4:577.16

# ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНИХ МЕТАБОЛІТІВ ВІТАМІНУ D (ОГЛЯД)

О. С. Гойстер<sup>1</sup>, В. С. Кривенчук<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Національний університет харчових технологій вул. Володимирська, 68, Київ, 01601;
 <sup>2</sup>ДП «Науковий токсикологічний центр ім. Л. І. Медведя МОЗ України» вул. Героїв Оборони, 6, м. Київ, Україна, 03680 E-mail: gojstero@ukr.net

# ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНИХ МЕТАБОЛІТІВ ВІТАМІНУ D (ОГЛЯД)

О. С. Гойстер, В. С. Кривенчук

Анотація. В огляді здійснено критичний аналіз існуючих методів ідентифікації активних метаболітів вітаміну D, серед яких рідинна хроматографія, мас-спектрометрія та імунохімічні методи, в тому числі ELISA. Значну увагу приділено розвитку нових методів, основаних на біосенсорних технологіях. Здійснено стислий аналіз сучасного стану досліджень спрямованих на вивчення ефективності використання вітаміну D та його метаболітів для повноцінного забезпечення ними організму.

Ключові слова: метаболіти вітаміну D, 25OHD<sub>3</sub>, аналітичні методи, біосенсори, автоматизація, DEQAS

# APPLICATION OF NEW TECHNOLOGIES FOR IDENTIFYING OF ACTIVE METABOLITES OF VITAMIN D (REVIEW)

#### Oksana S. Goister, Vladimir Kriwenchuk

**Abstract**. In the review the critical analysis of existing methods of identification active metabolites vitamin D, among which liquid chromatography, mass spectrometry, and also immunochemical methods, including ELISA is made. The considerable attention is given development of new methods, on basis biosensors technologies. The short analysis of a current state of researches directed on studying of efficiency of use of vitamin D and it metabolites for high-grade maintenance of an organism is carried out with them.

**Keywords**: metabolites vitamin D,  $250HD_3$ , analytical methods, biosensor controls, automation, DEQAS

# ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНЫХ МЕТАБОЛИТОВ ВИТАМИНА D (ОБЗОР)

#### О. С. Гойстер, В. Е. Кривенчук

Аннотация. В обзоре сделан критический анализ существующих методов идентификации активных метаболитов витамина D, среди которых жидкостная хроматография, массспектрометрия, а также иммунохимические методы, в том числе ELISA. Значительное внимание уделено развитию новых методов, основаных на биосенсорных технологиях. Осуществлен краткий анализ современного состояния исследований направленных на изучение эффективности использования витамина D и его метаболитов для полноценного обеспечения ими организма.

Ключевые слова: метаболиты витамина D, 25OHD<sub>3</sub>, аналитические методы, биосенсоры, автоматизация, DEQAS

#### Вступ

Широкий спектр сучасних дослідницьких робіт демонструє вплив активних метаболітів вітаміну D в організмі людини на численні фізіологічні процеси. У зв'язку з цим у всьому світі зростає увага до питань забезпеченості ними організму на протязі життя. Традиційна характеристика вітаміну D як гормона регулятора мінерального обміну в останні роки була доповнена новими даними. Так відомо, що рівень забезпеченості вітаміном D високоасоційований з ризиком розвитку інфекційних, алергічних, хронічних запальних, серцево-судинних, та аутоімунних захворювань. Відношення між раком та вітаміном D залишаються дискусійними. Багато з механізмів, запропонованих для вітаміну D і профілактики раку, вивчалися лише в контексті однієї тканини або одного типу раку і, таким чином, наступні дослідження необхідно провести, для того, щоб визначити, чи можуть ці механізми бути узагальненими.

Відкриття метаболічних шляхів, якими вітамін D перетворюється в біологічно активні форми і з'ясування механізму їх дії також дозволило суттєво переглянути погляди на фізіологічне значення цього вітаміну. Активні метаболіти вітаміну D проявляють свою дію на рівні органів-мішеней через специфічні рецептори вітаміну D, які, взаємодіючи у ядрі з відповідною послідовністю ДНК, контролюють транскрипцію відповідних генів. Так 250HD, (25-гідроксивітамін D<sub>3</sub>, 25-гідроксихолекальциферол) являє собою основну форму вітаміну, що циркулює в крові людини і зв'язаний з транспортним білком та є критерієм оцінки D-вітамінного статусу організму. 1,25(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub> (1,25-дигідроксихолекальциферол) через різні механізми регулює специфічний та неспецифічний імунітет, проявляє антипухлинні ефекти.

На основі клінічних досліджень, на сьогоднішній день встановлено, що дефіцит вітаміну D – це стан, при якому рівень концентрації 25OHD, в сироватці крові складає 50-80 нмоль/л (20-32 нг/мл) [1]. І поширеність його нестачі досягає епідемічного рівня. Зокрема, відомо, що за останні десять років середній рівень концентрації 250HD, в сироватці крові у людей знизився більше, як на 20 % [2]. Так, у мігрантів-матерів та їх новонароджених дітей дефіцит вітаміну D складає 48,4% і 76,2 %, порівняно з етнічним населенням Італії – 18 % і 38%, відповідно [3]. Стосовно мігрантів-підлітків, то дефіцит вітаміну D був вищим у африканських, азійських і марокканських дітей (54,5 %), ніж у нідерландського або іншого Західного етносу (17,6%) [4]. Причинами встановлених фактів були, в основному, низький дохід сім'ї та невідповідні умови проживання. Проведені в Україні дослідження також встановили високу частоту дефіциту вітаміну D. Зокрема, показано, що лише 4,6 % жителів України мають рівень 25OHD, у межах норми, у 13,6 % відзначено недостатність, а в 81,8 % – дефіцит вітаміну D. Факторами ризику розвитку дефіциту вітаміну D серед населення України, на думку Поворознюк В. В. [5], є жіноча стать, ожиріння (ІМТ понад 35 кг/м<sup>2</sup>), дефіцит маси тіла (ІМТ менше ніж  $18,5 \text{ кг/м}^2$ ), зимова пора року та проживання не в Південному регіоні країни.

Для визначення вітаміну D в сучасних лабораторіях найчастіше використовують такі методи, як рідинна хроматографія, у поєднанні з тандемною мас-спектрометрією, високоефективна рідинна хроматографія, радіоімунологічне обстеження, хемілюмінесцентне імунологічне визначення та твердофазний імуноферментний аналіз. І ці методи постійно вдосконалюються, щоб відповідати вимогам системи зовнішньої якісної оцінки вітаміну D (DEQAS, vitamin D External Quality Assurance Scheme), яка гарантує аналітичну надійність його визначення.

Слід відмітити, що метод який оптимально відповідає клінічним потребам сьогодення ще не розроблений. Тому великі перспективи має розвиток методів визначення біологічно активних форм вітаміну D на основі сенсорних технологій. Скринінг, оснований на біосенсорних технологіях, має багато переваг. Біосенсори дозволяють швидко, без застосування мітки, створити кількісну та якісну інформацію проаналізованих зразків. Вони забезпечують можливість повторного використання поверхні перетворювача сенсора для багатьох аналітичних циклів і дозволяють мультикомплексний показ десятків різних біовзаємодій [6,7].

Метою даного огляду було здійснити аналіз сучасних методик визначення активних метаболітів вітаміну D та створити теоретичне підґрунтя для розробки дієвої вітчизняної системи їхнього моніторингу шляхом вдосконалення існуючих імуноензимних методик та використовуючи сучасні біосенсорні технології. Також сконцентрувати увагу дослідників на більш глибокому і різнобічному вивченні такої глобальної практичної проблеми як залежність розвитку багатьох хворіб від рівня забезпеченості організму вітаміном D.

# Короткий аналіз сучасного стану досліджень по вивченню ефективності вітаміну D при різних клінічних ситуаціях

Порушення D-вітамінного статусу вважають важливим елементом в патогенезі багатьох хворіб. За останні роки були опубліковані результати близько 500 звітів про змішані (рандомізовані) дослідження і проведено біля сотні узагальнюючих аналізів (метааналізів), присвячених вивченню ефективності вітаміну D при різних клінічних ситуаціях.

Перш за все вітамін D є надзвичайно важливим для здоров'я скелетно-м'язевої системи організму. Avenel A. et.al. [8] на основі проведених рандомізованих досліджень показали, що додаткове вживання вітаміну D і кальцію попереджують переломи бедра, або інші типи переломів, зумовлені остеопорозом, у людей похилого віку. Аналіз сучасних даних про вплив статусу цього вітаміну на постхірургічні результати, дозволив Iglar P. J. et.al. [9] зробити висновок про те, що гіповітаміноз D пов'язаний з несприятливими результатами після різноманітних операцій.

Епідеміологічні дослідження свідчать, що дефіцит вітаміну D збільшує ризик захворювання грипом і гострими інфекціями дихальних шляхів. Експериментальні дані свідчать, що вітамін D приймає участь у противірусній відповіді. Припускають, що противірусна (віруліцидна) активність вітаміну D опосередкована його здатністю індукувати експресію антимікробних пептидів – HBD-2 і кателіцидину (LL-37) [10]. Ginde A.A. et.al. [11] встановили виражений обернено пропорційний зв'язок між рівнем концентрації 25OHD<sub>3</sub> в сироватці крові і захворюваністю гострими респіраторними та кишковими захворюваннями.

В результаті багатоцентрового рандомізованого дослідження, призначення високих доз вітаміну D хворим з туберкульозом легень суттєво не впливає на клінічний перебіг захворювання, але сприяє зменшенню тривалості бациловиділення у пацієнтів з поліморфізмом TaqI гену VDR [12]. Високий ризик захворювання туберкульозом, пов'язаний з недостатньою індуцибельною експресією мРНК кателіцидину (LL37), спостерігається у афроамериканців з низькою концентрацією 250HD<sub>3</sub> [13].

За минулі три десятиліття накопичено величезну кількість фактів, що свідчать про важливе значення вітаміну D для імунної відповіді. Підтвердженням його значимості в імунній регуляції є дані про кореляцію низьких рівнів вітаміну D з підвищеною сприйнятливістю до різних інфекцій, а також з розвитком аутоімунної і алергічної патології. Так, призначення вітаміну D хворим з бронхіальною астмою знижує ризик розвитку приступів і підвищує чутливість до терапії глюкокортикостероїдними препаратами у випадку важкого перебігу захворювання [14; 15].

У більшості хворих з хронічними запальними захворюваннями кишківника спостерігається дефіцит 1,25(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub>. Так, дефіцит вітаміну D<sub>3</sub> реєструється у 70 % пацієнтів із **хворобою Крона.** У пацюків з нокаутним геном *Vdr* помічено надлишковий ріст бактеріальних колоній в просвіті кишківника. Вплив коменсальної і патогенної мікрофлори кишківника стимулює експресію VDR. У дослідженнях було показано, що ректальне застосування 1,25(OH)<sub>2</sub>-20циклопропіл-вітаміну D<sub>3</sub> (BXL-62) супроводжувалося швидким виздоровленням пацюків з експериментальним колітом, викликаним декстраном сульфату натрію [16; 17].

Накопичені до теперішнього часу дані свідчать про важливі ефекти вітаміну D на функціонування серцево-судинної системи. Доведено, що низька концентрація 25ОНD є незалежним чинником ризику розвитку таких серцево-судинних порушень, як ішемічна хвороба серця, інфаркт міокарда, серцева недостатність, інсульт, гіпертензія [18; 19; 20; 21]. Важливе значення має оцінка статусу вітаміну D у дітей, із вродженими вадами серця. Подвійне рабдомізоване дослідження, здійснене McNally J.D. et.al. [22], підкреслює необхідність щоденного доопераційного доповнення вітаміну D у більших дозах, порівняно з тими, хто отримує звичайне споживання цього вітаміну.

Нестачу 25ОНD відмічено під час хронічної хвороби нирок у дітей (СКD, chronic kidney disease). Із 506 дітей Китаг J. et.al. [23] у 28% спостерігали нестачу вітаміну D. На їхню думку, дефицит 25ОНD пов'язаний з факторами ризику, які потенційно піддаються змінам. Зокрема такими як, вживання молочних продуктів, харчове використання доповнення вітаміну D, і протеїнурія. Відмічено також, що дефіцит 25ОHD є фактором ризику для вторинного гіперпаратироїдизму і низького вмісту  $1,25(OH)_2D$ в сироватці крові дітей з СКD [24].

Як відомо, вітамін D<sub>2</sub> впливає практично на всі механізми неспецифічного захисту, а також на імунну систему організму в цілому. Враховуючи високу імуномодулюючу ефективність вітаміну D<sub>3</sub>, вважають, що його статус є головним фактором, який шляхом стимуляції імунної системи може ефективно знижувати інтенсивність протікання аутоімунних захворювань, таких як склероз, артрит, діабет, склеродермія, а також виявляти позитивний ефект при трансплантації органів [25; 26; 27]. Так, в роботі К. Hosoda, et al. [28] було показано значне зниження рівня 25OHD<sub>3</sub> у сироватці крові пацієнтів з хронічним аутоімунним і хронічним Helicobacter pylori-асоційованим гастритом. Labudzynskyi D.O. et.al. [29] було показано зниження у 2,5 рази вмісту 250HD, у сироватці крові гепатоцитів за цукрового діабету.
Дослідження позаскелетних ефектів вітаміну D дозволило виявити його здатність впливати на генному та молекулярному рівні на синтез ряду факторів, що беруть участь у проліферації та диференціюванні різних клітин і в регуляції їх апоптозу. Порушення регуляції вітаміном D експресії вищевказаних чинників збільшує ймовірність злоякісного росту різної локалізації [30]. Bikle D. [31] на основі рандомізованих клінічних дослідженнях показав обернено пропорційну кореляцію вмісту 25OHD в сироватці крові з розвитком раку. При цьому більшість досліджень були зосереджені на розвитку раку прямої кишки, грудей та раку простати. Було показано також, що вітамін D потенціює антипроліферативну активність у складі комбінованої протипухлинної терапії цитостатиками раку шкіри, меланоми, раку легень і товстого кишківника. [32].

Поза аспектом погіршення фізичного стану здоров'я, дефіцит вітаміну D, на думку вчених [33], відіграє важливу роль в порушеннях, пов'язаних з психічним здоров'ям, особливо, депресією. Нещодавні дослідження підтвердили асоціацію між погіршенням пізнавальних здібностей, недоумством (слабоумием), та дефіцитом вітаміну D у людей похилого віку [34; 35].

Дані, наведені в цьому розділі дають поняття про статус вітаміну D у короткотривалий період і в хворого населення. Небагато відомостей є стосовно впливу доповнення вітаміну D на якість життя в цілому, як у хворих, так і здорових людей. Ефект такого впливу вперше вивчали Hoffman M.R. et.al. [36]. Аналіз літературних даних показав, що доповнення вітаміну D покращує якість життя у хворого населення на короткий період часу. Але доказів сприятливого впливу довготривалого його доповнення з перспективою впливу на якість життя ще недостатньо. Тому суттєвим залишається питання, яка ж оптимальна кількість вітаміну D необхідна для постійного підтримання здорового стану організму на протязі життя.

# Оцінка статусу вітаміну D в контексті сучасних досліджень

Одним з найважливіших питань сучасної лабораторної і клінічної практики є необхідність визначити найкращий спосіб проаналізувати статус вітаміну D. Але його аналіз ускладнений структурною подібністю метаболітів, гідрофобною природою та тепловою залежністю від ультрафіолетового світла [37]. Фактично, є більше ніж 40 ідентифікованих метаболітів вітаміну D ( $D_2/D_3$ ) [38]. Серед яких, метою клінічних досліджень є 25OHD<sub>2</sub> [39].

Відомо, що близько 99 % 25ОНD, утворених в печінці з вітаміну D, транспортуються у зв'язаному стані, головним чином з вітамін D-зв'язуючим білком (VDBP) або з альбуміном (ALB). У нирках із 25ОНD утворюється біологічно активна форма 1,25ОHD. У цієї активної форми період півжиття складає лише 4-6 годин, тоді як у 25ОHD – біля 2-3 тижнів [40]. Тому саме 25OHD переважно використовують в якості біомаркера, який вказує на статус вітаміну D [41; 42].

Біодоступний 250HD визначений як циркулюючий 250HD не зв'язаний с VDBP. Біодоступна фракція складається з направленого альбуміном 250HD і вільної форми. Вільний 250HD визначений як циркулюючий 250HD незв'язаний ні з VDBP, ні ALB. 250HD має увійти в цільові клітини, щоб засвоїтися або проявити біологічну дію. Вільний 250HD може увійти в клітини пасивно - і це розповсюджений механізм. Згідно "гіпотезі вільного гормону", зв'язані фракції 250HD можуть бути недоступними, для того, щоб увійти в клітини [43]. Однак, зв'язані 250HD (і особливо VDBP-250HD) можуть бути ізольовані кубуліном на поверхні клітин перше, ніж бути засвоєними мегаліном. Цей мегалін-кубуліновий комплекс переважає в трубчастому епітелії нирки, а також добре виражений в інших клітинах, зокрема в остеобластах. Таким чином, активна фракція вітаміну D може бути зв'язаною, та незв'язаною і вплив кожного шляху необхідно краще зрозуміти, як з точки зору фізіології, так і наслідків для здоров'я [44]. На думку Powe C.E. et.al. [45], визначення біодоступного 250HD у здорових людей для оцінки статусу вітаміну D, також було б цікавим, приймаючи до уваги міжетнічну мінливість в концентраціях VDBP, який існує в трьох головних ізоформах (Gc1F, Gc2, i Gc1S). Як відзначає Braun A. et.al [46] у пацієнтів, які знаходяться в критичному стані, і в них встановлені коливання концентрацій, як альбуміну, так і VDBP, вільна 25OHD фракція була б більш релевантною. Однак, в даний час, вимірювання в лабораторії вільного 25OHD не являється звичайною практикою. Більше того, оптимальні рівні вільного 25OHD для певних клінічних ефектів залишаються невідомими.

Значні труднощі для повноцінного аналізу статусу вітаміну D в сучасній лабораторній і клінічній практиці створює не стандартизованість вимірювання 25ОНD. Так як неможливо уніфікувати всі старі дані, ідентифікація та калібрування невеликої кількості попередніх досліджень, відповідно керівних принципів сучасних методів стандартизації, на думку Sempos C.T., et.al. [47], є необхідною, так як відіграє важливу роль в регуляції безпечного діапазону вживання вітаміну D від 600IU/в день. Це дозволить досягти 25OHD<sub>3</sub> рівня від 20 нг/мл (50 нмоль/л), згідно RDA (Recommended Dietary Allowance) [48].

# Актуальні методи визначення активних метаболітів витаміну D

На сьогоднішній день вони включають: рідинну хроматографію, у поєднанні з тандемною мас-спектрометрією (LC/MS/MS, liquid chromatography-mass tandem spectrometry), рідинну хроматографію високого тиску (HPLC, include high-pressure liquid chromatography), радіоімунологічні (RIA, radioimmunoassay) та імуноензимні дослідження (EIA, enzyme immunoassays) та імунохемілюмінесценцію (CLIA, chemiluminescent immunoassays).

Всі ці методи показують низьку узгодженість міжлабораторних випробувань.

Так, Snellman et.al. [49], використовуючи комерційно доступні методи, показали, що рівні 25OHD були (порівняно з LC/MS/MS) найвищими для HPLC-APCI-MS (high-pressure liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry; 85 нмоль/л), проміжними для RIA (70 нмоль/л) і найнижчими для CLIA (60 нмоль/л). Відповідно, найкраща кореляція була встановлена для HPLC-APCI-MS (r = 0,7), проміжна для RIA (r = 0,5) і найнижча для CLIA (r = 0,4). Проведення цих досліджень було акредитовано DEQAS, організацією, яка намагається гарантувати аналітичну надійність методів визначення 25OHD. Як відомо, консультативна група DEQAS була організована у 1997 і включає досвідчених вчених з великим досвідом тестування вітаміну D. DEQAS контролює розробку методик по визначенню 25OHD з 1989 і включає в себе близько 700 учасників з майже 40 країн. Для того, щоб отримати свідоцтво від DEQAS необхідно дослідити розробленим методом серію зразків сироватки крові людини, наданих цією організацією. Такі дослідження покликані усунути міжлабораторну невідповідність, що дозволить стандартизувати всі 25OHD дослідження і запропонувати, так званий "золотий стандарт" визначення.

Для того, щоб подолати проблему міжневідповідності лабораторної вимірювань важливим кроком стала розробка програми стандартизації вітаміну D (VDSP, Vitamin D Standardization Program) у 2011 році. Виконання цієї програми забезпечується співробітництвом між американским Офісом харчових добавок (ODS, Office of Dietary Supplements) Національного Інституту здоров'я (NIH, National Institute of Health), Центром по контролю і профілактиці захворювань (CDC, Centre for Disease Control and Prevention), Національним центром екомедицини (NCEH, National Centre for Environmental Health), Національного Інституту стандартів і Технологій (NIST, National Institute of Standards and Technology), та бельгійскою Лабораторією аналітичної хімії, факультетом фармацевтичних наук, Гентського Університету. NIST, у співробітництві з ODS, розробив довідкову процедуру вимірювання (RMP, Reference Method Procedure) та стандартні довідкові матеріали (SRM, Reference Method Procedure) для метаболітів вітаміну D в сироватці крові людини [50].

Сьогодні є багато комерційно доступних наборів для визначення 25ОНD, які використовуються для визначення статусу вітаміну D. Постійно зростаючі запити на вимірювання 25ОHD<sub>3</sub>, як основного критерію оцінки D-вітамінного статусу організму, пришвидшили розробку та впровадження різних автоматизованих та напівавтоматизованих методів. Зокрема, LC/MS/MS, визнаний вищеназваними організаціями як довідковий метод, дозволяє розрізняти обидві форми 25OHD та визначати інші метаболіти. Цей підхід широко використовується сучасними дослідними лабораторіями, кожна з яких вдосконалює методику, починаючи з етапу типової підготовки зразків до аналітичної фази мас-спектрометричного визначення. Звичайно, кінцевим етапом є дослідження таких параметрів, як селективність, чутливість, стабільність, відтворюваність та матричні ефекти [51; 52; 53; 54]. Грунтовний огляд, представлений на широкий загал Volmer D.A. et.al. [55] концентрує увагу, зокрема на розвитку методології мас-спектрометрії за останніх 12 років. В даний час, на його думку методика LC-MS/MS є найбільш багатообіцяючою для аналізу метаболітів вітаміну D.

Dietmar Enko et. al. [56] провели дослідження, які полягати в тому, щоб порівняти (згідно NIST-SRM) виконання методу LC-MS/MS (ClinMass® LC-MS/MS Complete Kit (RECIPE Chemicals + Instruments GmbH, Munich, Germany)) з такими методами як ELISA (ORGENTEC 25OHD<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>, Diagnostika GmbH, Mainz, Germany) ta CLIA (Immunodiagnostic Systems (IDS)-iSYS, Boldon, United Kingdom). Було встановлено, що порівняно з методом, який був використаний як довідковий (LC-MS/MS), інші методи дозволяють визначати 25OHD<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> з відхиленням 16.3 % та 1.5 %, відповідно. Діпазон концентрацій становив 5-250 нг/мл. У своїх попередніх дослідженнях DietmarEnkoet.al.[57]продемонструваливисоку кореляцію між HPLC та методом LC-MS/MS (r = 0.96). На думку авторів, саме висока специфічність антитіл забезпечує високу відтворюваність аналізів. Тоді як, низька їх специфічність та поперечна реактивність з іншими метаболітами 250HD можуть бути можливими причинами отримання суперечливих даних. Зокрема, припускають, що 3-епі-25ОНД, (C3-epimer) є одним з метаболітів вітаміну D, котрий перешкоджає визначенню 25OHD, [58]. Дослідження сироватки крові грудних дітей показали, що 3-епі-25OHD, може становити 9-61.1 % всього 25OHD, [ 59].

Зважаючи на проблему, NIST у співробітництві з NIH-ODS, для того щоб покращити порівнюваність лабораторних вимірювань 25OHD, розробили програму гарантії якості метаболітів вітаміну D (VitDQAP, Vitamin D Metabolites Quality Assurance Program). Також NIST/NIH сумісно підтримали метрологію

VitDQAP через SRM 972 Вітаміну D в сироватці крові людини, яка була першим гарантованим довідковим матеріалом для метаболітів вітаміну D і стала доступною для продажу в 2009 році. Попит на SRM 972 був неочікувано великим, тому поставки були вичерпані вже через рік. Його заміна, а саме SRM 972а був випущений на початку 2013 року. Обидва довідкових матеріали включають в себе чотири рівні вимірювань: 250HD, 250HD, 250HD, та 3-епі-25OHD<sub>3</sub>, які відображають зіткнення аналітичними лабораторіями з характерними проблемами при вимірюванні вітаміну D [60; 61]. Про міжлабораторні результати порівняння для SRM 972, 972а та 2972 VitDQAP повідомляють, зокрема Bedner M. et.al. [62], використовуючи такі методи детекції, як CLIA, EIA, RIA, LC-MS, LC-MS/MS та LC з ультрафіолетовим виявленням (LCUV, LC with ultraviolet absorbance detection).

Під час інтенсивної терапії Rousseau et.al. [63] визначали 25-ОН D<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> методом LC-MS/MS за допомогою стандартного набору фірми AB SCIEX QTRAP® (AB SCIEX, Framingham, MA, USA). Також рівень 250HD в сироватці крові людей визначали за допомогою трьох різних імунологічних обстежень. Два імунологічних обстеження були основані на хемілюмінесценції (CLIA) (Liaison®, DiaSorin, Stillwater, MN, USA and iSYS<sup>®</sup>, IDS, Boldon, UK), в той час як третє було флуоресцентним імунологічним обстеженням (FIA) (Vidas®, bioMérieux, Марси-л'Этуаль, Франція). Вільний 250HD вираховували на основі кожного з чотирьох випробувань 250HD, використовуючи раніше розроблену формулу [64] :free 25OH-D = total 25OH-D /  $(1 + (6 \times 10^3 \times ALB) + (7 \times 10^8 \times VDBP))$ . Авторами було показано, що метод LC-MS/ MS є кращим варіантом для визначення 250HD у пацієнтів, які знаходяться в критичному стані. Це пов'язано з тим, що процедура LC-MS/MS включає фазу депротеєїнізації і матричні ефекти, які супроводжували інші імунологічні обстеження та пов'язані із зміною концентрацій VDBP та ALB, - мінімізовані.

Для вирішення методологічних проблем, пов'язаних із використанням сироватки крові при ви визначенні 250HD Jones G. [24] пропонує відновлену оптимізовану сироватку 25-0H- Dis, як корисний біомаркер, який має великі перспективи для моніторингу дефіциту вітаміну D імунологічними методами у хворих з хронічним захворюванням нирок (CKD).

Мепа-Вгаvо et.al. [65] розробили кількісний аналітичний метод на основі автоматизованої платформи з фазою твердої екстракції (SPE, solid phase extraction) SPE–LC–MS/MS для визначення вітаміну D і семи найважливіших метаболітів, які використовують в клінічних і харчових областях. Крім вітамінів D<sub>2</sub> і D<sub>3</sub>, метод призначений для визначення таких метаболітів, як 25OHD<sub>2</sub>, 25OHD<sub>3</sub>, 1,25(OH)<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, 1,25(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub>, 24,25(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub> в сироватці крові людей. Метаболіт 25OHD<sub>3</sub>, зокрема, виявляли з чутливістю 1,2 пкг/мл та в діапазоні концентрацій 1,2 пкг/мл – 250 нг/мл, а 25OHD<sub>2</sub>: 0,25 нг/мл – 250 нг/мл. Розроблений метод був ратифікований шляхом дослідження сироваток, наданих DEQAS.

Одночасне визначення вітаміна  $D_2$ , вітаміна  $D_3$ , 25OHD<sub>2</sub> та 25OHD<sub>3</sub> у біологічних зразках шляхом оптимізації методу LC-MS/MS здійснили Adamec J. et.al. [66]. Детекцію здійснювали за допомогою потрійного тандемного масспектрометра (QQQ-MS/MS), оснащеного джерелом фотоіонізації атмосферного тиску. Різні форми вітаміну D розділяли використовуючи рідкий ацетон на спеціальних колонках. Чутливість визначення батьківських аналітів ( $D_2$  і  $D_3$ ) становила 20 нг/мл, а для гідроксильованих (25OHD<sub>2</sub> та 25OHD<sub>3</sub>) – 10 нг/мл. У біологічних зразках діапазон визначення досягав 200 нг/мл.

Розроблений Simpson C.A. et.al. [67] автоматичний аналізатор на основі хемілюмінесценції (IDS-iSYS, Immunodiagnostic Systems Ltd.) для визначення 25OHD був недавно узгоджений до RMP. Були проаналізовані 119 сироваток крові різних типів захворювань. Із восьми типів лише два, а саме гіпокальцемія і рак молочної залози, показали відсутність асоціації між стандартизованими даними та нестандартизованими. На думку авторів, це пов'язано з невеликим розміром вибірки для кожної з цих хворіб.

Сучасні українські випробувальні лабораторії залежать від поставок тест-систем із-за кордону. Так, лабораторія "Синево" (Україна) для визначення концентрації 25OHD<sub>3</sub> використовує імунохемілюмінесцентний метод (CLIA). Ціна одного аналізу з використанням тест-системи Architect i2000, ABBOT Diagnostics (США) становить 830 грн. [68].

Для імуноферментного визначення 25OHD, також використовують розроблені та запатентовані за кордоном стандарти та тест-системи (наприклад Immunodiagnostic Systems Ltd.), які без проблем можна замовити через Інтернет у фірм постачальників. Діапазон концентрацій, що може бути виявлений такими системами (Vitamin D3 (human) ELISA kit), становить 20 - 800 мкг/л. При цьому, для визначення концентрації специфічних антитіл найчастіше використовується широко відома біотин-авідинова система. Згідно принципу методу під час інкубації в комірках плати невідома кількість 250HD, зразка конкурує з відомою кількістю кон'югату біотину з 25OHD<sub>3</sub> за місця зв'язування на моноклональних антитілах. Для виявлення зв'язування, використовують кон'югований з пероксидазою авідин, який забезпечує кольорову реакцію завдяки внесенню в комірки тетраметилбензидину (TMB, tetramethylbenzidine). При цьому інтенсивність забарвлення є обернено пропорційною концентрації досліджуваного зразка. Межа виявлення складає 1,6 нг/мл.

Для розробки вітчизняної імунохімічної тестсистеми визначення вмісту 250HD<sub>3</sub> на сьогоднішній день отримані поліклональні антитіла [69]. Для імунізації використовували кон'югат 25OHD, з гемоціаніном, для імобілізації в комірках плати - кон'югат 25OHD, з овальбуміном. В результаті проведення непрямого імуноензимного аналізу ELISA було встановлено, що 50%-й рівень інтенсивності забарвлення досягається за розведення антисироваток 1:5000. Отримані дані дозволяють зробити висновок про перспективність їхнього використання для визначення вмісту 250HD, у сироватці крові шляхом поставлення конкурентного імуноензимного аналізу ELISA і конкурентного імунобіосенсорного визначення.

#### Новітні перспективні розробки на основі біосенсорних технологій для визначення вітаміну D

Визнання плейотропної ролі вітаміну D та висока поширеність його гіповітамінозу стимулюють розробку швидких і якісних методів визначення. На сьогоднішній день найбільш вдалою спробою високочутливого біосенсорного визначення активного метаболіту вітаміну D є запропонований Carlucci et.al. [70] електрохімічний сенсор. Для виконання електро-

хімічного аналізу використовували potentiostat *µ*-Autolab type III Metrohm (Herisau, Швейцарія). Вкрита шаром золота поверхня друкованих електродів (SPE, screen printed electrodes), була функціоналізована за допомогою самоасоційованого моношару (САМ) меркаптопропіонової кислоти (МПК). Карбоксильні групи МПК активували сумішшю EDC/NHS (N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide/Nhydroxysuccinimide; 1:1), депонованій на поверхні електрода. Вольтаметрична детекція вітаміну D забезпечувалася властивостями молекули ферроціану у складі 250HD<sub>2</sub>-FMTAD (4-ferrocenylmethyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione). Електрохімічні вимірювання виконували у 0,01 М ЗФР рН 7,4, використовуючи VDBP, що забезпечувало реакцію молекулярного комплексу (аддукту) 25ОНД<sub>3</sub>--FMTAD на протязі 30 хвилин з моноклональними антитілами (mono-AT та VDBP куплені в Gentaur, Brussels, Belgium). Відповідним чином були перевірені такі важливі характеристики біосенсора, як стабільність зв'язування (утворення комплексу 25OHD, з mono-AT) та можливість регенерації змінного електрода (0.5 М. NaCl pH 2,5). Була показана добра відтворюваність аналізів, принаймні для 10 циклів регенерації. 25OHD, був визначений в діапазоні концентрацій 20-200 нг/мл з межею виявлення 10 нг/мл, що цілком задовільняє потреби клінічної практики в розробці високочутливих методів детекції метаболіту.

Також Carlucci et.al. здійснена спроба розробки імуносенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) (SPR, Surface Plasmon Resonance) для визначення 25OHD<sub>3</sub> 3 використанням різних підходів. ППР вимірювання проводили за допомогою Autolab Springle SPR of EcoChemie (Utrecht, Нідерланди). Були здіснені: 1) пряме визначення 25OHD<sub>3</sub>; 2) модифікація поверхні сенсора золотими наночастинками (AuNPs) у випадку прямого визначення метаболіту; 3) непряме (конкурентне) визначення вітаміну D з використанням вітамін D зв'язуючого білка (VDBP). Імобілізація на поверхні чіпа моноклональних антитіл в концентрації 50 мкг/мл дозволила зареєструвати 25OHD<sub>3</sub> з межею виявлення 2 мкг/мл. Таким чином була підтверджена сама можливість прямого визначення 25OHD, методом ППР. Наступне закріплення золотих дисків на поверхні

трансдуктора (чіпа) збільшує чутливість визначення до 1 мкг/мл. Але значна зміна сигналу під час фази асоціації  $25OHD_3$  та швидке зменшення при його дисоціації, свідчать про відсутність стійкого сигналу сенсора на зв'язування метаболіту з поверхнею. На думку авторів, це пов'язано зі стеричними обмеженнями: дуже великий розмір AuNPs порівняно з невеликим розміром  $25OHD_3$  заважає зв'язуванню вітаміну D з антитілом. Конкурентний імуносенсорний аналіз, як альтернатива прямому визначенню, дозволяє реєструвати  $25OHD_3$  з межею виявлення 45 нг/мл.

На жаль, жоден з використаних для розробки ППР імуносенсора підходів не дає можливості задовільнити потреби клінічної практики (від 20 нг/мл), внаслідок недостатньої чутливості визначення метаболіту. У зв'язку з цим, Carlucci et.al. надалі для аналізу вмісту 25OHD<sub>3</sub> в реальних зразках сироватки крові пропонують застосовувати електрохімічний імуносенсор.

На нашу думку, складнощі, пов'язані з розробкою біосенсорів напряму пов'язані з видом аналіту (антитіла, ферменти, нуклеїнові кислоти, клітини, окремі організми та їх тканини; штучні полімери) та методами їх імобілізації на поверхні трансдуктора (електродах, поверхнях оптичних, пєзоелектирних, магнітних та ін.). Розвиток нових підходів для вирішення проблеми вдосконалення біосенсорних систем дозволить прискорити їхню розробку для високочутливого визначення вітаміну D.

#### Заключення

Вітамін D відіграє важливі ролі по всьому тілу і зв'язаний з багатьма хронічними хворобами і психічним здоров'ям. Дефіцит або недостатність вітаміну D набуває значимості предиктора розвитку широкого спектру патологічних станів, а також сприяє збільшенню показників як загальної смертності, так і летальності від серцево-судинної патології, онкопатології та захворювань органів дихання. Володіння точною інформацією про дефіцит вітаміну D і, пов'язаних з ним факторів ризику, дозволить підвищити ефективність заходів по охороні здоров'я населення, як в Україні, так і в цілому світі.

Високоякісну оцінку вмісту 25OHD<sub>3</sub>, як основного індикатора вмісту вітаміну D в орга-

нізмі людини, можна виконати, використовуючи універсальний і стандартизований аналітичний метод, доступний клінічним лабораторіям, який забезпечить надійні та точні кількісні результати з достатньо високою пропускною здатністю. Це висуває на перший план відсутність шкідливого впливу біологічної матриці та джерела іонізації, спрощення очищення (дериватизації), відсутність впливу С<sub>3</sub>-епімеру та інших перехресно реагуючих метаболітів і точність міжлабораторного порівняння.

Тому сьогодні різними лабораторіями у всьому світі продовжується стандартизація різних методів визначення вітаміну D. В останні роки LC-MS/MS розглядають як метод «золотого стандарту» для детекції його активних метаболітів, завдяки високій чутливості і специфічності. Оптимізація методу шляхом автоматизації типової підготовки відіграє важливу роль в посиленні чутливості, скороченні матричних ефектів та мінімізації помилок оператора. Незважаючи на "моду", у невеликих лабораторіях застосування LC-MS/MS є економічно невигідним, що пов'язано, знову ж таки, з порівняно великою типовою підготовкою зразків, достатньо складною технікою вимірювань та високою вартістю аналізів. Тому клінічні лабораторії, особливо на базі лікарень, мають фінансові та логістичні причини для того, щоб використовувати менш чутливі методи імунологічних досліджень, такі як CLIA та ELISA. Хоча різниця між антитілами у комплектах від різних постачальників, також створює певні труднощі для їхньої стандартизації. Роботи по вдосконаленню та стандартизації імунологічних методів, зокрема отримання високоселективних антитіл, продовжуються у сучасних дослідних лабораторіях.

Контроль над розробкою нових методик здійснює з 1989 року DEQAS, яка на сьогодні стала найбільш якісною програмою оцінки вітаміну D у всьому світі. В свою чергу, ратифікация протоколів VDSP дозволяє стандартизувати вимірювання 25OHD<sub>3</sub> попередніх досліджень та полегшує міжнародне порівняння сироваток 25OHD<sub>3</sub>, і таким чином, допомагає розвитку керівних принципів аналізу дефіциту вітаміну D.

Актуальною проблемою сучасної медицини є розробка аналітичних приладів для експрес-

ного визначення вітаміну D. Вперше запропонований електрохімічний біосенсор дозволяє проводити виявлення 25OHD<sub>3</sub> в діапазоні концентрацій 20-200 нг/мл з межею виявлення 10 нг/мл і може бути використаний в клінічній практиці.

В цілому, перспективи, які показує сьогодні новітня біосенсорна технологія, дуже реальні. Для того, щоб проектувати нові біосенсорні пристрої, доступний широкий діапазон перетворювачів та аналітів. Вони здатні забезпечити швидкість, низьку ціну, високу чутливість, невеликі розміри і достатню специфіку досліджень.

#### Список використаної літератури

- H. A. Bischoff-Ferrari. Optimal serum 25-hydroxyvitamin D levels for multiple health outcomes // Adv. Exp. Med. Biol., 810, pp. 500-525 (2014).
- [2]. C. C. Braegger, C. Campoy, V. Colomb et al. Vitamin D in the healthy European Pediatric population // JPGN., 56(6), pp. 692700 (2013).
- [3]. F. Cadario, S. Savastio, T. Cena. High Prevalence of Vitamin D Deficiency in Native versus Migrant Mothers and Newborns in the North of Italy: A Call to Act with a Stronger Prevention // Program PLoS One., 10(6): e0129586 (2015) Doi: 10. 1371/journal. pone. 0129586
- [4]. T. Voortman, E. H. Hooven, A. C. Heijboer et al. Vitamin D Deficiency in School-Age Children Is Associated with Sociodemographic and Lifestyle Factors // J. Nutr., 145 (4), pp. 791-798 (2015).
- [5]. V. V. Povorozniuk, V. Ya. Muts. Defitsyt ta nedostatnist vitaminu D u zhyteliv Ukrainy: vplyv sezonnoho faktora // Bol. Sustavy. Pozvonochnik, 1-2 (13-14), pp. 15-20 (2014) (*in Ukrainian*).
- [6]. O. S. Hoister, S. V. Dziadevych, O. H. Minchenko. Zastosuvannia suchasnykh biosensornykh tekhnolohii v ekotoksykolohichnomu monitorynhu deiakykh toksykantiv pryrodnoho (mikotoksyny) ta antropohennoho (pestytsydy) pokhodzhennia. Chastyna 2. Pestytsydy // Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 10 (4), pp. 41-59 (2013) (*in Ukrainian*).
- [7]. O. S. Hoister, S. V. Dziadevych, O. H. Minchenko. Zastosuvannia suchasnykh

biosensornykh tekhnolohii v ekotoksykolohichnomu monitorynhu deiakykh toksykantiv pryrodnoho (mikotoksyny) ta antropohennoho (pestytsydy) pokhodzhennia. Chastyna 1. Mikotoksyny // Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 10 (3), pp. 55-75 (2013) (*in Ukrainian*).

- [8]. A. Avenel, J. C. Mak, D. O'Connel. Vitamin D and vitamin D analogues for preventing fractures in post-menopausal women and older men // Cocrane database syst rev., 4, CD000227. Doi: 10. 1002/14651858 (2014).
- [9]. P. J. Iglar, K. J. Hogan. Vitamin D status and surgical outcomes: A systematic review // patient safety in surgery, 9:14, DOI 10. 1186/ s13037-015-0060-y (2015).
- [10]. A. F. Gombart. The vitamin Dantimicrobial peptide pathway and its role in protection against infection // Future Microbiol., 4 (9), pp. 11511165 (2009).
- [11]. A. A. Ginde, J. M. Mansbach, C. A. Camargo. Association between serum 25-hydroxyvitamin D level and upper respiratory tract infection in the Third National Health and Nutrition Examination Survey // Arch. Intern. Med., 169 (4), pp. 384-390 (2009).
- [12]. P. D. Davies, A. R. Martineau. Vitamin D and tuberculosis: more effective in prevention than treatment? // International journal of tuberculosis and lung disease., 19 (8), pp. 876-886 (2015).
- [13]. A. R. Martineau, A. K. Coussens, V. Nikolayevskyy et al. Ethnic variation in inflammatory profile in tuberculosis // Thorax., 67 (5), pp. 345-350 (2012).
- [14]. K. J. Allen, J. J. Koplin, A. L. Ponsonby et al. Vitamin D insufficiency is associated with challenge-proven food allergy in infants // J. Allergy Clin. Immunol., 131 (4), pp. 1109-1116 (2013).
- [15]. B. Muehleisen, R. L. Gallo. Vitamin D in allergic disease: shedding light on a complex problem // J. Allergy clin. immunol., 131 (2), pp. 324-329 (2013).
- [16]. T. Raftery, A. R. Martineau, C. L. Greiller et al. Effects of vitamin D supplementation on intestinal permeability, cathelicidin and disease markers in Crohn's disease: Results from a randomised double-blind placebo-controlled study // United european gastroenterology jornal, 3 (3), pp. 294-302 (2015).

- [17]. V. V. Povoroznyuk, N. A. Reznichenko, E. A. Maylyan. Vneskeletnye effekty vitamina D // Bol. Sustavy. Pozvonochnik, 1–2, pp. 19-25 (2014) (*in Russian*).
- [18]. M. E. Miettinen, L. Kinnunen, J. Leiviskä et al. Association of Serum 25-Hydroxyvitamin D with Lifestyle Factors and Metabolic and Cardiovascular Disease Markers: Population-Based Cross-Sectional Study (FIN-D2D) // PLoS One, 9 (7), e100235. (2014).
- [19]. M. Verdoia, A. Schaffer, C. Sartori et al. Vitamin D deficiency is independently associated with the extent of coronary artery disease // Eur. J. Clin. Invest., 44 (7), pp. 634-642 (2014).
- [20]. S. Pilz, K. Kienreich, A. Tomaschitz et al. Vitamin D and cardiovascular disease: update and outlook // Scand. J. Clin. Lab. Invest. Suppl., 243, pp. 83-91 (2012).
- [21]. B. Schöttker, U. Haug, L. Schomburg et al. Strong associations of 25-hydroxyvitamin D concentrations with all-cause, cardiovascular, cancer, and respiratory disease mortality in a large cohort study // Am. J. Clin. Nutr., 97 (4), pp. 782-793 (2013).
- [22]. J. D. McNally, K. O'Hearn, M. L. Balawson. Prevention of vitamin D deficiency in children following cardiac surgery: study protocol for a randomized controlled trial (Article) // Trials., 16 (1), pp. 676-825 (2015).
- [23]. J. Kumar, K. McDermott, G. Alison. Prevalence and correlates of 25-hydroxyvitamin D deficiency in the Chronic Kidney Disease in Children (CKiD) cohort // Pediatric nephrology, 1, pp. 1-9 (2015).
- [24]. G. Jones. Interpreting vitamin D assay results: Proceed with caution (Article) // Clinical jornal of the american society of nephrology, 10 (2), pp. 331-334 (2015).
- [25]. M. A. Bayani, R. Akbari, B. Banasaz, F. Saeedi. Status of Vitamin-D in diabetic patients // Caspian. J. Intern. Med, 5 (1), pp. 40-42 (2014).
- [26]. S. H. Abd-Allah, H. F. Pasha, H. A. Hagrass, A. A. Alghobashy. Vitamin D status and vitamin D receptor gene polymorphisms and susceptibility to type 1 diabetes in Egyptian children // Gene, 536 (2), pp. 430-434 (2014).
- [27]. I. Kostoglou-Athanassiou, P. Athanassiou, A. Gkountouvas, P. Kaldrymides. Vitamin D and glycemic control in diabetes mellitus

type 2 // Ther. adv. endocrinol. metab., 4 (4), pp. 122-128 (2013).

- [28]. K. Hosoda, et al. Identification and characterization of a vitamin D3 decomposition product bactericidal against Helicobacter pylori // Sci. Rep., 25(2), pp. 588-595 (2015).
- [29]. D. O. Labudzynskyi, O. V. Zaitseva, N. V. Latyshko et al. Vitamin D<sub>3</sub> contribution to the regulation of oxidative metabolism in the liver of diabetic mice // Ukr. Biochem J., 87 (3), pp. 75-90 (2015).
- [30]. W. B. Grant. Ecological studies of the UVBvitamin D-cancer hypothesis // Anticancer. Res., 32 (1), pp. 223-236 (2012).
- [31]. D. D. Bikle. Vitamin D and Cancer The Promise not yet Fulfilled // Endocrine, 46(1), pp. 29-38. (2014).
- [32]. J. Reichrath, K. Rass. Ultraviolet damage, DNA repair and vitamin D in nonmelanoma skin cancer and in malignant melanoma: an update // Adv. Exp. Med. Biol., 810, pp. 208-233. (2014).
- [33]. M. Berk, K. M. Sanders, J. A. Pasco et al. Vitamin D deficiency may play a role in depression // Med Hypotheses, 69, pp. 1316-1319 (2007).
- [34]. M. Schogl, M. F. Holick. Vitamin D and neurocognitive function // Clin. Interv. Aging., 9, pp. 559-568 (2014).
- [35]. O. Beauchet, C. P. Launay, B. Fantino et. al. Motor imagery of gait in non-demented older community-dwellers: performance depends on serum 25-hydroxyvitamin D concentrations // AGE, [37, pp. 18-25 (2015).
- [36]. M. R. Hoffman, P. A. Senior, D. R. Mager. Vitamin D Supplementation and Health-Related Quality of Life: A Systematic Review of the Literature // J. of the Academy of nutrition and dietetics., 115 (3), pp. 406-418 (2015).
- [37]. J. K. Lai, R. M. Lucas, M. S. Clements et al. Assessing vitamin D status: pitfalls for the unwary // Mol. Nutr. Food Res., 54, pp. 1062-1071 (2010).
- [38]. R. Bouillon, W. H. Okamura, A. W. Norman. Structure-function relationships in the vitamin D endocrine system // Endocr. Rev., 16, pp. 200–257 (1995).
- [39]. W. D. Fraser, A. M. Milan. Vitamin D assays: past and present debates, difficulties, and developments // Calcif. Tissue Int., 92, pp. 118-127 (2013).

- [40]. M. F. Holick. Vitamin D status: measurement, interpretation, and clinical application // Epidemiol., 19, pp. 73-8 (2009).
- [41]. M. D. Krasowski. Pathology consultation on vitamin D testing // J. Clin. Pathol., 136, pp. 507-514 (2011).
- [42]. C. T. Sempos, H. W. Vesper, K. W. Phinney et. al. Vitamin D status as an international issue: national surveys and the problem of standardization // Scand. J. Clin. Lab. Invest. Suppl., 243, pp. 32-40 (2012).
- [43]. R. F. Chun, B. E. Peercy, E. S. Orwoll et. al. Vitamin D and DBP: the free hormone hypothesis revisited // J. Steroid. Biochem. Mol. Biol., Pt A:132-7. Doi: 10. 1016/j. jsbmb. (2014).
- [44]. P. M. Brannon. Key questions in vitamin D research // Scand. J. Clin. Lab. Invest. Suppl., 243, pp. 154-162 (2012).
- [45]. C. E. Powe, M. K. Evans, J. Wenger et al. Vitamin D-binding protein and vitamin D status of black Americans and white Americans // N. Engl. J. Med., 369, pp. 1991–2000 (2013).
- [46]. A. Braun, D. Chang, K. Mahadevappa et al. Association of low serum 25-hydroxyvitamin D levels and mortality in the critically ill // Crit. Care Med., 39, pp. 671-677 (2011).
- [47]. C. T. Sempos, R. A. Durazo-Arvizu, N. Binkley et. al. Developing vitamin D dietary guidelines and the lack of 25-hydroxyvitamin D assay standardization: The ever-present past // J. Steroid. Biochem. Mol. Biol., http://dx. doi. org/10. 1016/j. jsbmb. 2015. 08. 027 (2015).
- [48]. S. Pilz, M. Gaksch, B. Hartaigh et. al. Vitamin D in Preventive Medicine // Anticancer Research, 35, pp. 2 1161-1170 (2015).
- [49]. G. Snellman, H. Melhus, R. Gedeborg et. al. Vitamin D status: a comparison between commercially available assays // PloS., 5(7), pp. 115-150 (2010).
- [50]. C. Le Goff, E. Cavalier, J. -C. Souberbielle et. al. Measurement of circulating 25-hydroxyvitamin D: A historical review (Review) // Practical Laboratory Medicine, 2, pp. 1-14 (2015).
- [51]. U. S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration (FDA), Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM). Guidance for Industry – Bioanalytical Method Validation- Revision 1. September 2013.
- [52]. S. A. Hsu, J. Soldo, M. Gupta. Evaluation

of two automated immunoassays for 25-OH vitamin D: comparison against LC-MS/ MS // J. Steroid. Biochem. Mol. Biol., 136, pp. 139-145 (2013).

- [53]. S. S. Tai, M. A. Nelson. Candidate Reference Measurement Procedure for the Determination of (24R),25-Dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> in Human Serum Using Isotope-Dilution Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry // Anal. Chem., 87(15). pp. 7964-7970 (2015).
- [54]. E. M. Mineva, R. L. Schleicher, M. Chaudhary-Webb. A candidate reference measurement procedure for quantifying serum concentrations of 25-hydroxyvitamin  $D_3$  and 25-hydroxyvitamin  $D_2$  using isotope-dilution liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Anal. Bioanal. Chem., 407(19), pp. 5615-5624 (2015).
- [55]. D. A. Volmer, L. R. B. C. Mendes, C. S. Stoces. Analysis of vitamin D metabolic markers by mass spectrometry: Current techniques, limitations of the «gold standard» method, and anticipated future directions (Article) // Mass Spectrometry Reviews, 34 (1), pp. 2-23 (2015).
- [56]. D. Enko, G. Kriegshauser, R. Stolba et. al. Method evaluation study of a new generation of vitamin D assays // Biochem. Med. (Zagreb)., 25(2), pp. 203-212 (2015).
- [57]. D. Enko, L. Fridrich, E. Rezanka et al. 25-hydroxy-vitamin D status: limitations in comparison and clinical interpretation of serum-levels across different assay methods // Clin. Lab., 60, pp. 1541-50 (2014).
- [58]. D. Bailey, K. Veljkovic, M. Yazdanpanah, K. Adeli. Analytical measurement and clinical relevance of vitamin D<sub>3</sub> C<sub>3</sub>-epimer // Clin. Biochem., 46, pp. 190-196 (2013).
- [59]. H. Ketha, H. Wadams, A. Lteif, R. J. Singh. Iatrogenic vitamin D toxicity in an infant--a case report and review of literature // J. Steroid. Biochem. Mol. Biol., 148, pp. 14-18 (2015).
- [60]. K. W. Phinney, M. Bedner, S. S. C. Tai et al. Development and certification of a Standard Reference Material for vitamin D metabolites in human serum // Anal. Chem., 84, pp. 956-962 (2012).
- [61]. M. Bedner, K. W. Phinney. Development and comparison of three liquid chromatographyatmospheric pressure chemical ionization/mass spectrometry methods for determining vitamin D metabolites in

human serum // J. Chromatogr. A., 1240, pp. 132-139 (2012).

- [62]. M. Bedner, K. A. Lippa, S. -C. Tai An assessment of 25-hydroxyvitamin D measurements in comparability studies conducted by the Vitamin D metabolites quality assurance program // Clin. chim. acta., 426, pp. 6-11 (2013).
- [63]. A. -F. Rousseau, P. Damas, M. Janssens, et. al. Critical care and vitamin D status assessment: What about immunoassays and calculated free 25OH-D? // Clinica Chimica Acta, 437 (1), pp. 43-47 (2014).
- [64]. C. E. Powe, C. Ricciardi, A. H. Berg et al. Vitamin D-binding protein modifies the vitamin D-bone mineral density relationship // J. Bone Miner. Res., 26, pp. 1609-1616. 65 (2011).
- [65]. A. Mena-Bravo, C. Ferreiri-Vera, F. Priego-Capote. Quantitative analytical method to evaluate the metabolism of vitamin D // Clinica chimica acta, 442, pp. 6-12 (2015).
- [66]. J. Adamec, A. Jannasch, J. Huang et. al. Development and optimization of an LC-MS/MS-based method for simultaneous quantification of vitamin  $D_2$ , vitamin  $D_3$ , 25-hydroxyvitamin  $D_2$  and 25-hydroxyvitamin  $D_3$  // J. of Separation Science, 34 (1), pp. 11-20 (2011).
- [67]. C. A. Simpson, A. M. Cusano, J. Bihuniak et. al. Effect of 25(OH) vitamin D reference method procedure (RMP) alignment on clinical measurements obtained with the IDS-iSYS chemiluminescent-based automated analyzer (Review) // J. of Steroid biochemistry and molecular biology, 148, pp. 41-46 (2015).
- [68]. Zh. O. Klimova, A. A. Zaft, V. V. Halytska, I. V. Boiko Defitsyt vitaminu D ta yoho suchasna laboratorna diahnostyka // Mezhdunarodnyy endokrinologicheskiy zhurnal, 2 (66), pp. 5-12 (2015).
- [69]. A. O. Mazanova, I. O. Shymanskyi, D. M. Petukhov ta in. Syntez koniuhata 25-hidroksyvitaminu D<sub>3</sub> z hemotsianinom moliuska ta oderzhannia imunnykh syrovatok // Biotechnologia Acta, 8 (3), pp. 45-55 (2015) (*in Ukrainian*).
- [70]. L. Carlucci, G. Favero, C. Tortolini et. al. Several approaches for vitamin D determination by surface plasmon resonance and electrochemical affinity biosensors // Biosensors and Bioelectronics, 40 (1), pp. 350-355 (2013).

Стаття надійшла до редакції 14.03.2016 р.

UDC 602.1:53.082.9+604.4:577.16

#### APPLICATION OF NEW TECHNOLOGIES FOR IDENTIFYING OF ACTIVE METABOLITES OF VITAMIN D (REVIEW)

Oksana S. Goister<sup>1</sup>, Vladimir Kriwenchuk<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>National University of Food Technologies 68 Volodimirskaia Street, 68, Kyiv, 01601
 <sup>2</sup>L. I. Medved's Research Center of preventive Toxicology and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise) 6 Heroiv Oborony str., Kyiv, 03680, Ukraine E-mail: gojstero@ukr.net

#### **Summary**

Existing methods of identification of vitamin D metabolites among which are liquid chromatography together with tandem mass spectrometry, high-yield liquid chromatography, radioimmunoassay, chemiluminescent immunological determination and solid-phase enzymoimmunoassay are analised in the review. The considered practical application of these techniques aiming to determine the active metabolites of vitamin D, is designated to eliminate interlaboratory discrepancy for the purpose of standardization. Such control both for already existing and for the new methods must comply with the system of external quality assessment of vitamin D. Most attention is paid to the development of new methods based on biosensor technology. The electrochemical and optical sensors that are the closest to the practical implementation namely to analyze the content of 25OHD<sub>3</sub> in real samples are characterized.

Brief analysis of the current state research aimed at studying of the effectiveness of vitamin D using and its metabolites for proper full body ensuring by them is done. Based on the published data it is shown that vitamin D addition improves living standards of the invalid people for a short period of time. However in general there are no enough evidences of the beneficial effects concerning long-term impact of its addition aiming the prospect of life quality. Awareness of the accurate information as to the levels provision with vitamin D enhances the effectiveness of the measures for public health protection.

**Keywords**: metabolites of vitamin D, 250HD<sub>3</sub>, analytical techniques, biosensors, automation, DEQAS

УДК 602.1:53.082.9+604.4:577.16

#### ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНИХ МЕТАБОЛІТІВ ВІТАМІНУ D (ОГЛЯД)

О. С. Гойстер<sup>1</sup>, В. Є. Кривенчук<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Національний університет харчових технологій вул. Володимирська, 68, Київ, 01601;
 <sup>2</sup>ДП «Науковий токсикологічний центр ім. Л. І. Медведя МОЗ України» вул. Героїв Оборони, 6, м. Київ, Україна, 03680 E-mail: gojstero@ukr.net

#### Реферат

В огляді здійснено критичний аналіз існуючих методів ідентифікації активних метаболітів вітаміну D, серед яких рідинна хроматографія у поєднанні з тандемною мас-спектрометрією, високоефективна рідинна хроматографія, радіоімунологічне обстеження, хемілюмінесцентне імунологічне визначення та твердофазний імуноферментний аналіз. Розглянуте практичне застосування цих методів для визначення активних метаболітів вітаміну D, покликане усунути міжлабораторну невідповідність з метою їх стандартизації. Такий контроль, як уже існуючих, так і нових методик, повинен відповідати вимогам системи зовнішньої якісної оцінки вітаміну D. Найбільшу увагу приділено розвитку нових методів, основаних на біосенсорних технологіях. Охарактеризовані електрохімічний та оптичний сенсори, найбільш близькі до практичного втілення, а саме – для аналізу вмісту 25-гідроксивітаміну D<sub>3</sub> в реальних зразках.

Здійснено стислий аналіз сучасного стану досліджень спрямованих на вивчення ефективності використання вітаміну D та його метаболітів для повноцінного забезпечення ними організму. На основі літературних даних показано, що доповнення вітаміну D покращує якість життя у хворого населення на короткий період часу. Але доказів сприятливого впливу довготривалого його доповнення з перспективою впливу на якість життя, в цілому, ще недостатньо. Володіння точною інформацією про рівні забезпеченості організму вітаміном D гарантує, надалі, підвищення ефективності заходів по охороні здоров'я населення.

Ключові слова: метаболіти вітаміну D, 25OHD<sub>3</sub>, аналітичні методи, біосенсори, автоматизація, DEQAS

### SENSOR MATERIALS

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 535. 375: 537. 226

### ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO $_{\rm 2}$

#### Б. П. Коман

Львівський національний університет імені І.Франка, факультет електроніки, 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50; e-mail: sonce\_28@ukr.net

### ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄ<br/>МОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO $_{\rm 2}$

#### Б. П. Коман

Анотація. На основі базових рівнянь нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні для твердотілих структур Si–SiO<sub>2</sub> розраховані енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO<sub>2</sub>: міжфазова енергія –  $\gamma_m$ , та міжфазовий натяг –  $\sigma_m$ . Досліджено вплив температури та X – випромінювання на поведінку цих параметрів. З'ясовано, що у діапазоні поглинутих доз X-опромінення (8·10<sup>1</sup>–10<sup>2</sup> Гр) відбувається перехід структури у рівноважний стан, що характеризується мінімумом міжфазової енергії. Встановлена кореляція між рівнем механічних напружень в структурі та міжфазовим натягом на межі Si/SiO<sub>2</sub>.

**Ключові слова**: міжфазова, кремній–діоксид кремнію, енергетичні параметри, границя розділу, поверхнева енергія

#### FEATURES INTERFACIAL INTERACTION IN SI-SIO, STRUCTURES

#### B. P. Koman

**Abstract**. Based on the basic equations of nonequilibrium thermodynamics and physics of surfaces for solid-state structures of Si–SiO<sub>2</sub> the mathematical model of interfacial interactions on the border of Si/SiO<sub>2</sub>, which allows to calculate the energy parameters: interfacial energy and tension. The influence of temperature and X-rays on the behavior of these parameters. Established that absorbed doses in the range defined by X-irradiation (8·10<sup>1</sup>–10<sup>2</sup> Gray) is a transition structure in a equilibrium state, characterized by a minimum interfacial energy. The correlation between the level of mechanical stresses in the structure and interfacial tension at the Si / SiO<sub>2</sub> are investigations.

Keywords: interphase, silicon, silicon dioxide, energy settings, the interface, surface energy

#### ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРАХ Si-SiO,

#### Б. П. Коман

Аннотация. На основании базовых уравнений неравновесной термодинамики и физики поверхности для твердотельных структур Si–SiO<sub>2</sub> расчитаны энергетические параметры межфазового взаимодействия на границе Si/SiO<sub>2</sub>: межфазовую энергию –  $\gamma_m$ , и межфазовое натяжение –  $\sigma_m$ . Исследовано влияние температуры и Х-облучения на поведение этих параметров. Установлено, что в диапазоне поглощенных доз Х-облучения (8·10<sup>1</sup>–10<sup>2</sup> Гр) происходит переход структуры в равновесное состояние, характеризуемое минимумом межфазной энергии. Установлена кореляция между уровнем механических напряжений в структуре и межфазным натяжением на границе Si/SiO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова**: межфазовая, кремний–диоксид кремния, энергетические параметры, граница раздела, поверхностная энергия

#### Вступ

Поверхневі енергетичні параметри твердих тіл є важливими характеристиками, що кількісно визначають адгезійні та реакційно-хімічні властивості їхніх поверхонь. Найбільш важливим параметром у цьому плані є поверхнева енергія (ПЕ), що по своїй сутності є надлишковою енергією приповерхневого шару твердого тіла внаслідок обриву зв'язків поверхневих атомів. Цей параметр є особливо важливим для сучасних нанотехнологій, оскільки він визначає межу дроблення кристалу кристалу певного типу та термодинамічну стабільність формованих наноструктур.

Відомо, що існують кореляційні залежності між ПЕ та деякими фізико-хімічними параметрами твердих тіл. Зокрема виявлена кореляція вільної ПЕ з молярною теплотою випаровування та сублімації, температурою та теплотою плавлення, роботою виходу електронів, молярним об'ємом розплаву та описуються певними інтерполяційними рівняннями [1-3]. В напівпровідниках певні кореляційні залежності спостерігаються для мікротвердості, температури плавлення, енергії атомізації та ін. [4-6]. На даний час досягнуті певні успіхи в оцінці ПЕ деяких типів кристалів, однак, відсутня методика, яка дозволяла б з єдиних позицій та достатньо точно оцінювати даний параметр для широкого кола об'єктів.

В практичному аспекті важливим є можливість ціленаправленої зміни ПЕ твердих тіл. В технології мікроелектроніки зміну ПЕ вільної поверхні кристалу здійснюють за допомогою зовнішніх впливів, наприклад електричного поля або обробки іонізаційним чи лазерним випромінюванням [7, 8].Найбільш ефективними, щодо індукованих змін поверхневих параметрів, зарекомендували себе лазерні технології для низки склоподібних напівпровідників та сенсибілізованих полімерних систем, в яких структурні зміни відбуваються безпосередньо шляхом перемикання зв'язків [8-11].

Більш складна ситуація є для структур, що володіють міжфазовими межами. Зокрема, типова технологічно сформована структура кремній-діоксид кремнію Si–SiO<sub>2</sub> є термодинамічно нерівноважною системою, для якої характерним є наявність розвинутої межі розділу Si/SiO<sub>2</sub> Внаслідок фізико-хімічної, термодинамічної та механічної несумісності контактуючих фаз між ними виникає складна міжфазова взаємодія, розуміння фізичної природи якої відкриває перспективи ефективної ціленаправленої зміни їхніх властивостей.

Сьогодні досягнуто значних успіхів у розумінні фізико-хімічних аспектів та рівноважної термодинаміки електронно–діркових процесів на границях " напівпровідник–напівпровідник " та " напівпровідник – діелектрик ". Але при створенні наноструктур важливе значення мають енергетичні параметри міжфазової взаємодії, що кількісно визначають характер такої взаємодії, зокрема енергія міжфазової взаємодії  $\gamma_m$  та міжфазовий натяг  $\sigma_m$ . Однак описаний вище підхід для гетерофазних границь, що базується лише на основі рівноважної термодинаміки, тим не менше, не дає змоги оцінити ці параметри.

Активне вивчення процесів змочування та розтікання рідин (розплавів) на поверхні твердого тіла на початку минулого століття стимулювало дослідження міжфазової взаємодії в системах "тверда фаза – рідка фаза" та "рідка фаза-пара (газ)". Результатом стало відоме рівняння Юнга [12], яке зв'язує міжфазові тензопараметри для систем "рідина- тверде тіло" та "рідина – газ" і яке не втратило актуальності на даний час. Однак міжфазова взаємодія в системі "тверда фаза (1) – тверда фаза(2)" на сьогодні практично не досліджена, існують лише деякі емпіричні співвідношення, які мають обмежене застосування [12]. Тому окреслена проблема вимагає комплексного підходу у вивченні взаємодії двох фаз з використанням аналізу фізико-хімічної, термодинамічної та механічної сумісності взаємодіючих фаз.

Слід зазначити, що для мікроелектронних структур Si–SiO<sub>2</sub> енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO<sub>2</sub> є дуже важливими у практичному використанні, оскільки саме вони визначають степінь адгезійних зв'язків. Формуючись в нерівноважних умовах, така міжфазова границя є джерелом внутрішніх механічних напружень, областю локалізації зарядів та точкових дефектів, що загалом приводить до нестабільності електричних параметрів приладної структури. Однак не зважаючи на важливість цієї проблеми, для структур Si–SiO<sub>2</sub> на даний час відсутні адекватні моделі такої взаємодії та числові значення енергетичних параметрів.

Метою даної роботи є створення моделі міжфазової взаємодії для розрахунку енергетичних параметрів на границі Si/SiO<sub>2</sub>: міжфазової енергії –  $\gamma_m$ , міжфазового натягу –  $\sigma_m$ , дослідження їхньої поведінки під впливом зовнішніх факторів з перспективою прогнозованої зміни цих параметрів для формування термодинамічно стабільних структур.

#### 1. Розрахунок міжфазових енергетичних параметрів

Особливостями досліджуваної структури з позицій міжфазової взаємодії є наступні фактори: 1) міжфазова межа формується між двома матеріалами діелектричної природи, тому електрична компонента міжфазової енергії матиме, в основному дипольний характер; 2) електричний заряд в межах границі розділу Si/SiO<sub>2</sub>, на відміну від структур Si-ме, є просторово розподіленим по товщині сформованого шару за складним законом з одночасною його локалізацією великої густини в шарі SiO<sub>2</sub> безпосередньо біля міжфазової границі. Така зарядова ситуація може суттєво змінюватися під дією радіаційного чи електропольового впливу; 3) міжфазова взаємодія в структурі Si-SiO<sub>2</sub> реалізовується між двома матеріалами різного структурного упорядкування (кристал – аморфне середовище).

Для системи "діелектрик – напівпровідник" використано макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла. Зокрема розглянемо систему рівнянь та граничних умов для опису змін енергетичних параметрів  $\sigma_{\mu}\gamma$ ), які характеризують термодинамічний стан системи контактуючих тіл [15,16]. Тоді співвідношення для термодинамічної моделі поверхневого шару в області металу (*x*>0) (квазістатична ситуація) можуть бути представлені в декартових координатах *x*, *y*, *z* (*x* – перпендикулярна до поверхні розділу) у вигляді:

$$Div\sigma + \rho \cdot \omega \cdot \vec{E} = 0, \quad \Delta \varphi = \rho \cdot C_{\varphi} \cdot \varphi / \varepsilon_{0}, \quad (1)$$

$$\varphi = -\Phi_0; \quad \varphi + \psi = const; \quad \sigma_x = -\frac{\varepsilon_0}{2} \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2$$
 при  $x = 0.$  (2)

$$\sigma_{ij} = \left( \left( K - \frac{2}{3}G \right) e - \alpha_t K \cdot \Delta T - K(\beta \varphi + \beta_c c) \right) \delta_{ij} + 2Ge_{ij}, \quad (3)$$

$$\omega_{v} = \rho \omega = \rho C_{\varphi} (\varphi - \gamma_{t} \cdot \Delta T) + \beta K e - \rho \eta_{c} c .$$
(4)

$$\mu_c = d_c c + d_t \cdot \Delta T + \beta_c K \frac{e}{\rho} - \eta_c \varphi, \quad \Delta T = T - T_0, \quad (5)$$

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \qquad \gamma = \gamma_e + \xi \gamma_d, \qquad (6)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi \gamma_d)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho \cdot C_{\varphi}}{\varepsilon_0}}, \quad (7)$$

 $\sigma_y + p = 0$  (для x = h) (p = 100 кПа – атмосферний тиск). (8)

Тут  $\gamma$ ,  $\sigma_h$  – поверхнева енергія (ПЕ) і поверхневий натяг у випадку контактування напівпровідника з інертним газовим середовищем

(повітря), тиск в якому p = 100 кПа;  $\gamma_e = \int_0^h w_e dx$ – електрична складова поверхневої енергії  $\gamma$ ;  $\gamma_d = \int_0^h w_d dx$  – механічна складова ПЕ;

$$w_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 \quad i \quad w_d = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4v\sigma_y)}{2E} + \frac{(1 - v)\sigma_y^2}{E} \quad -$$

густини електричної та механічної складових ПЕ; h – ефективна товщина поверхневого шару;  $\sigma_{ii} e_{ii}$  – компоненти тензорів механічних напружень  $\sigma$  і деформацій e (*i*, *j* = 1, 2, 3);  $\sigma_{11} = \sigma_{xx}^{o} \sigma_{x}; \sigma_{22} = \sigma_{yy}^{o} \sigma_{y}; \mu_{c}, c - xiмiчний потен$ ціал і концентрація домішки;  $\delta_{ii}$  – символи Кронекера; е – перший інваріант тензора деформацій;  $\rho$  – питома густина матеріалу;  $\omega_{\mu}$ ,  $\omega$  обємна і масова густини електричного заряду відповідно;  $\phi = \Phi - \Phi_0$  – відхилення модифікованого електричного потенціалу Ф електричних зарядів від його рівноважного значення Ф<sub>0</sub> в об'ємі тіла на відстані х>30 нм від поверхні ( $\Phi = M_e/z_e$ ,  $M_e$  – хімічний потенціал електрона провідності металу;  $z_e$  – електричний заряд одиниці маси електронів провідності ( $[M_{]}=Дж/кг, [z_{]}=Kл/кг, [\Phi]=B$ );  $\Psi$  – скалярний потенціал напруженості електричного поля ([ $\Psi$ ]=B);  $\psi = \Psi - \Psi_0$  – відхилення потенціалу Ψ від його рівноважного значення Ψ<sub>a</sub>;  $E = \nabla \Psi = grad \Psi$  – напруженисть електричного поля;  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м- електрична постійна;  $\Delta T = T - T_0$  – зміна температури; K, G модулі об'ємного стиску і зсуву; Е, v – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона; C<sub>а</sub>-питома електроємність; к – величина, обернена до відстані, на якій об' ємний заряд у поверхневому шарі змінюється в e раз;  $\beta$  – електрострикційний коефіцієнт об'ємного розширення;  $\xi$  – коефіцієнт (безрозмірний), який характеризує зміну поверхневої енергії у при зміні її механічної складової  $\gamma_d$ , якщо при цьому електрична складова у залишається незмінною

рактеристики матеріалу (напівпровідника які входять в рівняння стану (4), (5) і у (6).

Для більш адекватної відповідності моделі (1)–(8) сучасним фізичним уявленням, необхідно врахувати зміщення Z<sub>b</sub> подвійного електричного шару по відношенню до границі твердого тіла (напівпровідника). З цією метою використаємо відому формулу [14]:

$$Z_{b} = \frac{3}{4k_{F}} \left( \frac{\pi}{2} + \left( \frac{5E_{V}}{3E_{F}} - 1 \right) \times \right.$$

$$\times \arcsin \sqrt{\frac{3E_{F}}{3E_{F}} + 5E_{V}} - \sqrt{\frac{5E_{V}}{3E_{F}}} \right), \qquad (9)$$

 $E_F$  – енергія Фермі;  $E_v$  – робота виходу електрона провідності  $k_F$  – хвильовий вектор Фермі.

Якщо в рівняннях (6) – (8) (при врахуванні (1)–(5), (9)) задати  $\gamma$ ,  $\sigma_h$  (поверхневі енергію і натяг), то отримаємо систему 4-х рівнянь імітаційного моделювання для визначення фізичних  $\xi$ , k,  $\beta$  і геометричної характеристики hповерхневого шару для напівпровідника, який знаходиться в інертному газовому середовищі (повітрі) при тиску p = 100 кПа. Використовуючи значення k, знаходимо  $C_{\varphi}$  і  $\Phi_0$  за допомогою співвідношень (7), (9) :

$$C_{\varphi} = \frac{\varepsilon_0 \cdot k^2}{\rho}, \quad \Phi_0 = \frac{q_0 W_e}{2\varepsilon_0 k^2} \cdot \left(2 - \exp\left(-kZ_b\right)\right), \quad (10)$$

де  $W_e$  – обємна густина електронів провідності далеко від поверхні (на відстані більше 30 нм) ([ $W_e$ ]=1/м<sup>3</sup>).

Значення поверхневого натягу  $\sigma_{h}$  визначають з експериментальних досліджень [14], а поверхневої енергії  $\gamma$  – експериментально та теоретично. Серед теоретичних робіт слід відзначити вибіркові результати, отримані для низки металів з використанням методу функціоналу густини [17,18]. Добру узгодженість з експериментом дає емпірична формула для  $\gamma$  в [19] :

$$\gamma = a_R \cdot \frac{E_V}{R^2} - a_C \,, \tag{11}$$

где R – атомний радіус;  $a_R$ ,  $a_C$  – эмпіричні константи ( $a_R$ =7128;  $a_C$ =110 Дж/м<sup>2</sup>). Зокрема,

Підставляючи (12) в (11), отримуємо:

напівпровідники: 
$$a_R = -0,01334;$$
 (14)  
 $a_C = -2,1778 \ Дж/м^2.$ 

Поверхневий натяг  $\sigma_h$  і поверхностневу енергію  $\gamma$  звязує співвідношення Херінга [20]:

$$\sigma_h = K_R \left( \gamma + \Xi \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \Xi} \right)_T \right).$$
(15)

Тут у співвідношенні (15) введено  $K_R$ – множник для узгодження розмірностей  $([K_R] = \frac{N \cdot m^2}{m \cdot J})$ , оскільки $[\sigma_h] = \frac{N}{m}; [\gamma] = \frac{J}{m^2}; \Xi$  – площа поверхні тіла,  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Xi}\right)_T$  – характеризує зміну поверхневої енергії у процесі деформації поверхневого шару при постійній температурі *T*.

Виходячи з моделі, в якій міжфазовий шар складається з двох частин, міжфазову енергію  $\gamma_m$  і міжфазовий натяг  $\sigma_m$  на границі розділу "підкладка (напівпровідник) – діелектрик" визначимо за допомогою співвідношень [13]:

$$\sigma_m = \int_{-H}^{H} \sigma_y dx, \ \sigma_y = \sigma_z, \tag{16}$$

$$\gamma_m = \gamma_e + \xi_m \gamma_d, \quad \gamma_e = \int_{-H}^{H} w_e dx; \quad \gamma_d = \int_{-H}^{H} w_d dx.$$
 (17)

Здесь  $\xi_m$  – фізична характеристика міжфазового шару (безрозмірна)

$$\left(\frac{\partial \gamma_m}{\partial \gamma_d}\Big|_{\gamma_e=const} = \xi_m\right)$$
; 2*H* – його ефективна тов-

щина;  $\gamma_e$ ,  $\gamma_d$  – електрична і механічна складові міжфазової енергії  $\gamma_m$  аналогічно як в (6).

Умову рівноваги міжфазового шару запишемо, по аналогії до умови рівноваги поверхневого шару, у вигляді:

$$\frac{\partial \gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi_m \gamma_d)}{\partial k} = 0.$$
 (18)

Сформулюємо граничні умови для межі розділу середовищ "напівпровідник — діелектрик" (при x = 0), що відповідають подвійному електричному шару, утвореному зі сторони на-

півпровідника вільними електронами провідності, а зі сторони діелектрика – зв'язаними електричними зарядами :

$$\varphi_{+} = -\Phi_{0}; \quad z_{-} = -Z_{e}; \quad j_{x}^{+} = j_{xe}^{-}; \quad \sigma_{y}^{+} = \sigma_{y}^{-}; \quad \sigma_{x}^{+} = \sigma_{x}^{-};$$
$$\Psi^{+} = \Psi^{-}; \quad \vec{u}^{+} = \vec{u}^{-}; \quad E_{\tau}^{+} = E_{\tau}^{-}; \quad D_{x}^{+} - D_{x}^{-} = \Omega, \quad (19)$$

де  $\sigma_x^{\pm}, \sigma_y^{\pm} = \sigma_z^{\pm}$  – механічні напруження по нормалях до поверхні разділу середовищ, відповідно;  $\vec{u}^{\pm}$ -переміщення;  $E_{\tau}^{\pm}$  – дотична складова напруженості електричного поля;  $D_x^{\pm}, P_x^{\pm}$  – складові векторів індукції електричного поля і поляризації, які направлені по нормалі (по осі *x*) до границі розділу середовищ (*x*=0);  $\Omega$ -густина поверхневих (надлишкових, нескомпенсованих) зарядів (створених вільними електронами).

#### 2. Числові значення міжфазових енергетичних параметрів та їхня поведінка під впливом зовнішніх факторів. Експериментальні дослідження.

Для числових розрахунків енергетичних параметрів міжфазової взаємодії використано наступні значення фізичних параметрів вихідних матеріалів (модуля Юнга *E*, коефіцієнта Пуассона *v*, поверхневих натягу  $\sigma_h$  та енергії  $\gamma$ , концентрації вільних електронів або частинок зв язаних зарядів *q*), [21]:

$$E_{-} = 138 \ \Gamma \Pi a; \nu_{-} = 0,27; q_{-} = 5,0 \cdot 10^{28} \ 1/m^3;$$
  
 $\sigma_{h-} = 1,829 \ H/m, \gamma_{-} = 1,623 \ Дж/m^2 \ (Si);$   
 $E_{-} = 78 \ \Gamma \Pi a; \nu_{-} = 0,17; q_{-} = 15 \cdot 10^{28} \ 1/m^3;$   
 $\sigma_{h-} = 1,367 \ H/m, \gamma_{-} = 1,267 \ Дж/m^2 \ (SiO_2).$ 

В результаті розрахунків для нормальних умов отримано значення шуканих параметрів:  $\gamma_m$ =4,56 Дж/м<sup>2</sup> та  $\sigma_m$ =5,0 Н/м.

Відтак, числові величини енергетичних параметрів міжфазової взаємодії у досліджуваній структурі (Si–SiO<sub>2</sub>) суттєво перевищують аналогічні у структурах "Si–метал (Cu,Al,Au,Cr)" ( $\gamma_m$ : 0,27; 08; 0,12; 0,31 Дж/м<sup>2</sup> та  $\sigma_m$ : 0,61; 0,10; 0,37;0,75 Н/м [13]), що зумовлено більшим вкладом у них електричної складової поверхневої енергії взаємодіючих фаз. Близькі значення цих параметрів до приведених "металевих" є і в "альтернативній" структурі – "Cu–SiO<sub>2</sub>"  $\gamma_m = 0,1$  Дж/м<sup>2</sup> та  $\sigma_m = 0,11$  Н/м. Отож, при створенні структур на базі діелектричних (напівпровідникових) матеріалів наявність металу в якості контактуючої шару різко знижує потужність подвійного електричного приповерхневого шару.

Змінюючи вклад механічної складової у поверхневу енергію взаємодіючих фаз, можна керувати енергетичними параметрами міжфазової взаємодії. Останнє можна реалізувати, використовуючи температурну залежність модуля Юнга взаємодіючих фаз [21]. Це дозволяє побудувати температурну залежність енергетичних параметрів  $\gamma_m$ , $\sigma_m(T)$  (рис. 1).



#### Рис. 1. Температурна залежність енергії міжфазової взаємодії (1) та міжфазового натягу (2) в структурі Si–SiO<sub>2</sub>.

Видно, що досліджувані параметри зменшуються зі зростанням температури практично за лінійним законом, причому ця зміна у використовуваному інтервалі температур сягає близько 50%.

Ефективним способом зміни структури міжфазової межі є, як відомо, радіаційне опромінення. У праці [22] виявлені селективні радіаційно-індуковані зміни параметрів МОНтранзисторів, зумовлені особливостями міжфазової взаємодії в Si–SiO<sub>2</sub> при Х-опроміненні в певних температурних областях. Останнє свідчить про селективну зміну міжфазової взаємодії за рахунок зміни електричної складової міжфазової енергії. Тому важливим аспектом проблеми є дослідження впливу радіаційного випромінювання на поведінку міжфазових енергетичних параметрів.

Використовувані в роботі шари діоксиду кремнію формували методом комбінованого

окислення пластин кремнію в атмосферах сухого та вологого кисню при температурі 1150°С. В якості підкладок використовували стандартні пластини монокристалічного кремнію діаметром 102 мм та товщиною 380 мкм марок КЭФ – 7,5 (111) та КДБ – 10 (100).

Тестові *IЧ*–спектри пропускання отриманих структур *p*–Si–SiO<sub>2</sub>, демонстрували всі характерні смуги поглинання, притаманні об'єктам такого типу [24,25]. Зокрема смуги близько 1080 (основна смуга) та 800 см<sup>-1</sup>, які зв'язані з валентними коливаннями та коливаннями кільцевої структури SiO<sub>4</sub> – тетраедра в аморфному SiO<sub>2</sub>, смуга при 3600 см<sup>-1</sup>, що зумовлена наявністю силанових груп з водневим зв'язком на поверхні та об'ємі шару та смуга поглинання біля 2360 см<sup>-1</sup>, внаслідок наявності гідратованих груп типу Si–H [26].

Для оцінки радіаційно-індукованих змін поверхневої енергії Si використані експериментальні дозові залежності мікротвердості після *X*-опромінення при глибині вдавлювання індентора, рівній товщині шару SiO<sub>2</sub> (досягнення міжфазової границі). Останній параметр оцінювався стандартно за величиною мікротвердості. Для розрахунку змін ПЕ під дією опромінення використовувався взаємозв'язок між цим параметром та мікротвердістю [23].

На рис. 2 приведені розраховані дозові залежності енергії міжфазової взаємодії та міжфазового натягу після *Х*-опромінення. Як видно, така залежність володіє складним характером зі збільшенням поглинутої дози опромінення та свідчить про значні структурні зміни міжфазової межі у процесі опромінення.



Рис. 2. Залежність енергії міжфазової взаємодії (1) та міжфазового натягу (2) в структурі Si–SiO, від поглинутої дози Х–опромінення.

Для радіаційно-індукованих змін міжфазових енергетичних параметрів можна виділити три характерні стадії їхньої зміни. На першій, у дуже вузькому діапазоні доз,  $\gamma_m$  та  $\sigma_m$  стрімко зростають. Для наступної, другої стадії, характерним є їхнє різке зменшення з досягненням насичення упродовж короткого діапазону (10<sup>1</sup> – 8 ·10<sup>1</sup>) Гр поглинутої дози.

На третій стадії характерним є стрімке наростання досліджуваних параметрів та вихід на насичення аж до максимальної дози опромінення.

В цьому аспекті доцільно прослідкувати взаємозв'язок характерного параметру, який визначає адгезійні властивості взаємодіючих компонент (наприклад рівень механічніх напруження) зі зміною характерного енергетичного параметру – міжфазового натягу. Враховуючи специфіку межі розділу та зарядову ситуацію в її околі найбільш ефективно такі зміни реалізувати під дією іонізуючого випромінювання.

Досліджувалися залежності рівня механічних напружень від поглинутої дози X-опромінення в структурах Si-SiO<sub>2</sub> з різною товщиною окислу. Використовувалися кремнієві пластини товщиною 360 мкм, окислені комбінованим окисленням з товщиною оксидного шару 1,2 та 2,1 мкм. Механічні напруження у структурах визначалися по зміщенню інтерференційних максимумів (111) на дифрактограмах від кремнієвої підкладки. Результати, усереднені по не менше семи вимірюваннях, приведені на рис. 3.



Рис. 3. Залежність рівня механічних напружень в структурах Si–SiO<sub>2</sub> від поглинутої дози X – опромінення.

Вихідні структури володіють значними напруженнями, що сягають значення близько 10<sup>9</sup> Па. Очевидно на самій міжфазовій границі ці значення досягають і більшої величини, оскільки використана *X*-методика дає усереднене по товщині напруження.

Як видно з рис.3, Х-опромінення супроводжується частковою релаксацією напружень, однак цей процес має накопичувальний характер, а сам характер зміни рівня напружень з дозою опромінення далекий від монотонної поведінки. Останнє свідчить про складні процеси трансформації під дією опромінення міжфазової межі розділу, дефектно-домішкової системи та структурної сітки SiO<sub>2</sub>. Зокрема, на першому етапі в інтервалі невеликих доз рівень напружень в межах похибки вимірювань залишається без змін, однак навіть при таких дозах в структурі проходить інтенсивне радіаційно-індуковане дефектоутворення. На другій стадії проходить стрімка релаксація напружень (майже на порядок) до мінімальних значень. Наступний етап збільшення поглинутої дози опромінення приводить до зростання напруження та переходом його до насичення. Останні значення дещо менші від рівня напружень вихідної структури.

Отож дія *X*-опромінення супроводжується складним характером релаксації напружень в Si-SiO<sub>2</sub>, які в загальному випадку повторюють приведений вище хід енергетичних параметрів міжфазової взаємодії (рис. 2). Останнє свідчить про взаємну кореляцію процесів міжфазової взаємодії та механізмів формування напружень на межі Si/SiO<sub>2</sub>.

Приведені результати дозволяють зробити також важливі висновки про термодинамічну стабільність досліджуваних структур. Зокрема в межах певних доз X-опромінення реалізується перехід структури Si-SiO<sub>2</sub> у рівноважний стан, що характеризується мінімумом міжфазової енергії. Загалом така поведінка міжфазових енергетичних параметрів з ростом дози опромінення є результатом складних механізмів дисипації енергії в Si-SiO<sub>2</sub>, що описуються, імовірно, законами нерівноважної термодинаміки.

#### Висновки

1. Для твердотілих структур Si–SiO<sub>2</sub> на основі моделі, що включає базові рівняння нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні вперше розраховані енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO<sub>2</sub>: міжфазова енергія –  $\gamma_m$  та міжфазовий натяг –  $\sigma_m$ 

2. Міжфазова межа Si/SiO<sub>2</sub> володіє відносно великими, щодо аналогічних границь в структурах "метал(Cu,Al,Au,Cr) – Si", значеннями параметрів енергетичної міжфазової взаємодії:  $\gamma_m = 4,56 \text{ Дж/м}^2$  та  $\sigma_m = 5,0 \text{ H/m}$ , що зумовлено збільшенням в них вкладу електричної складової поверхневої енергії взаємодіючих фаз.

3. Для досліджуваних структур наявним є інтервал поглинутих доз *X*—опромінення (8·10<sup>1</sup>—10<sup>2</sup> Гр), в межах якого енергія міжфазової взаємодії та міжфазовий натяг приймають мінімальні значення. З'ясовано, що в межах встановлених доз *X*—опромінення реалізується перехід структури у більш рівноважний стан, відносно вихідного, що характеризується мінімумом міжфазової енергії.

4. Встановлена кореляція між рівнем механічних напружень та міжфазовим натягом на межі Si/SiO<sub>2</sub>

5. Аналіз поведінки енергетичних та адгезійних параметрів можна використовувати для прогнозування результатів міжфазової взаємодії з метою вибору контактуючих пар для термодинамічно стабільних структур, що володіють з наперед визначеними значеннями енергетичних параметрів міжфазової взаємодії та механічних напружень.

#### Список використаної літератури

- [1]. V. N. Eremenko, P. S. Martsenyuk. Svobodnaya poverhnostnaya energiya i ee korelyatsiya s drugimi svoystvami // V sb. Kapilyarnyie i adgezionnyie svoystva. – K. : Naukova dumka. – 1987. – P. 3-16 (*in Russian*).
- [2]. V. K. Semenchenko. Poverhnostnyie yavleniya v metallah i splavah. – M. : Gostehteoretizdat, 1957. – 491 p. (*in Rus-sian*).
- [3]. L. L. Kunin. Poverhnostnyie yavleniya v metallah. – M. : Metallurgizdat, 1955. – 304 p. (*in Russian*).
- [4]. B. N. Osherin. On surface energies of A<sup>N</sup> B<sup>8 N</sup> semiconduction compounds // Phys. Status solidi (a). 1976. Vol. 34, No.1. pp. 181–187.
- [5]. B. F. Ormont. O svyazi mezhdu himicheskoy i mehanicheskoy prochnostyu ochen tverdyih tel. //DAN SSSR – 1956. – Vol.

106, No. 4. – pp. 687–690. (in Russian).

- [6]. B. F. Ormont. O zavisimosti mezhdu energeticheskimi, elektrofizicheskimi i mehanicheskimi svoystvami poluprovodnikov / B. F. Ormont // DAN SSSR. 1959. – Vol. 124, No. 1. pp. 129-133. (*in Russian*).
- [7]. V. Z. Kanchukoev, A. Z. Kashezhev, A. X. Mambetov, V. A. Sozaev. Vliyanie elektricheskogo polya na poverhnostnuyu energiyu i rabotu vyihoda elektrona tonkih plenok splavov schelochnyih metallov // Pisma v ZhTF. – 2001. – Vol. 28, No. 12. – pp. 57–61. (*in Russian*).
- [8]. E. V. Monahov. Strukturnyie i kompozitnyie perestroyki v OS – Ge – SiO2 – Si (111) pri impulsnom lazernom obluchenii. // Mikroelektronika. – 1997. – Vol. 26, No. 1. – pp. 64–70. (*in Russian*).
- [9]. B. P. Koman, T. A. Klish. Fotoinduktsirovannyie izmereniya uprugih postoyannyih plYonok stekloobraznogo selenida myishyaka// Ukr. fiz. zh. – 1987. – Vol. 32, No. 3. – pp. 453-457. (*in russian*).
- [10]. B. P. Koman, Yu. A. Eliseev Strukturna model stekol sistem As-Ge-S // VIsnik LDU. – 1985. – pp. 31–35. (Seriya fizichna, No. 19) (*in Ukrainian*).
- [11]. D. M. Vinnik, B. P. Koman, I. V. Savitskiy, N. I. Yushin Vliyanie tolschinyi na fotoindutsirovannyiy sdvig kraya propusknaniya plYonok As60Se40 // Elektronnaya tehnika. – 1987. – Ser. IM, No. 32. Sb. ref. NNOKR. – P. 63. (*in Rus-sian*).
- [12]. V. Missol. Poverhnostnaya energiya razdela faz v metallah. Per. s polsk. – M. : Metallurgiya, 1978. – 176 p. (*in russian*).
- [13]. B. P. Koman., V. N. Yuzevich. Intrinsic mechanical stresses and thermodynamic parameters of the adhesive in the system a metal condensate - monocrystalline silicon// Fiz. Sol. St. – 2012. – Vol. 54. – No. 7. – pp. 1335–1341.
- [14]. P. M. Soprunyuk, V. M. Yuzevich. EnergetichnI harakteristiki poverhnevih shariv. – Lviv: FMI Im. G. Karpenka NAN Ukrayini, SPOLOM. – 2005. – 292 p. (*in Ukrainian*).
- [15]. Yu. V. Naydich Kontaktnyie yavleniya v

metallicheskih rasplavah. – Kiev: Naukova dumka. 1972. – 196 p. (*in Russian*).

- [16]. B. D. Summ, Yu. V. Goryunov. Fizikohimicheskie osnovyi smachivaniya i rastekaniya. – M. : Himiya, 1976. – 486 p. (*in Russian*).
- [17]. W. J. Gibs The collected works, V. 1. Thermodynamics, New Haven, 1948, Vale Univ. Press.
- [18]. V. A. Levin. Vvedenie v kvantovuyu himiyu tverdogo tela. – M. : Himiya, 1974. – 389 p. (*in Russian*).
- [19]. B. N. Oscherin. Poverhnostnaya energiya poluprovodnikov tipa A2V4S52 i steklovanie ih rasplava // Fizika poverhnostnyih yavleniy v rasplavah. Ch. 2. Groznyiy, 1978. – pp. 22 – 26. (*in Russian*).
- [20]. Ch. Kittel. Vvedenie v fiziku tverdogo tela. – 1978. – Moskva : Nauka. – 436 p. (*in Russian*).
- [21]. Tablitsyi fizicheskih velichin: Spravochnik (Moskva: Mir: 1972). (*in Russian*).
- [22]. B. P. Koman Temperature selectivity of

radiation exposure on silicon MOSFETs. // Fiz. tehn. Semiconductors 2014 – Vol. 48. – Issue 5. – pp. 677-683.

- [23]. Yu. S. Boyarskaya. Deformirovanie kristallov pri ispyitaniyah na mikrotverdost.
  Kishinev: Shtintsa. - 1972. - 233p. (*in Russian*).
- [24]. V. I. Sokolov, V. V. Plotnikov, A. M. Skvortsov R.A. Haletskiy. Statsionarnoe okislenie kremniya // Izvestiya VUZov. Elektronika. – 2001. – No. 1. – pp. 17–21. (*in Russian*).
- [25]. A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio. Hydrogen–induced electronic states and vibrational modes in hydrogenated amorphous silicon nitride // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128. – No. 7. – pp. 1545-1551.
- [26]. C. R. Helms, E. H. Poindexter. The siliconsilicon dioxide systems: its microstructure and imperfections // Rep. Prog. Phys. 1994. – Vol. 57. – pp. 791-852.

Стаття надійшла до редакції 17.03.2016 р.

UDC 535. 375: 537. 226

#### FEATURES INTERFACIAL INTERACTION IN Si-SiO<sub>2</sub> STRUCTURES

#### B. P. Koman

Lviv Ivan Franko National University, faculty of electronics

#### **Summary**

The Si/SiO<sub>2</sub> boundary interphase is a source of internal mechanical stresses, localized charges and points defects. It cause the unstability of electrical parameters of Si-SiO<sub>2</sub> instrument structure. However, in sprite of the great importance of the problem, today we do not have appropriate model of interphase interaction and numerical data of it energy parameters.

The aim is to develop the model of interphase interaction for numerical calculation of energy parameter within Si/SiO<sub>2</sub> boundary: interfacial energy  $-\gamma_m$ , interfacial tension  $-\sigma_m$ . To conduct the investigation of such parameters under influence of external factors to predict the changes in these parameters for formation of thermo stable structures.

Base on equations of nonequilibrium thermodynamics and surface physics of Si-SiO<sub>2</sub> solid-state structures the energy parameters of interphase interaction on Si-SiO<sub>2</sub> boundary: interfacial energy  $-\gamma_m$ , interfacial tension  $-\sigma_m$  were calculated. For the first ime those parameters were evaluated:  $\gamma_m = 4,56 \text{ J/m}^2 \text{ ta} \sigma_m = 5,0 \text{ N/m}$ . It was shown that energy parameters is significantly higher in investigated structure (Si-SiO<sub>2</sub>) in compare with "Si-MetaJM (Cu,Al,Au,Cr)" ( $\gamma_m$ : 0,27; 0,8; 0,12; 0,31 \text{ J/m}^2,  $\sigma_m$ : 0,61; 0,10; 0,37; 0,75 N/m)

ra "Cu-SiO<sub>2</sub>" ( $\gamma_m$ : 0,1 J/m<sup>2</sup>,  $\sigma_m$ : 0,11 N/m). The influence of temperature and X-rays on such parameter was investigated. In the range of X-rays absorbed dose (8·10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> Gray) the transition in equilibrium was found. It characterized with minimum interphase energy. The correlation with mechanical tension in structure and interphase tension in Si-SiO<sub>2</sub> were established.

The analyses of investigated energy parameters can be used for prediction of interphase interaction in choice of thermodynamically stable contacting boundary structures with pre-defined parameters of interphase interaction and mechanical tension.

Keywords: interphase, silicon-dioxide silicon, energy parameters, boundary interphase, surface energy

УДК 535. 375: 537. 226

#### ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO<sub>2</sub>

#### Б. П. Коман

Львівський національний університет імені І.Франка, факультет електроніки, 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50; e-mail: sonce 28@ukr.net

#### Реферат

Міжфазова границя Si/SiO<sub>2</sub> є джерелом внутрішніх механічних напружень, областю локалізації зарядів та точкових дефектів, що є причиною нестабільності електричних параметрів приладної структури Si–SiO<sub>2</sub>. Однак незважаючи на важливість цієї проблеми, для цих структур на даний час відсутні адекватні моделі міжфазової взаємодії та числові значення її енергетичних параметрів.

Метою даної роботи є створення моделі міжфазової взаємодії для розрахунку енергетичних параметрів на границі Si/SiO<sub>2</sub>: міжфазової енергії –  $\gamma_m$ , міжфазового натягу –  $\sigma_m$ , дослідження їхньої поведінки під впливом зовнішніх факторів з перспективою прогнозованої зміни цих параметрів для формування термодинамічно стабільних структур.

На основі базових рівнянь нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні для твердотілих структур Si–SiO<sub>2</sub> розраховані енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO<sub>2</sub>: міжфазову енергію –  $\gamma_m$  та міжфазовий натяг –  $\sigma_m$  Уперше отримано значення шуканих параметрів:  $\gamma_m$ =4,56 Дж/м<sup>2</sup> та  $\sigma_m$ =5,0 Н/м. Встановлено, що числові величини енергетичних параметрів у досліджуваній структурі (Si–SiO<sub>2</sub>) суттєво перевищують аналогічні у структурах "Si–метал (Cu,Al,Au,Cr)" ( $\gamma_m$ : 0,27; 08; 0,12; 0,31 Дж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_m$ : 0,61; 0,10; 0,37;0,75 Н/м) та "Cu–SiO<sub>2</sub>" ( $\gamma_m$ =0,1 Дж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_m$ =0,11 Н/м).

Досліджено вплив температури та X - випромінювання на поведінку цих параметрів. З'ясовано, що у діапазоні поглинутих доз X-опромінення (8·10<sup>1</sup>–10<sup>2</sup> Гр) відбувається перехід структури у рівноважний стан, що характеризується мінімумом міжфазової енергії.Встановлена кореляція між рівнем механічних напружень в структурі та міжфазовим натягом на межі Si/SiO<sub>2</sub>

Аналіз поведінки досліджуваних енергетичних параметрів можна використовувати для прогнозування результатів міжфазової взаємодії з метою вибору контактуючих пар для термодинамічно стабільних структур, що володіють наперед визначеними значеннями параметрів міжфазової взаємодії та механічних напружень.

Ключові слова: міжфазова, кремній–діоксид кремнію, енергетичні параметри, границя розділу, поверхнева енергія

### SENSOR MATERIALS

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 621.315.592; 535.37

#### ГЕТЕРОШАРИ α-ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ

М. М. Сльотов<sup>+</sup>, О. М. Сльотов<sup>++</sup>, О. С. Гавалешко

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221 +M.Slyotov@chnu.edu.ua, ++O.Slyotov@chnu.edu.ua

#### ГЕТЕРОШАРИ а-ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ

М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, О. С. Гавалешко

Анотація. Досліджено оптичні та люмінесцентні властивості гетерошарів гексагонального α-ZnSe, отриманих методом ізовалентного заміщення на α-CdSe. Вперше визначено величини параметрів зонної структури –  $\Delta_{cr} = 0,07$  eB і  $\Delta_{so} = 0,37$  eB. Встановлено, що люмінесценція α-ZnSe є високотемпературною до 550 K, визначається домінуючим випромінюванням зв'язаних на ізовалентній домішці Cd екситонів і міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду. Висока квантова ефективність  $\eta = 8-10$  % люмінесценції гетерошарів α-ZnSe дозволяє використовувати їх в якості джерел стабільного випромінювання, а також у сенсорах реєстрації зміни температури.

Ключові слова: гетерошар, ізовалентне заміщення, оптичне відбивання, високотемпературна фотолюмінесценція

#### a-ZnSe HETEROLAYERS FOR SENSORS

M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, O. S. Gavaleshko

Abstract. The optical and luminescent properties of hexagonal  $\alpha$ -ZnSe heterolayers, obtained by isovalent substitution for  $\alpha$ -CdSe have been investigated. For the first time defined the parameters of the band structure  $-\Delta_{cr} = 0,07 \text{ eV}$  i  $\Delta_{so} = 0,37 \text{ eV}$ . It was found that  $\alpha$ -ZnSe luminescence is high temperature up to 550 K, determined by the dominant radiation of excitons bounded on Cd isovalent impurity and interband recombination of free charge carriers. The high quantum efficiency  $\eta$ =8-10 %

of heterolayers  $\alpha$ -ZnSe luminescence allows to use them as a source of stable radiation, as well as sensors that registered the temperature changes.

Keywords: heterolayers, isovalent substitution, optical reflection, high temperature photoluminescence

#### ГЕТЕРОСЛОИ а-ZnSe ДЛЯ СЕНСОРОВ

#### М. М. Слётов, А. М. Слётов, А. С. Гавалешко

Аннотация. Исследованы оптические и люминесцентные свойства гетерошаров гексагонального  $\alpha$ -ZnSe, полученных методом изовалентного замещения на  $\alpha$ -CdSe. Впервые определены величины параметров зонной структуры –  $\Delta_{cr} = 0,07$  эВ і  $\Delta_{so} = 0,37$  эВ. Установлено, что люминесценция  $\alpha$ -ZnSe есть высокотемпературной аж до 550 K, обусловлена доминирующим излучением связанных на изовлентной примеси Cd экситонов и межзонной рекомбинацией свободных носителей заряда. Высокая квантовая эффективность  $\eta = 8-10$  % люминесценции гетерослоев  $\alpha$ -ZnSe позволяет использовать их в качестве источников стабильного излучения, а также в сенсорах регистрации изменения температуры.

Ключевые слова: гетерослои, изовалентное замещение, оптическое отражение, высокотемпературная фотолюминесценция

Важливою задачею сучасної сенсорної електроніки є розробка і виготовлення приладів з розширеними функціональними можливостями. Для них є необхідним забезпечення стабільності і повторюваності властивостей при екстремальних умовах експлуатації. Відповідні сенсорні структури можуть отримуватись як вдосконаленням існуючих і пошуком нових конструкцій, так і виявленням перспективних для використання матеріалів [1]. Для виготовлення оптоелектронних приладів (світлодіодів, фотоприймачів тощо) широко використовуються широкозонні ІІ-VI напівпровідники. Серед них важливу роль відіграє селенід цинку, ширина забороненої зони якого становить  $E_g = 2,7$  еВ при 300 К і охоплює мало опанований короткохвильовий діапазон. До того ж, його прямозонність сприяє високій ефективності випромінювальної рекомбінації. Монокристали ZnSe кристалізуються тільки в кубічну (сфалеритну) структуру. Разом з тим, перехід до α-модифікації може викликати не тільки зміну  $E_{\rm g}$ , але й привести до появи нових властивостей, що притаманні матеріалам з гексагональною структурою. Широко використовувані методи отримання кристалів та шарів такої модифікації є складними і при певних екстремальних умовах не повністю забезпечують стабільність властивостей та параметрів, зокрема при високих температурах. Тому актуальним постає питання пошуку методу отримання селеніду цинку гексагональної модифікації, вивчення його основних властивостей та оптичних процесів і можливостей практичного використання.

Гетерошари селеніду цинку гексагональної модифікації отримувалися методом ізовалентного заміщення [2]. За ним проводився ізотермічний відпал монокристалічних підкладинок α-CdSe у насиченій парі цинку. Процес відбувався в евакуйованих до 10<sup>-4</sup> Торр кварцових ампулах, у яких підкладки селеніду кадмію і наважка елементарного цинку знаходилися на протилежних її краях. Реакція утворення гетерошарів описується наступним рівнянням

$$CdSe_{T_B} + Zn_{\Gamma} \rightarrow ZnSe_{T_B} + Cd_{\Gamma}$$
, (1)

де індекси «Тв» і «Г» відповідають твердому і газоподібному станам реагентів.

Досліджувалися оптичні та люмінесцентні властивості утворених гетерошарів. Оптичні процеси вивчалися на універсальній оптичній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням  $\lambda$ -модуляції [3]. Основними її складовими є дифракційний монохроматор МДР-23, фотопомножувач ФЕП-79, галогенна лампа ELC/С з монотонним гладким спектром і азотний лазер ЛГН-21 з довжиною хвилі збуджуючого випромінювання  $\lambda \sim 0,337$  мкм ( $\hbar\omega \sim 3,68$  eB). Оптичний сигнал реєструвався системою синхронного детектування. Диференціальні криві першої похідної вихідного спектра вимірювалися на частоті модуляції  $\Omega$  [4].

Вивчення оптичного відбивання підтвердили гексагональну структуру кристалічної гратки отриманих гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe. Виміряні за  $\lambda$ -модуляцією диференціальні криві  $R'_{\omega}$  характеризуються трьома піками, рис. 1.



Рис. 1. Спектри  $\lambda$ -модульованого оптичного відбивання підкладинок  $\alpha$ -CdSe (1) та гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe (2). На вставці — структура енергетичних зон досліджуваних напівпровідників з гексагональною кристалічною граткою. Т = 300 К.

Енергетична відстань між екстремумами зони провідності  $E_c$  і валентної зони  $E_v$  є шириною забороненої зони і становить  $E_g = 2,89$  еВ. Таке значення перевищує  $E_g = 2,7$  еВ для кубічного селеніду цинку, проте добре корелює з величиною  $E_g = 2,88$  еВ для  $\alpha$ -ZnSe [5]. Внаслідок розщеплення валентної зони гексагональної структури на три підзони, зумовленого спін-орбітальною взаємодією  $\Delta_{so}$  і кристалічним полем  $\Delta_{CR}$ , відбуваються відповідні оптичні переходи. За ними вперше визначено величини головних параметрів зонної структури, які становлять  $\Delta_{CR} = 0,07$  еВ і  $\Delta_{so} = 0,37$  еВ.

Зазначимо, що утворення нової хімічної сполуки ZnSe на поверхні α-CdSe також підтверджується зміною чорного кольору поверхні підкладинки на жовто-зелений, характерний для ZnSe. Х-променеві дослідження виявили гексагональну кристалічну структуру як підкладинки, так і утвореного гетерошару.

Отриманим гетерошарам  $\alpha$ -ZnSe властива інтенсивна фотолюмінесценція (ФЛ) з максимумом при енергіях фотонів  $\hbar \omega_m = 2,65$  еВ при 300 К, рис. 2.



Рис. 2. Спектр фотолюмінесценції гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe (1) та складова смуга, зумовлена міжзонним випромінюванням (2). На вставці – залежність положення максимуму  $\hbar \omega_m$  (3) та інтенсивності I (4) від рівня фотозбудження L. T = 300 K.

Вона характеризується високою квантовою ефективністю  $\eta \sim 8-10$  %, визначеною за відомою методикою [6]. Дослідження властивостей ФЛ показали, що положення максимуму залежить від рівня збудження *L*, врізка на рис. 2. До того ж, інтенсивність *I* залежить від рівня збудження за законом  $I \sim L^{1.5}$ . Такі властивості домінуючої блакитної смуги ФЛ притаманні для випромінювання, зумовленого анігіляцією екситонів при їх непружному розсіюванні на вільних носіях заряду [7].

В області енергій фотонів  $\hbar \omega > E_g$  також спостерігається складова смуга випромінювання. Вона умовно позначена символом A. Для даного випромінювання характерна незалежність положення максимума від L, а форма смуги апроксимується аналітичним виразом для зон-зонної рекомбінації [8]

$$N_{\omega} \sim (\hbar \omega)^2 \sqrt{\hbar \omega - E_g} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar \omega - E_g}{kT}\right).$$
 (2)

Це вказує на те, що випромінювання в цій області формується внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду. Її присутність свідчить про достатньо високу якість отриманих гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe. Проведені окремі дослідження дозволили визначити температурний коефіцієнт зміни  $E_g$ , а саме  $dE_g/dT \approx 5,1\cdot10^4$  eB/K. У цілому, спектральна область ФЛ, її висока квантова ефективність і встановлена природа складових смуг свідчать про можливість використання гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe в якості ефективного люмінесцентного джерела випромінювання у мало опанованому короткохвильовому оптичному діапазоні  $\lambda = 0,40\div0,55$  мкм.

Важливою властивістю випромінювання є його високотемпературність. Дослідження показали, що при нагріванні від кімнатної температури 300 К до 400 К, інтенсивність люмінесценції зменшується лише на 20 %, рис. 3.



Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів α-ZnSe отримані при T = 300 K (1), T = 440 K (2), T = 490 K (3) і T = 540 K (4).

Зазначимо, що для кристалів β-ZnSe і переважаючої більшості ІІ-VI сполук при 410 ÷ 430 К випромінювання згасає на 90%, що визначається температурним гасінням рекомбінаційних процесів через прості локальні рівні [8]. Залишкова інтенсивність на досліджуваних шарах α-ZnSe становить близько 18% від початкової і спостерігається при  $T = 500 \div 550$  К. Це вказує на те, що у формуванні такого випромінювання домінуючу роль відіграють ізоелектронні пастки [9]. Вони формують глибокі рівні, на яких не виключається локалізація екситонів. Їх природа визначається характером процесів ізовалентного заміщення, яке відповідає за утворення гетерошарів α-ZnSe. Найбільш ймовірною є можливість утворення в них залишкових атомів Сd базової підкладинки. При такому характері епітаксії "всередину речовини" важливим є можливість зв'язування на ізовалентній домішці (ІВД) електрона (чи дірки) [10]. Короткодіючий потенціал ІВД обумовлює його локалізацію в межах однієї комірки кристалічної гратки та істотну деформацію хвильової функції і її локалізацію поблизу ІВД таким чином, що максимум радіальної частини практично співпадає з межею потенціальної ями [9]. Зазначимо, що більш строгий розгляд таких процесів є складним внаслідок відсутності строгої теорії електронного спектра глибоких домішок. Тому це потребує окремих подальших досліджень. Проте, важливим для практичного використання є стійкість таких станів до впливу високих температур.

Для практичного використання гетерошарів α-ZnSe важливими виявилися наступні властивості люмінесценції. Півширина спектра зменшується з 0,14 еВ при 300 К до 0,1 еВ при 570 К. Спектральна область випромінювання при цих температурах змінюється з 2.25÷3.0 eB до 2,35÷2,65 eB. Проте, характер спектрального розподілу не змінюється, а в області енергії фотонів більших за Е<sub>о</sub> інтенсивність випромінювання зазнає більш стрімкого спаду порівняно з низькоенергетичним діапазоном. Візуально колір випромінювання змінюється при збільшенні температури з синього ( $\lambda \sim 0,46$  мкм) до зеленого  $(\lambda \sim 0.505 \text{ мкм})$ . Це може бути використано у різного типу сенсорах при реєстрації зміни температури. Також, важливим для практичного використання є встановлена експериментально повторюваність характеру зміни спектрів та інтенсивності у максимумі при багатократних повторних вимірюваннях. До того ж, характеристики і властивості гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe, отриманих ізовалентним заміщенням на монокристалах  $\alpha$ -CdSe характеризуються їх повторюваністю при стендових дослідженнях на протязі 2,5 років.

Таким чином, використання методу ізовалентного заміщення дозволяє отримувати гетерошари нестабільної модифікації α-ZnSe на базових монокристалах α-CdSe. Структура їх енергетичних зон характерна для гексагональних кристалів. Вперше визначено величини розщеплення валентної зони на підзони під дією кристалічного поля  $\Delta_{CR} = 0,07$  eB і спін-орбітальної взаємодії  $\Delta_{so} = 0,37$  eВ при  $E_{a} = 2,89$  eB. Отримані гетерошари  $\alpha$ -ZnSe характеризуються інтенсивною люмінесценцією з високою квантовою ефективністю *η* ~ 8-10 %. Їй властива стійкість до високих температур, включаючи T = 550-570 К. Характер і властивості домінуючого випромінювання обумовлені наявністю ізовалентної домішки Cd, на якій можливе зв'язування екситонів, що визначає природу домінуючого випромінювання. У високоенергетичній області  $\hbar \omega > E_{\sigma}$  спостерігається випромінювання внаслідок міжзонних переходів вільних носіїв заряду. Для отриманих гетерошарів α-ZnSe характерна висока температурна і часова стабільність та повторюваність властивостей і параметрів.

#### Список використаної літератури

 A. N. Georgobiani. Wideband semiconductors A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> and perspectives of their application // Advances in Physical Sciences, 113(1), pp. 129-155 (1974).

- [2]. M. M. Slyotov, B. M. Sobistchanskiy, E. V. Stets. Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectronical devices // SPIE, 4425, pp. 272-276 (2000).
- [3]. V. P. Makhniy, M. M. Slyotov, E. V. Stets, I. V. Tkachenko, V. V. Gorley, P. P. Horley. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // Thin Solid Films, 450, pp. 222-225 (2004).
- [4]. A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, Yu. V. Ozerov, I. M. Tighineanu. Application of modulation spectroscopy to study defects in wide-gap semiconductors // Proceedings of the Lebedev Physical Institute, 163, pp. 39-100 (1985).
- [5]. T. V. Gorkavenko, S. M. Zubkova, V. A. Makara, L. N. Rusina. Temperature dependence of the band structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and CdTe wurtzite-type semiconductor compounds // Semiconductors, 41(8), pp. 886-896 (2007).
- [6]. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy. Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // Acta Physica Polonica A, 122(6), pp. 1041-1043 (2012).
- [7]. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence, 1-2, pp. 514-527 (1970).
- [8]. V. P. Gribkovskii. The theory of Light Absorption and Emission in Semiconductors. Nauka i Teknika, Minsk. 464 p. (1975).
- [9]. V. I. Fistul. Doping impurity atoms in semiconductors (state and condition). Fiz. -Mat. Lit., M. 432 p. (2004).
- [10]. A. N. Georgobiani, M. K. Sheinkman. Physics of A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> compounds. Mir, M. 320 p. (1986).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

UDC 621.315.592; 535.37

#### a-ZnSe HETEROLAYERS FOR SENSORS

M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, O. S. Gavaleshko

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsjubynskyi Str. Chernivtsi 58012, Ukraine 0(37)2244221 M.Slyotov@chnu.edu.ua, O.Slyotov@chnu.edu.ua

#### Summary

The problem of obtaining of zinc selenide with new properties as a result of possible transition from cubic to hexagonal structure is discussed. This task is solved by growing of  $\alpha$ -ZnSe heterolayers by the method of isovalent substitution. According to this method an isothermal annealing of  $\alpha$ -CdSe single-crystal substrates was carried out in the saturated pair of zinc in an evacuated to  $10^{-4}$  Torr. and sealed quartz ampoule. Hexagonal structure of  $\alpha$ -ZnSe is confirmed by researches of optical reflection with using of  $\lambda$ -modulation. It significantly increased the sensitivity and allow first determine the main parameters of the band structure  $\Delta_{cr} = 0,07$  eV i  $\Delta_{so} = 0,37$  eV.  $\alpha$ -ZnSe heterolayers is characterized by intense photoluminescence in the blue range with high quantum efficiency  $\eta = 8-10\%$ . Stability of photoluminescent properties is observed at high temperatures, including 550-570 K. The dependence of parameters of the dominant band from the excitation level is typical for the annihilation of bound excitons. The luminescence of  $\alpha$ -ZnSe heterolayers is characterized by high temperature stability over time and reproducibility of results. This allows using them as high sources of optical shortwave radiation and in sensors of temperature changes in the range of 300-570 K.

Keywords: heterolayers, isovalent substitution, optical reflection, high temperature photoluminescence.

УДК 621.315.592; 535.37

#### ГЕТЕРОШАРИ α-ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ

М. М. Сльотов<sup>+</sup>, О. М. Сльотов<sup>++</sup>, О. С. Гавалешко

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221 +M.Slyotov@chnu.edu.ua, ++O.Slyotov@chnu.edu.ua

#### Реферат

Обговорюється проблема отримання селеніда цинку з новими властивостями внаслідок можливого переходу від кубічної до гексагональної структури. Поставлена задача вирішується вирощуванням гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe методом ізовалентного заміщення. За ним проводився ізотермічний відпал монокристалічних підкладинок  $\alpha$ -CdSe у насиченій парі цинку в евакуумованій до 10<sup>-4</sup> Торр. і запаяній кварцовій ампулі. Отримання гексагональної структури підтверджується дослідженнями оптичного відбивання з використанням  $\lambda$ -модуляції. Вона істотно підвищила чутливість і дозволила вперше визначити величини головних параметрів зонної структури -  $\Delta_{cr} = 0,07$  еВ і  $\Delta_{so} = 0,37$  еВ. Гетерошари α-ZnSe характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією у синьо-блакитній області з високою квантовою ефективністю  $\eta = 8-10$  %. Фотолюмінесцентним властивостям притаманна стійкість при високих температурах, включаючи 550-570 К. Залежність параметрів домінуючої смуги випромінювання від рівня збудження характерне для анігіляції зв'язаних екситонів. Для люмінесценції гетерошарів α-ZnSe властива висока температурна і часова стабільність та повторюваність. Це дозволяє використовувати їх як в якості високотемпературних джерел оптичного короткохвильового випромінювання, так і у сенсорах призначених для реєстрації зміни температури в діапазоні 300-570 К.

**Ключові слова:** гетерошар, ізовалентне заміщення, оптичне відбивання, високотемпературна фотолюмінесценція

## SENSORS AND INFORMATION SYSTEM

# СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

УДК 004.722

#### РЕКОНФІГУРАЦІЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ ЗА УМОВИ ВПЛИВУ ДЕСТАБІЛІЗУЮЧИХ ФАКТОРІВ

#### Д. П. Кучеров

Центральний науково-дослідний інститут озброєння та військової техніки Збройних Сил України, пр. Повітрофлотський, 286, Київ – 49, 03049, d\_kucherov@ukr.net

#### РЕКОНФІГУРАЦІЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ ЗА УМОВИ ВПЛИВУ ДЕСТАБІЛІЗУЮЧИХ ФАКТОРІВ

#### Д. П. Кучеров

Анотація. Розглядається мультисенсорна система, що складається з обмеженої кількості вимірювальних сенсорів, систем зв'язку та індикації результату вимірювання. На підставі подібності побудови мультисенсорної системи і комп'ютерних мереж подається аналіз відомих топологій передачі вимірювальної інформації на індикаторний пристрій. Маршрут передачі інформації від віддаленого сенсору до пункту контролю встановлюється за умовою мінімальності тривалості. Вимірювання в умовах природних та штучних перешкод вимагає певної реконфігурації початкової топології, адекватність якої аналізується за схемою «загибельрозмноження».

Ключові слова: мультисенсорна система, топологія, реконфігурація, схема «загибельрозмноження»

# RECONFIGURATION MULTISENSORY SYSTEM IN CONDITIONS OF IMPACT OF DESTABILIZING FACTORS

#### D. P. Kucherov

**Abstract**. In this paper considered the multi-sensor system that consist of a limited number of measurement sensors, communication system and system where displaying the measurement result. Based on the similarity of construction of multi-sensor system and computer network topologies is given analysis of known way transmission of measurement data to a display device. The route of

transmission of information from a remote sensor to the control point established for a minimum length of the data transmission path. The measurements under natural and artificial obstacles requires some reconfiguration of the starting topology that adequately analyzed by a "death-reproduction" scheme.

Keywords: multisensory system, topology, reconfiguration, "death-reproduction" scheme

#### РЕКОНФИГУРАЦИЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ

#### Д. П. Кучеров

Аннотация. Рассматривается мультисенсорная система, состоящая из ограниченного количества измерительных сенсоров, систем связи и индикации результата измерения. На основании сходства построения мультисенсорной системы и компьютерных сетей даётся анализ известных топологий передачи измерительной информации на индикаторное устройство. Маршрут передачи информации от удаленного сенсора к пункту контроля устанавливается при условии минимальной продолжительности. Измерения в условиях естественных и искусственных помех требуют определенной реконфигурации начальной топологии, адекватность которой анализируется по схеме «гибель-размножение».

Ключевые слова: мультисенсорная система, топология, реконфигурация, схема «гибельразмножение»

Останнім часом широкого застосування отримують мультисенсорні системи завдяки значним досягненням в галузі наноелектроніки, біології та за рахунок застосування нових способів оброблення інформації, що відзначається бурхливим ростом кількості публікацій в зазначеному напряму [1-10]. Їх відомими прикладами є сенсорні панелі сучасних телекомунікаційних засобів, електронні аналізатори смаку та запаху, мережі безпровідних датчиків виконавчих пристроїв.

У військовій сфері мультисенсорні системи знаходять застосування при проведенні розвідки, моніторингу навколишнього середовища, діагностики стану складних вимірювальних систем. Досвід останніх локальних конфліктів свідчить, що в якості датчиків мультисенсорної розвідувальної системи застосовують безпілотні летальні апарати (наприклад, розробка БПЛА «Орлан-10» передбачає групу 4-6 апаратів, що передають інформацію один-одному і далі на пункт керування) [6-8, 10]. Їх використання стає ефективним при дослідженнях територій великого розміру або застосуванні завад. Отримання інформації про повітряну обстановку можливо від багатоканальної радіолокаційної системи, в якій кожний канал є окремим сенсором [11].

За своєю суттю мультисенсорна система являє собою сукупність взаємозв'язаних датчиків невисокої ефективності. Але в разі застосування підвищуються показники ïΧ продуктивності системи, її надійність та живучість. Оброблення інформації від такої системи за певними алгоритмами може дати суттєві результати, які не можна отримати найдосконалішими звичайними приборами з одним вимірювальним сенсором. Структурно мультисенсорна система має ієрархічну чи мережеву конфігурацію, що складається з вузлів, роль яких виконують сенсори, та зв'язки між ними. Певні переваги над ієрархічною конфігурацією має мережева структура системи, перш за все в часі обміну інформації між вузлами мережі, але стає надзвичайно складною при збільшенні кількості вузлів. Створення мультисенсорних систем здійснюється на підставі досвіду, накопиченого при побудові телефонних, комп'ютерних, транспортних мереж, нафтогазової системи [12, 13].

Проблемою функціонування мультисенсорної системи є частковий вихід з ладу її елементів чи втрати інформації, що може відбуватися не тільки за рахунок випадкового виходу з ладу самого сенсора, а й лінії зв'язку з ним або впливу факторів, що знижують її ефективність та потребують реконфігурації (перебудови) системи та призводить до зміни її топології.

Метою статті є аналіз функціональності систем, що складаються з датчиків інформації за умови впливу факторів, які знижують їх ефективність, та визначення показників її реконфігурації незалежно від початкової топології.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Мультисенсорні системи призначені для видачі інформації про навколишнє середовище з високою точністю, що визначається побудовою та принципами оброблення інформації. Вони стаціонарні, якщо не змінюють свого координатного положення в просторі та такі, що рухаються.

В стаціонарних системах підвищення точності вимірювальної системи отримують ваговим сумуванням інформації від кожного сенсора. Цифрове оброблення інформації дозволяє вимірювати з точністю, що наближається до потенційної [11].

Організація рухомих мультисенсорних систем ґрунтується на принципах організації взаємодії між окремими сенсорами. Принципи динамічної децентралізованої взаємодії сенсорів, які виконують функцію активного сенсора, на основі погодженості рівнів функціонування (SLA, service level agreement) надані в [9]. Динамічна взаємодія базується на клонуванні, поділі ресурсів та адаптації зв'язку. Децентралізація не виключає центрального сенсора, який лише передає інформацію. Робота системи нагадує звичайну мережу.

Моніторинг рухомої цілі в динамічному середовищі може здійснюватися роєм безпілотних літальних апаратів (роботів), які виконують сенсорну функцію в системі, подано в [14]. Дестабілізуючим фактором для функціонування системи є порушення дистанцій та інтервалів безпілотних апаратів при русі, що створює небезпеку сусіднім апаратам. Безпека дій рухомих датчиків досягається створенням штучного притягуючого потенціального поля, яке керується контролером стану зворотного зв'язку. Генероване потенціальне поле фіксує відносні положення елементів системи та дозволяє безпечно відстежувати ціль. Притягуюче потенціальне полем створює умови виконання завдання іншим апаратам без зіткнень. Відштовхуюче потенційне поле в певній області створює умови для уникнення перешкоди.

Оптимізація організації групи рухомих сенсорів за допомогою теорії графів запропонована в [15]. Розроблений підхід дозволяє визначити оптимальну побудову групи рухомих сенсорів в залежності від інтенсивності обміну інформацією.

Обмін інформації між окремими сенсорами в просторі відбувається за певним маршрутом, який задається точками. Подання маршруту за геометричним підходом розглядається в [16]. З'єднання точок різними прямими лініями та арочними кривими породжує множинність вибору маршруту. Оптимальність маршруту досягається введенням обмеження на кривизну траєкторії, яка повинна задаватися відсутністю перетину кривих рівної відстані і мінімальністю відстані між окремими точками.

Організація обміну інформації між елементами системи на основі пакетного підходу передачі інформації проаналізовано в [17]. Встановлено показники протоколів для забезпечення передачі обмеженого пакету даних.

Підходи зв'язані з виходом з ладу елементів мультисенсорної системи розглядаються в роботах [18, 19] на прикладі мобільних систем зв'язку. Показником ефективності таких систем висувається коефіцієнт готовності системи, що є виправданим в окремих випадках. На жаль, єдиного підходу до аналізу мультисенсорних систем з рухомими датчиками наразі не розроблено.

Метою цієї статті є визначення і оцінка показників ефективності мультисенсорної системи, яка діє в умовах штучних та природних завад, що призводить до зміни конфігурації системи з позиції теорії систем масового обслуговування. Особливістю системи є рухомість датчиків в просторі.

#### Постановка проблеми

Мультисенсорну систему подаємо вимірювальною мережею з двонапрямленими зв'язками між її елементами (вузлами). Вузли

мережі здатні приймати, перетворювати, передавати інформацію, зміна конфігурації системи можлива за умови включення додаткових чи виключення несправних датчиків. Спосіб управління мережею відповідає архітектурі «клієнт-сервер». Організація зв'язку між вузлами в мережі графічно зображується топологію мережі чи графом. В залежності від типу з'єднань вузлів розрізнюють топології: шина, кільце, зірка, коміркова та їх комбінації. Вибір топології мережі визначається факторами, серед них є віддаленість, безпечність, надійність, вартість та інші, які розглядають при розробленні системи. Розповсюджені топології побудови вимірювальної мережі на основі аналізу структури комп'ютерних мереж подаються в табл.1.

Класичні топології «шина», «кільце» та «зірка» використовуються рідше, найчастіше застосовуються гібридні топології. Їх важливість викликана потребами суспільства та розвитком обладнання для створення локальних мереж. Ці топології мають кращі показники надійності та масштабованості, але потребують розподілу трафіку та, відповідно, додаткового обладнання. Для мереж з обміном великими потоками даних (цифрові зображення, завантаження файлів, додаткові засоби безпеки) пропускна здатність мережі значно знижується.

Кількість сенсорів в мультисенсорній системі зазвичай більше трьох, взаємодія здійснюється шляхом обміну повідомленнями. Формальний опис мультисенсорної системи повинен включати перелік сенсорів  $C_i$ , результати вимірювань  $W_j$ , набір повідомлень  $M_k$ , спосіб видачі інформації (синхронний чи асинхронний). Наприклад,

(1)

 $(C_i: i = 5; W_i: j = 1..n; M_k: k = 1..m; Async).$ 

Запис (1) означає, що мультисенсорна система складається з 5 сенсорів, що вимірює з дискретністю n, видача інформації здійснюється за запитом (асинхронна).

Ставиться завдання визначити можливості ефективного вимірювання системи, що має *i* 

Мережа	Розгортання	згортання Надійність Доставка		Схема доступу	
			пакетів		
Шина	Просте, шляхом	Дефекти в	До кожного	Конкурентна	
$\land \land$	підключення до	кабельній	комп'ютера		
é 'é 'è	загальної шини, але	магістралі	мережі пакети		
	не більше 10 вузлів	виводять з ладу	поступають		
		всю мережу	одночасно		
Кільце	Мінімум	Відмова вузла	Рівні можливості	Маркерна	
	апаратного	приводить до	щодо отримання	(«token»)	
	забезпечення,	відмови мережі	пакетів		
	просте				
	настроювання та				
	розгортання				
Зірка	Простота	Критичний	Одне посилання	Адресна	
< ∕ _	масштабування,	елемент	тільки одному		
$\mathbf{X}$	необхідність	концентратор	комп'ютеру,		
	концентратора		можливі		
- <b>-</b>			затримки		
Коміркова	Необхідність	Втрата однієї	Пакети	Адресна	
	забезпечення	лінії зв'язку не	поступають		
	взаємодії з	впливає на	адресно		
	сусідніми вузлами	роботу мережі			

#### Типи топологій

Шина-	Потребує	Втрати	Проблеми	Конкурентність
зірка	додаткового	працездатності	розподілу	по шині,
$ \rightarrow $	обладнання	фрагменту не	трафіку	адресність по
		впливає на всю		зіркі
		мережу		
Зірка на	Необхідність	Залежність від	Проблеми	Рівний доступ
кільці	додаткового	концентратора,	розподілу	за рахунок
$\land$	обладнання	що керує кільцем	трафіку	маркерів
Гібридна	Потребує	Менша	Проблеми	Необхідність
коміркова	додаткового	надійність ніж	розподілу	адресації
	обладнання	чисто коміркової	трафіку	
$ \land \land \land$		-		

сенсорів, в умовах впливу природних чи штучних перешкод на систему (1).

#### Обмін інформацією

Передача інформації в мультисенсорній системі відбувається згідно з правилами, що називають протоколами. Ними встановлюється адреса користувача, їх кількість і швидкість передачі даних. Адреса користувача може бути індивідуальною чи груповою, коли інформація розсилається групі або деякій підгрупі користувачів. Такий спосіб адресації подібний до адресації в комп'ютерних мережах, коли передача даних відбувається від адреси джерела до адреси приймача.

Якщо група сенсорів велика, то виникає ситуація, коли інформація передається через транзитні вузли. Але при цьому стає необхідність забезпечення прокладання маршруту з мінімумом часу на доставку інформації, що досягається найменшою кількістю транзитних вузлів або наявністю каналів з високою пропускною здатністю чи надійними лініями зв'язку. При цьому збільшення кількості транзитних вузлів з великою пропускною здатністю є переважним над мінімальною кількістю вузлів з невеликою пропускною здатністю за часом передачі інформації.

Через вузол може проходити декілька підпотоків, їх відрізняють за адресом пункту призначення. Зрозуміло, щоб визначити маршрут, який би забезпечив рівний час потоків різного обсягу даних, необхідно враховувати швидкість передачі, яку мають окремі лінії, та надавати можливість проведення відокремлювання підпотоків та їх збірку. Переключення вузлів для передачі підпотоків здійснюється за рахунок мультиплексування вільних транзитних вузлів.

#### Задача маршрутизації

За цією задачею визначається маршрут проходження інформації кінцевому користувачу. Якщо маршрут статичний, то він задається одноразово або за певним розкладом та не змінюється в межах певного часу дії вимірювальної системи. Динамічні маршрути обчислюються відповідними алгоритмами в залежності від топології та стану вимірювальної мережі. До них відносяться алгоритми пошуку найкоротшої відстані в ширину, Дейкстри, Беллмана-Форда, Флойда-Воршалла [20, 21].

**Пошук в ширину**. Нехай заданий граф G = (W, E), в якому визначені стартова *s* і кінцева *k* вершини. Проводиться обхід кожної вершини  $w_j \in W$  графа *G*, запам'ятовується кількість прсє дених ребр (дуг)  $e_i \in E, i = 1..N$ , j = 1..M. Мінімальна відстань  $L(s, i \in Mix$  точками *s* та *k* відповідає найменшій кількості ребр, що з'єднують вершини *s* і *k* 

$$L(s,k) = \min_{e \in E} \sum_{i=1}^{N} e_i , \qquad (2)$$

де *N* – кількість дуг у графі. Приклад застосування алгоритму наведений на рис. 1.



Найкоротший маршрут передачі інформації між вершинами 1-9 за алгоритмом (2) відповідно до рис. 1 складає L(1, 9)=3.

Оцінкою продуктивності графа виступає часова складність  $O(\cdot)$ , що визначається кількістю операцій за алгоритмом (2). За цим алгоритмом усі вузли та ребра скануються одноразово, тому часова складність визначається їх кількістю, а саме O(M+N).

Алгоритм Дейкстри є процедурою пошуку найкоротшого шляху на зваженому орієнтованому графі. Алгоритм використовується протоколами маршрутизації OSPF та IS-IS в IP-мережах [12, 21]. Відповідно до цього алгоритму будується орієнтоване дерево з наявних вершин  $y \le N$  графа, починаючи з вершини s = 1, де N – загальна кількість вершин, будується дерево D. Ребра графа мають вагу  $\omega(i, j)$ таку, що

$$ω(i, j) = \begin{cases} 0, & \text{якщо } i = j, \\ ω > 0, & \text{якщо } |i - j| = 1, \\ ∞, & \text{якщо інакше.} \end{cases}$$
(3)

Довжина шляху на кожному кроці *k* від вершини *s* визначається правилом

$$L(k) = \min_{y} [L(k), L(y) + \omega(y, k)]$$
для  $y \notin D, L(s) = 0.$  (4)

Правило (4) не дозволяє робити проходи по гілкам дерева D з великою вагою. Таким чином, множина вершин в створюваному дереві шляхів D являє собою впорядковану послідовність зв'язаних між собою вузлів, яка містить найкоротший шлях від вершини x до k. Цей шлях показаний на рис. 2 стрілками.



Рис. 2. Передача інформації в мультисенсорній системі зі зваженою структурою графа.

Оскільки алгоритм є ітераційним, то число ітерацій визначається кількістю вершин графа, тому часова складність алгоритму O(N). В межах кожної ітерації, відбувається нове проходження з врахуванням нової (у+1) вершини. При цьому вершини з найбільшою вагою вивільняються, а довжина шляху з новими вершинами поновлюється, кращий результат запам'ятовується. Це те ж оцінюється кількістю вершин. Загальна продуктивність алгоритму оцінюється величиною  $O(N^2)$ . Таким чином, алгоритм Дейкстри є ресурсоємним, але завдяки знанням топології мережі і шляху до потрібної вершини, маршрутизатор завжди знаходить альтернативний шлях до потрібного вузла мережі у випадку виникнення проблем у будь-якому вузлу визначеного шляху.

Алгоритм Беллмана-Форда. За суттю цей алгоритм нагадує попередній (Дейкстри). На відміну від алгоритму Дейкстри цей алгоритм не відкидає ребр з великою вагою та ітераційно розраховує довжину усі шляхи в графі, запам'ятовуючи мінімальний шлях. Кількість ітерацій, як і алгоритмі Дейкстри визначається кількістю вершин, а кількість розрахунків в межах ітерації кількістю ребр, то часова складність алгоритму оцінюється величиною  $O(V \cdot E)$ . Результат цього алгоритму для графа рис.2 співпадає з алгоритмом Дейкстри. При однакових розмірах графа алгоритм Дейкстри є менш ресурсоємним ніж Беллмана-Форда, а значить більш швидкий. Зменшення ресурсоємності можна досягти зменшенням кількості ребр, тобто переходом до розрідженого графу.

**Алгоритм Флойда-Варшалла**. Основою цього алгоритму є метод динамічного програмування, відповідно до якого ділянка найкоротшого шляху є теж найкоротшим шляхом. Таким чином, якщо знайдені усі проміжні ділянки (вузлові точки) найкоротшого шляху, то можна говорити, що й найкоротший шлях знайдений.

Нехай відома матриця ваг графа  $w_{ij}$ , тоді найкоротший шлях з вершини *i* у вершину *j* знаходиться за процедурою

$$l_{ij}^{k} = \begin{cases} w_{ij}, & \text{якщо } k = 0, \\ \min_{k} (l_{ij}^{k-1}, l_{ik}^{k-1} + l_{kj}^{k-1}), & \text{якщо } k \ge 1, \end{cases}$$
(5)

де  $k \{1, 2, ..., k\}$  – множина проміжних точок фафа. Складена таким чином матриця L розміру  $n \times n$  дає відповіді про всі пари i, j V. Оптимальний шлях для графу рис. 2 показаний в матриці 9×9 сірим кольором, табл. 2.

Таблиця 2 Матриця пошуку за алгоритмом Флойда-Варшалла

Цей алгоритм матричного типу, включає додатковий пошук k проміжних вершин, тому обчислювальна складність не перевищує  $O(n^3)$ . Доцільність застосування алгоритму визначається необхідністю виявлення найкоротшого шляху між всіма парами вершин графу.

#### Зміна структури системи

Основною властивістю мультисенсорної системи є те, що вона в процесі виконання завдань може змінювати свою структуру через дії зовнішніх факторів. Унаслідок цього зменшується розмір системи. Розмір може відновлюватися та навіть збільшуватися за рахунок підключення до системи нових елементів. Тобто розмір системи є її показником. Реакцією на зовнішні події є зміна топології системи, наприклад кільце стати шиною або зіркою при визначенні транзитного вузла.

Під реконфігурацією мультисенсорної системи будемо розуміти зміну будови системи, яка стосується розміру чи її топології. Особливістю реконфігурації є перебудова структури та топології системи з метою виключення збоїв в роботі системи. Приклад реконфігурованої системи показаний на рис.3.



Рис. 3. Зміна будови мультисенсорної системи в разі виходу з ладу сенсорів 7 та 3.

Для оцінки ефективності системи вводяться коефіцієнти розміру системи  $K_{\Sigma}$ , точність вимірювання  $\delta$  та швидкість реконфігурації  $v_{pex}$ .

Коефіцієнтом розміру системи  $K_{\Sigma}$  будемо називати відношення діючої кількості елементів системи  $K_{\lambda}$  до її початкової кількості  $K_{nau}$ 

$$K_{\Sigma} = \frac{K_{\partial}}{K_{noy}}.$$
 (6)

З урахуванням попередніх зауважень щодо роботи системи з (6) випливає, що  $K_{\Sigma} \ge 0$ . В нормальному режимі функціонування системи цей коефіцієнт дорівнює 1, якщо  $K_{\Sigma} = 0$ , то система не працює, за умови реконфігурації він приймає значення  $K_{\Sigma} \in [0, 1]$ , якщо  $K_{\Sigma} > 1$ , то відбувається нарощування системи.

Швидкість реконфігурації  $v_{pek}$  повинна перевищувати швидкість виявлення збоїв в системі, тобто

$$v_{pe\kappa} \ge (2..5) N_{3\delta} / \Delta t$$
, (7)

де  $N_{30}$  – кількість збійних вузлів за інтервал  $\Delta t$ .

# Аналіз реконфігурації мультисенсорної системи

Відповідно до загального уявлення про мультисенсорну систему (1) вона є системою з обмеженою кількістю можливих станів. Тому її поводження можна моделювати за допомогою математичного апарату аналізу марківських ланцюгів.

Будемо вважати, що в процесі роботи мультисенсорна система, яка складається з кінцевої множини елементів N, передає інформацією користувачам за алгоритмом Дейкстри, що відповідає умовам нормального функціонування системи. Цей стан є початковим, який позначимо S<sub>1</sub>. Якщо за якимись не випадковими причинами починають виходити з ладу елементи системи чи пропадає передача даних, то відбувається перехід системи до іншого стану. Елементи системи не виходять з ладу одночасно, а по одному, тому вважається, що здійснюються послідовні переходи зі стану S<sub>1</sub> у стани  $S_2, S_3, ..., S_i$  через певні інтервали часу  $\Delta t$ , *i* означає номер стану. Послідовний набір станів мультисенсорної системи та переходів між ними утворює ланцюг Маркова. Оскільки ланцюг послідовний, то функціонування системи можна подати у вигляді схеми «загибельрозмноження» [23].

Нехай мультисенсорна система складається з n сенсорів, тому відповідно до підходу за схемою «загибель-розмноження» введемо стани  $S_i$ , i=1..n+1, де  $S_1$  – стан системи, що відповідає функціонуванню всіх сенсорів без відмов. За умови впливу зовнішніх і внутрішніх факторів з фіксованою інтенсивністю  $\lambda$  здійснюється перехід в стани, коли сенсори відмовляють послідовно один за другим. Таким чином, здійснюється перехід в стан  $S_2$ , коли не працює 1 сенсор, та так далі, а відповідно  $S_{n+1}$ - мультисенсорна система перестала виконувати завдання у зв'язку з виходом з ладу всіх сенсорів. Система також може вживати заходи щодо відновлення свого функціонування, це відбувається з інтенсивністю  $\mu > \lambda$ . При цьому з інтенсивністю µ відбуваються послідовні переходи зі станів S<sub>i</sub> у стани S<sub>i-1</sub>. Знайдемо ймовірності р<sub>і</sub> знаходження мультисенсорної системи в кожному з кінцевих станів  $S_i$  та проаналізуємо їх. Имовірності знаходження системи у фінальних станах знаходяться за формулами [23]

$$p_{i} = p_{0} \prod_{k=1}^{i} \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^{k}, i \neq 0, p_{0} = \left(1 + \sum_{i=1}^{n} \prod_{k=1}^{i} \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^{k}\right)^{-1}.$$
(8)

Розглянемо цю задачу для випадку n = 5,  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu_1 = 0.8$ ,  $\mu_2 = 1.6$ ,  $\mu_3 = 2.4$ . Результати розрахунку за формулами (8) наведені в табл. 3.

Таблиця 3.

#### **Ймовірності станів мультисенсорної** системи в умовах реконфігурації

μ	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$
0,8	0,4	0,25	0,1564	0,098	0,061	0,037
1,6	0,69	0,22	0,07	0,02	0,01	0
2,4	0,79	0,17	0,03	0,01	0	0

Деградація станів мультисенсорної системи під впливом перешкоджуючих факторів показана на рис.4. Аналіз рисунку показує, що чим більше  $\mu$ , тим точніше вимірювання, більше ймовірність знаходження системи у працездатному стані та менше ймовірність знаходження у непрацездатному стані.



#### Рис. 4. Деградація мультисенсорної системи в умовах завад.

Всяке пошкодження системи впливає на її розмір, він зменшується, але при відновленні конфігурації цей показник здатний становитися рівним початковому значенню. Мінімальне значення  $K_{\Sigma} = 0,2$  відповідає одному працюючому сенсору.

Швидкість реконфігурації оцінювалась за показниками інтенсивності відмов  $\lambda$  та відновлення сенсорів  $\mu$ . Як видно з рисунку, якщо  $\mu > (2..5) \lambda$ , система є більш стійкою до перешкод різних типів.
### Висновки

Мультисенсорні системи рухомого типу являють собою новий науковий напрямок організації побудови вимірювальних систем. У військовій сфері спостерігається застосування рухомих датчиків, що підтверджується практикою вирішення завдань моніторингу і розвідки повітряної обстановки, груповим виконанням бойових операцій.

Застосування мультисенсорних систем не можливе без вивчення проблемних питань, головним серед яких є отримання інформації від окремих сенсорів. Цей процес грунтується на топології, відповідно за якою встановлюється адресний обмін інформацією за мінімальним маршрутом. Топологія мультисенсорної системи військового призначення не є сталою, а піддається реконфігурації при дії в умовах дії реальних перешкод. Аналіз функціонування системи зручно зробити за відомою схемою «загибель-розмноження» сенсорів та встановлення відповідних її показників, до яких можна віднести відносний розмір системи, точність системи та швидкість реконфігурації у сталому режимі роботи чи для певного моменту функціонування системи. Швидкість реконфігурації системи в статті асоційовано з інтенсивністю відмов та відновленням сенсорів. В розрахунках за схемою «загибельрозмноження» показано, що реконфігурація ефективна, якщо вона відбувається зі швидкістю більшою за інтенсивність виводу сенсорів з ладу приблизно у 2...5 разів.

Подальші дослідження реконфігурації мультисенсорних систем планується зосередити на аналізі їх динамічних властивостей.

### Список використаної літератури

- V. P. Kozhemjaкo. Optikoelectronna multisensorna Sistema ta matematichna model odinichnogo sensoru dlja vimiruvannja tovshchini rogivki oka / V. P. Kozhemjako, O. O. Shtelmah, N. V. Malachkova, S. O. Shtelmah, // Optiko-elektronni vimiruvalno-energetichni tehnologii. – Vol. 28. – No. 2. – 2014. – pp. 110-119 (*in Ukrainian*).
- [2]. V. O. Romanov. Bezprovidna sensorna merezha dlja precezijnogo zemlerobstva ta ekologichnogo monitoringu / V. O. Romanov, O. V. Palagin, I. B. Galeluka, O. V. Vo-

ronenko // Komputerni zasobi, merezhi ta sistemi. – No. 13. - 2014. – pp. 53-62 (*in Ukrainian*).

- [3]. U. G. Vlasov. Multisensorni sistemi tipa elecronnij jazik – novie vozmozhnosti sozdanija i priminenia himicheskih sensorov / U. G. Vlasov, A. V. Legin, A. M. Rudnisckaja // Успехи химии. – No. 75(2). – 2006. – pp. 141-150 (*in Ukrainian*).
- [4]. S. S. Alhasov. Structura bloka obrabotki dannih multisensornoj sistemi dlja monitiringa koncentracij ionov tyazhelih metallov v vodnih sredah / S. S. Alhasov, L. P. Mileshko, O. V. Pyatilova // Electronnij zhurnal nauchnij zhurnal "Inzhenernij vestnik Dona". – No. 3, 4. – 2012. – [Electronnij resurs] – rezhim dostupu: http://ivdon. ru/ ru/magazine/archive/n4p2y2012/1343. – Data dostupu: 12. 05. 16 (*in Russian*).
- [5]. D. M. Bikmeev. Voltamperometricheskij «electronnij jazik» s protochnim trubchtim electrodom dlja identificacii spirtosoderzhchih rastvorov / D. M. Bikmeev, A. V. Sidelnikov, F. H. Kudasheva, V. N. Majstrenko // Analitika i control. - T. 18. - № 2. - 2014.
  S. 197-203. – [Electronnij resurs] – rezhim dostupu: http://aik-journal. urfu. ru/ periodical/2014/AiK-2014-18-197. pdf. – Data dostupu: 12. 05. 16 (*in Russian*).
- [6]. A. V. Karpenko. Complex «LEER» with Unmanned Aerial Vehicle «ORLAN-10».
  - [Electronnij resurs] – rezhim dostupu: http:// bastion-opk. ru / orlan-10/.
- [7]. W. Y. J. Chou. Multi-Agent coordination and optimisation in the robocup rescue project // 18-th World IMACS. International Congress on Modelling and Simulation, MODSIM09. Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand, Cairns, Australia, 13-17 July 2009. – pp. 1608-1614. – [Electronnij resurs] – rezhim dostupu: http://mssanz. org. au/ modsim09.
- [8]. L. Marsh. Multi-agent UAV path planning / L. Marsh, G. Calbert, J. Tu, D. Gossink and H. Kwok // International Congress on Modelling and Simulation, MODSIM05. Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand, December 2005.-pp.2188-2194.-[Electronnij resurs]

 rezhim dostupu: http://www.mssanz.org. au/modsim05/papers/marsh.pdf.

- [9]. D. K. Jesintha. Dynamic analysis of agent network in self organization using service level agreement technique / D. K. Jesintha, J. P. Anandh, M. Ramnath // International Journal of Engineering Science Invention. Vol. 4. № 3. 2015. pp. 44-49.
- [10]. A. N. Kozub. Vimiruvalne zabezpechennja grupovogo poletu BPLA / D. P. Kucherov, A. N. Kozub, B. P. Ivanov // Perspektivi rozvitku avtomatizovanih system upravlinnja vijskami ta geovimiruvalnih system: Zb. mater. NPK 29. 01. 15 p. – Lviv: ASV, 2015. – pp. 249-251 (*in Ukrainian*).
- [11]. S. Z. Kuzmin. Cifrovaja radiolokacija / S. Z. Kuzmin. – K. : KViC, 2000. – 428 p. (*in Russian*).
- [12]. V. Stollings. Sovremennie komputernie seti / V. Stollings. – SPb. : Piter, 2003. – 783 p. (*in russian*).
- [13]. V. G. Olifer. Komputernie seti: prinsipi, tehnologii, protokoli / V. G. Olifer, N. A. Olifer. – SPb. : Piter, 2006. – 958 p. (*in Russian*).
- [14]. A. Dang. Formation control of leader-following UAVS to track a moving target in a dynamic environment / A. Dang, J. Horn // Journal of Automation and Control Engineering. Vol. 3. No 1. 2015. pp. 1-8.
- [15]. M. Shanmugavel. Differential Geometric Path Planning of Multiple UAVs / M. Shanmugavel, A. Tsourdos, B. A. White, R. Zbikowski // Transactions of the ASME. Journal of dynamic systems, measurement, and control. Vol. 129. – SEPTEMBER. – 2007. – pp. 620-632.
- [16]. D. I. Bondarev. Modeli grupovih poletiv bezpilotnih litalnih aparativ z vikoristanniam teorii grafiv / D. I. Bondarev, D. P. Kucherov, T. F. Shmeleva // Nauka I tehni-

ka Povitrjanih Sil Ukraine. - No. 3 (20). – 2015. – pp. 68-74. (*in Ukrainian*)

- [17]. D. P. Kucherov. Control System Objects with Multiple Stream of Information / D. P. Kucherov, A. N. Kozub // Proceedings 2015 IEEE 3<sup>rd</sup> International Conference "Actual Problems of Unmanned Aerial Vehicles Developments (APUAVD)", October 13-15, 2015. – pp. 290-293.
- [18]. I. E. Gorbunov. Metodologia analiza i sinteza rekonfiguriruemih topologij mobilnih setej svjazi / I. E. Gorbunov // Matematichni mashini I sistemi. – No. 2. – 2006. – pp. 48-59. (*in Russian*).
- [19]. M. M. Lastovchenko. Metod analiza effektivnosti reconfiguracii topologii besprovodnih multiservernih setej povishennoj pomehozashchishchennosti / M. M. Lastovchenko, E. E. Zubareva, V. O. Sachenko // USiM. No6. 2009. pp. 79-86. (*in Russian*).
- [20]. T. Kormen. Algoritmi. Postroenie i analiz / T. Kormen, Ch. Lejzerson, R. Rivest, K. Shtajn. – M. : ID «Viljams», 2005. – 1296 p. (*in Russian*).
- [21]. N. A. Kuznecov. Algoritm Dejkstri s uluchshennoj robastnostju dlia upravlenia marshrutizaciej v IP-setiah / N. A. Kuznecov, V. N. Fetisov // Automatika i telemehanika. – No. 8. – 2008. – pp. 80-85. (*in Russian*)
- [22]. B. Fortz Optimizing OSPF / IS-IS weights in a changing world / B. Fortz, M. Throup // IEEE Journal on selected areas in communications, June, 2002. – P. 1-31. – [Electronnij resurs] – rezhim dostupu: DOI: 10. 1109/JSAC. 2002. 1003042
- [23]. E. S. Ventcel. Issledovanie operacij: zadachi, principi, metodologia / E. S. Ventcel. – M. : Nauka, 1988. – 208 p. (*in Russian*)

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

УДК 004.722

# RECONFIGURATION MULTISENSORY SYSTEM IN CONDITIONS OF IMPACT OF DESTABILIZING FACTORS

### D. P. Kucherov

Central Research Institute of Armament of the Armed Forces of Ukraine, Povitroflotskyi av., 286, Київ – 49, 03049, d\_kucherov@ukr.net

### **Summary**

In this paper considered the multisensory system that consist of a limited number of measurement sensors, communication system and system where displaying the measurement result. Based on the similarity of construction of multisensory system and computer network topologies is given analysis of known way transmission of measurement data to a display device.

It is noted that the network structure have a priority above hierarchical structure for the passing information in time although it structure will being extremely complex if the number of nodes are big. When building a network multisensory systems can be useful experience of building a phone networks, computer networks, transportation networks, oil and gas system, whose analysis operation conducted by graph theory and Markov chain type. If the number of sensors is significant, there is a need to transfer information via transit nodes. In this case needs to provide recognition signal measurement in transmitted information. This achieved using algorithms of recognition and identification. Junction construction creates a subflow of information and requires a connection node by its multiplexing.

The transmission of information from a remote sensor to the control point established for a minimum length of the data transmission path. The general idea of the multisensory system states that it is a system with a limited number of possible states, so its behavior can be modelled using mathematical apparatus of Markov processes. The measurements under natural and artificial obstacles requires some reconfiguration of the starting topology that adequately analyzed by a "death-reproduction" scheme.

Keywords: multisensory system, topology, reconfiguration, "death-reproduction" scheme

УДК 004.722

### РЕКОНФІГУРАЦІЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ ЗА УМОВИ ВПЛИВУ ДЕСТАБІЛІЗУЮЧИХ ФАКТОРІВ

### Д. П. Кучеров

Центральний науково-дослідний інститут озброєння та військової техніки Збройних Сил України

### Реферат

Розглядається мультисенсорна система, що складається з обмеженої кількості вимірювальних сенсорів, систем зв'язку та індикації результату вимірювання. На підставі подібності побудови мультисенсорної системи і комп'ютерних мереж подається аналіз відомих топологій передачі вимірювальної інформації на індикаторний пристрій.

Відзначається, що мережева структура системи має перевагу над ієрархічною за часом проходження інформації, але є надзвичайно складною при збільшенні кількості вузлів. При побудові мережевих мультисенсорних систем може бути корисним досвід побудови телефонних, комп'ютерних, транспортних мереж, нафтогазової системи, при аналізу функціонування може бути застосована теорії графів та ланцюгів марківського типу. Якщо кількість сенсорів значна, то виникає необхідність передавати інформацію через транзитні вузли. При цьому стає необхідно забезпечувати розпізнавання сигналів вимірювання в інформації, що передається. Це досягається застосуванням алгоритмів розпізнавання та ідентифікації. Вузлова побудова утворює підпотоки інформації та вимагає переключення вузлів шляхом її мультиплексування.

Інформація від віддаленого сенсору передається до пункту контролю за умовою мінімальності довжини маршруту передачі інформації. Відповідно до загального уявлення про мультисенсорну систему стверджується, що вона є системою з обмеженою кількістю можливих станів, тому її поведінку можна моделювати за допомогою математичного апарату марківських процесів. Вимірювання в умовах природних та штучних перешкод вимагає певної реконфігурації початкової топології, адекватність якої аналізується за схемою «загибель-розмноження». Оскільки вихід з ладу окремих сенсорів відбувається за умови дій зовнішніх впливів, то для аналізу реконфігурації системи пропонується аналіз функціонування мультисенсорної системи ланцюгами Маркова.

Ключові слова: мультисенсорна система, топологія, реконфігурація, схема «загибель-розмноження»

### ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

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

2. Проектування і математичне моделювання сенсорів

3. Сенсори фізичних величин

4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори

5. Акустоелектронні сенсори

- 6. Хімічні сенсори
- 7. Біосенсори

8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)

9. Матеріали для сенсорів

10. Технологія виробництва сенсорів

11. Сенсори та інформаційні системи

12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)

13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

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

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

Редакція журналу просить авторів при направлені 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 i 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://www.semst.onu.edu.ua

Здійснюється анонімне рецензування ру-кописів 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. РАСЅ 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 14рt, жирно).

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

4. Назва установи, повна адреса, телефони і факси, е-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 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 12рt. 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 poluprovdnikah. 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 160х200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10рt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронумеровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т.д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються. 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 неправильне закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

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

Відхилені статті не повертаються.

### До уваги авторів

Міжнародна агенція ISSN встановила скорочену назву нашого журналу «Sens. elektron. mikrosist. tehnol.» Просимо Вас у своїх посиланнях і бібліографічних даних статей використовувати саме таку назву оскільки по ній буде здійснюватися посилання на Вашу статтю.

## INFORMATION FOR AUTHORS THE REQUIREMENTS ON PAPERS PREPARATION

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

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

2. Sensors design and mathematical modeling

- 3. Physical sensors
- 4. Optical, optoelectronic and radiation sensors
  - 5. Acoustoelectronic sensors
  - 6. Chemical sensors
  - 7. Biosensors
- 8. Nanosensors (physics, materials, technology)
  - 9. Sensor materials
  - 10. Sensors production technologies
  - 11. Sensors and information systems
  - 12. Microsystems and nano- technologies

(MST, LIGA-technologies et al.)

13. Sensor's degradation, metrology and certification

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

The basic article text should meet the SAC Ukraine Presidium Decree requirements from 15.01.2003 No 7-05/1 (SAC Bulletin No 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://www.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 presentd only in English.

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

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

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

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

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

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

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for example:

[1]. I.M. Cidilkov skii. Elektrony i dyrki v poluprovdnikah. 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.

### To author attention

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

Комп'ютерне верстання – О. І. Карлічук

Підп.до друку 29.06.2016. Формат 60×84/8. Ум.-друк. арк. 13,95. Тираж 300 пр. Зам. № 1436.

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