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

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2021 – Т. 18, № 3

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського фізичного товариства

Свідоцтво про державну реєстрацію 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 міжнародні бази Index Copernicus, РІНЦ, наукова електронна бібліотека Cross Ref. Elibrary, Directory of Research Journal Indexing, General Impact Factor EBSCO

Видається за рішенням Вченої ради Одеського національного університету імені І. І. Мечникова Протокол № 2 від 14.09.2021 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 MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE Odesa I. I. Mechnykov National University

SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2021 – VOL. 18, No. 3

Scientific and Technical Journal

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

UDC 681.586

Founded by Odesa I. I. Mechnykov 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, RSCI, Cross Ref. Elibrary, Directory of Research Journal Indexing, General Impact Factor EBSCO

Publishes on the resolution of Odesa I. I. Mechnykov National University Scientific Council *Transaction No. 2, 14.09.2021*

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

E-mail: semst-journal@onu.edu.ua, http://semst.onu.edu.ua © ОНУ імені І. І. Мечникова, 2021

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) I. 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) О. В. Коваленко (Дніпро, Україна) I. А. Кравченко (Одеса, Україна) В. Г. Литовченко (Київ, Україна) С. В. Лєнков (Київ, Україна) **Є. В. Малахов (Одеса, Україна)** А. Медвідь (Ріга, Латвія) А. С. Опанасюк (Суми, Україна) С. М. Рябченко (Київ, Україна) В. А. Скришевський (Київ, Україна) О. П. Солдаткін (Київ, Україна) М. Ф. Стародуб (Київ, Україна) Й. М. Стахіра (Львів, Україна) М. В. Стріха (Київ, Україна) М. В. Ткач (Чернівці, Україна) А. Чаудхрі (Чандігар, Індія) **Є. М. Шерегій (Жешув, Польща)**

Editoriai Board

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

responsible editor

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

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

3MICT CONTENTS

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

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха ФІЗИКА MOSFET НАНОТРАНЗИС-ТОРІВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ГРАНИЦІ ТА ОБМЕЖЕННЯ

Сенсори фізичних величин Physical sensors

I. Большакова, М. Стріха, Я. Кость, Ф. Шуригін, Ю. Михащук, Z. Wang, D. Neumaier ЗАЛЕЖНІСТЬ МАКСИМАЛЬНОЇ ЧУТ-ЛИВОСТІ ХОЛЛІВСЬКИХ СЕНСОРІВ МАГНІТНИХ ПОЛІВ НА ОСНОВІ ГРА-ФЕНУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Бioceнсори Biosensor

В. М. Архипова, О. О. Солдаткін, Л. П. Можилевська, І. І. Конвалюк, В. А. Кунах, С. В. Дзядевич РОЗРОБКА ФЕРМЕНТНОГО БІОСЕН-СОРА НА ОСНОВІ РН-ЧУТЛИВИХ ПО- ЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОЦІНКИ СУМАРНОГО ВМІСТУ ІНДОЛЬНИХ АЛКАЛОЇДІВ В КУЛЬТУРІ ТКАНИН РАУВОЛЬФІЇ ЗМІЇНОЇ (RAUWOLFIA SERPENTINA BENTH. EX KURZ)

Mатеріали для сенсорів Sensor materials

3. І. Казанцева, І. А. Кошець, А. В. Драпайло, В. І. Кальченко, О. І. Казанцев СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧ-НИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

Сенсори та інформаційні системи Sensors and information systems

В. В. Янко, Я. І. Лепіх, В. І. Сантоній, Л. М. Будіянська МЕТОД РОЗШИРЕННЯ ДИНАМІЧНОГО ДІАПАЗОНУ ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИГНАЛІВ ОПТИЧНИХ ЛОКАТОРІВ

Information for authors. The requirements on papers preparation.82

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

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

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pr, 73.23.Ad, 84.32.Ff, 85.35.-p DOI 10.18524/1815-7459.2021.3.241052

ФІЗИКА MOSFET НАНОТРАНЗИСТОРІВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ГРАНИЦІ ТА ОБМЕЖЕННЯ

Ю. О. Кругляк, М. В. Cmpixa*

Одеський державний екологічний університет, факультет комп'ютерних наук, вул. Львівська, 15, Одеса, Україна * Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем, пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 5260532; Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 5256033, E-mail: maksym strikha@hotmail.com

ФІЗИКА MOSFET НАНОТРАНЗИСТОРІВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ГРАНИЦІ ТА ОБМЕЖЕННЯ

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. В останній із серії методично-оглядових статей, присвячених фізиці сучасних нанотранзисторів і призначених для дослідників, інженерів, студентів і викладачів вищої школи, показано, що наявність мінімальної енергії запису одного біту інформації призводить до появи фундаментального обмеження на мінімальну довжину каналу MOSFET і на мінімальний час перемикання транзистора. Отримана проста оцінка $L_{min} = 1.2$ нм (для кімнатної температури) є, очевидно, дещо заниженою, і реально навряд чи вдається створити кремнієвий транзистор з довжиною каналу, меншою від 2,5–3 нм. Це корелює з результатами чисельного моделювання електронного транспорту через канал, які показують, що для коротких каналів дедалі більша частина струму проходить уже тунельно під вершиною бар'єру, і відтак транзистор втрачає функціональність, оскільки струм у колі витік-стік уже не регулюється напругою на затворі.

Ключові слова: наноелектроніка, польовий транзистор, MOSFET, модель ЛДЛ, метрика транзисторів, фундаментальні межі

PHYSICS OF MOSFET NANOTRANSISTORS: FUNDAMENTAL LIMITS AND RESTRICTIONS

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. In the last one from the series of the tutorial review articles, devoted to physics of modern nanotransistors and aimed to serve reseachers, ingeneers, students and teachers in the universities, it is demonstrated that the existence of the minimal energy for recording of 1 bite of information leads to fundamental restriction on minimal MOSFET channel length and on minimal time of transistor swithching. The obtained simple estimation $L_{min} = 1.2$ nm (for room temperature) is somewhat lower, than in reality, and it looks like that Si FETs with a channel shorter than 2.5–3 nm would newer be fabricated. This correlates with the results of numerical modeling of electron transport through the channel, which demonstrate that for short channels the greater part of current passes by tunneling below the barrier top, and the transistor loses its functionality, because the current in source-drain circuit is no longer governed by gate voltage.

Keywords: nanoelectronics, field effect transistor, MOSFET, LDL model, transistor metrics, fundamental limits

ФИЗИКА MOSFET НАНОТРАНЗИСТОРОВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРЕДЕЛЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Ю.А. Кругляк, М.В. Стриха

Аннотация. В последней из серии методически-обзорных статей, посвященных физике современных нанотранзисторов и предназначенных для исследователей, инженеров, студентов и преподавателей высшей школы, показано, що наличие минимальной энергии записи одного бита информации приводит к появлению фундаментального ограничения на минимальную длину канала MOSFET и на минимальное время переключения транзистора. Полученная простая оценка $L_{min} = 1.2$ нм (при комнатной температуре) является, очевидно, несколько заниженной, и в действительноти врядли удастся создать кремниевые транзисторы с каналом короче, чем 2,5–3 нм. Это коррелирует с результатами численного моделирования электронного транспорта через канал, которые показывают, что для коротких каналов все большая часть тока проходит уже туннельно под вершиной барьера, и как следствие транзистор теряет функциональность, поскольку ток в цепи исток-сток уже не регулируется напряжением на затворе.

Ключевые слова: наноэлектроника, полевой транзистор, MOSFET, модель ЛДЛ, метрика транзисторов, фундаментальные пределы

1. Вступ

Основним пристроєм сучасної електроніки залишається польовий транзистор металдіелектрик-напівпровідник з ізольованим затвором MOSFET, а тому розуміння базових принципів його роботи належить до обов'язкових компетенцій кожного сучасного науковця, викладача чи інженера, причетного до цієї сфери. Теорію роботи MOSFET було побудовано ще в 60-ті роки минулого століття. Відтоді вона зазнала суттєвого розвитку; проте в основному підхід до моделювання транзисторів залишився той самий, що й 50 років тому.

У першій з нової серії наших методичних оглядових статей, що друкуються в журналі «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» починаючи з № 4, 2018, ми дали загальний опис транзистора MOSFET, що є базовим пристроєм сучасної електроніки. Нашу наступну статтю (№ 1, 2019) було присвячено викладові класичної теорії MOSFET. У подальших двох статтях (№ 2, № 3, 2019) розглянуто фізику процесів у напівпровідниковому каналі MOSFET та 2*D* електростатику MOS й зумовлені нею ефекти,

У подальшій у черзі статті (№ 4, 2019) ми розглянули узагальнену модель електронного транспорту Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ) стосовно до 2*D* каналів провідності польових транзисторів MOSFET, а після того (№ 1, 2020), продовжуючи виклад фізичних принципів моделювання нанотранзисторів, ми запровадили поняття про балістичну швидкість впорскування і розглянули її особливості, що надалі дозволило об'єднати балістичну модель MOSFET з моделлю віртуального витоку.

Нарешті, далі ми (№ 2, 2020) спершу якісно розглянули розсіювання електронів і ввели поняття коефіцієнту проходження, а потім побудували модель проходження MOSFET на основі узагальненої моделі ЛДЛ з урахуванням розсіювання. На основі цього ми об'єднали побудовані раніше моделі проходження з урахуванням розсіяння, та віртуального витоку (№ 4, 2020). Мірою того, як розміри нанотранзисторів робляться дедалі меншими, дедалі актуальнішим є питання: які фундаментальні фізичні обмеження для MOSFET? Чи можна використовувати класичний опис транспорту електронів поблизу фізичених границь? Навіть коли класичні моделі транспорту прийнятні, наскільки обґрунтовані припущення, прийнятні в моделі віртуального витоку/проходження як найкращій з відомих нині моделей для аналізу нанотранзисторів?

Ці питання ми розглянемо в заключній статті нашої серії.

2. Фундаментальні границі

Вже найпростіша бар'єрна модель MOSFET (рис. 1) дає змогу зрозуміти певні фундаментальні обмеження для роботи нанотранзисторів як перемикачів струму. Аналогічна модель застосовна і до біполярного транзистора. Викладений далі евристичний підхід призводить до тих самих висновків, що й результати, одержані раніше в роботі [1].



Рис. 1. Проста модель MOSFET як перемикача струму в режимах «OFF» та «ON». Зображені енергетичні бар'єри для електронів, які рухаються від витоку до бар'єру $E_{S o B}$ і від стоку до бар'єру $E_{D o B}$

На рисунку ліворуч зображена ситуація в режимі «OFF». Високий енергетичний бар'єр не дозволяє електронам з витоку потрапити на стік (ми вважаємо, що на стік подано високу додатну напругу). Праворуч зображено ситуацію в режимі «ON». Велика напруга, прикладена до затвору, практично зануляє бар'єр і електрони з витоку через канал провідності проходять на стік. Вважаємо, що в каналі транспорт балістичний, тож електрони віддають свою енергію стоку і релаксують унаслідок інтенсивних непружних взаємодій у терміналі стоку.

Як зображено на рис. 2, ця проста модель дозволяє оцінити мінімальну енергію, необхідну для перемикання з одного режиму в другий. Велика напруга на затворі в режимі «ON» нівелює бар'єр між витоком і каналом,

але бар'єр $E_{D\to B}$ між стоком та вершиною бар'єру залишається, бо на стік подано додатну напругу. Потому як електрони термічно релаксували в стоку й дисипували свою кінетичну енергію внаслідок розсіяння, залишається деяка ймовірність *P* того, що

електрони все ж подолають бар'єр $E_{D\to B}$ і повернуться на витік: у цьому випадку перемикання не відбудеться. Вимагаючи, щоб ця ймовірність була меншою від 1/2, одержуємо

$$P = e^{-E_{D \to B}/kT} < \frac{1}{2}, \qquad (1)$$

звідси оцінюємо мінімальну енергію перемикання:

$$E_{min} \equiv \underline{E_s}\Big|_{min} = kT\ln 2, \qquad (2)$$

що становить 0.017 *eB* при кімнатній температурі. Ці прості міркування мають евристичний характер. Фундаментальні міркування Ландауера [2–4] й подальший ретельний аналіз [5] призводять до таких самих результатів щодо величини мінімальної енергії перемикання.





Фундаментальний закон Ландауера про енергію, необхідну для стирання одного біту інформації $E_{\rm bit} \ge kT \ln 2$ [2, 6], було відкрито в 1961 році, а його перше експериментальне підтвердження одержано в 2012 році [7, 8]. 3 огляду на наближення перспективи квантових обчислень та квантових комп'ютерів доречно поставити питання: чи не відрізняються фундаментально поміж собою класичні та квантові біти? Найновіші експерименти [9, 10] дали негативну відповідь на нього: експериментально підтверджно фундаментальність принципу Ландауера навіть в умовах цілковито квантованої системи, коли квантуються не тільки біти, але й тепловий резервуар, з яким біти обмінюються енергією.

Повернімося до нашої задачі й оцінимо можливу мінімальну довжину каналу провідності MOSFET. Як зображено на рис. 3, коли транзистор перебуває в режимі «OFF», бар'єр достатньо високий і достатньо широкий вздовж каналу, щоб не пропустити електронів від витоку до стоку. Для оцінювання потрібної висоти бар'єру звернімося до явища термоелектронної емісії. Висота бар'єру в режимі «OFF» повинна бути принаймні не

меншою від E_{min} , що служить гарантією того, що електрони, коли й подолають бар'єр, то з імовірністю, меншою від 1/2. Мінімальна ширина бар'єру (довжина каналу) визначається квантовомеханічним тунелюванням через бар'єр. Ймовірність того, що електрон з витоку тунелює крізь бар'єр, можна оцінити в наближенні Вентцеля-Крамерса-Бріллюена (ВКБ), яке дає відому формулу для ймовірності тунелювання частинки з енергією *E* та масою *m** крізь бар'єр із потенціалом *V(x)* між точками x_1 та x_2 :

$$P \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m^*(V(x)-E)}dx\right).$$
 (3)



Рис. 3. У режимі «ОFF» існує ймовірність *P* квантовомеханічного тунелювання електрона крізь бар'єр із шириною *L*

З вимоги, щоб у режимі «OFF» ймовірність тунелювання була меншою від 1/2, випливає, що

$$P = e^{-2\sqrt{2m^* E_{S \to B}L}/\hbar} < \frac{1}{2}.$$
 (4)

У виразі (3) ми вважали потенціал бар'єру прямокутним на всій довжині каналу L. Покладімо його рівним мінімальному значенню E_{min} , що описується (2). Звідси для мінімальної довжини каналу провідності одержуємо

$$L_{\min} \approx \frac{\left|\ln(1/2)\right|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}}.$$
 (5)

Насправді цю оцінку одержано в припущенні прямокутного вигляду потенціалу в каналі провідності (тобто, фактично, без врахування напруги на стоку), і через це, як ми покажемо наприкінці цієї статті, вона є в кілька разів заниженою.

Можемо так само оцінити час перемикання транзистора з одного режиму в другий. В режимі «ON» електрони рухаються по каналу з балістичною швидкістю й не розсіюючись. Мінімальний час прольоту крізь канал

$$\tau_{\min} = \frac{L_{\min}}{v_T} \,. \tag{6}$$

Підставляючи сюди L_{min} з (5) і теплову швидкість v_T за виразом (3) статті [11], а також нехтуючи множником порядку одиниці, знаходимо, що

$$\tau_{\min} = \frac{\hbar}{\underline{E_s}\Big|_{\min}} \,. \tag{7}$$

Оцінимо значення мінімальної довжини каналу для тонкого інверсного *n*-каналу в Si (100), де вже відбувається квантування в напрямку вглиб підкладинки. Як відомо (див. напр. [11]), нижній заселеній підзоні з n = 1при цьому відповідає ефективна маса в напрямку локалізації $m_t^* = 0.97 m_0$ і долинне виродження 2. Але ефективною масою в напрямку x вільного руху вздовж площини каналу при цьому є $m_t^* = 0.19 m_0$, і саме її потрібно враховувати в (4). Це призводить до значення $L_{min} \approx 1,2$ нм, В кінцевому підсумку при кімнатній температурі T = 300 K одержимо:

$$\begin{split} E_{\min} &= kT \ln 2 = 0.017 eB, \\ L_{\min} &\approx \frac{\left|\ln(1/2)\right|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}} = 1.2 \mu m, \quad (8) \\ \tau_{\min} &= \frac{\hbar}{E_{\min}} = 40 \phi c. \end{split}$$

Такі ж значення було одержано в [1] виходячи з принципу невизначеності Гейзенбер-

га $\Delta x \Delta p_x \ge \hbar/2$, $\Delta E \Delta t \ge \hbar/2$. Доповнимо перелік фундаментальних обмежень (8) ще двома обмеженнями [1]: максимальною щільністю пакування транзисторів n_{max} та дисипацією потужності \wp на одиницю поверхні в цій граничній Si технології:

$$n_{max} = \frac{1}{L_{min}^2} = 4.7 \times 10^{13} \ cm^{-2},$$

$$\wp = \frac{n_{max}}{\tau_{min}} \underbrace{E_S}_{min} = 3.7 \times 10 \ Bm \cdot cm .$$
(9)

Мінімальна енергія перемикання одиночного транзистора за оцінкою (8) набагато нижча від енергії перемикання типової інтегральної схеми CMOS. Останню можна оцінити з $E_s = C_s V_{DD}$, де C_s – це середнє значення ємності, що перемикається. Для типової ситуації $C_{\rm s} \approx 1 \phi \Phi$ та $V_{\rm DD} \approx 1B$, що приводить до оцінки на 4-5 порядків вищої від фундаментальної межі. Цю значну розбіжність пов'язано з тим, що типова ємність інтегральної схеми набагато вища від власної ємності затвору окремого транзистора. Збільшення ємності реальних схем пов'язане з різними паразитарними ефектами й зменшити цю ємність у теперішній технологічній генерації практично не видається можливим.

Граничні значення довжини каналу провідності й дисипації потужності було оцінено з припущення, що відношення «ON»/«OFF» дорівнює двом. У реальних інтегральних схемах це відношення досягає 10⁴ (див. нижче рис. 5), а це значить, що довжина каналу й енергія перемикання завжди будуть значно більшими від фундаментальних граничних значень. І тим не менше, довжина каналу провідності на сьогодні в транзисторах складає 10 *нм* і менше, тобто за порядком величини наближається до граничного значення в 1.2 *нм*. Реальний час перемикання транзистора сьогодні так само того ж порядку величини, що й граничне фундаментальне значення. Однак особливості сьогоднішніх інтегральних схем такі, що характерні для них часи перемикання завжди будуть на порядки вищими, ніж для окремого транзистора.

В зв'язку з цим виникає питання: чи немає іншого перемикача струму, фундаментально кращого від MOSFET? Однак те, що обмеження для $\underline{E}_{S}|_{min}$ і τ_{min} випливають із фундаментального принципу невизначеності Гейзенберга, не дає підстав очікувати появи ефективнішого бінарного перемикача струму.

3. Квантовий транспорт у MOSFET з довжиною каналу меншою від 10 *нм*

Практичні границі зменшення довжини каналу провідності транзисторів можна визначити шляхом математичного моделювання. Результати моделювання квантового транспорту в Si NW MOSFET [12, 13] подано нижче. Електростатичний контроль у тако-



Рис. 4. Розподіл струму електронів за енергіями в каналах CNT різної довжини при великій напрузі на стоку в режимі OFF, одержаний квантовомеханічним моделюванням [12–14]

му транзисторі чудовий, оскільки йдеться про MOSFET [12], у якому роль 1D каналу провідності відіграє вуглецева нанотрубка (Carbon NanoTube/CNT), й тому межі масштабування визначає квантовомеханічне тунелювання електронів від витоку через бар'єр у режимі OFF. Рисунки 4 зображають струм у каналах CNT завдовжки від 12 до 5 *нм* при великій напрузі на стоку в режимі OFF.

При довжині каналу $L_{g} = 12 \ нм \ струм$

протікання I_{OFF} іде майже цілком вище від бар'єру. Такий транзистор працює в звичайному класичному режимі, контрольованому бар'єром. Коли довжина каналу зменшується до 10 *нм*, невелика частина електронів уже тунелює крізь бар'єр: при $L_G = 10$ *нм* все ще переважно зберігається звичний режим, контрольований бар'єром. При $L_G = 7$ *нм* істотна частина електронів, які зумовлюють струм

 I_{OFF} , уже тунелюють крізь бар'єр. Функціональність транзистора порушується: підпороговий розкид SS уже значно перевищує фундаментальну межу в 60 мВ/декада (рис. 5).



MOSFET 3 $L_G = 9 \text{ HM}$ [12]

Нарешті, при $L_G = 5 \ нм$ вже більша частина струму I_{OFF} зумовлена тунелюванням крізь бар'єр. За такої довжини каналу провідності неможливо керувати струмом, контролюючи висоту бар'єру, оскільки бар'єр зробився проникним для електронів.

Наведені вище результати моделювання свідчать, що класична модель проходження MOSFET, докладно викладена раніше, цілком застосовна до Si транзисторів з довжиною каналу провідності до 10 нм і навіть дещо менше. Подальше скорочення каналу з одночасним пригніченням тунелювання вимагає більших значень ефективної маси електронів [15]. Масштабування до 5 нм вже ставить серйозні проблеми як прикладного характеру (збільшення ролі паразитарних опорів та ємностей за дуже коротких каналів провідності), так і фундаментального характеру – через тунелювання крізь бар'єр [16]. Чисельне моделювання транзисторів з напруженими підкладками й спеціальним вибором їхньої орієнтації щодо напряму каналу провідності показує, що, скоріш за все, виявиться можливим реалізувати прийнятний режим функціонування MOSFET з довжиною каналу провідності, навіть меншою від 5 нм [16]. Однак слід визнати, що прикладних і фундаментальних меж масштабування (скейлінгу) MOSFET вже майже досягнуто.

4. Спрощення, використані в моделі проходження

Спираючись на узагальнену транспортну модель Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ), ми докладно виклали модель проходження для опису вольт-амперних характеристик нанорозмірних транзисторів. Початковий підхід Ландауера, який лежить в основі узагальненої транспортної моделі ЛДЛ, за деяких умов можна безпосередньо сформулювати, виходячи з квантовомеханічного розгляду дисипативного квантового транспорту [17]. Модель Ландауера так само безпосередньо випливає з транспортного (кінетичного) рівняння Больцмана за деяких спрощуючих припущень [18, 19]. Як ми показали в попередньому розділі, транзистори з довжиною каналу провідності, більшою від 10 нм, цілком можуть бути описані класично. Відповідно до цього, ми далі проаналізуємо

докладніше ті припушення, які лежать в основі напівкласичного підходу Ландауера, грунтовно викладеного в [20–23].

По-перше, звернімо увагу на те, що модель проходження відповідно до підходу Ландауера записує термінальний струм як лінійну комбінацію фермівських функцій контактів. Цей результат випливає з транспортного (або кінетичного) ріняння Больцмана (ТРБ), якщо в матриці густини відкинути нелінійні члени, зумовлені принципом заборони Паулі. Виправдати неврахування цих членів можна в двох випадках: 1) коли має місце пружне розсіяння і 2) в ситуації, коли для носіїв струму справедлива невироджена статистика. Ми зазвичай вважали, що реалізується саме така ситуація, однак, для опису струму в режимі «ON» може знадобитися статистика Фермі – Дірака. В цьому випадку виправдати підхід Ландауера за наявності тільки пружного розсіяння можна лише вельми наближено. Якщо жодна з цих двох умов не виконується, то формула Ландауера для струму не випливає з ТРБ: вона все ще може працювати, але кожний випадок її застосування вимагатиме ретельного аналізу конкретної ситуації.

По-друге, далі звернемо увагу на те, що модель Ландауера передбачає ідеальні контакти. Це означає, що електрони, які надходять з каналу провідності в контакти, цілком ними поглинаються: відбиття електронів назад у канал не відбувається. Щойно електрони потрапляють у контакт, як вони зазнають інтенсивного розсіяння і дуже швидко приходять у рівноважний стан. Більш того, ми вважаємо контакти нескінченно місткими джерелами електронів, маючи під цим на увазі те, що контакти можуть забезпечити будь-який струм, не зазнаючи при цьому виснаження. Реальні контакти далекі від такого ідеалу.

По-третє, слід врахувати обмеження, пов'язані з поняттям проходження: незалежність середньої довжини вільного пробігу від напруги, чи інакше її квазі-рівноважність, а також залежність критичної довжини каналу від напруги. Немає певності, що такі обмеження цілком прийнятні для нанотранзисторів, розсіяння в котрих може мати вельми складний характер.

По-четверте, слід прагнути до самоузгодженого врахування електростатики. Ми не розглядали просторового розподілу потенціалу по всьому каналу провідності, а обмежилися тільки вершиною бар'єру і запровадили параметр *DIBL* для врахування ефектів 2*D* електростатики. Такий підхід потребує подальшого обгрунтування.

По-п'яте, ми використовували переважно невироджену статистику Максвела – Больцмана. Статистика Фермі – Дірака ускладнює застосування моделі проходження, однак, вона може виявитися необхідною для таких нанотранзисторів, як III–V FET з високою рухливістю носіїв [24, 25].

Нарешті, ми вважали, що інверсний заряд контролюється тільки електростатикою і транспорт на нього не впливає. В загальному випадку це не так, і це може виявитися важливим для III–V FET [24, 25].

Можна звернути увагу ще на одне: ми завжди припускали просту ізотропну зонну структуру, однак, урахування непараболічності зони провідності може виявитися важливим так само, як і множинність долин зони провідності кремнію.

Далі ми докладніше розглянемо зроблені припущення й обмеження, і почнемо з виведення формули Ландауера для струму з транспортного рівняння Больцмана.

Виведення формули Ландауера для струму

Наша кінцева мета – не так одержати рівняння Ландауера для струму (формула (2) роботи [26]), як зрозуміти припущення, які лежать в основі виведення цієї найважливішої формули в теорії електронних явищ. Розгляньмо напівпровідниковий канал (рис. 6) з двома масивними контактами 1 і 2 в рівноважному стані, через які інжектуються потоки електронів $F_1(E)$ та $F_2(E)$. Лівий контакт впорскує потік електронів $F_1(E)$, частина якого $T(E)F_1(E)$ переходить у правий контакт, куди повертається так само частина

 $(1-T(E))F_2(E)$ потоку електронів $F_2(E)$, впорснутих правим контактом і розсіяних на-

зад. Ситуація з потоком $F_2(E)$ цілком симетрична. Розсіяння вважаємо пружним, тому коефіцієнти проходження зліва направо і справа наліво однакові.

Всередині каналу реалізуються додатно направлений потік $F^+(x)$ і від'ємно направлений потік $F^-(x)$. Додатно направлений потік виснажується внаслідок розсіяння назад у від'ємно направлений потік і збільшується за рахунок розсіяння назад від'ємно направленого потоку. Від'ємно направлений потік поводить себе аналогічним чином. Відповідно до цього можна записати, що

$$\frac{dF^{+}(x)}{dx} = -\frac{F^{+}}{\lambda} + \frac{F^{-}}{\lambda},$$
$$\frac{dF^{-}(x)}{dx} = -\frac{F^{+}}{\lambda} + \frac{F^{-}}{\lambda},$$
(10)

де використано припущення, що обидва потоки проходять в каналі з однією і тією самою енергією (пружне розсіяння). Знаки в обох рівняннях однакові, бо потік F^- вважаємо додатним, якщо він спрямований у бік -x. Рівняння (10) – це прості транспортні рівняння Больцмана в стаціонарному стані динамічної рівноваги, в яких простір швидкостей включає тільки два протилежні один до одного напрями. Величина λ в (10) – це середня довжина вільного пробігу щодо розсіяння назад. Величина dx / λ – це ймовірність на одиницю довжини того, що додатний (від'ємний) потік при розсіянні назад перетвориться у від'ємний (додатний) потік. Як докладно показано в [6, 21], розв'язання системи рівнянь (10) за визначених крайових умов безпосередньо приводить до виразу для коефіцієнту проходження (21) зі статті [26], а саме:

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}.$$
 (11)

Досі ми розглядали ситуацію, коли провідник не піддано дії зовнішнього електричного поля. Проходження так само ще можна обчислити, якщо до провідника прикладено невелику напругу [14], але якщо електричне поле велике, то розв'язання такої транспортної задачі дуже ускладнюється, бо вся система вийшла з рівноваги й припущення про незалежність одна від одної мод провідності порушилося: коефіцієнти проходження зліва направо і справа наліво тепер різні, проходження в одному напрямку тепер прямує до одиниці, а в протилежному – до нуля.

Повернімося до рис. 6. Сумарний потік на правому контакті при x = L це



Рис. 6. Напівпровідниковий канал з ідеальними контактами, які перебувають у рівноважному стані. Вхідні потоки електронів *F*⁺(*x*) та *F*⁻(*x*) направлені вздовж +*x* та –*x* відповідно

$$F(E) = TF_1(E) + (1 - T)F_2(E) - F_2(E) = T(F_1(E) - F_2(E))$$
(12)

і такий самий потік має місце на лівому контакті при x = 0.

Струм на лівому контакті в інтервалі енергій від E до E + dE дорівнює

$$I_{1}(E)dE = qF_{1}(E)dE = qv_{x}^{+}\frac{D(E)}{2}f_{1}(E)dE,$$
(13)

де v_x^+ – швидкість електронів у напрямку +x, D(E) – густина станів, а множник 1/2 зумовлено тим, що швидкості електронів тільки в половини станів спрямовано в бік +x,

f₁(E) – функція Фермі лівого контакту. Аналогічно запишемо струм, інжектований правим контактом в припущенні, що

 $|v_x^{-}(E)| = |v_x^{+}(E)|$, a came:

$$I_2(E)dE = qv_x^+ \frac{D(E)}{2} f_2(E)dE$$
. (14)

Залишається ввести безвимірне число мод провідності при енергії *E* :

$$M(E) \equiv \frac{h}{4} v_x^+ D(E)$$
 (15)

Тепер сумарний струм при енергії Е

$$I(E) = I_1(E) - I_2(E) = \frac{2q}{h} T(E)M(E) (f_1(E) - f_2(E)).(16)$$

Повний струм одержуємо інтегруванням по всьому спектру енергій:

$$I = \int I(E)dE \,. \tag{17}$$

Остаточно одержимо формулу Ландауера для струму (2) зі статті [26]:

$$I = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) M(E) (f_1(E) - f_2(E)) dE .$$
 (18)

Наведені прості міркування достатні, щоб продемонструвати походження формули Ландауера для струму. Глибше обґрунтування цієї формули можна знайти в [23].

Неідеальні контакти

Контакти обмежують якість роботи та функціональні можливості транзисторів. Річ не лише в термінальних опорах, про які завжди потрібно пам'ятати; позначитися можуть так само інші ефекти. Ці ефекти характерні не тільки для Si MOSFET, вони так само можуть створити проблеми для III–V НЕМТ з високою рухливістю носіїв і для GaN FET [24, 25, 27].

Струм на вершині бар'єру можна записати як

$$I_D = qn_s(0) \langle v_x(0) \rangle$$

Величина зарядової густини на вершині бар'єру контролюється електростатикою затвору, однак, якщо витік недостатньо легований, він може не забезпечити потрібного заряду на вершині бар'єру. Витік виснажується, виникає сильне електричне поле й функціонування транзистора порушується. Цей ефект назвали виснаженням витоку (source exhaustion) [28]. Може мати місце й інше явище. Канал провідності зазвичай вужчий від витоку, і електронам може виявитися складно потрапити з витоку в канал. Цей ефект назвали голодуванням витоку (source starvation), і він може бути важливим для III–V FET [29]. Парадоксально, але це той випадок, коли розсіяння може покращити функціонування транзистора. Квантовомеханічне моделювання MOSFET з термінальними контактами показало, що функціонування транзисторів за наявності розсіяння виявляється ефективнішим порівняно з балістичним режимом, оскільки розсіяння допомагає «злити» електрони в канал [30].

Ефекти неідеальності витоку моделювали з урахуванням залежності термінальних опорів від напруги на затворі. Таке моделювання можна провести емпірично [24], а можна – більш обґрунтовано фізично, вставивши беззатворний FET в областях витоку та стоку, що межують з каналом провідності [27]. Ми далі ще обговоримо ситуацію, коли електрони розсіюються назад безпосередньо від витоку та стоку.

Такий ефект, що спостерігався в деяких транзисторах, може так само бути віднесено до контактних ефектів [31].

Критична довжина розсіяння назад

Обчислення проходження в провіднику без електричного поля достатньо просте, і як видно з (11), результат очевидний. Однак, у каналі MOSFET може виникнути й сильне електричне поле, яке суттєво залежить від координати. В цьому випадку розрахунок проходження потребує ретельнішого аналізу так званих нелокальних транспортних ефектів, наприклад, таких як сплески швидкості (velocity overshoots) [32], й результат може бути записано в вигляді

$$T(E) = \frac{\lambda_0(E)}{\lambda_0(E) + L_C},$$
(19)

де $\lambda_0(E)$ – це квазі-рівноважна середня довжина вільного пробігу, а $L_C < L$ – це критична довжина розсіяння назад.

Така формула фізично цілком прийнятна, бо коефіцієнти проходження, які знаходять з вписування експериментальних характеристик у модель MVS/проходження, поводять себе у відповідності до (19): $L_C \to L$ при низькій напрузі на стоку й $L_C \rightarrow \ell < L$ при високій напрузі. Формулу (19) можна вивести в припущенні квазі-рівноважного транспорту (низька напруга на стоку), однак, в режимі високої напруги на стоку транспорт у значній частині каналу провідності далекий від рівноважного, внаслідок чого використання в (19) квазі-рівноважної середньої довжини вільного пробігу, як видається, невиправдане, бо розсіяння назад, яке спричиняє повернення електронів у витік, відбувається дуже близько до вершини бар'єру ще до того, як ці електрони розігріває поле стоку. Однак, моделювання такої транспортної задачі за умов, далеких від рівноваги, методом Монте-Карло свідчить про те, що формула (19) практично цілком придатна [33].

Струм I_{ON} в MOSFET пропорційний швидкості впорскування (24/[34]),

$$v_{inj} = \frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} v_T = \frac{\lambda_0 v_T}{\lambda_0 + 2\ell},$$

яку визначає коефіцієнт проходження в області насичення або, що еквівалентно, критична довжина ℓ при високій напрузі на стоку. Вписування експериментальних характеристик у модель MVS/проходження дозволяє обчислити швидкість впорскування й критичну довжину [35]. Для передбачення струму $I_{\rm ex}$ потрібно мати значення критичної до-

 $I_{\scriptscriptstyle ON}\,$ потрібно мати значення критичної довжини ℓ .

Довжина ℓ – це приблизно та відстань, на якій потенціал збільшується на величину kT/q порівняно з його значенням на вершині бар'єру [33], але це лише груба оцінка. В припущенні невиродженої статистики й квазірівноважних умов можна одержати вираз для ℓ нерез потенціал у канаді $V(\mathbf{r})$ [36]. Можна

 ℓ через потенціал у каналі V(x) [36]. Можна вивести також аналітичний вираз, який не передбачає квазі-рівноважності [37].

Відомі результати моделювання розсіяння назад у нанорозмірних MOSFET методом Монте-Карло з урахуванням нелокальних транспортних ефектів та самоузгодження з рівнянням Пуассона [38-41]. Результати роботи [36] підтверджують, що саме розсіювання поблизу вершини бар'єру повертає електрони назад на витік, однак, критична довжина виявилася дещо більшою від відстані, на якій потенціал збільшується на kT/q. Критична довжина залежить також від профілю потенціалу, що в свою чергу залежить від самоузгодженої електростатики, тож, наприклад, балістичне моделювання профілю потенціалу не здатне передбачити критичну довжину. В роботі [38] прийшли до висновку, що при високій напрузі на стоку $\ell \ll L$, однак, точне обчислення величини ℓ потребує при моделюванні урахування самоузгодженості й розсіяння.

Залежність середньої довжини вільного пробігу й рухливості від довжини каналу провідності

Модель проходження MOSFET базується на понятті балістичної швидкості впорскування, яка залежить від зонної структури і від середньої довжини вільного пробігу щодо розсіяння назад λ , яка в свою чергу залежить від зонної структури і від фізики розсіювання, а також від розподілу електронів в імпульсному просторі. При великій напрузі на стоку швидкість розсіяння електронів і величина λ сильно змінюються вздовж каналу провідності мірою того, як електрони, наближуючись до стоку, набувають дедалі більшу енергію. Ключове припущення в цій моделі полягає в тому, що як середню довжину вільного прібегу при обчисленні проходження мож-

на брати її квазірівноважне значення ($\lambda \approx \lambda_0$), бо розсіювання, що контролює проходження, відбувається дуже близько до витоку й раніше, ніж електрони одержать шанс набути значну енергію.

Раніше, об'єднуючи модель проходження й модель віртуального витоку, ми визначили величину, описувану формулою (17) статті [34], яка мала вимірність рухливості,

$$\mu = \frac{v_T \lambda_0}{2kT/q} \,. \tag{20}$$

Строго кажучи, саме поняття рухливості визначене тільки поблизу рівноваги й для масивного провідника [32], і тим не менше модель проходження зручно формулювати в традиційній формі й виражати середню довжину вільного пробігу через рухливість. Якщо швидкість інжектованих електронів це

*v*_T і якщо квазірівноважна довжина вільного

пробігу на вершині бар'єру λ_0 та ж сама, що й у довгоканальному транзисторі, тоді й рухливість згідно з (20) – це та ж сама рухливість, яку вимірюють у MOSFET з довгим каналом: ми часто використовували довгоканальну дифузійну рухливість для оцінки квазірівноважної довжини вільного пробігу λ_0 в нанорозмірних FET.

Вибудовуючи модель VS/проходження, ми бачили, що струм стоку в лінійній області пропорційний формальній рухливості, яка визначається, згідно з формулою (20) статті [34], як

$$\frac{1}{\mu_{app}} = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_B}$$
(21)

і яка залежить не тільки від дифузійної рухливості, але й від балістичної рухливості, описуваної виразом (18) статті [34]

$$\mu_B = \frac{v_T L}{2kT/q} \,. \tag{22}$$

Ми бачимо, що формальна рухливість, яку легко визначити з аналізу вихідних характеристик, зменшується для короткоканальних FET, оскільки балістична рухливість падає зі зменшенням довжини каналу.

Для деяких типів транзисторів залежність формальної рухливості від довжини визначається виключно балістичною рухливістю (див. рис. 7 статті [34]), а для інших типів

виявляється, що λ_0 зменшується зі скороченням довжини каналу (див. рис. 8 статті [34]).

Причина зменшення λ_0 для короткоканальних FET ще до кінця не зрозуміла. Деякі спостереження вказують на те, що причиною можуть бути заряджені дефекти, ненавмисне введені під час технологічного процесу [42]. Можливою причиною вважають також далекодійне кулонівське розсіювання. В цьому разі електрони в каналі взаємодіють на відстані з власними електронами витоку й стоку і збуджують плазмові коливання [43]. Такий додатковий механізм розсіяння робиться більш ефективним зі зменшенням довжини каналу. Використання металічних затворів замість полікремнийових (poly-Si) могло б екранувати далекодійну кулонівську взаємо-

дію. Чітке розуміння причин зменшення λ_0 зі скороченням каналу (чи носять ці причини фундаментальний характер, чи вся річ у за-

стосованій технології і тоді ситуацію можна виправити) є особливо важливим, коли довжина каналу робиться меншою від 20 *нм*.

Важливо розуміти, що всі три типи рухливості в (21) в принципі залежать від довжини каналу:

$$\frac{1}{\mu_{app}(L)} = \frac{1}{\mu(L)} + \frac{1}{\mu_B(L)}.$$

Формули (21) та (22) можна скомбінува-

ти й для залежності $\mu_{app}(L)$ одержати такий вираз:

$$\mu_{app}(L) = \frac{\mu}{1 + \alpha K_B \frac{\mu}{L}}, \quad K_B = \frac{2kT/q}{v_T}$$

де α – числовий коефіцієнт. Ми досі де-факто використовували тільки значення $\alpha = 1$. Однак, уже зрозуміло, що значення $\alpha = 1$ прийнятне не для всіх типів транзисторів [31].

Для деяких з них залежність $\mu_{app} \propto L$ вимагає $\alpha < 1$. Наприклад, при аналізі FinFET виявилося, що $\alpha \approx 0.4$ [31]. Таку поведінку пояснено тим, що електрони розсіюються назад не тільки в каналі провідності, але й на межі переходу від каналу до стоку [44]. В цій моделі

$$\alpha = 1 - R_D$$

де R_D - коефіцієнт розсіяння назад на стоку. Для FinFET, де виміряно значення $\alpha \approx 0.4$, теоретична оцінка дає більше значення цього коефіцієнту, приблизно 0.6. Можливо, мають значення деталі характеристик межі поділу канал/стік, через які в одних транзисторів $\alpha \approx 1$, а в інших $\alpha < 1$. Для відповіді на це запитання потрібні додаткові дослідження.

Роль розсіювання

Раніше ми ствержували, що розсіювання в глибині каналу, далеко від вершини бар'єру, не може відігравати суттєвої ролі, бо електрони не зможуть подолати бар'єр і знову повернутися на витік. Розсіювання, звісно, сповільнює електрони, та оскільки є усталений потік електронів з витоку, то всередині каналу густина електронів зростає. Це змінює електростатичний потенціал скрізь, включаючи й область, яка охоплює вершину бар'єру.

Наведемо результати розрахунків методом Монте-Карло DG SOI MOSFET з довжиною каналу 25 *нм* [45]. Рис. 7 демонструє важливу роль розсіяння в нанорозмірному транзисторі, врахування якого зменшує струм удвічі.



Рис. 7. Вихідні характеристики DG SOI MOSFET з довжиною каналу 25 *нм* [45]

Поведінку струму від витоку до стоку й зустрічного струму від стоку до витоку зображено на рис. 8 із зазначенням розташування вершини бар'єру в каналі. Струм стоку

 $I_{DS} = I^+ - I^-$, звичайно, не залежить від координати в каналі, його максимуми припадають, природно, на контакти витоку та стоку.

Вплив розсіювання на густину електронного заряду й на профіль потенціалу зображено на рис. 9. Як і слід було очікувати, розсіяння збільшує густину інверсного заряду в каналі, що в свою чергу призводить до підняття й «розширення» кривої дна зони провідності (рис. 9/праворуч). В результаті критична довжина розсіяння назад збільшується, проходження та струм зменшуються.

З наведеного чисельного моделювання випливає, що розсіювання в глибині каналу однозначно впливає на величину струму [33, 38].



Рис. 8. Струми від витоку до стоку I^+ та від стоку до витоку I^- в DG SOI MOSFET з довжиною каналу 25 *нм* при $V_{GS} = V_{DS} = 1B$. У врізці зображено розташування вершини бар'єру [45]

Однак, для якісно сконструйованого транзистора вплив розсіювання незначний, бо в таких транзисторах потенціал на вершині бар'єру та поблизу неї контролюється переважно напругою на затворі, а не напругою на стоку чи потенціалом у глибині каналу провідності. Про це свідчить так само той факт, що в «якісних» транзисторах ефекти 2D електростатики (зсув підпорогової характеристики й вихідна провідність у режимі насичення) в підпороговому режимі (інверсний заряд у каналі невеликий) і в надпороговому (великий заряд у каналі) можуть бути враховані одним і тим самим параметром *DIBL*.

Виродження носіїв струму

При побудові моделі проходження ми використовували максвелл-больцманівську статистику для електронів. Таке припущення начебто непогано працює для Si MOSFET [35] і більш-менш прийнятне для III–V FET. Однак, для напівпровідників з високою рухливістю електронів урахування їх виродження виявляється більш істотним [46] і перехід до статистики Фермі – Дірака дозволяє побудувати точніші моделі НЕМТ [24, 25]. Як випливає з формули (36) статті [47], якщо враховувати статистику Фермі – Дірака, швидкість балістичного впорскування збільшується зі зростанням заряду |Q|. Вираз для рухливості при переході до статистики Фермі –

ливості при переході до статистики Фермі – Дірака так само зміниться від формули (50) статті [26],

$$\mu = \frac{v_T \lambda_0}{2kT/q}$$
до [6, 21, 48]

$$\mu = \frac{v_T \langle \langle \lambda \rangle \rangle}{2kT/q} \times \frac{\mathfrak{T}_{-1/2}(\eta_F)}{\mathfrak{T}_0(\eta_F)}$$



Рис. 9. Вплив урахування розсіювання в DG SOI MOSFET з довжиною каналу 25 *нм* при $V_{GS} = V_{DS} = 1B$ на густину інверсного заряду вздовж каналу провідності (ліворуч) та на профіль потенціальної енергії (праворуч) [45]

Нагадаємо, що v_T – це невироджена однонаправлена теплова швидкість.

Ємність затвору в режимі сильної інверсії знижується при переході до статистики Фермі – Дірака через зменшення квантової ємності. Виродження акуратно враховано в розширеній версії моделі віртуального витоку [27]. Корисні вирази щодо переходу до статистики Фермі – Дірака можна знайти в [48].

Густина заряду й транспорт

Струм стоку пропорційний добутку заряду на швидкість. У моделі MVS/проходження заряд на вершині бар'єру визначається електростатикою MOS через напівемпіричний вираз (32) статті [34], який залежить тільки від напруги на затворі й на стоку. Швидкість впорскування, згідно з формулою (50) статті [34], залежить від коефіцієнту проходження. Однак, відокремлення заряду від швидкості є лише припущенням, бо вони пов'язані поміж собою.

Як продемонстровано на рис. 10 статті [47], заряд на вершині бар'єру формується додатно і від'ємно скерованими потоками і, згідно з виразом (36) статті [47], залежить від коефіцієнту проходження *T* як:

$$Q = -q \frac{N_{2D}}{2} [\mathfrak{I}_0(\eta_{FS}) + (1 - T)\mathfrak{I}_0(\eta_{FS}) + T\mathfrak{I}_0(\eta_{FD})].$$
(23)

В дифузійному випадку ($T \ll 1$) стани з додатними та від'ємними швидкостями на вершині бар'єру заселені за будь-якої напруги на стоку, однак, у балістичному випадку ($T \rightarrow 1$) при високій напрузі на стоку заселені тільки стани з додатними швидкостями. Значення коефіцієнту проходження визначає розташування рівня Фермі (через η_{FS}), що в свою чергу визначає швидкість балістичного впорскування v_{ini}^{ball} .

В моделі MVS/проходження ми використовуємо вираз (32) статті [34] для знаходження заряду Q за значеннями напруг на затворі й на стоку, а потім використовуємо формулу (23) для визначення η_{FS} , після чого знаходимо v_{inj}^{ball} . Однак, взагалі кажучи, сама величина заряду Q залежить від коефіцієнту проходження T. Як ми зазначали раніше, ємність затвору в режимі інверсії визначається ємністю оксидного шару та ємністю напівпровідникової підкладки, згідно з формулою (99) роботи [49]. У випадку ETSOI ємність

підкладки – це просто квантова ємність C_Q (103) роботи [49]. В дифузійному граничному випадку (T << 1) стани з додатними та від'ємними швидкостями на вершині бар'єру заселені, а квантова ємність в виродженому випадку пропорційна густині станів згідно з формулою (103) статті [49]. В балістичному випадку ($T \rightarrow 1$) заселені тільки стани з додатними швидкостями, тому квантова ємність у виродженому випадку пропорційна половині густини станів. Ця відмінність може бути важливою для III–V FET, оскільки використання матеріалів з малими ефективними масами електронів приводить до малих значень

 C_Q , що суттєво знижує ємність затвору. Оскільки III–V FET працюють поблизу баліс-

тичної межі, малі значення C_Q , які зменшуються ще вдвічі при великій напрузі на стоку, можуть стати важливим фактором, який визначає функціонування III–V FET і повинні бути враховані [24, 25].

Своє основне завдання ми вбачали в тому, щоб звернути увагу на істотні фізичні аспекти функціонування польових нанотранзисторів, як це випливає з експериментів та з чисельного моделювання. Саме ці фізичні аспекти корисні й достатні для розуміння й інтерпретації результатів моделювання й експериментальних даних при побудові напівемпіричних моделей польових транзисторів, як-от моделі MVS/проходження. Це можливо тільки тоді, якщо не пропущено що-небуть фізично суттєве. Існують результати чисельного моделювання, які підтверджують модель проходження [38-41]. Зокрема, підтверджено наші уявлення про те, що розсіяння, яке обмежує струм I_{ON}, відбувається в невеликій області поблизу віртуального витоку, а також

про те, що цілком досяжні струми, близькі за величиною до I_{ON}^{ball} , навіть за наявності вельми інтенсивного розсіяння, аби лиш воно не відбувалося у вузькій критичній області [38].

Продемонструємо окремі важливі результати моделювання [37, 39] на рис. 10 і 11. Відзначмо, що моделювання виконували самоузгоджено, враховуючи рівняння Пуассона та квантові обмеження, ретельно аналізуючи процеси розсіювання. Рис. 10 показує, як заселюються *k*-стани в 2*D* каналі MOSFET з $L = 25 \ hm$ в режимі «ON» при високих значеннях напруги як на стоку, так і на затворі.

На витоку *S* має місце симетричний квазі-рівноважний розподіл заселених *k*-станів: витік є добрим ландауерівським контактом. На вершині бар'єру VS розподіл заселених станів істотно асиметричний: практично заселена половина станів з додатними швидкостями, а в результаті розсіяння назад заселені тільки деякі стани з від'ємними швидкостями. Мірою входження вглиб каналу протяжність заселених станів зростає зі збільшенням електричного поля, розподіл станів робиться дедалі більш асиметричним. Нарешті, на стоку ми знову спостерігаємо симетричний розподіл заселених станів.

На рис. 11 зображено заселеність k-станів у залежності від швидкості вздовж напрямку 2D каналу MOSFET з $L = 14 \, нM$ в режимі «ON» при високих значеннях напруги як на стоку, так і на затворі [39]. Зображені дві ситуації – з урахуванням розсіювання (пунктир) та без розсіювання (суцільні лінії). Знов-таки, на витоку спостергіаємо рівноважний розподіл, а на вершині бар'єру реалізується високо асиметричний розподіл (приблизно половинний максвеллівський). У балістичному граничному випадку, як і раніше на рис. З статті [11], вже немає електронів з від'ємними швидкостями на вершині бар'єру, але як тільки «вмикається» розсіювання, з'являється невелика заселеність електронами з від'ємними швидкостями.

Мірою заглиблення в канал (рис. 11, 3) аж до стоку (рис. 11, 4) разом зі збільшенням електричного поля формується все більш симетричний балістичний пік. Аналогічна картина має місце при моделюванні нанотранзисторів у суто балістичному режимі [50]. Можна надійно стверджувати, що монте-карловське моделювання транзисторів [38–41, 50] підтведжує фізику процесів, покладених в основу моделі MVS/проходження.



Рис. 10. Заселеність *k*-станів у 2*D* каналі MOSFET з *L* = 25 *нм* у стані «ON» зображена в шести точках каналу – на витоку, віртуальному витоку й далі аж до стоку [37]



Рис. 11. Заселеність k-станів у 2D каналі MOSFET з $L = 14 \ \text{нм}$ у стані «ON» зображена в чотирьох точках каналу – на витоці (1), віртуальному витоці (2), відразу після нього (3) і в кінці каналу (4), де зображені так само всі чотири відтини каналу. Заселеність зображена як функція швидкості вздовж напряму каналу. Суцільні лінії відповідають відсутності розсіяння, а пунктирні – наявності розсіювання скрізь уздовж каналу. Помітні шуми, викликані стохастичними процесами в ході розв'язування транспортного рівняння Больцмана [39]

Разом із тим, інші, не менш ретельні роботи з числьного моделювання процесів у нанотранзисторах ставлять нові проблеми [51, 52]. Вони пов'язані з тією роллю, яку можуть відігравати фундаментальні далекодійні кулонівські взаємодії, що не зануляються цілком, навіть коли використати металеві затвори. Обговорюють так само вже згадані нами раніше ефекти «голодування» витоку. Всі такі ефекти особливо важливо враховувати в III–V FET [24, 25, 27].

У цих роботах показано, що потенціальний бар'єр у районі віртуального витоку не фіксований, а рухливий. Він зазнає впливу транспорту, а рівноважний заряд навряд чи утримується на вершині бар'єру за наявності струму. Вплив транспортних ефектів на поведінку заряду обговорюється в [24, 25].

Докладніше обговорення питань, порушених у [51, 52] у зв'язку з моделлю MVS/ проходження можна знайти в [14].

5. Врахування реального вигляду потенціалу в каналі

Ще на початку XXI століття було оголошено про створення експериментальних зразків MOSFET із суб-10-нм каналами – спершу порядку 6 нм [53], а далі й 3 нм [54]. Однак досягнення робочих значень довжин каналів у 5 нм виявилося тривалим процесом, а надійних функціональних транзисторів із 3 нм каналами досі не створено.

Однією з причин може бути те, що просту оцінку (5) зроблено без врахування реального вигляду потенціалу в каналі, фактично в припущенні того, що напруги на стоку немає. Проте цей потенціал за умови прикладеного до стоку прямого зміщення вже не прямокутний, а має вигляд, схожий на той, що зображено на рис. 1а. При цьому, як відомо з ретельно побудованої сьогодні теорії нанотранзисторів [14], критичною для класичного проходження бар'єру є порівняно вузька область біля його вершини з довжиною $\ell \ll L$, де потенціал біля витоку змінюється мало й електричне поле майже відсутнє [26]. Електрон, що зумів пройти крізь цю вузьку область, виноситься сильним електричним полем на стік, навіть зазнаючи зіткнень.

Тому реальний потенціал, що відповідає ситуації прикладення напруги *V* на стік, у роботі [55] було апроксимовано виглядом, зображеним на рис. 12:

$$V(x) = \begin{cases} E_{\max}, & 0 < x \le \ell \\ E_{\max} - \frac{E_{\max} + |eV|}{L - \ell} (x - \ell), & \ell < x \le L \end{cases}$$
(23)

Аналогічну апроксимацію широко застосовують для розгляду задач проходження через MOSFET з урахуванням розсіяння [47]. Слід відзначити: довжина $\ell \in \phi$ ункцією напруги на затворі *V*, і при $V \rightarrow 0$ має місце $\ell \rightarrow L$ (зрозуміло, що без напруги весь канал робиться областю зі сталим потенціалом і нульовим електричним полем). Однак, як показало чисельне моделювання [35], збільшення V дуже швидко зменшує ℓ до певного сталого значення, і в цьому широкому діапазоні напруг на стоку можемо вважати, що $\ell = \xi L$, де параметр $\xi \approx 0,1$.

Надалі потрібно проінтегрувати (3) з урахуванням вигляду (23) від 0 й до x_o , якому відповідає рівність нулеві нижнього з виразів (23), оскільки тунелювання через бар'єр, зображений на рис. 12, можливе лише для значень додатних енергій електрона. Такий інтеграл береться точно і призводить до модифікації результату (5):

$$L_{\min} \approx \frac{\left|\ln(1/2)\right|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}} \frac{1}{\chi}, \quad (24)$$

$$\chi = \xi + \frac{2}{3} \frac{(1-\xi)}{1+eV/E_{\min}} .$$
 (25)

На рис. 13 зображено залежність параметру (25) від $\frac{eV}{E_{\min}}$ для кількох різних зна-



ле

Рис. 12. Апроксимація ходу потенціалу в каналі MOSFET завдовжки *L*. Електрони тунелюють крізь бар'єр з витоку на стік зліва направо. На стік прикладено напругу *V*



Рис. 13. Залежність параметру χ від $eV_{E_{min}}$ для різних значень ξ

чень ξ , які за порядком величини відповідають значенню, одержаному в результаті чисельного моделювання [35]. Як видно, в діапазоні напруг, для яких вираз (25) справедливий (нагадаємо, що для дуже малих напруг параметр ξ також є функцією напруги) одержуємо значення $\chi \sim 0,3$, яке відносно слабко залежить від подальшого збільшення напруги. З урахуванням вигляду (24) це втричі збільшує наведене вище значення мінімальної довжини каналу $L_{min} \approx 1,2$ нм.

Ці результати корелюють із наслідками моделювання квантового транспорту в Si NW MOSFET [12–14], описаними вище. Там було показано, що при довжині підзатворної частини каналу $L_G = 12 \ \text{нм}$ струм протікання I_{OFF} іде майже цілком вище від бар'єру. Такий транзистор працює в звичайному класичному режимі, контрольованому бар'єром. Але при вже перев $L_G = 5 \ \text{нм}$ ажна частина струму I_{OFF} зумовлена тунелюванням крізь бар'єр. За такої довжини каналу провідності неможливо керувати струмом, контролюючи висоту бар'єру, оскільки бар'єр зробився проникним для електронів.

Виходячи з цього, природа труднощів, які упродовж майже двох десятиліть не дозволяють створити функціональні кремнійові транзистори з довжиною каналу, меншою від 5 нм, стає зрозумілою – це пов'язано з фундаментальними обмеженнями, зумовленими тунелюванням крізь бар'єр, і не може бути виправлене технологічними вирішеннями.

Одним з варіантів одержання надкоротких каналів провідності MOSFET є використання замість традиційних кремнійових технологій 2D плівок дихалькогенідів перехідних металів, які є прямозонними напівпровідниками з достатньо широкою забороненою зоною (1,8 eB для моношарового MoS₂ [56]). У [57] повідомлено про створення транзистора на основі моношару MoS, на підкладці НfO₂ (її висока діелектрична проникність 25 пригнічує розсіювання електронів на іонізованих домішках підкладки і дозволяє досягнути в каналі високих значень рухливості ~200 см²/В•с). У ролі контактів для такого каналу було використано металеву модифікацію того ж MoS₂. Однак створений пристрій з каналом завдовжки 7,5 нм характеризувався низьким значенням функціональності через великий ефект DIBL та значне тунелювання через бар'єр.

У роботі [58] з урахуванням реального вигляду бар'єрного потенціалу та виникнення бар'єру Шотткі на тісному контакті між металом витоку і стоку та напівровідником каналу показано, що достатньо велика ефективна маса електронів у напівпровідниковому моношарі MoS, теоретично дозволяє створити на основі моношару такого матеріалу на підкладці HfO, функціональні транзистори з довжиною каналу 2,5-3 нм, які потенціально можуть використані для новітніх 5G пристроїв. Однак на шляху створення таких FET зараз стоїть фактична нерозробленість відповідних технологій (на той час, коли існує великий вибір досконало відпрацьованих кремнійових технологій). Тому питання можливості заміни кремнію іншими матеріалами при створенні робочих FET з ультракороткими каналами досі залишається дискусійним.

6. Висновки

Підіб'ємо підсумки. Ми показали, що наявність мінімальної енергії запису одного біту інформації $E_{\min} = kT \ln 2 = 0.017 eB$ (для кімнатної температури) призводить до появи фундаментального обмеження на мінімальну довжину каналу MOSFET

$$L_{\min} \approx \frac{\left|\ln(1/2)\right|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}} = 1.2\mu M$$

і на мінімальний час перемикання транзисто-

pa
$$\tau_{\min} = \frac{\hbar}{E_{\min}} = 40 \phi c.$$

Отримана проста оцінка для L_{min} є заниженою в силу неврахування реального вигляду потенціалу в каналі, й тому реальне мінімальне значення довжини є принаймні в 2,5 рази вищим. Це корелює з результатами чисельного моделювання електронного транспорту через канал, які показують, що для коротких каналів дедалі більша частина струму проходить уже тунельно під вершиною бар'єру, і транзистор втрачає функціональність, оскільки струм у колі витік-стік уже не регулюється напругою на затворі.

Однак, якщо довжини каналів у сучасних транзисторах (порядку 5 нм) уже впритул наближаються до такої фундаментальної межі, то мінімальна енергія перемикання одиночного транзистора виявляється набагато нижчою від енергії перемикання типової інтегральної схеми СМОЅ. Останню можна оці-

нити з $E_s = C_s V_{DD}$, де C_s – це середнє значення ємності, що перемикається. Для типової ситуації ($C_s \approx 1,2 \ \phi \Phi$ та $V_{DD} \approx 1 B$) це приводить до значення, на 4–5 порядків вищого від фундаментальної межі.

Цю значну розбіжність пов'язано з тим, що типова ємність інтегральної схеми набагато вища від власної ємності затвору окремого транзистора. Збільшення ємності реальних схем пов'язане з різними паразитарними ефектами й зменшити цю ємність у теперішній технологічній генерації практично не видається можливим.

Реальний час перемикання окремого транзистора сьогодні так само вже близький до граничного фундаментального значення. Однак, особливості сьогоднішніх інтегральних схем такі, що характерні для них часи перемикання завжди будуть на порядки вищими, ніж для окремого транзистора.

Наведені вище результати моделювання свідчать, що класична модель проходження MOSFET, докладно викладена раніше, цілком застосовна до Si транзисторів з довжиною каналу провідності до 10 *нм* і навіть дещо менше. Подальше скорочення каналу з одночасним пригніченням тунелювання вимагає більших значень ефективної маси електронів. Масштабування до 5 *нм* вже ставить серйозні проблеми як прикладного характеру (збільшення ролі паразитарних опорів та ємностей за дуже коротких каналів провідності), так і фундаментального характеру – через тунелювання крізь бар'єр.

Чисельне моделювання транзисторів з напруженими підкладками й спеціальним вибором їхньої орієнтації щодо напряму каналу провідності показує, що, скоріш за все, виявиться можливим реалізувати прийнятний режим функціонування MOSFET з довжиною каналу провідності, навіть меншою від 5 *нм*. Однак слід визнати, що прикладних і фундаментальних меж масштабування (скейлінгу) кремнійових MOSFET вже майже досягнуто. Можливість заміни кремнію для створення ультракороткоканальних польових транзисторів іншими матеріалами (зокрема, моношаром MoS₂ на підкладці HfO₂) залишається дискусійною.

На завершення наголосімо: ініціатором створення цієї серії статей був професор Ю.О. Кругляк, який захопився курсом лекцій «Fundamentals of Nanotransistors» [14], прочитаних он-лайн в 2016 році проф. Марком Лундстромом (Mark Lundstrom) у рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www. nanohub.org/u]. Після смерті Юрія Олексійовича завершувати останні статті серії довелося вже другому співавторові (МВС) з використанням залишених колегою чорнеток та напрацювань власних авторських курсів, прочитаних упродовж останніх років для бакалаврів і магістрів факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Список використаної літератури

[1]. V. V. Zhirnov, R. K. Cavin III, J.A. Hutchby, G. I. Bourianoff, *Proc. IEEE*, **91**, 1934–1939 (2003).

[2]. R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.*, **5**, 183–191 (1961).

[3]. C. Bennett, R. Landauer, *Scientific American*, **61**, 48–57 (1985).

[4]. C. H. Bennett, *History Phil. Mod. Phys.*, **34**, 501–510 (2003).

[5]. J.D. Meindl, J.A. Davis, *IEEE J. Solid State Circuits*, **35**, 1515–1516 (2000).

[6]. Yu.A. Kruglyak, Nanoehlektronika «snizu – vverh» (Odessa: TES: 2015).

[7]. A. Bérut, A. Arakelyan, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Dillenschneider, E. Lutz, *Nature*, **483**, 187–189 (2012).

[8]. Y. Jun, M. Gavrilov, J. Bechhoefer, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 190601 (2014).

[9]. L. L. Yan, T. P. Xiong, K. Rehan, F. Zhou, D. F. Liang, L. Chen, J. Q. Zhang, W. L. Yang, Z. H. Ma, M. Feng, *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 210601 (2018); www.arxiv.org/ abs/1803.10424v1.

[10]. M. Esposito, *Physics*, **11**, 49 (2018).

[11]. Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha. Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohii. **17**, No 1, 4–20 (2020).

[12]. A.D. Franklin, M. Luisier, Shu-Jen Han, G. Tulevski, C.M. Breslin, L. Gignac, M.S. Lundstrom, W. Haensch, *Nano Lett.*, **12**, 758–762 (2012).

[13]. M. Luisier, M. S. Lundstrom, D.A. Antoniadis, J. Bokor, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 251 (2011); www.doi.org/10.1109/IEDM.2011.6131531.

[14]. M. Lundstrom, *Fundamentals of Nanotransistors* (Singapore: World Scientific: 2018); www.nanohub.org/courses/NT.

[15]. J. Wang, M. Lundstrom, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest,* 707–710 (2002).

[16]. R. Mehrotra, Sung Geun Kim, T. Kubis, M. Povolotskyi, M. S. Lundstrom, G. Klimeck, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **60**, 2171–2177 (2013).

[17]. S. Datta, *Phys. Rev. B*, **40**, 5830–5833 (1989).

[18]. M. A. Alam, M. A. Stettler, M. S. Lundstrom, *Solid-State Electron.*, **36**, 263– 271 (1993).

[19]. C. Jeong, R. Kim, M. Luisier, S. Datta, M. Lundstrom, *J. Appl. Phys.*, **197**, 023707 (2010).

[20]. S. Datta, Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport (Singapore: World Scientific: 2012).

[21]. M. Lundstrom, C. Jeong, *Near-equilibrium transport. Fundamentals and Applications* (Singapore: World Scientific: 2013).

[22]. Yu.O. Kruglyak, M.V. Strikha. *Ukr. Fiz. Zhurn. Ohliady*, **10**, 3–32 (2015).

24

[23]. S. Datta, Lessons from Nanoelectronics. Part A: Basic Concepts (Singapore: World Scientific: 2017).

[24]. S. Rakheja, M. Lundstrom, D. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **62**, 2786–2793 (2015).

[25]. S. Rakheja, M. Lundstrom, D. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **62**, 2794–2801 (2015).

[26]. Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha. Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohii. **16**, No 4, 5–26 (2019).

[27]. U. Radhakrishna, T. Imada, T. Palacios, D. Antoniadis, *Phys. Status Solidi C*, **11**, 848–852 (2014).

[28]. J. Guo, S. Datta, M. Lundstrom, M. Brink, P. McEuen, A. Javey, H. Dai, H. Kim, P. McIntyre, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM)*, *Technical Digest*, 711–714 (2002).

[29]. M. V. Fischetti, L. Wang, B. Yu, C. Sachs, P. M. Asbeck, Y. Taur, M. Rodwell, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 109–112 (2007).

[30]. R. Venugopal, S. Goasguen, S. Datta, M. S. Lundstrom, *J. Appl. Phys.*, **95**, 292–305 (2004).

[31]. D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **63**, 2650–2656 (2016).

[32]. M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press: 2000).

[33]. M. S. Lundstrom, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **18**, 361–363 (1997).

[34]. Yu.A. Kruglyak, M.V. Strikha. Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohii. **17**, No 4, 4–22 (2020).

[35]. A. Majumdar, D.A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **61**: 351–358 (2014).

[36]. G. Gildenblat, J. Appl. Phys., **91**, 9883–9886 (2002).

[37]. R. Clerc, P. Palestri, L. Selmi, G. Ghibaudo, *J. Appl. Phys.*, **110**, 104502 (2011).

[38]. P. Palestri, D. Esseni, S. Eminente, C. Fiegna, E. Sangiorgi, L. Selmi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **52**, 2727–2735 (2005).

[39]. L. Lucci, P. Palestri, D. Esseni, L. Bergagnini, L. Selmi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **54**, 1156–1164 (2007). [40]. J. Lusakowski, M. J. Martin Martinez, R. Rendal, T. Gonzalez, R. Tauk, Y. M. Meziani, W. Knap, F. Boef, T. Skotnicki, *J. Appl. Phys.*, **101**, 114511 (2007).

[41]. H. Tsuchiya, K. Fujii, T. Mori, T. Miyoshi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **53**, 2965–2971 (2006).

[42]. V. Barrel, T. Poiroux, S. Barrund, F. Andrieu, O. Faynot, D. Munteanu, J.-L. Autran, S. Deleonibus, *IEEE Trans. Nanotech.*, **8**, 167–173 (2009).

[43]. M. V. Fischetti, S. E. Laux, J. Appl. *Phys.*, **89**, 1205–1231 (2001).

[44]. K. Natori, H. Iwai, K. Kakushima, J. Appl. Phys., **118**, 234502 (2015).

[45]. P. Palestri, D. Esseni, S. Eminente, C. Fiegna, E. Sangiorgi, L. Selmi, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM)*, *Technical Digest*, 605–608 (2004).

[46]. A. H. Samoilovych, L. L. Korenblyt, Usp. fyz. nauk, LVII, 577–630 (1955).

[47]. Yu.A. Kruglyak, M.V. Strikha. Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohii. **17**, No 2, 16–34 (2020).

[48]. M. Lundstrom, X. Sun, *Some Useful Relations for Analyzing Nanoscale MOSFETs Operating in the Linear Region* (West Lafayette, Indiana: Purdue University, USA, 2016); www. arxiv.org/abs/1603.03132.

[49]. Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha. Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohii. **16**, No 2, 5–31 (2019).

[50]. J.-H. Rhew, Zhibin Ren, M. Lundstrom, *Solid-State Electron.*, **46**, 1899– 1906 (2002).

[51]. M. V. Fischetti, S. Jin, T.-W. Tang, P. Asbeck, Y. Taur, S. E. Laux, M. Rodwell, N. Sano, *J. Comp. Electron.*, **8**, 60–77 (2009).

[52]. M. V. Fischetti, S. T. P. O'Regan, S. Narayanan, C. Sachs, S. Jin, J. Kim, Y. Zhang, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **54**, 2116–2136 (2007).

[53]. Doris, Bruce B.; Dokumaci, Omer H.; Ieong, Meikei K.; Mocuta, Anda; Zhang, Ying; Kanarsky, Thomas S.; Roy, R. A. (December 2002). *Digest. International Electron Devices Meeting*: 267–270. doi:10.1109/ IEDM.2002.1175829 [54]. Wakabayashi, Hitoshi; Yamagami, Shigeharu; Ikezawa, Nobuyuki; Ogura, Atsushi; Narihiro, Mitsuru; Arai, K.; Ochiai, Y.; Takeuchi, K.; Yamamoto, T.; Mogami, T. (December 2003). *IEEE International Electron Devices Meeting 2003*: 20.7.1–20.7.3. doi:10.1109/ IEDM.2003.1269446

[55]. M. V. Strikha, A. I. Kurchak. *Ukr.* J. Phys., **66**, 625–629 (2021).

[56]. F.A. Rasmussen and K.S. Thygesen. *J. Phys. Chem.* C119, 13169 (2015). [57]. A. Nourbakhsh, A. Zubair, R. N. Sajjad, A. Tavakkoli K. G, W. Chen, S. Fang, Xi Ling, J. Kong, M. S. Dresselhaus, E. Kaxiras, K. K. Berggren, D. Antoniadis, and T. Palacios. *Nano Lett.* **16**, 7798 (2016).

[58]. Maksym V. Strikha, Mykola Yelisieiev, and Anna N. Morozovska. *Appl. Phys. Lett.* **119**, 042102 (2021), doi: 10.1063/5.0056720

Стаття надійшла до редакції 16.08.2021 р.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pr, 73.23.Ad, 84.32.Ff, 85.35.-p DOI 10.18524/1815-7459.2021.3.241052

PHYSICS OF MOSFET NANOTRANSISTORS: FUNDAMENTAL LIMITS AND RESTRICTIONS

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Odesa State Environmental University, Faculty of Computer Sciences 15 Lvivska Str, Odesa, Ukraine * Taras Shevchenko Kyiv National University Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Sciences, 4g Hlushkov Av, Kyiv, Ukraine, phone (044) 5260532 V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41 Nauky Av, Kyiv, Ukraine, phone (044) 5256033 E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Summary

In the last one from the series of the tutorial review articles, devoted to physics of modern nanotransistors and aimed to serve reseachers, ingeneers, students and teachers at the universities, it is demonstrated that the existence of the minimal energy for recording of 1 bite of information

 $E_{\min} = kT \ln 2 = 0.017 eV$ (for room temperature) leads to fundamental restriction on minimal MOSFET channel length $L_{\min} \approx \frac{\left|\ln(1/2)\right|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}} = 1.2 nm$ and on minimal time of transistor swithching $\tau_{\min} = \frac{\hbar}{E_{\min}} = 40 fs$. The obtained simple estimation for L_{\min} is lower than in reality, because the real form of the potential in the channel was not taken into consideration, and therefore the real value of the minimal channel length is at least 2.5 times higher. This correlates with the results of numerical modeling of electron transport through the channel, which demonstrate that for short channels the greater part of current passes by tunneling below the barrier top, and the transistor loses its functionality, because the current in source-drain circuit is no longer governed by gate voltage. However, while the channel length in modern thansistor (of 5 nm order) is close to this fundamental limit, the minimal energy of swithching of one separate transistor is much lower than the energy of swithching of typicas CMOS scheme. The lattest can be estimated through the

expression $E_s = C_s V_{DD}$, where C_s is the average value of capacitance being switched. For the tipical situation ($C_s = 1$ fF and $V_{DD} = V$) this leads to values 4–5 orders higher than the fundamental limit.

This essential difference is caused by the fact that the tipical chip capacitance is much higher than the gate capacitance of separate transistor. This great capacitance of real chips is caused by different parasitic effects and it can't be diminished in present technological generation.

The real time of the separate thansistor switching is now also close to its fundamental limit value. However, the peculiarities of moden chips are so that their swithing times are essentially higher than that for one separate transistor.

The results of modeling, presented above, demonstrate that the classical model of current in MOSFET can be applied to Si transistors with the conduction channel of 10 *nm* order and even shorter. Further decrease of the channel length together with suppression of tunneling needs greater values of electron effective mass. Scaling to 5 *nm* length causes serious problems of both applied (increase of the role of parasitic resistances and capacitances at extremely short channels) and fundamental character – because of the tunneling through the barrier.

Numerical modeling of transistors with the strained substates and with the special selection of their orientation in respect to the direction of the conducting channel demonstrates that it would be possible with a high level of probability to realize the acceptable regime of operation for MOSFET with the channel, even shorter than 5 *nm*. However, it should be recognized, that we had almost reached the applied and fundamental limits for Si MOSFET scaling. The possibility of the substitution of Si for the fabrication of ultra-short channel FETs by other materials (e.g. by MoS_2 monolayer on HfO₂ substrate) is still under discussion.

Keywords: nanoelectronics, field effect transistor, MOSFET, LDL model, transistor metrics, fundamental limits

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pr, 73.23.Ad, 84.32.Ff, 85.35.-p DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241052

ФІЗИКА MOSFET НАНОТРАНЗИСТОРІВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ГРАНИЦІ ТА ОБМЕЖЕННЯ

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Одеський державний екологічний університет, факультет комп'ютерних наук, вул. Львівська, 15, Одеса, Україна * Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем, пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 5260532; Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 5256033, E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Реферат

В останній із серії методично-оглядових статей, присвячених фізиці сучасних нанотранзисторів і призначених для дослідників, інженерів, студентів і викладачів вищої школи, показано, що наявність мінімальної енергії запису одного біту інформації $E_{\min} = kT \ln 2 = 0.017 eV$ (для кімнатної температури) призводить до появи фундаментального обмеження на мінімальну довжину каналу MOSFET $L_{\min} \approx \frac{|\ln(1/2)|}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* E_{\min}}} = 1.2 \mu$ і на мінімальний час перемикання транзистора $\tau_{\min} = \frac{\hbar}{E_{\min}} = 40 \phi c$. Отримана проста оцінка для $L_{\min} \epsilon$ заниженою в силу неврахування реального вигляду потенціалу в каналі, й тому реальне мінімальне значення довжини каналу є принаймні в 2,5 рази вищим. Це корелює з результатами чисельного моделювання електронного транспорту через канал, які показують, що для коротких каналів дедалі більша частина струму проходить уже тунельно під вершиною бар'єру, і транзистор втрачає функціональність, оскільки струм у колі витік-стік уже не регулюється напругою на затворі.

Однак, якщо довжини каналів у сучасних транзисторах (порядку 5 нм) уже впритул наближаються до такої фундаментальної межі, то мінімальна енергія перемикання одиночного транзистора виявляється набагато нижчою від енергії перемикання типової інтегральної

схеми CMOS. Останню можна оцінити з виразу $E_s = C_s V_{DD}$, де C_s – це середнє значення ємності, що перемикається. Для типової ситуації ($C_s \approx 1.2 \ \phi \Phi$ та $V_{DD} \approx 1 B$) це приводить до значення, на 4–5 порядків вищого від фундаментальної межі.

Цю значну розбіжність пов'язано з тим, що типова ємність інтегральної схеми набагато вища від власної ємності затвору окремого транзистора. Збільшення ємності реальних схем пов'язане з різними паразитарними ефектами й зменшити цю ємність у теперішній технологічній генерації практично не видається можливим.

Реальний час перемикання окремого транзистора сьогодні так само вже близький до граничного фундаментального значення. Однак, особливості сьогоднішніх інтегральних схем такі, що характерні для них часи перемикання завжди будуть на порядки вищими, ніж для окремого транзистора.

Наведені вище результати моделювання свідчать, що класична модель проходження MOSFET цілком застосовна до Si транзисторів з довжиною каналу провідності до 10 *нм* і навіть дещо менше. Подальше скорочення каналу з одночасним пригніченням тунелювання вимагає більших значень ефективної маси електронів. Масштабування до 5 *нм* вже ставить серйозні проблеми як прикладного характеру (збільшення ролі паразитарних опорів та ємностей за дуже коротких каналів провідності), так і фундаментального характеру – через тунелювання крізь бар'єр.

Чисельне моделювання транзисторів з напруженими підкладками й спеціальним вибором їхньої орієнтації щодо напряму каналу провідності показує, що, скоріш за все, виявиться можливим реалізувати прийнятний режим функціонування MOSFET з довжиною каналу провідності, навіть меншою від 5 *нм*. Однак слід визнати, що прикладних і фундаментальних меж скейлінгу кремнійових MOSFET вже майже досягнуто. Можливість заміни кремнію для створення ультракороткоканальних польових транзисторів іншими матеріалами (зокрема, моношаром MoS₂ на підкладці HfO₂) залишається дискусійною.

Ключові слова: наноелектроніка, польовий транзистор, MOSFET, модель ЛДЛ, метрика транзисторів, фундаментальні межі

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

PHYSICAL SENSORS

УДК 539.2 DOI 10.18524/1815-7459.2021.3.241056

ЗАЛЕЖНІСТЬ МАКСИМАЛЬНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ХОЛЛІВСЬКИХ СЕНСОРІВ МАГНІТНИХ ПОЛІВ НА ОСНОВІ ГРАФЕНУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

I. Большакова¹, М. Стріха^{2,3}, Я. Кость¹, Ф. Шуригін¹, Ю. Михащук¹, Z. Wang⁴, D. Neumaier⁴

1-Національний університет «Львівська політехніка», Лабораторія магнітних сенсорів, вул. Котляревського 1, м.Львів, Україна e-mail: inessa.bolshakova@gmail.com
2-Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем, пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;
3-Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ, Україна. E-mail: maksym_strikha@hotmail.com
4-Advanced Microelectronic Center Aachen (AMICA), Otto-Blumenthal-Str. 2552074 Aachen, Germany. E-mail: wang@amo.de

ЗАЛЕЖНІСТЬ МАКСИМАЛЬНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ХОЛЛІВСЬКИХ СЕНСОРІВ МАГНІТНИХ ПОЛІВ НА ОСНОВІ ГРАФЕНУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

І. Большакова, М. Стріха, Я. Кость, Ф. Шуригін, Ю. Михащук, Z. Wang, D. Neumaier

Анотація. Викладено теорію чутливості холлівських сенсорів магнітних полів на основі графену в залежності від температури. Прогнозовано наявність низькотемпературної ділянки з незалежною від температури чутливістю з подальшим її спадом зі зростанням температури тоді, коли температурно-індукована концентрація носіїв в графені починає переважати. Проведені експериментальні дослідження температурної залежності магнітної чутливості за струмом сенсорів Холла на основі одношарового графену в інтервалі від 300° К до 430° К. Залежність якісно відповідає прогнозованій з теоретичного розгляду з початком спаду чутливості при T > 400 К. Отримані значення чутливості в області кімнатних температур ~ 230 В·A⁻¹·Tл⁻¹ суттєво перевищують максимальну чутливість традиційних холлівських сенсорів на основі кремнію ~ 100 В·A⁻¹·Tл⁻¹.

Ключові слова: Сенсор магнітного поля, ефект Холла, чутливість, графен, температура

© І. Большакова, М. Стріха, Я. Кость, Ф. Шуригін, Ю. Михащук, Z. Wang, D. Neumaier, 2021

DEPENDENCE OF MAXIMAL SENSITIVITY OF THE MAGNETIC FIELD HALL SENSORS BASED ON GRAPHENE ON TEMPERATURE

I. Bolshakova, M. Strikha, Ya. Kost, F. Shurygin, Yu. Mykhashchuk, Z. Wang, D. Neumaier

Abstract. A theory of graphene-based magnetic field Hall sensors sensitivity dependence on temperature is summarized. The existence of low-temperature range with sensitivity, almost independent on temperature, is predicted; at higher temperatures, when thermally-induced carrier concentration in graphene prevails, the sensitivity decreases with temperature. The experimental studies of the temperature dependence of magnetic sensitivity of Hall sensors on single layer graphene base were carried in temperature range from 300 °K to 430 °K. The values of sensitivity, obtained for room temperatures ~ 230 V·A⁻¹·T⁻¹ exceed essentially the maximum sensitivity of the traditional Hall sensors on silicon base ~ 100 V·A⁻¹·T⁻¹.

Keywords: Magnetic field sensor, Hall effect, sensitivity, graphene, temperature

ЗАВИСИМОСТЬ МАКСИМАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХОЛЛОВСКИХ СЕНСОРОВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

И. Большакова, М. Стриха, Я. Кость, Ф. Шурыгин, Ю. Михащук, Z. Wang, D. Neumaier

Аннотация. Изложена теория чувствительности холловских сенсоров магнитных полей на основе графена в зависимости от температуры. Прогнозировано наличие низкотемпературной области с независимой от температуры чувствительностью с дальнейшим ее спадом с ростом температуры тогда, когда температурно-индуцированная концентрация носителей в графене начинает превалировать. Проведены экспериментальные исследования температурной зависимости магнитной чувствительности по току сенсоров Холла на основе однослойного графена в интервале температур от 300 °K до 430 °K. Полученные значения чувствительности в области комнатных температур ~ 230 В·A⁻¹·Tл⁻¹ существенно превышают максимальную чувствиткльность традиционных холловских сенсоров на основе кремния ~ 100 В·A⁻¹·Tл⁻¹.

Ключевые слова: Сенсор магнитного поля, эффект Холла, чувствительность, графен, температура

1. Вступ

Протягом останніх років триває активне дослідження магнітних сенсорів на основі графену [1–4]. Інтерес до них зумовлено тим, що обсяг світового ринку магнітних сенсорів досягне за оцінками експертів у 2022 р. 4,16 млрд. доларів США, а самі ці сенсори широко використовуються сьогодні в побутовій електроніці, автомобільній промисловості, охороні здоров'я та в військовій сфері. При цьому понад 55% цього ринку складають сенсори, базовані на ефекті Холла.

Ключовим питанням для чутливості таких сенсорів є висока рухливість носіїв. З цього погляду надзвичайно перспективним

є застосування вперше отриманого в 2004 році графену [5]. Як відомо, у структурно досконалому графені рухливість електронів може складати близько [6]. На даний час створено холлівські сенсори на основі графену, інкапсульованого в нітриді бору, з рекордною чутливістю за струмом 5700 В·A⁻¹·Tл⁻¹ і за напругою близько З В·B⁻¹·Tл⁻¹ [11]. Межа чутливості для реальних графенових сенсорів, що вже випускаються промисловістю, вдвічі нижча (~3000 В·A⁻¹·Tл⁻¹, [7]), але однак суттєво перевищує чутливість холлівських сенсорів на основі кремнію (100 В·A⁻¹·Tл⁻¹), отриманих технологією САМОЅ з використанням матеріалів, отриманих технологією СМОЅ. Наведені дані стосуються кімнатних температур, проте в ряді випадків важливо мати робочі сенсори, здатні працювати при суттєво підвищених температурах. Метою цієї роботи є оцінка теоретичних меж чутливості таких сенсорів та порівняння цих результатів з експериментальними даними.

2. Теоретична модель

Надалі розглядатимемо стандартну топографію холлівського сенсора, де струм протікає між витоком (S) і стоком (D), холлівська напруга знімається між двома холлівськими контактами, а прикладанням напруги до затвору (G) можна «легувати» канал провідності. У такому випадку [1] холлівська напруга стандартно записується через струм I, напруженість магнітного поля B і чутливість сенсора за струмом S_r :

$$V_{H} = S_{I}B ,$$

$$S_{I} = \frac{1}{I} \frac{\partial V_{H}}{\partial B} \bigg|_{I=const} .$$
(1)

У роботі [1] отримано формулу для чутливості сенсора для випадку, коли рівень Фермі в графеновому каналі перебуває в околі точки Дірака:

$$S_{I} = -\frac{\alpha}{e} \frac{n(V_{g})}{n^{2}(V_{g}) + n_{o}^{2}}.$$
 (2)

У цьому виразі α – множник порядку одиниці, що залежить від фактора Холла та геометрії зразку, e – заряд електрона:

$$n(V_g) = -\frac{C_{ox}}{e}(V_g - V_o)$$
(3)

– концентрація носіїв у графеновому каналі, обумовлена «легуванням» напругою на затворі $V_g (C_{ox}$ – підзатворна ємність, V_o – напруга на затворі, якій відповідає проходження рівня Фермі через точку Дірака; для стуктурно досконалого графену вона дорівнює нулю);

$$n_o = n_i + n_q \tag{4}$$

– концентрація так званих «залишкових» носіїв, яка не залежить від напруги на затворі, і обумовлена як термічними перекидами з валентної зони в зону провідності (n_i – концентрація власних носіїв), так і суто квантовими причинами (відомо, що навіть за нульової температури в структурно досконалому графені наявні $n_q \approx 10^{11}$ см⁻² електронів і дірок, поява яких, як вважають, зумовлена наявністю виступів і западин у графеновій площині, які обумовлюють мінімальну провідність порядку $\frac{e^2}{\hbar}$; величина такої провідності збільшується для деформованого графену [8]).

Як випливає із залежності (2), чутливість сенсора досягає максимуму за абсолютною величиною за умови

$$n(V_g) = \pm n_o \,. \tag{5}$$

Цьому випадку відповідає максимальне значення чутливості

$$S_I^{\max} = \frac{\alpha}{2en_o} \,. \tag{6}$$

3 (6) видно, що максимальну чутливість сенсора визначає кількість «залишкових» носіїв (4), що її не можна «занулити» вибором оптимальної напруги на затворі.

Концентрація власних електронів і дірок у графені дорівнює [6, 9]

$$n_i = \frac{\pi}{6} \left(\frac{kT}{\hbar v_F} \right)^2. \tag{7}$$

Тут k-стала Больцмана, $v_F = 10^6$ м/с – т.зв. швидкість Фермі у графені [8]. Відзначмо, що (7) одержано в припущенні рівноважної функції розподілу, що накладає надалі обмеження малої різниці напруг між витоком і стоком [10] (яке, однак, добре виконується для сенсорів).

Теоретична оцінка максимальної струмової чутливості сенсорів Холла на основі одношарового графену досягає порядку 10⁴ В·А⁻¹·Тл⁻¹, що на порядки перевищує чутливість сенсорів на основі напівпровідникових та металевих матеріалів. Температурну залежність чутливості (6) можемо переписати як

$$S_{I}^{\max} = \frac{A}{1 + BT^{2}}; A = \frac{\alpha}{2en_{a}}; B = \frac{\pi k^{2}}{6n_{a}(\hbar v_{F})^{2}}.$$
 (8)

Для T = 300 К, концентрація рівноважних електронів і дірок складає близько 8·10¹⁰ см⁻² [8], і для кімнатної температури обидві складові концентрації, що входять до правої частини виразу (4), є величинами одного порядку. Але при високих температурах $T > B^{-1/2}$ перша складова концентрації починає переважати над другою, і максимальна чутливість сенсора зменшується як $1/T^2$.

3. Порівняння з експериментом

3.1. Загальна експериментальна ситуація

На сьогодні основні параметри виготовлених холлівських сенсорів відрізняються на порядки величин. Наприклад, струмова чутливість сенсорів на графені, інкапсульованому в гексагональному нітриді бору (hBN) становить при кімнатній температурі *S*₁ = 5700 В·А⁻¹·Тл⁻¹ [11], а для CVD графену на підкладці SiO₂/Si досягає 2745 В·А⁻¹·Тл⁻¹ [2]. В той же час струмова чутливість в епітаксійно вирощеному графені на напівізолюючій підкладці 4H – SiC(0001) становить лише 80 В·А-1. Тл-1. Визначена в наявних у літературі роботах температурна залежність чутливості в діапазоні температур (300 ÷ 573) К є спаданою, що якісно відповідає проведеному вище аналізу. Температурний коефіцієнт такої залежності в грубому лінійному наближенні, використаному попередніми авторами, було оцінено як – 0,02%/К, а при ще більш підвищених температурах в інтервалі (573 ÷ 770) К як-0,06%/К [3].

3.2. Технологічні особливості виготовлення сеносрів Холла на основі одношарового графену.

Параметри графенових сенсорів Холла, визначені експериментальним шляхом, залежать від технологічних підходів як до створення самого матеріалу графену, так і до матеріалів підкладки та процесу пасивації, а також від технологічних особливостей створення омічних контактів метал – графен.

В нашій роботі досліджувались зразки одношарового графену, що були виготовлені груповим методом в центрі Advanced Microelectronic Center Aachen (AMICA), Hiмеччина. Вирощування одношарового графену відбувалося методом CVD при осадженні на мідній фользі. Подальший технологічний процес виготовлення сенсорів Холла передбачав перенесення моноатомного шару графену на сапфірову підкладку товщиною (400 ÷ 500) мкм. Формування структури сенсора Холла проводилося за стандартною тонкоплівковою технологією з використанням фотолітографії, фоторезисту AZ 5214 та установки суміщення. Травлення графену здійснювалося шляхом застосування кисневої плазми через маску фоторезисту. Створення структури золотих контактних площадок проводилося методом магнетронного напилення. Проміжний шар титану (Ті) використовувався для покращення адгезії між підкладкою та контактною площадкою, що забезпечує кращі адгезійні властивості структури контактів. Формування контактних площадок здійснювалося методом підривної літографії. Після цього проводилася пасивація графену тонким шаром (80 нм) Al₂O₃ за допомогою методу ALD (atomic layer deposition, атомного пошарового осаджування).

Топологія чутливого елементу була сформована у формі хреста (Рис. 1, а), що традиційно використовується при виготовленні сенсорів Холла. Така топологія має симетричну геометрію і дозволяє ефективно застосовувати алгоритмічні методи пригнічення паразитного off-set сигналу на 3 ÷ 4 порядки [12]. Для виготовлення сенсорів Холла з чутливих елементів на основі моношарового графену використовувалась спеціальна установка ультразвукового приварювання HB05 ТРТ для приєднання виводів (золотих дротинок товщиною 30 мкм) до золотих контактних площадок.



Рис. 1. Сенсор Холла на основі одношарового графену. а – топологія; б – розміщення на керамічному тримачі

3.3. Обладнання для проведення досліджень.

Дослідження електрофізичних параметрів одношарового графену проводилося з використанням методів холлівських вимірювань та методу ван дер Пау. Холлівська напруга визначалася за двома різними алгоритмами: традиційний метод та метод обертаючого струму. Відомо, що оптимальним алгоритмом для виділення холлівського сигналу є традиційний метод (вимірювання сигналу сенсора при двох напрямках поля та двох напрямках струму). Такий метод дозволяє позбутися практично всіх паразитних сигналів, пов'язаних з іншими ефектами, що можуть виникати в матеріалі при протіканні струму та зміні температури. Однак, такий метод не може бути використаний в магнітовимірювальних приладах через необхідність змінювати напрямок магнітного поля. Паразитний off-set сигнал вимірювався на двох різних парах виводів сенсора Холла при двох різних напрямках струму, з подальшим усередненням результату вимірювань. Поверхневий опір визначався за методом ван дер Пау.

Для проведення дослідження параметрів зразки сенсорів Холла на основі одношарового гарфену були розміщені на керамічних тримачах (Рис. 1, б). Керамічні тримачі містять площадки для розварювання виводів, виготовлені з пасти AgPt, що пройшла термічну обробку. Дослідження проводились при кімнатній та підвищених температурах. Холлівські вимірювання та вимірювання за методом ван дер Пау проводили при керуючому струмі через сенсор 100 μ A. Основні результати дослідження параметрів сенсорів: стала Холла – $(8 \cdot 10^5 \div 3 \cdot 10^6)$ см³/Кл, концентрація носіїв заряду – $(2 \cdot 10^{12} \div 8 \cdot 10^{12})$ см⁻², рухливість – $(500 \div 2500)$ см²/В/с, чутливість до магнітного поля за струмом – $(100 \div 300)$ В·A⁻¹·Tл⁻¹, поверхневий опір – $(1 \div 2,5)$ кОм/квадрат.

3.4. Температурна залежність чутливості сенсорів Холла на основі одношарового графену

Дослідження температурної залежності сигналів проводили в інтервалі температур від 303 К до 433 К. Результати дослідження для одного з типових зразків зображені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, значення температурного коефіцієнту чутливості досліджуваних сенсорів в інтервалі температур до 400 К становить $(0,03 \div 0,05)$ %/К, що за порядком величини відповідає даним в роботі [3]. При температурах вищих за 400 К починається різке зменшення чутливості. Подібний спад чутливості із ростом температури спостерігався і в роботі [3], однак при значно вищих температурах: 570 К та 770 К.

Слабка залежність чутливості від *Т* в інтервалі температур до 400 К може бути пов'язана з тим, що для порівняно невисоких



Рис. 2. Температурна залежність чутливості графенового сенсора Холла. Суцільна крива – експеримент, пунктирна – теорія за (8) при $n_a = 1,02 \cdot 10^{12}$ см⁻²

температур у правій частині виразу (4) переважає другий, незалежний від температури доданок. При припасовуванні значення чутливості для кімнатної температури до формули (8) можна одержати значення $n_q = 1,02 \cdot 10^{12}$ см⁻². Це дозволяє очікувати згідно з (8) початку суттєвого спаду чутливості з температурою як $1/T^2$ починаючи з температур порядку 800 К (як це й мало місце в [3]). Однак експеримент показує, що помітне зниження чутливості відбувається вже при температурах, вищих від 400 К. Цю розбіжність можна пояснити спрощеністю використаної моделі та складністю залежності концентрації n_q від структурних недосконалостей графену [8].

Причиною можуть бути різні технології виготовлення графену: в технології досліджуваних нами сенсорів графен був перенесений з мідної фольги на сапфірову підкладку, а в роботі [3] використовувався метод епітаксійного осадження на підкладку карбіду кремнію. Використання сапфірової підкладки в нашій роботі було викликано наміром подальшого використання графенових сенсорів у радіаційних умовах.

4. Висновки

Проведена теоретична оцінка межі чутливості графенових сенсорів, яка показала, що при підвищених температурах максимальна чутливість Холлівських сенсорів зменшується як 1/Т² через збільшення концентрації власних носіїв. Однак показано, що в температурному діапазоні до 400 К чутливість таких сенсорів залишається практично сталою і лише дуже слабко знижується з температурою

Виготовлені макетні зразки холлівських сенсорів з чутливих елементів одношарового графену та отримані їх основні параметри при струмі 100 мкА через сенсор: стала Холла – $(8 \cdot 10^5 \div 3 \cdot 10^6)$ см³/Кл, концентрація носіїв заряду – $(2 \cdot 10^{12} \div 8 \cdot 10^{12})$ см⁻², струмова чутливість до магнітного поля – $(100 \div 300)$ В·А⁻¹·Тл⁻¹, поверхневий опір – $(1 \div 2,5)$ кОм/квадрат. Слід відзначити: отримані значення чутливості в області кімнатних температур ~ 230 В·А⁻¹·Тл⁻¹ суттєво перевищують максимальну чутливість традиційних холлівських сенсорів на основі кремнію ~ 100 В·А⁻¹·Тл⁻¹.

Проведене експериментальне дослідження температурної залежності макетних зразків в інтервалі температур від 303 К до 433 К підтвердило, що в інтервалі температур до 400 К чутливість сенсорів слабо залежить від температури, що відповідає одержаній теоретичній оцінці. Відчутне зменшення чутливості починається в області температури > 400 К. Температура, з якої починається помітний спад чутливості, залежить від технології створення сенсорів, а також від матеріалу підкладки та технології виготовлення омічних контактів метал – графен.

Ці характеристики сенсорів на основі одношарового графену дозволяють сподіватися на розширення їхнього динамічного діапазону вимірювання магнітних полів, суттєве покращення роздільної здатності і можливість детектування слабких магнітних полів. Одержані характеристики також дозволяють очікувати зниження споживаної потужності сенсорного пристрою, оскільки при значно менших керуючих струмах можна досягнути вимірювання магнітних полів без втрати роздільної здатності.

Технологічні підходи до виготовлення макетних зразків сенсорів було обрано з урахуванням можливості подальших досліджень графенових сенсорів у жорстких радіаційних умовах прискорювачів заряджених частинок та в реакторах керованого термоядерного синтезу.

Роботу було підтримано МОН України в рамках бюджетної теми ДБ/ГРАФ «Радіаційна стійкість графену – інноваційного матеріалу сенсорної електроніки».

Список використаної літератури

[1]. Bingyan Chen, Le Huang, Xiaomeng Ma, Lijun Dong, Zhiyong Zhang, Lian-Mao Peng. Exploration of sensitivity limit for graphene magnetic sensors. *Carbon* **94**, P. 585–589 (2015).

[2]. Zhenxing Wang, Mehrdad Shaygan, Martin Otto, Daniel Schall and Daniel Neumaier. Flexible Hall sensors based on graphene. *Nanoscale* **8**, P. 7683–7687 (2016).

[3]. Tymoteusz Ciuk, Beata Stanczyk, Krystyna Przyborowska, Dariusz Czolak, Artur Dobrowolski, Jakub Jagiello, Wawrzyniec Kaszub, Michal Kozubal, Roman Kozlowski, and Pawel Kaminski. High-Temperature Hall Effect Sensor Based on Epitaxial Graphene on High-Purity Semiinsulating 4H-SiC. *IEEE Transactions on Electron Devices* **66**, P.3134– 3138 (2019). [4]. Brian T. Schaefer, Lei Wang, Alexander Jarjour, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Paul L. McEuen, Katja C. Nowack. Magnetic field detection limits for ultraclean graphene Hall sensors. *Nature Communications* **11**, 4163 (2020).

[5]. M. V. Strikha. Fizyka hrafenu: stan i perspektyvy. *Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohii.* **1** (7), No 3, 5–13 (2010).

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

[7]. https://www.graphenea.com/blogs/ graphene-news/graphene-magnetic-sensors

[8]. S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, n *2*, 407 (2011).

[9]. Fang, T., Konar, A., Xing, H. L. & Jena, D. Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 092109 (2007).

[10]. Yan Yin, Zengguang Cheng, Li Wang, Kuijuan Jin & Wenzhong Wang. Graphene, a material for high temperature devices – intrinsic carrier density, carrier drift velocity and lattice energy. *Scientific Reports* 4, Article number: 5758 (2014).

[11]. Jan Dauber, Abhay A. Sagade, Martin Oellers, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi Daniel Neumaier, and Christoph Stampfer. Ultra-sensitive Hall sensors based on graphene encapsulated in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters* 106, 193501 (2015).

[12]. Mosser V., Matringe N., Haddab Y. A spinning current circuit for Hall measurements down to the nanotesla range. *IEEE Transactions* on Instrumentation and Measurement. 66, № 4, 637–650 (2017).

[13]. Walker, R. C. et al. Radiation effects on two-dimensional materials. *Phys. Status Solidi A* 213, 3065–3077 (2016).

[14]. Meyer, J. C. et al. Accurate measurement of electron beam induced displacement cross sections for single-layer graphene. *Phys. Rev. Lett.* 108 196102 (2012). [15]. Wu, X. Influence of Particle Beam Irradiation on the Structure and Properties of Graphene, Springer Singapore, Singapore (2018).

[16]. Wang, H. et al. "Design of highpower graphene beam window», The 5th International Particle Accelerator Conference (Proc. Int. Conf. Dresden, Germany, 2014), JACoW, Geneva, Switzerland (2014).

[17]. Codornui-Pujals, D., Bermudez-Martinez, A. An expression for estimating the number of atoms displaced during the irradiation of monolayer graphene with neutrons, E-print, arXiv:1210.4099v1, 2012. [18]. Compagnina, G. et al. Ion irradiation and defect formation in single layer graphene, *Carbon* 47 3201–3207 (2009).

[19]. Kryworuk, C. N., "The effects of neutron and gamma irradiation on graphene», Thesis for the degree of Master of Science, the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2013.

[20]. Sun, L. et al. Two-dimensional materials under electron irradiation. *MRS Bull*. 40 29–37 (2015).

Стаття надійшла до редакції 20.08.2021 р.

UDC 539.2 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241056

DEPENDENCE OF MAXIMAL SENSITIVITY OF THE MAGNETIC FIELD HALL SENSORS BASED ON GRAPHENE ON TEMPERATURE

I. Bolshakova, M. Strikha, Ya. Kost, F. Shurygin, Yu. Mykhashchuk, Z. Wang, D. Neumaier

1 – Lviv Polytechnic National University, Magnetic Sensor Laboratory, Lviv, Ukraine. E-mail: inessa.bolshakova@gmail.com

2 – Taras Shevchenko Kyiv National University, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Sciences, 4g Hlushkov Av, Kyiv, Ukraine;

3 – V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,

41 Nauky Av, Kyiv, Ukraine. E-mail: maksym strikha@hotmail.com

4 – Advanced Microelectronic Center Aachen (AMICA), Otto-Blumenthal-Str. 2552074 Aachen, Germany. E-mail: wang@amo.de

Summary

A theory of graphene-based magnetic field Hall sensors sensitivity dependence on temperature is summarized. The examination was carried, basing on the assumption that carriers concentration in the Hall sensor channel is determined by the two addends: by carriers concentration in graphene channel, caused by the gate doping, and the "residual» carriers concentration, which doesn't depend on gate voltage and is determined both by thermal activation of electrons from the valence band into conduction one, and by purely quantum reasons. Within such an assumption the maximal sensor sensitivity is determined by the number of the "residual» carriers, which can't be turned into zero due to proper choice of the gate voltage. The existence of low-temperature range with sensitivity, almost independent on temperature, is predicted; at higher temperatures, when thermally-induced carrier concentration in graphene prevails, the sensitivity decreases with temperature.

The experimental studies of the temperature dependence of magnetic sensitivity of Hall sensors on the CVD fabricated single layer graphene base were carried in temperature range from 300 °K to 430 °K. The values of sensitivity, obtained for room temperatures ~ 230 V·A⁻¹·T⁻¹ exceed essentially the maximum sensitivity of the traditional Hall sensors on silicon base ~ 100 V·A⁻¹·T⁻¹. These characteristics of sensors on single layer graphene base permit to expect the extension of their
dynamic measuring range of magnetic field, the essential improvement of their resolution and the detection of the weak fields. The characteristics obtained permit as well to expect the decrease of the consumed power of sensor device, because it would be possible to measure the magnetic fields without the losses in resolution at lower operational currents.

Keywords: Magnetic field sensor, Hall effect, sensitivity, graphene, temperature

УДК 539.2 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241056

ЗАЛЕЖНІСТЬ МАКСИМАЛЬНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ХОЛЛІВСЬКИХ СЕНСОРІВ МАГНІТНИХ ПОЛІВ НА ОСНОВІ ГРАФЕНУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

I. Большакова¹, М. Стріха^{2,3}, Я. Кость¹, Ф. Шуригін¹, Ю. Михащук¹, Z. Wang⁴, D. Neumaier⁴

- 1 Національний університет «Львівська політехніка», Лабораторія магнітних сенсорів, вул. Котляревського 1, м.Львів, Україна e-mail: inessa.bolshakova@gmail.com
- 2 Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем, пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;
- 3 Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ, Україна. E-mail: maksym strikha@hotmail.com
- 4 Advanced Microelectronic Center Aachen (AMICA), Otto-Blumenthal-Str. 2552074 Aachen, Germany. E-mail: wang@amo.de

Реферат

Викладено теорію чутливості холлівських сенсорів магнітних полів на основі графену в залежності від температури. Розгляд виходить з припущення, що концентрація носіїв у графеновому каналі сенсора Холла визначається двома складовими – концентрацією носіїв у каналі, обумовленою «легуванням» напругою на затворі, і концентрацією так званих «залишкових» носіїв, яка не залежить від напруги на затворі і обумовлена як термічними перекидами з валентної зони в зону провідності, так і суто квантовими причинами. При такому припущенні, максимальна чутливість сенсора визначається кількістю «залишкових» носіїв, яку не можна «занулити» вибором оптимальної напруги на затворі. Прогнозовано наявність низькотемпературної ділянки з незалежною від температури чутливістю з подальшим її спадом зі зростанням температури тоді, коли температурно-індукована концентрація носіїв в графені починає переважати.

Проведені експериментальні дослідження температурної залежності магнітної чутливості за струмом сенсорів Холла на основі одержаного методом CVD одношарового графену в інтервалі температур від 300 °K до 430 °K. Отримані значення чутливості в області кімнатних температур ~ 230 В·A⁻¹·Tл⁻¹ суттєво перевищують максимальну чутливість традиційних холлівських сенсорів на основі кремнію ~ 100 В·A⁻¹·Tл⁻¹. Ці характеристики сенсорів на основі одношарового графену дозволяють сподіватися на розширення їхнього динамічного діапазону вимірювання магнітних полів, суттєве покращення роздільної здатності і можливість детектування слабких магнітних полів. Одержані характеристики також дозволяють очікувати зниження споживаної потужності сенсорного пристрою, оскільки при значно менших керуючих струмах можна досягнути вимірювання магнітних полів без втрати роздільної здатності.

Ключові слова: Сенсор магнітного поля, ефект Холла, чутливість, графен, температура

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 543.555+577.15+582.923.5:581.143.6+547.94 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241060

РОЗРОБКА ФЕРМЕНТНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ рН-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОЦІНКИ СУМАРНОГО ВМІСТУ ІНДОЛЬНИХ АЛКАЛОЇДІВ В КУЛЬТУРІ ТКАНИН РАУВОЛЬФІЇ ЗМІЇНОЇ *(RAUWOLFIA SERPENTINA* BENTH. EX KURZ)

В. М. Архипова¹, О. О. Солдаткін¹, Л. П. Можилевська¹, І. І. Конвалюк¹, В. А. Кунах¹, С. В. Дзядевич^{1,2}

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна ²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна e-mail авторів: avalka@yahoo.com, alex_sold@yahoo.com, l.mozhylevska@gmail.com, konvalyuk.i.i@gmail.com, kunakh@imbg.org.ua, dzyad@yahoo.com

РОЗРОБКА ФЕРМЕНТНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ рН-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОЦІНКИ СУМАРНОГО ВМІСТУ ІНДОЛЬНИХ АЛКАЛОЇДІВ В КУЛЬТУРІ ТКАНИН РАУВОЛЬФІЇ ЗМІЇНОЇ *(RAUWOLFIA SERPENTINA* BENTH. EX KURZ)

В. М. Архипова, О. О. Солдаткін, Л. П. Можилевська, І. І. Конвалюк, В. А. Кунах, С. В. Дзядевич

Анотація. Створено лабораторний прототип ферментного біосенсора на основі рН-чутливих польових транзисторів для визначення сумарного вмісту індольних алкалоїдів в культурі тканин раувольфії зміїної *Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz. Біосенсор характеризувався високою чутливістю до загального вмісту індольних алкалоїдів (мінімальна межа визначення – 0,5 мкг/мл сумарного вмісту індольних алкалоїдів, які знаходиться в соці, отриманому із культури тканин раувольфії зміїної). Лінійний діапазон біосенсорного визначення аналіту був від 2 до 15 мкг/мл сумарного вмісту індольних алкалоїдів. Аналіз індольних алкалоїдів за допомогою біосенсора є простим та швидким та не потребує дороговартісного обладнання та спеціальної підготовки проб для проведення аналізу на відміну від традиційних методів. Створений біосенсор в подальшому може використовуватись для контролю сумарного вмісту індольних алкалоїдів у сучасних біотехнологічних і фармацевтичних процесах виробництва ліків та біологічно активних добавок.

© В.М. Архипова, О.О. Солдаткін, Л.П. Можилевська, І.І. Конвалюк, В.А. Кунах, С.В. Дзядевич, 2021

Ключові слова: ацетилхолінестераза, біосенсор, pH-чутливий польовий транзистор, індольні алкалоїди, *Rauwolfia serpentina* Benth. Ех Kurz., культура тканин рослин

DEVELOPMENT OF AN ENZYME BIOSENSOR BASED ON pH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR ESTIMATING THE TOTAL CONTENT OF INDOLE ALKALOIDS IN TISSUE CULTURE OF *RAUWOLFIA SERPENTINA* BENTH. EX KURZ

V.M. Arkhypova, O.O. Soldatkin, L.P. Moghylevska, I.I. Konvalyuk, V.A. Kunakh, S.V. Dzyadevych

Abstract. A laboratory prototype of an enzyme biosensor based on pH-sensitive field-effect transistors has been developed to determine the total content of indole alkaloids in *Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz tissue culture. The biosensor was characterized by high sensitivity to the total content of indole alkaloids (minimum limit of determination $-0.5 \,\mu$ g/ml of the total content of indole alkaloids contained in the juice obtained from tissue culture of *Rauwolfia serpentina*). The linear range of biosensor determination of the analyte was from 2 to 15 μ g/ml of the total content of indole alkaloids. Analysis of indole alkaloids using a biosensor is simple and fast and does not require expensive equipment and special sample preparation for analysis, unlike traditional methods. The created biosensor can be further used to control the total content of indole alkaloids in modern biotechnological and pharmaceutical processes for the production of drugs and biologically active additives.

Keywords: acetylcholinesterase, biosensor, pH-sensitive field-effect transistor, indole alkaloids, *Rauwolfia serpentina*, plant tissue culture

РАЗРАБОТКА ФЕРМЕНТНОГО БИОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ИНДОЛЬНЫХ АЛКАЛОИДОВ В КУЛЬТУРЕ ТКАНЕЙ РАУВОЛЬ-ФИИ ЗМЕИНОЙ (*RAUWOLFIA SERPENTINA* BENTH. EX KURZ)

В. Н. Архипова, А. А. Солдаткин, Л. П. Можилевская, І. І. Конвалюк, В. А. Кунах, С. В. Дзядевич

Аннотация. Создан лабораторный прототип ферментного биосенсора на основе pH-чувствительных полевых транзисторов для определения суммарного содержания индольных алкалоидов в культуре тканей раувольфии змеиной *Rauwolfia serpentina* Benth. Ех Kurz. Биосенсор характеризовался высокой чувствительностью к общему содержанию индольных алкалоидов (минимальный предел определения – 0,5 мкг/мл суммарного содержания индольных алкалоидов, находящихся в соке, полученном из культуры тканей раувольфии змеиной). Линейный диапазон биосенсорного определения аналита был от 2 до 15 мкг/мл суммарного содержания индольных алкалоидов. Анализ индольных алкалоидов с помощью биосенсора является простым и быстрым и не требует дорогостоящего оборудования и специальной подготовки проб для проведения анализа в отличии от традиционных методов. Созданный биосенсор в дальнейшем может использоваться для контроля суммарного содержания индольных алкалоидов в современных биотехнологических и фармацевтических процессах производства лекарств и биологически активных добавок.

Ключевые слова: ацетилхолинэстераза, биосенсор, pH-чувствительный полевой транзистор, индольные алкалоиды, *Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz., культура тканей растений

Вступ

На сьогодні велика увага в медичній практиці приділяється індольним алкалоїдам, які володіють помітною фізіологічною активністю. Індольні алкалоїди – це клас алкалоїдів, які містять у своїй структурі ядро індолу або його похідних. Деякі з них знаходять застосування в медицині [1]. Більша частина фізіологічних ефектів цих алкалоїдів пов'язана з їх дією на центральну і периферичну нервові системи [2, 3].

Велика увага приділяється раувольфії зміїній (*Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz.),

яка протягом тисячоліть культивується в Індії як лікарська і декоративна рослина.

Коріння і кореневища раувольфії зміїної містять до 3% алкалоїдів, монотерпеноїдних похідних індолу (резерпін, ресцінамін, аймалін, аймаліцін, ізоаймалін, раухімбін, ізораухімбін, раувольфінін, резерпілін, резерпенін, сарпагін, серпентин, серпентінін, серпін, 3-епі-7-іохімбін, аллохімбін, 7-іохімбін, тебаін, папаверин, чаіндрін – всього понад 50 алкалоїдів) [4].

Найбільш важливі з них резерпін, аймаліцин і аймалін (рис. 1).



Рис. 1. Структурні формули а) резерпіну, б) аймаліцину і в) аймаліну

Резерпін застосовується для зниження кров'яного тиску при гіпертонічній хворобі, а також при психічних розладах. Аймаліцін знижує кров'яний тиск аналогічним шляхом і застосовується при лікуванні периферичних і церебральних судинних захворювань. Аймалін володіє нейролептичною активністю, помірно знижує артеріальний тиск, посилює коронарний кровообіг, має негативний іонотропний ефект і помірну адренолітичну дію [5, 6].

Коріння і кореневища раувольфії зміїної здавна застосовуються в народній меди-

цині при різних захворюваннях людини та у ветеринарній практиці як ліки від зміїних укусів, лихоманки, божевілля, для зниження кров'яного тиску при гіпертонічній хворобі, а також при лікуванні периферичних і церебральних судинних захворювань. На основі сумарних екстрактів раувольфії або окремих очищених алкалоїдів розроблено ряд фармацевтичних препаратів: Aritmina, Aphrodyne, Lamuran, Raunatin, Rauwasan, Rauwopur, Pressimed, Serpasil, Yohimex та інші. Дефіцит природної сировини – коренів *R. serpentina*, зумовив розробку нових біотехнологій отримання рослинної біомаси, що містить цільові біологічно активні сполуки, а також є асептичною, за якістю близькою або навіть кращою за сировину, яку заготовляють у природі [8, 9]. В Інституті молекулярної біології і генетики НАН України розроблено альтернативний біотехнологічний метод отримання алкалоїдів з біомаси культури тканин раувольфії зміїної, вирощеної в умовах in vitro [7]. Отриманий штам культури тканин R. serpentina К-27 істотно відрізняється за вмістом алкалоїдів порівняно з коренями рослин з природи. У біомасі культури тканин *R. serpentina*, вирощуваній як у лабораторних, так і в промислових умовах, накопичуються, окрім аймаліну і його похідних (0,9–1,4% від сухої біомаси), воміленін (0,1–0,4%), резерпін, серпентин, аймаліцин, ресцинамін (не більше, ніж 0,05% кожен) [8, 9]. Отже, актуальною є розробка методів контролю наявності сумарного вмісту індольних алкалоїдів у клітинній біомасі *R. serpentina* з метою подальшого її використання у фармацевтичних цілях.

Існує ряд вивчених та широко використовуваних методів для якісного та кількісного визначення індольних алкалоїдів (об'ємний, колориметричний, спектрофотометричний, флуорометричий та ін.) [10–12], які, однак, мають основний недолік – дороговартісну, довготривалу та складну методику підготовки проб, що може призвести до суттєвих похибок результатів біохімічного аналізу. Тому, на сьогодні постає актуальне питання створення зручного, точного, селективного, швидкого та дешевого методу оцінки сумарного вмісту індольних алкалоїдів у біомасі раувольфії зміїної.

Метою роботи було розробити та дослідити можливість використання біосенсорів на основі pH-чутливих польових транзисторів (pH-ПТ) для аналізу сумарного вмісту індольних алкалоїдів у культурі тканин раувольфії зміїної.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Матеріали

Для виготовлення біоселективної мембрани використовували фермент аце-

тилхолінестераза (АцХЕ) із *Electrophorus electricus* (ЕС 3.1.1.7) активністю 425,94 од. акт./мг (Sigma-Aldrich Chemie, Німеччина), сироватковий альбумін бика (БСА, фракція V) (Sigma-Aldrich Chemie, Німеччина), 50% водний розчин глутарового альдегіду (ГА) («ч.д.а.», Sigma-Aldrich Chemie, Німеччина), гліцерол (чистота 99%, Sigma-Aldrich Chemie, Німеччина).

Як субстрат використовували ацетилхолін хлорид (АцХХ, чистота 99%) фірми Sigma-Aldrich Chemie (Німеччина).

Фосфатний буфер був виготовлений з дігідроортофосфат калію (KH_2PO_4) (чистота 98.5%, Helicon, Росія) та гідроксиду натрію (NaOH) (чистота 99%, Helicon, Росія).

Потенціометричні датчики і портативний вимірювальний пристрій

Потенціометричні перетворювачі були вироблені в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. Датчик складається з двох ідентичних пар транзисторів р-канального типу (SiO₂/Si₃N₄-ISFETs), розташованих на монокристалічній кремнієвій підкладці загальною площею 8×8 мм. Один транзистор є робочим електродом, а другий використовується як електрод порівняння. Сенсорні елементи, що використовувались в роботі, демонстрували рН-чутливість приблизно 40 мВ/рН, забезпечуючи тим самим рН-чутливість струму в каналі транзистора приблизно 15-20 мкА/рН. Гранична напруга рН-ПТ складала близько 2,5 В. Виміри проводилися з початкової величини струму в каналі близько 500 мкА, напруга витік-стік складала приблизно 2 В. На рис. 2. зображено загальний вигляд сенсора та наближене зображення біоселективної мембрани, отримане за допомогою оптичної мікроскопії.

Виміри проводилися за допомогою портативного пристрою, розробленого та виготовленого в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України (рис. 3). Пристрій працює шляхом вимірювання поверхневого потенціалу на затворі транзистора з використанням вимірювальної схеми з негативним зворотнім зв'язком, що



Рис. 2. Загальний вигляд потенціометричних перетворювачів та наближене зображення біоселективної та референтної мембран



Рис. 3. Загальний вигляд портативного пристрою для вимірювань з потенціометричними біосенсорами

підтримує постійну величину струму в каналі польового транзистора 0,3 мА при постійній напрузі витік-стік близько 2 В. Вихідний сигнал відповідає потенціалу затвора. Пристрій дозволяє працювати в диференціальному режимі (із 10 або 100-кратним підсиленням сигналу), а також в режимі моніторингу (тобто, вимірює різницю сигналів, отриманих з двох пар електродів або окремих сигналів від кожного з двох каналів). Інформація від датчиків імпортується в комп'ютер та обробляється за допомогою програмного забезпечення MSW_32 (Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України).

Виготовлення біоселективних мембран

Біоселективні мембрани були сформовані зшивкою ацетилхолінестерази з бичачим сироватковим альбуміном на поверхні перетворювача в насичених парах глутарового альдегіду. Для виготовлення робочих біоселективних мембран використовували розчин: 1% ацетилхолінестерази, 1% БСА та 10% гліцерин у 20 мМ фосфатному буфері, рН 7,0. Суміш для приготування референтної мембрани готували таким же чином, але замість фермента брали тільки БСА з кінцевою концентрацією 2%. Після нанесення приготовлених розчинів на робочі поверхні перетворювачів, їх розміщували у насичених парах глутарового альдегіду на 20 хв., а потім витримували 10-15 хв. на повітрі за кімнатної температури. Після цього біосенсори відмивали у робочому буфері протягом 15 хв. (кожні 5 хв. змінували буфер) від незв'язаних компонентів біоселективної мембрани.

Потенціометричні вимірювання

Потенціометричні вимірювання проводили після розміщення перетворювачів у вимірювальній комірці, заповненої 5мМ фосфатним буфером, pH 7,0. Розчин постійно перемішували. Всі експерименти проводили в двох або трьох серіях повторів. Неспецифічні зміни в вихідному сигналі, пов'язані з коливаннями температури, pH середовища та іншими факторами були усунені за рахунок використання диференціального режиму вимірювання.

Для визначення рівня інгібування ферменту використовували наступну процедуру вимірювань: в експериментальну комірку спочатку вносили субстрат та вимірювали сигнал, який приймали за умовну одиницю (Z). Після стабілізації сигналу вносили певну кількість розчину інгібітора, та за величиною падіння сигналу (Zi) оцінювали ефект інгібування. Рівень інгібування біоселективного елементу оцінювався як (Zi/Z)х100% (рис. 4)



Рис. 4. Типова кінетична крива, що показує відгук сенсора на додавання субстрату та процес інгібування ферментного елемента біосенсора.

Вирощування культури тканин раувольфії зміїної

Матеріалом для дослідження була біомаса отриманого у відділі генетики клітинних популяцій Інституту молекулярної біології і генетики НАН України та культивованого в умовах *in vitro* високопродуктивного штаму К-27 культури тканин раувольфії зміїної [8]. Штам вирощували в термостатованих умовах (27–28 °C) у темряві в скляних посудинах об'ємом 250 мл, що містили 50 мл спеціального живильного агаризованого середовища (рис. 5).



Рис. 5. Культура тканин *R. serpentina*

У результаті проведених досліджень методом BEPX встановили, що у клітинній біомасі штаму К-27 раувольфії зміїної, культивованого понад 30 років у стабільних умовах *in vitro*, накопичується 20 індольних алкалоїдів (рис. 6).



Рис. 6. Хроматограма алкалоїдів у клітинній біомасі штаму К-27 раувольфії зміїної: 1) хроматограма за повним іонним струмом; 2) хроматограма за іоном m/z 327 (іон [M+H]+ аймаліну); 3) хроматограма за іоном m/z 609 (іон M+H]+ резерпіну); 4) хроматограма за іоном m/z 355 (іон [M+H]+ йохімбіну) [Бєда та ін., 2021]

Вміст індольних алкалоїдів протягом майже 30 років його культивування стабільний і є вищим порівняно з природною сировиною – коренями тропічних рослин раувольфії зміїної. Сумарний вміст алкалоїдів у перерахунку на суху біомасу культивованих клітин становив 2,8%, вміст аймаліну та аймаліноподібних алкалоїдів – 1,6% від сухої маси, а для природної сировини (корені 5–7-річних рослин) – 0,8–1,3% [Бєда та ін., 2021].

Результати

В основі роботи біосенсора лежить ферментативна реакція, що відбувається в мембрані з ацетилхолінестеразою, нанесеній на поверхню перетворювача:

АцХЕ Ацетилхолін + $H_2O \rightarrow X$ олін + $CH_3COO^- + H^+$. (1)

В процесі проходження ферментативної реакції ацетилхолінестераза розщеплює ацетилхолін на холін та оцтову кислоту. Оцтова кислота, в свою чергу, дисоціює, тим самим збільшуючи локальну концентрацію протонів в робочій мембрані. Зміни pH в мембрані детектуються за допомогою датчика на основі ІСПТ, що призводить до збільшення сигналу біосенсора. Подальше додавання інгібіторів ацетилхолінестерази, наприклад, індольних алкалоїдів, у вимірювальну комірку призводить до зменшення числа протонів, що утворюються в результаті ферментативної реакції, і відгук біосенсора зменшується.

Перш за все були отримані калібрувальні криві на субстрат (АцХХ) двома методами – так званою «драбинкою», коли концентрація субстрату в комірці змінюється шляхом послідовного додавання певних аліквот стокового розчину без проміжного відмивання, а результат цих додавань підсумовується; а також більш точним методом з проміжним відмиванням між додаваннями різних концентрацій субстрату. За отриманими даними були побудовані залежності відгуку від різних концентрацій субстрату, які представлені на рис. 7.



Рис. 7. Калібрувальні криві, отримані «драбинкою» та з відмиванням буферним розчином після кожного додавання субстрату

З рис. 7 видно, що калібрувальні криві, отримані двома методами, майже однакові в межах лінійного діапазону, тому для вимірювань можна застосовувати обидва методи. Однак, для попередніх досліджень зручніше використовувати метод «драбинкою», так як він дозволяє прискорити час експерименту.

На наступному етапі було визначено, оптимальну концентрацію субстрату АцХХ для інгібування соком раувольфії. В експериментальну комірку спочатку вносили субстрат, чекали виходу сигналу на плато та вимірювали його величину. Після стабілізації в комірку вносили 50 мкл соку та за величиною падіння сигналу оцінювали ефект інгібування. Потім не відмиваючи вносили ще 50 мкл соку і знову оцінювали величину падіння сигналу, а відповідно рівень інгібування біоселективного елементу при додаванні 50 та 100 мкл досліджуваного зразка. За отриманими даними була побудована залежність рівня інгібування від концентрації субстрату (рис. 8).



Рис. 8. Залежність рівня інгібування від концентрації субстрату АцХХ

Показано, що дещо більший рівень інгібування спостерігали при насичуючих концентраціях субстрату (4–6 мМ). Тому для подальшої роботи була обрана концентрація АцХХ 6 мМ.

Також визначено, що величина рівня інгібування не залежить від об'єму проби. Для цього було підготовлено кілька зразків різного об'єму, але з рівним змістом досліджуваного соку раувольфії. Різниці між рівнем інгібування чистим соком культури тканин раувольфії та зразком, розбавленим буферним розчином, практично не було, тобто основний внесок у величину інгібування вносить саме досліджуваний зразок, а об'ємна похибка додавання є незначною.

На рис. 9. продемонстровано відгуки біосенсора на основі рН-ПТ на додавання субстрату та соку культури тканин раувольфії зміїної на реальному прикладі проведення експерименту,



Рис. 9. Відгуки біосенсора на додавання 6 мМ АцХХ та різних об 'ємів соку культури тканин раувольфії зміїної

На рис. 10. наведено залежність рівня інгібування ацетилхолінестерази, іммобілізованої на поверхні рН-чутливого польового транзистора, від сумарного вмісту індольних алкалоїдів, яка міститься в соці, отриманому із культури тканин раувольфії зміїної. Біосенсор характеризувався високою чутливістю до сумарного вмісту індольних алкалоїдів (мінімальна межа визначення – 0,5 мкг/мл сумарного вмісту індольних алкалоїдів, які знаходиться в соці, отриманому із культури тканин раувольфії зміїної). Лінійний



Рис. 10. Залежність рівня інгібування біосенсора на основі АцХЕ від сумарного вмісту індольних алкалоїдів, які знаходяться в соці, отриманому із культури тканин *R. serpentina*

діапазон біосенсорного визначення аналіту був від 2 до 15 мкг/мл сумарного вмісту індольних алкалоїдів.

Таким чином, створено лабораторний прототип біосенсора на основі ацетилхолінестерази для визначення сумарного вмісту індольних алкалоїдів у культурі тканин раувольфії зміїної, який в подальшому може бути використаний для контролю цих біологічно активних речовин у сучасних біотехнологічних і фармацевтичних процесах виробництва ліків. Слід зазначити, що аналіз простий у використанні, швидкий, не потребує дороговартісного обладнання та спеціальної підготовки проб для його проведення на відміну від традиційних методів.

Подяка

Роботу проведено за фінансової підтримки НАН України в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій» та в рамках НДР «Розробка клітинних технологій виробництва біологічно активних сполук рослинного походження для фармакологічної та харчової промисловості» », № держреєстрації 0120U103216.

Список використаної літератури

[1]. Poonam, Agrawal S., Mishra, S. (2013). Physiological, biochemical and modern biotechnological approach to improvement of Rauwolfia serpentina. IOSR-Journal of Pharmacy and Biological Sciences, 6(2), 73–78. https://doi.org/10.9790/3008–0627378

[2]. Lobay D. (2015). Rauwolfia in the Treatment of Hypertension. Integrative medicine, 14(3), 40–46.

[3]. Singh, M., Kaur, R., Rajput, R., & Mathur, G. (2017). Evaluating the therapeutic efficiency and drug targeting ability of alkaloids present in Rauwolfia serpentina. International Journal of Green Pha

[4]. Bindu, S., Rameshkumar, K. B., Kumar, B., Singh, A., & Anilkumar, C. (2014). Distribution of reserpine in rauvolfia species from India – HPTLC and LC–MS studies. Industrial Crops and Products, 62, 430–436. http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.018

[5]. Kumaria, R., Rathi, B., Rani, A., & Bhatnagar, S. (2013). Rauvolfia serpentina L. Benth. ex Kurz.: phytochemical, pharmacological and therapeutic aspects. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 23(2), 348–355.

[6]. Shamon, S. D., & Perez, M. I. (2016). Blood pressure-lowering efficacy of reserpine for primary hypertension. The Cochrane database of systematic reviews, 12(12), CD007655. https://doi. org/10.1002/14651858.CD007655. pub3

[7]. Kunakh, V. A. (2005). Biotekhnolohiia likarskykh roslyn. Henetychni ta fiziolohichno-biokhimichni osnovy [Biotechnology of medician plants. Genetic, physiological and biochemical basis]. Kyiv: Logos. [in Ukrainian].

[8]. Kunakh V.A. Twenty five years long stable biosynthesis of ajmaline by related hormone-independed Rauwolfia serpentina cell lines. Euromedica-Hannover-2005 (16–17 Juni) International Congress and Exhibition: Programm Abstracts Hannover, 2005. P. 22.

[9]. Biotechnological interventions on the genus Rauvolfia: recent trends and imminent prospects / E. Mukherjee, S. Gantait, S. Kundu et al. Applied Microbiology and Biotechnology. 2019. Vol. 103, Iss. 18. P. 7325–7354. http://doi. org/10.1007/s00253–019–10035–6

[10]. Panwar G.S., Guru S.K. Alkaloid profiling and estimation of reserpine in Rauwolfia serpentina plant by TLC, HP-TLC and HPLC. // Asian Journal of Plant Science.-2011.- 10 (8).- P. 393-400.

[11]. Srivastava, A., Tripathi, A. K., Pandey, R., Verma, R. K., Gupta M. M. (2006). Quantitative determination of reserpine, ajmaline and ajmalicine in Rauvolfia serpentina by reversed-phase high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatographic Science, 44(9), 557–560. http://doi.org/10.1093/ chromsci/44.9.557 [12]. Tarkowská D. (2020). A Fast and Reliable UHPLC–MS/MS-Based Method for Screening Selected Pharmacologically Significant Natural Plant Indole Alkaloids. Molecules, 25(14), 3274. https://doi. org/10.3390/molecules25143274

[13]. Bieda O. A., Konvalyuk I. I., Mozhylevska L. P., Lukashov S. S., Kunakh V.A., Yarmoluk S. M. Determination of content of indole alkaloids in cell biomass of Rauwolfia serpentina Benth. Ex Kurz tissue culture. Aktual'ni pytannia farmatsevtychnoi ta medychnoi nauky ta praktyky. 2021(1), p.73–78. doi.org/10.14739/2409–2932.2021.1.226810.

Стаття надійшла до редакції 10.08.2021 р.

UDC543.555+577.15+582.923.5:581.143.6+547.94 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241060

DEVELOPMENT OF AN ENZYME BIOSENSOR BASED ON pH-SENSITIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR ESTIMATING THE TOTAL CONTENT OF INDOLE ALKALOIDS IN TISSUE CULTURE OF *RAUWOLFIA SERPENTINA* BENTH. EX KURZ

V.M. Arkhypova¹, O.O. Soldatkin¹, L.P. Moghylevska¹, I.I. Konvalyuk¹, V.A. Kunakh¹, S. V. Dzyadevych^{1,2}

¹Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine, Zabolotnogo Street 150, 03680 Kyiv, Ukraine;

²Institute of High Technologies of Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4G Glushkova Av., 03022 Kyiv, Ukraine.

e-mails: avalka@yahoo.com, alex_sold@yahoo.com, l.mozhylevska@gmail.com, konvalyuk.i.i@ gmail.com, kunakh@imbg.org.ua, dzyad@yahoo.com

Summary

Today, much attention in medical practice is paid to indole alkaloids, which have significant physiological activity. An urgent issue is the development of methods to control the presence of the total content of indole alkaloids in the cellular biomass of Rauwolfia serpentina with a view to its further use for pharmaceutical purposes.

The aim of the work was to develop an enzyme biosensor based on pH-sensitive field-effect transistors to estimate the total content of indole alkaloids in tissue culture of *Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz.

Research methods: The potentiometric method of analysis with differential measurement mode was used in the work. pH-sensitive field-effect transistors were used as transducer. Acetylcholinesterase was used in the fabrication of the bioselective membrane of the biosensor, which was immobilized by covalent crosslinking with glutaraldehyde with bovine serum albumin on the surface of the transducers.

Results: The created biosensor was characterized by high sensitivity to the total content of indole alkaloids (minimum limit of determination $-0.5 \ \mu g/ml$ of the total content of indole alkaloids, which is in the juice obtained from tissue culture of *Rauwolfia serpentina*). The linear range of biosensor determination of the analyte was from 2 to 15 $\mu g/ml$ of the total content of indole alkaloids.

Conclusions: Analysis of indole alkaloids using a biosensor is simple and fast and does not require expensive equipment and special sample preparation for analysis, unlike traditional methods.

The created biosensor can be further used to control the total content of indole alkaloids in modern biotechnological and pharmaceutical processes for the production of drugs and biologically active additives.

Keywords: acetylcholinesterase, biosensor, pH-sensitive field-effect transistor, indole alkaloids, *Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz, llant tissue culture

УДК 543.555+577.15+582.923.5:581.143.6+547.94 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241060

РОЗРОБКА ФЕРМЕНТНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ рН-ЧУТЛИВИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ ДЛЯ ОЦІНКИ СУМАРНОГО ВМІСТУ ІНДОЛЬНИХ АЛКАЛОЇДІВ В КУЛЬТУРІ ТКАНИН РАУВОЛЬФІЇ ЗМІЇНОЇ *(Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz)

В. М. Архипова¹, О. О. Солдаткін¹, Л. П. Можилевська¹, І. І. Конвалюк¹, В. А. Кунах¹, С. В. Дзядевич^{1,2}

¹Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна ²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна e-mail авторів: avalka@yahoo.com, alex_sold@yahoo.com, l.mozhylevska@gmail.com, konvalyuk.i.i@gmail.com, kunakh@imbg.org.ua, dzyad@yahoo.com

Реферат

На сьогодні велика увага в медичній практиці приділяється індольним алкалоїдам, які володіють помітною фізіологічною активністю. Актуальним питанням є розробка методів контролю наявності сумарного вмісту індольних алкалоїдів у клітинній біомасі *Rauwolfia serpentina* з метою подальшого її використання у фармацевтичних цілях.

Мета роботи полягала в розробці ферментного біосенсора на основі рН-чутливих польових транзисторів для оцінки сумарного вмісту індольних алкалоїдів в культурі тканин раувольфії зміїної (*Rauwolfia serpentina* Benth. Ex Kurz).

Методи дослідження: В роботі застосовували потенціометричний метод аналізу з диференційним режимом вимірювання. Як датчики використовувались pH-чутливих польових транзисторів. При виготовлені біоселективної мембрани біосенсора використовували ацетилхолінестеразу, яка була іммобілізована ковалентною зшивкою глутаровим альдегідом з бичачим сироватковим альбуміном на поверхню перетіорювача.

Результати дослідження: Створений біосенсор характеризувався високою чутливістю до загального вмісту індольних алкалоїдів (мінімальна межа визначення – 0,5 мкг/мл сумарного вмісту індольних алкалоїдів, які знаходиться в соці, отриманому із культури тканин раувольфії зміїної). Лінійний діапазон біосенсорного визначення аналіту був від 2 до 15 мкг/мл сумарного вмісту індольних алкалоїдів.

Висновки: Аналіз індольних алкалоїдів за допомогою біосенсора є простим та швидким та не потребує дороговартісного обладнання та спеціальної підготовки проб для проведення аналізу на відміну від традиційних методів. Створений біосенсор в подальшому може використовуватись для контролю сумарного вмісту індольних алкалоїдів у сучасних біотехнологічних і фармацевтичних процесах виробництва ліків та біологічно активних добавок.

Ключові слова: ацетилхолінестераза, біосенсор, рН-чутливий польовий транзистор, індольні алкалоїди, *Rauwolfia serpentina* Benth. Ех Kurz., культура тканин рослин

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 621.315.592 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241064

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

3. І. Казанцева¹, І.А. Кошець¹, А.В. Драпайло², В.І. Кальченко², О.І. Казанцев³

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України Пр. Науки, 41, Київ-28, 03028, Україна, e-mail: kazants@isp.kiev.ua ² Інститут Органічної Хімії НАН України Вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660, Україна ³ Інститут фізики НАН України, Пр. Науки, 46, Київ-28, 03680, Україна

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

З. І. Казанцева, І. А. Кошець, А. В. Драпайло, В. І. Кальченко, О. І. Казанцев

Анотація. Робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей функціоналізованих похідних тіакалікс[4]аренів по відношенню до фосфор- та хлорорганічним токсичним летким сполукам, а також до нітроароматичним імітаторам вибухонебезпечних органічних речовин. Вимірювання проводились за допомогою масиву кварцових резонаторів з покриттям плівками каліксаренових рецепторів. Концентрація аналітів була в межах від 10 до 1000 ррм, що відповідало 100–10-кратному розведенню насичених парів аналітів. Поріг детектування в залежності від типу аналізованих отруйних речовин складав від 10 до 100 ррм, швидкодія відгуків на рівні 10–20 сек.

Ключові слова: тіакаліксарени, хімічний сенсор, кварцовий мікробаланс, токсичні та вибухонебезпечні речовини

SENSORY FEATURES OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLETILE COMPOUNDS.

Z. I. Kazantseva, I. A. Koshets, A. B. Drapailo, V. I. Kalchenko, O. I. Kazantsev

Abstract. The work is dedicated to the investigation of adsorption features of functionalized derivatives of tiacalix[4]arenes towards phosphorus and chlorine organic volatile compound as well as well as to nitroaromatic simulators of explosive organic compounds. Experiments were carried out with quartz resonators array covered with the films of calixarene receptors. Experiments were performed at the concentration levels 10–1000 ppm, that corresponds to 100–10 dilution of the saturated vapours of analytes. Detection limits reached 10–100 ppm depending on the type of analyzed toxic substances; operational speed was about 10–20 sec.

Keywords: tiacalixarenes, chemosensor, quartz crystal microbalance (QCM), toxic and explosive volatile compounds

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТИАКАЛИКСАРЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТОКСИЧЕСКИМ И ВЗРЫВООПАСНЫМ ЛЕТУЧИМ СОЕДИНЕНИЯМ

З. И. Казанцева, И.А. Кошец, А.Б. Драпайло, В.И. Кальченко, О.И. Казанцев

Аннотация. Работа посвящена исследованию адсорбционных свойств функционализованых производных тиакаликс[4]аренов по отношению к фосфор-и хлорорганичным токсическим летучим соединениям, а также нитроароматическим имитаторам взрывоопасных органических веществ. Измерения проводились с помощью массива кварцовых резонаторов с покрытиями пленками каликсареновых рецепторов. Концентрация аналитов была в пределах от 10 до 1000 ррм, что соответствовало 100–10-кратному разведению насыщенного пара. Граница детектирования в зависимости то типа анализируемых отравляющих веществ составляла 10 до 100 ррм, скорость отклика на уровне 10–20 сек.

Ключевые слова: тиакаликсарены, химический сенсор, кварцевый микробаланс (КМ), токсические и взрывоопасные вещества

ВСТУП

Здатність до розпізнавання субстратів на рівні гранично допустимої концентрації та утворення з ними супрамолекулярних комплексів є основою широкого застосування каліксаренів (КА) в сенсорній техніці та технології [1–4]. Маючи різні за характером та розміром утворення нековалентних зв'язків молекулярні порожнини, такі сполуки є ефективними рецепторами, і після іммобілізації на поверхню кварцових резонаторів можуть стати перспективними для створення нових сенсорних наноматеріалів зі специфічними та цінними властивостями. Завдяки відсутності внутрішній дифузії та слабкій енергії взаємодії адсорбат-аналіт, для каліксаренових сполук характерна швидка кінетика адсорбції що важливо при створенні хімічних сенсорів, зокрема, для моніторингу навколишнього середовища та визначення небезпечних токсичних речовин.

Більші за розміром тіакалікс[4]арени, які містять в складі макроциклічної платформи катіоноакцепторні атоми сірки, перспективні як платформи для дизайну високоефективних та селективних рецепторів [5,6]. Разом з тим, в літературі описано лише декілька робіт, в яких похідні тіакалікс[4]арену знайшли своє практичне застосування в сенсорній хімії [7,8].

В даній роботі проведено дослідження адсорбційних властивостей функціоналізованих похідних тіакалікс[4]аренів по відношенню до фосфор- та хлорорганічних летючих сполук, а також щодо нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних сполук. Сполуки синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України групою під керівництвом академіка НАНУ В.І. Кальченко.

Експеримент

Чутливі шари та методи їх нанесення.

Структурні формули сполук, що досліджувалися, представлені на рис. 1. Позначки КА умовні, під такими номерами вони були



Рис. 1. Структурні формули сполук, що використовувались в якості чутливих шарів

отримані з вищезазначеного інституту. Серед досліджених каліксаренів дві сполуки С1050 та С1091 не містять атомів сірки (не є тіакалікс [4] аренами). В експериментах вони використовувалися для порівняння та визначення впливу атомів сірки на адсорбційні властивості. Синтез КА проводився за процедурами, що описані в роботах [9–12]. Структури синтезованих рецепторів встановлено методами спектроскопії ЯМР, елементного аналізу, ІЧ спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Дослідні зразки термодинамічно та хімічно стійкі. Переважно вони розчиняються в летких органічних розчинниках і можуть бути нанесені на поверхню сенсорного елемента.

Іммобілізацію чутливих шарів виконано добре відпрацьованими в ході виконання програми методами: центрифугуванням (спінкоутінг) та розтіканням з краплі. Для сенсорних застосувань необхідно обирати сполуки, здатні як ефективно зв'язувати молекулу-гостя, так і швидко відновлюватись. Тому кожна нова сполука потребувала окремих досліджень процесів адсорбції-десорбції.

Експериментальна установка, методика вимірів

З сенсорних елементів (кварцових резонаторів з базовою частотою 10 Мгц, АТ-зріз), покритих різними чутливими шарами, було сформовано 8-ми канальний сенсорний масив. Сенсорний масив вмонтовано в хемосенсорну систему типу «електронний ніс» (ЕН) на основі кварцового мікро балансу (КМ), яку розроблено авторами в Інституті напівпровідників і детально описано в [13]. Експерименти проводилися як із застосуванням даної системи при нормальних умовах (20 °C, 760 мм рт. ст.), так і в одноканальній системі. Одноканальна система використовувалась для більш детального аналізу деяких характеристик каліксаренів (наприклад, при підвищеній чутливості до певного аналіту). Попередньо всі сенсорні елементи були протестовані в одноканальній сенсорній системі, призначеній для експрес контролю роботоспроможності кожного сенсора та визначення «ефективної товщини» чутливих покриттів.

Характеристики обраних імітаторів ОР та ВНР.

Як імітатори отруйних речовин (OP) використовувалися фосфор- та хлорорганічні сполуки, які за своєю молекулярною структурою та фізико-хімічним властивостям близькі до реальних OP, але не є такими (хоча й відносяться до токсичних) завдяки певним відмінностям в хімічній структурі. Також досліджувалась можливість реєстрації парів нітроароматичних речовин, зокрема O-нітротолуолу (2-MHT) та мононітробензолу (МНБ), які є імітаторами вибухонебезпечних речовин (ВНР).

Перелік речовин та короткі характеристики: Диметилметилфосфонат (ДММФ), хімічна формула С₃H₀O₃P, тиск насиченої пари 0,962 мм рт.ст. при 20 °С, Диетилфосфат (ДЕФ), хімічна формула С₄H₁₀O₂P, тиск насиченої пари 10,5 мм рт.ст. при 20 °С, небезпечні продукти розкладу. Триметилфосфат (ТМФ), хімічна формула С, Н, О, Р, тиск насиченої пари 0,85 мм рт.ст. при 20 °С. 1,4-Дихлорбутан (ДХБ), хімічна формула С₄Н₈С₁₂, тиск насиченої пари 4 мм рт.ст. при 20 °С. Дихлоретиловий ефір (Хлорекс), хімічна формула (ClCH₂CH₂)₂O, тиск насиченої пари 0,7 мм рт.ст. при 20 °С, 2-Нітротолуол (2-МНТ), хімічна формула C7H7NO2, тиск насиченої пари 0,15 мм рт.ст. при 20 °С, Нітробензол (МНБ), хімічна формула С₆H₅NO₂, тиск насиченої пари 0,18 мм рт.ст. при 20 °С.

Результати та їх обговорення

Дослідження чутливості сенсорних елементів з КА рецепторами щодо імітаторів отруйних речовин

На рис. 2 наведено приклади типових кінетичних залежностей відгуків сенсорів з певними чутливими покриттями на інжекцію в робочу камеру аналітів з відповідними рівнями концентрацій. Дані дослідження проводилися в одноканальній системі. Чисельні позначки під кривими відповідають концентрації аналіту в ррт, розрахованих в результаті розведення насиченого пару.

Для найчутливіших до ДММФ (найбільш важливий з аналітів, є прямим імітатором ОР "зарину») каліксаренових рецепторів було ви-



Рис. 2. Кінетичні залежності відгуків сенсорів на інжекцію ДММФ (а), ДЕФ (б) та ДХБ (в) в робочу камеру. Числовими позначками на графіках показана концентрація відповідного аналіту в ррт

значено межу детектування, яку забезпечує КМ-метод (табл. 1).

Табл. 1

Межа концентраційного детектування ДММФ для найбільш чутливих КА

КА	C1050	C1089	C1090	C1091
N ppm	10	10	20	20

Для досліджень в мультисенсорній системи вибрано 8 елементів з плівками КА, які показали найвищу чутливість до досліджуваних аналітів. Були застосовані сенсорні елементи близькі за «ефективною товщиною», а саме з товщиною чутливих шарів, що забезпечує зсув базової частоти в межах 5000–6000 Гц. Такий вибір дає можливість коректно порівнювати сполуки, адже величина відгуку, як правило, прямо пропорційна товщині чутливого шару. Параметри відібраних восьми сенсорних структур наведено в табл. 2, де в рядках представлені номери каналів в масиві, умовна позначка чутливого шару та його «ефективна товщина». Сенсорний масив вмонтовано в камеру хемосенсорної системи типу ЕН.

Табл. 2.

Чутливі шари та їх «ефективні товщини» масиву сенсорів

№ каналу	1	2	3	4	5	6	7	8
Чугливий шар	C911	C1078	C1091	C1079	C1090	C1089	C1050	C1092
$\Delta f_{_{IIIIBKH}}, \Gamma$ ц	5700	4980	5860	5280	5320	4950	5800	5080

Приклад відгуків сенсорної системи на послідовну інжекцію в камеру фосфорорганічних сполук з концентрацією близькою до насиченого пару кожного аналіту представлено на рис. 3.

Як видно, реакція відбувається за лічені секунди, практично миттєво. Повне відновлення шляхом очистки сухим повітрям не на всіх сенсорах відбувається так швидко, процес відновлення може становити кілька хвилин. Швидкі процеси адсорбції-десорбції вказують на енергію взаємодії між рецептором і аналітом на рівні одиниць КТ, тобто на не-



Рис. 3. Кінетичні залежності відгуків сенсорів на послідовну інжекцію в робочу камеру парів ДЕФ, ТМФ та ДММФ, близьких до насичених

ковалентний тип хімічного зв'язку. Амплітуда відгуків визначається в даному експерименті як характером взаємодії рецептора з аналітом, так і концентрацією останнього, враховуючи, що тиск насиченого пару при н. у. для ДЕФ приблизно 10 мм рт.ст., в той час як для ТЕФ та ДММФ лише 1 мм рт.ст. Чутливість сполук суттєво різна. Найбільш чутливими до фосфорорганіки виявились каліксарени С1050 та С1089. Слід відмітити, що ці дві речовини проявляють селективність: С1050 сильніше реагує на ДММФ, С1089 – на ДЕФ. Як бачимо, наявність сірки в структурі КА не є визначальною при детектуванні досліджуваних фосфорорганічних сполук, чутливість С1050 виявилась найкращою. Низьку чутливість продемонстрували сполуки С911, С1078, С1079

На рис. 4 представлені концентраційні залежності відгуків масиву сенсорів на послідовну інжекцію аналітів в робочу каме-



Рис. 4, а, б. Концентраційні залежності сенсорів з відповідними чутливими плівками щодо імітаторів ОР: ДММФ (а), ДЕФ (б)



Рис. 4, в, г, д. Концентраційні залежності сенсорів з відповідними чутливими плівками щодо імітаторів ОР: ТМФ (в), ДХБ (г) та Хлорексу (д)

ру при збільшенні концентрації ДММФ (а), ДЕФ (б), ТМΦ (в), ДХБ (г) та Хлорексу (д). Концентраційні залежності для малочутливих тіакаліксаренових сполук С911, С1078, С1079 не приведено. Характерно, що концентраційні залежності не для всіх КА близькі до лінійних. Ряд рецепторів мають тенденцію до насичення. Концентраційні залежності при взаємодії з хлорорганічними та фосфорорганічними ОР суттєво відрізняються. Як видно з рис. 4б та рис. 4д, особливо така відмінність виражена для сполук С1089 та С1091. Високу чутливість $(\Delta m/\Delta f)$ до фосфорорганічних сполук мають каліксарени типів С1050 та С1089. До хлорорганічних сполуку високу чутливість має каліксарен С1091, малочутливий до фосфорорганіки. Тобто, як чутливість так і селективність сенсорів визначається хімічною структурою сполук-рецепторів. З метою кращого сприйняття загальної картини щодо селективності відгуки п'яти найбільш чутливих сенсорів при десятикратному розведенні насиченого пару кожного аналіту зведені в узагальненій гістограмі на рис. 5.





Гістограми відгуків наглядно демонструють досить високу селективність сполук. Найбільш чутливими виявились вищезазначені три типи каліксаренів С1050, С1089 та С1091. Зокрема, КА С1050 продемонстрував високу чутливість до ДММФ. Слід зауважити, що кінетика відгуку при адсорбції і десорбції є інформативним параметром, врахування якого може значно підвищити дискримінаційну здатність сенсорного масиву в процесі ідентифікації аналітів.

Дослідження чутливості сенсорних елементів з КА рецепторами щодо імітаторів вибухонебезпечних речовин.

З метою вивчення можливості детектування нітроароматичних сполук, до яких відносяться значна кількість вибухових речовин, було досліджено реакцію сенсорного масиву КА рецепторами на інжекцію в камеру парів моно-нітротолуолу (2-МНТ) та моно-нітробензолу (МНБ). Аналіти являють собою рідини з близьким за величиною тиском насиченого пару 0,15 мм.рт.ст. В даному дослідженні було використано той самий сенсорний масив, що застосовувався для детектування фосфор- та хлорорганіки.

На рис. 6 представлені кінетичні залежності відгуків сенсорів на інжекцію в робочу камеру аналітів з рівнем концентрацій, близьким до насиченого пару при «нормальних умовах». Повторна інжекція через 3 хв. показала хорошу відтворюваність сигналів. Дещо менша амплітуда при повторній інжекції ймовірно пов'язана з неповним відновленням концентрації в об'ємі пробопідготовки за 3 хв. Найбільш чутливими до досліджених імітаторів ВНР виявилися сенсори з плівками КА С1050, С1089 та С1090, в яких як швидкість відгуку, так і відновлення відбувалося найкраще. Поріг чутливості для цих трьох типів сенсорів при вимірювання методом КМ був у межах 1–10 ppm.

Як і у випадку відгуку на наявність ОР, так при взаємодії з ВНР найбільш чутливими виявились КА з аміногрупами на верхньому вінці та алкільними групами різної довжини на нижньому вінці. Висока основність аміногруп може забезпечити донорно-акцепторний зв'язок з кислотними групами як нітросполук, так і хлор- та фосфор органіки. З такої точки зору винятком є КА С1092 з аналогічними аміногрупами, але низькою чутливістю. Можливо, через відсутність алкільних груп в структурі



Рис. 6. Кінетика відгуків масиву сенсорів на десятикратне розведення насиченого пару імітаторів ВНР. Дві послідовні інжекції демонструють хорошу відтворюваність

С1092 плівки утворюються більш щільними і, незважаючи на наявність аміногруп, чутливість їх менша порівняно з подібною сполукою С1090. Малочутливими виявились також КА з *трет*.-бутильними групами на верхньому вінці. Залежності від наявності в структурі макроциклу атомів сірки в процесах адсорбції не було виявлено.

ВИСНОВКИ

Проведено дослідження чутливості та селективності детектування ряду імітаторів отруйних та вибухонебезпечних речовин за допомогою кварцових кристалічних мікровагів, принцип дії яких полягає у вимірі частотних зсувів масиву сенсорів, вкритих тонкими шарами каліксаренових матеріалів, За участю співавторів роботи Інституту органічної хімії НАН України проведено синтез органічних каліксаренових рецепторів різних типів для селективного детектування органічних сполук зазначених вище класів токсичних речовин.

Дослідження КМ методом проведені в концентраційному діапазоні від 10 до 1000 ррм, що відповідало 100–10-кратному розведенню насичених парів аналітів. Поріг детектування в залежності від типу аналізованих ОР та ВНР складав від 10 до 100 ррм, швидкодія відгуків на рівні 10 сек. Показано, що серед випробуваного набору похідних калікс[4] аренових плівок є зразки з досить високою селективною чутливістю, які можуть бути застосовані як чутливі шари хемосенсорної системи при детектуванні досліджуваних імітаторів ОР та ВНР. Не виявлено визначальної ролі на процеси адсорбції-десорбції наявності в структурі КА атомів сірки

Подяка. Робота була виконана за фінансової підтримки в рамках цільової науково-технічної програми НАН України «Дослідження і розробки з проблем підвищення обороноздатності і безпеки держави» № Держреєстрації 0117U003279

Список використаної літератури

[1]. Calixarenes Z. Asfari, V. Boehmer, J. Harowfield, J. Vicens (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dodrecht. – 2001. – P. 496–512.

[2]. Diamond D., Nolan K. Calixarenes: Designer Ligands for Chemical Sensors // Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 73. – P. 23–35. [3]. Filenko, D., Gotszalk, T., Kazantseva, Z., Rabinovych, O., Koshets, I., Shirshov, Yu. Kalchenko, V., Rangelow, I. Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films // Sensors and Actuators B.– 2005.– V. 111–112.– P. 264–270.

[4]. Solovyov, A., Cherenok, S., Kalchenko, O., Atamas, L., Kazantseva, Z., Koshets, I., Kalchenko, V. Synthesis and complexation of amphiphilic calix[4]arene phosphonates with organic molecules in solutions and Langmuir-Blodgett films//J. of molecular Liquids.– 2011.– V. 159.– P. 117–123.

[5]. Yakimova, L., Ziganshin, M., Sidorov, V., Kovalev, V., Shokova, E., Tafeenko, V., Gorbatchuk. V. Molecular recognition of organic vapors by adamantylcalix[4]arene in QCM sensor using partial binding reversibility// The Journal of Physical Chemistry B.– 2009.– V. 112(49).– P. 15569–75.

[6]. Morohashi, N., Narumi, F., Iki, N., Hattori, T., Miyano, S. Thiacalixarenes// Chem. Rev.- 2006.- V.106.- P. 5291-5316.

[7]. Galyaltdinov, S., Ziganshin, M., Gorbatchuk, V. Unusually high selectivity of guest exchange in tert-butylthiacalix[4]arene clathrate producing more thermostable inclusion and memory of guest// Journal of Physical Chemistry B.– 2012.– V. 116(36).– P. 11379–85.

[8]. Safina, G., Gavrilova, O., Ziganshin, M., Stoikov, I., Antipin, I., Gorbatchuk, V. Molecular recognition of chloroform by divergent polymorphic transitions in tert-butylthiacalix[4]arene tetrasubstituted with N-(2-hydroxyethyl)-carbamoylmethoxy groups in a lower rim// Mendeleev Communications.-2011.-V. 21(5).-P. 291-292.

[9]. S. Kharchenko, A. Drapailo, S. Shishkina, O. Shishkin, M. Karavan, I. Smirnov, A. Ryabitskii, V. Kalchenko, Dibutylphosphinoylmethyloxythiacalix[4]arenes. Synthesis, structure, americium, europium and technetium extraction // Supramolecular Chemistry, 26 (10–12), pp. 864–872. (2014)

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

[11]. Akdas, H., Bringel, L., Graf, E., Hosseini, M. W., Mislin, G., Pansanel, J., De Cian, A., Fischer, J. Thiacalixarenes: synthesis and structural analysis of thiacalix[4]arene and of p-tert-butylthiacalix[4]arene // Tetrahedron Lett.–1998.– V. 39.– P. 2311–2314.

[12]. Kumagai, H., Hasegawa, M., Miyanari, S., Sugawa, Y., Sato, Y., Hori, T., Ueda, S., Kamiyama, H., Miyano, S. Facile Synthesis of p-tert-Butylthiacalix[4]arene by the Reaction p-tert-Butylphenol with Elemental Sulfur in the Presence of Base // Tetrahedron Lett.– 1997.– V. 38.– P. 3971–3972.

[13]. V. I. Kalchenko, I. A. Koshets, E. P. Matsas, O. N. Kopylov, A. Solovyov, Z. I. Kazantseva, Y. M. Shirshov. Calixarene based QCM sensors array and its response to volatile organic vapors // Mater. Sci. 20 (3), pp. 73–88 (2002).

Стаття надійшла до редакції 21.08.2021 р.

UDC621.315.592 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241064

SENSORY FEATURES OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLETILE COMPOUNDS.

Z. I. Kazantseva¹, I. A. Koshets¹, A. B. Drapailo², V. I. Kalchenko², O. I. Kazantsev³

¹Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,
41, Prospekt Nauki, Kiyv-28, 03028, Ukraine, e-mail: kazants@isp.kiev.ua
² Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,
5, Murmanska str., Kiyv-94, 02660, Ukraine
³Institute of Physics, NAS of Ukraine,
46, Prospekt Nauki, Kiyv-28, 03680, Ukraine,

Summary

The work is dedicated to the investigation of adsorption features of functionalized derivatives of tiacalix[4]arenes towards phosphorus and chlorine organic volatile compound as well as well as to nitroaromatic simulators of explosive organic compounds...Experiments were carried out with quartz resonators array covered with the films of calixarene receptors. Due to the molecules adsorption onto sensitive surfaces of the sensors frequency of the quartz resonators decreases what is registered as a sensor's response.

Phosphorus and chlorine organic volatile compounds were used as poisonous substances (PS). They are close to real PS in their molecular structure and physicochemical properties, but are not exactly similar (although they are toxic) due to certain differences in chemical structure. The possibility of detection of nitroaromatic vapours, especially O-nitrotoluene (2-MNT) and nitrobenzene (MNB), which are simulators of explosive substances (explosives), has been studied, as well. Experiments were carried out at the concentration levels 10–1000 ppm, that corresponds to 10–100 dilution of the saturated vapours of analytes. Detection limits reached 10–100 ppm depending on the type of analyzed toxic substances; speed of sensors was about 10–20 sec. Sensors reaction and retrieving of responses were at the level of ten seconds under detections of nitroaromatic explosives simulators. It was shown that among the tested set of thiacalix[4]arene films there are samples with a high enough selective sensitivity, which can be used as sensitive layers of the chemosensory system for the detection of PS and nitroaromatic explosives simulators.

Keywords: tiacalixarenes, chemosensor, quartz crystal microbalance (QCM), toxic and explosive volatile compounds

УДК 621.315.592 DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241064

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

3. І. Казанцева¹, І. А. Кошець¹, А. В. Драпайло², В. І. Кальченко², О. І. Казанцев³

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України Пр. Науки, 41, Київ-28, 03028, Україна, e-mail: kazants@isp.kiev.ua ²Інститут Органічної Хімії НАН України Вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660, Україна ³Інститут фізики НАН України Пр. Науки, 46, Київ-28, 03680, Україна

Реферат

Робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей функціоналізованих похідних калікс[4]аренів щодо фосфор- та хлорорганічних токсичних летких сполук, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних сполук. Вимірювання проводились за допомогою масиву кварцових резонаторів з покриттям плівками каліксаренових рецепторів. Внаслідок адсорбції молекул на чутливі поверхні сенсорів частота коливань кварцових резонаторів зменшується, що є відгуком сенсору.

Як імітатори отруйних речовин (OP) використані фосфор- та хлорорганічні сполуки, що за своєю молекулярною структурою та фізико-хімічним властивостям близькі до реальних OP, але не є такими (хоча й відносяться до токсичних) завдяки певним відмінностям хімічної структури. Також досліджувалась можливість реєстрації парів нітроароматичних речовин, зокрема O-нітротолуолу (2-MHT) та нітробензолу (МНБ), які є імітаторами вибухонебезпечних речовин (ВНР). Дослідження проведені при концентраціях від 10 до 1000 ррм, що відповідає 10-100-кратному розведенню насичених парів аналітів. Поріг детектування в залежності від типу аналізованих OP складав від 100 до 10 ррм, швидкодія відгуків була біля 10-20 сек. Швидкодія та відновлення відгуків при детектуванні ВНР на рівні десяти секунд. Показано, що серед випробуваного набору тіакалікс[4]аренових плівок є зразки з досить високою селективною чутливістю, які можуть бути застосовані як чутливі шари хемосенссорної системи при детектуванні імітаторів OP та BHP.

Ключові слова: тіакаліксарени, хімічний сенсор, кварцовий мікробаланс, токсичні та вибухонебезпечні речовини

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

УДК 528.021.7:681.78 DOI 10.18524/1815-7459.2021.3.241081

МЕТОД РОЗШИРЕННЯ ДИНАМІЧНОГО ДІАПАЗОНУ ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИГНАЛІВ ОПТИЧНИХ ЛОКАТОРІВ

В. В. Янко, Я. І. Лепіх, В. І. Сантоній, Л. М. Будіянська

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при Одеському Національному університеті імені І.І.Мечникова, ndl_lepikh@onu.edu.ua

МЕТОД РОЗШИРЕННЯ ДИНАМІЧНОГО ДІАПАЗОНУ ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИГНАЛІВ ОПТИЧНИХ ЛОКАТОРІВ

В. В. Янко, Я. І. Лепіх, В. І. Сантоній, Л. М. Будіянська

Анотація. Розроблено метод розширення динамічного діапазону сигналів в оптичних локаторах портативного комплексу, які дозволяють збільшити чутливість та здійснити ефективну просторову і спектральну селекцію сигналів на тлі завад, що впливає на якість виконання задачі виявлення і супроводу аеродинамічних об'єктів. Проведена оцінка можливості виявлення об'єктів у різній завадовій ситуації, тобто виділення сигналів об'єктів з шумів, фонових або внутрішніх, в залежності від методу обробки сигналу.

Ключові слова: комплекс виявлення та розпізнавання, оптичний локатор, об'єкт локації, завадові сигнали, комп'ютерне моделювання

METHOD OF EXPANDING THE DYNAMIC RANGE OF MEASURING SIGNALS OPTICAL LOCATORS

V. V. Yanko, Ya. I. Lepikh, V. I. Santoniy, L. M. Budianskaya

Interdepartmental scientific-educational physical and technical center of the MES and the NAS of Ukraine at the Odesa I.I. Mechnikov National University, ndl_lepikh@onu.edu.ua

Abstract. A method for broadening the dynamic range of signals in optical locators of a portable complex has been developed, which allows increasing sensitivity and perform effective spatial and

© В. В. Янко, Я. І. Лепіх, В. І. Сантоній, Л. М. Будіянська, 2021

spectral selection of signals against noise, what affects the quality of the detecting and tracking aerodynamic objects task. An assessment of the possibility of object detecting in different interference situations, i.e. the selection of the target signal from noise, background or internal, depending on the method of signal processing.

Keywords: detection and recognition complex, optical locator, location object, interference signals, computer modeling

МЕТОД РАСШИРЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИГНАЛОВ ОПТИЧЕСКИХ ЛОКАТОРОВ

В. В. Янко, Я. И. Лепих, В. И. Сантоний, Л. М. Будиянская

Межведомственный научно-учебный физико-технический центр МОН и НАН Украины при Одесском Национальном университете имени И.И.Мечникова ndl lepikh@onu.edu.ua

Аннотация. Разработан метод расширения динамического диапазона сигналов в оптических локаторах портативного комплекса, которые позволяют увеличить чувствительность и осуществить эффективную пространственную и спектральную селекцию сигналов на фоне помех, что влияет на качество выполнения задачи обнаружения и сопровождения аэродинамических объектов. Проведена оценка возможности обнаружения объектов в разной помеховой ситуации, то есть выделения сигнала цели из шумов, фоновых или внутренних, в зависимости от метода обработки сигнала.

Ключевые слова: комплекс обнаружения и распознавания, оптический локатор, объект локации, Завадове сигналы, компьютерное моделирование

Вступ

Виявлення та розпізнавання віддалених наземних і аеродинамічних об'єктів проводиться портативним комплексом за допомогою оптичного локатора. Здійснюється аналіз оптичного випромінювання, що віддзеркалюється від об'єкта, та приймається за переліком ознак рішення про виявлення аеродинамічного повітряного об'єкта. В результаті аналізу параметрів відбитого сигналу можуть бути виміряні координати, кутові і лінійні швидкості, орієнтація об'єкта в просторі і т.п. Лазерне випромінювання є монохроматичним, когерентним, спрямованим, інтенсивним і поляризованим, що дає можливість формувати вузькі діаграми спрямованості при порівняно невеликих розмірах передавальних оптичних систем. У оптичному локаторі використовується можливість генерувати дуже короткі і потужні імпульси випромінювання. Високі частоти оптичного сигналу дозволяють вимірювати малі швидкості переміщення об'єкта. Невелика ширина діаграми спрямованості дає можливість практично усувати відображення від земної поверхні. Оптичні локатори володіють високою точністю і роздільною здатністю при вимірюванні дальності і кутових координат об'єкта локації, завадо захистом і невеликими розмірами. Однак вони мають і певні недоліки: сильне ослаблення оптичного випромінювання при дощі, снігу і в тумані, а також складність наведення вузького променя на об'єкт локації і отримання великих полів огляду. Однак праць присвячених оптичним локаторам, що працюють зі швидкісними об'єктами на малих відстанях в різній завадовій обстановці в різних режимах практично немає.

Мета роботи

Метою даної роботи є аналіз можливості збільшення динамічного діапазону чутливості комплексу, що розробляється на засаді оптичного локатора. Для відповідності вимогам ведення розвідки необхідно, щоб сучасні оптичні локатори виявляли об'єкти на максимальному видаленні при будь-яких завадових умовах. Найбільш важливими є фактори, що впливають на якість виконання задачі виявлення і супроводу аеродинамічних об'єктів. Завдання виявлення об'єкту полягає у виділенні сигналу на виході створюваного портативного комплексу з сигналу завади, створюваного зовнішніми і внутрішніми шумами. При виявленні повітряних об'єктів фоном є небо, хмари, яскравість якого залежить від метеоумов та різних завад, штучних та природних. Освітленість, створювана фоном, залежить від яскравості фону, діаметра вхідної апертури, фокусної відстані, коефіцієнта ослаблення оптичної системи і коефіцієнта ослаблення випромінювання середовищем поширення. Для оцінки можливості виявлення об'єкта при різній фонової обстановці, існують різні підходи в залежності від методу подальшої обробки сигналу. Це зокрема обчислення відношення сигнал / шум по всьому полю зору оптичного локатора. Застосувавши просторово-часову обробку сигналу можна значно підвищити чутливість системи оптичного локатора.

В оптичних каналах різних систем світловий промінь несе локаційний сигнал, за допомогою модуляції його фізичних параметрів. Зміна чисельних значень цих параметрів може досягати значень до 2¹². Оптичний сигнал локаторів змінює середовище поширення, що є некерованим процесом. В оптичних локаторах у більшості випадків використовують випромінювання напівпровідникових лазерів. Яскравість світлового променя випромінювача модулюється зокрема по амплітуді за необхідним законом. Під динамічним діапазоном локатора **D**_{ал} будемо визначати відношення найбільшого та найменшого за рівнем світлового потоку через вхідний отвір об'єктива, за умов збереження повноцінного функціонування. Відношення максимального та мінімального потоків через отвори вихідного (випромінюючого) та вхідного (приймального) об'єктивів – динамічний діапазон оптичного каналу D_{ok} . Цей показник відповість на питання на якій відстані до об'єкта та через які завади буде діяти локатор, та порівнювати різні прилади локації. Якщо рівень випромінювання I_o є змінним, можна говорити про динамічний діапазон випромінювання

$$D_{B\Pi} = \frac{Io.max}{Io.min}$$

Значення цих показників можна відображати у лінійній або логарифмічній шкалі.

Основні причини змін рівнів оптичного сигналу, що перетинає середовище поширення:

У міру того як випромінювання віддаляється від джерела, воно проходить через середовище поширення, площа якого *S* збільшується пропорційно квадрату відстані від джерела *R*.

Отже, інтенсивність випромінювання обернено пропорційна квадрату відстані від джерела, оскільки площа поверхні сфери зростає пропорційно квадрату радіуса. Таким чином, сила поля обернено пропорційна квадрату відстані від джерела. Зворотно-квадратична залежність світлового потоку через вхідний отвір об'єктива *I(l)* від дистанції *l* до об'єкта локації в класичній схемі лазерної локації визначається з співвідношення

$$I(l) = I_o k \frac{\rho}{l^2} , \qquad (1)$$

де I_{ρ} – потік випромінювання,

Р – коефіцієнт відбиття,

k – коефіцієнт що враховує решту параметрів.

Закон зворотних квадратів для лазерного локатора показано на рисунку 1.



Рис. 1. Закон зворотних квадратів для лазерного локатора

Інтенсивність випромінювання, яке повертається після відбивання від об'єкта, також обернено пропорційна квадрату відстані від джерела випромінювання до об'єкта, тому зворотно-ступенева залежність світлового потоку випромінювача скрізь вхідний отвір приймача буде четвертого порядку та визначається з співвідношення:

$$I(l) = I_o k \frac{\rho}{l^4} . \qquad (2)$$

Залежність *I(l)* від дистанції локації *l* для несфокусованого випромінювання в разі сферичної діаграми спрямованості випромінювача і об'єкта локації знаходиться всередині, що показано на рисунку 2. Такі оптичні схеми часто застосовуються в датчиках наближення.



Рис. 2. Залежність *I(l)* від дистанції локації *l* для несфокусованого випромінювання

У разі однорідності атмосфери ослаблення оптичного сигналу описується законом Бугера – Ламберта – Бера.

$$I(l) = I_o e^{-k_\lambda l}, \qquad (3)$$

де: I_{θ} та I(l) – потоки вхідного та вихідного променів;

l – товщина середовища, через який проходить світло;

 k_{λ} – індикатор поглинання, коефіцієнт, що характеризує властивості середовища і залежить від довжини хвилі світла, що поглинається $k_{\lambda} = a \cdot c$,

с – концентрація розчиненої речовини,

a – коефіцієнт, залежний від k_{i} .

Значення $1/k_{\lambda}$ має розмір довжини і показує характерну відстань, при якій інтенсивність падає у e = 2.718 разів. При локації об'єкта промінь долає товщину середовища два рази, тобто проходить дистанцію, що дорівнює 21.

Поглинання та розсіювання оптичного сигналу середовищем поширення (повітря, аерозолі, пил, дим), що призводить до зміни його інтенсивності, показано на рисунку 3.



Рис. 3. Зміна інтенсивності оптичного сигналу середовищем

На динамічний діапазон локатора впливають різні фактори та чинники: оптичні завади штучні та природні, такі як сонце, блискавки, вибухи та піротехніка, прилади освітлення, лазерні генератори перешкод (військового призначення). Відбувається звуження динамічного діапазону **D**_{ал}, якщо завади чи перешкоди значно перевищать рівень шуму фотоприймача. Перелічені фактори впливу на динамічний діапазон часто діють одночасно, що треба враховувати при розрахунку чи моделюванні залежності рівня прийнятого сигналу від дистанції до цілі. Цей параметр локатора впливає найбільше на зміну рівня прийнятого сигналу, і від спільної дії багатьох факторів приймає ще більш крутого (за графіком) характеру.

Розрахуємо зміну рівня оптичного сигналу D_{oc} від зміни дистанції у N разів для лазерного локатора з урахуванням вищезгаданих чинників, допустивши спрощення геометрії поширення променів

$$D_{OC} = 10 \lg \frac{I(l)}{I(N \cdot l)} (dB) ,$$
 (4)

$$D_{OC} = 10 \lg \frac{I_0 \kappa \frac{\rho}{l^2} \cdot e^{-\kappa_{\lambda} 2l}}{I_0 \kappa \frac{\rho}{(N \cdot l)^2} \cdot e^{-\kappa_{\lambda} 2(N \cdot l)}} = 20 \lg N + 8,686 \cdot \kappa_{\lambda} \cdot l \cdot (N - 1)(dB) .$$
(5)

У виразі (5) перша складова $20 \lg N$ є внеском у затухання оптичного сигналу закону зворотних квадратів, а друга — $8,686 \cdot k_{\lambda} \cdot l \cdot (N-1)$ – затухання від поглинання та розсіювання.

Зробимо розрахунки для декількох значень N, де один крок дорівнює 0,1м. Для прикладу k_{λ} візьмемо рівним 10⁻⁷ ст⁻¹. Дані розрахунків зведено у таблицю 1, яка демонструє зміни рівня оптичного сигналу D_{oc} від зміни дистанції у N разів.

За даними з таблиці 1 побудовано графік оцінки характеру зміни рівня оптичного сигналу від дистанції до об'єкта, наведений на рисунку 4. З отриманих даних слідує висновок: поглинання оптичного сигналу стає суттєвим з певної відстані. Якщо об'єкт локації рухається з постійною швидкістю, то рівень сигналу фотоприймача змінюється у часі як наведено на графіку (рисунок 4). Це дає певні вхідні дані для розрахунку автоматичного регулювання підсилення, зокрема вимог до швидкодії його вузлів.

Проблеми, пов'язані зі значною зміною рівня оптичного сигналу

Зміна рівня оптичного сигналу може виявитися більше динамічного діапазону фото- приймального приладу. Для малих сигналів, в тому числі в інфранізькому діапазоні

Таблиця 1

	N, рази по відношенню до 0,1 метра								
	1	3	10(1m)	30	100	300	1000	10000(1km)	20000(2km)
D _{oc} , dB	0	9.5	20.00078	29,5076	40,0826	50,28	68,67	179,99	486
<i>20lgN</i> , dB	0	9.5	20	29.5	40	49.5	60	80	86
$20k_{\lambda}l(N-1), dB$	0	$\rightarrow 0$	0.00078	0,0076	0,0826	0,78	8,67	99,99	400

Зміни рівня оптичного сигналу D_{oc} від зміни дистанції у N разів



Рис. 4. Графік зміни рівня оптичного сигналу від дистанції до об'єкта

(0,1 – 0.001 Hz), обмеження визначається шумами цих приладів. Для великих сигналів – їх нелінійними властивостями і максимальною напругою живлення.

Значне ослаблення оптичного сигналу на вході приймальної частини оптичної системи призводить до негативного впливу оптичних перешкод на функціональні показники його роботи, зниження точності визначених параметрів, пропуску об'єктів, помилкового спрацювання і т.і. Значні зміни рівня прийнятого оптичного сигналу приводять до ускладнення блоків обробки, а саме збільшення розрядності АЦП, необхідності фільтрації шумів і перешкод, які приєдналися до корисного сигналу, підвищуються вимоги до якості блоків живлення, ускладнюється програмне забезпечення, збільшується час розробки. Застосування багаторозрядних, швидкодіючих АЦП, стійких до перешкод суттєво підвищує вартість комплектуючих.

Оптичний канал: випромінювач – середовище поширення – фотоприймач доводиться розраховувати або моделювати як аналогову частину системи, навіть якщо модуляція оптичного сигналу є кодова (цифрова). Тобто, при проектуванні оптичного локатора, не вдається відокремитися від аналогових характеристик оптичного каналу.

Однак можна виділити два основні прийоми:

1. Введення автоматичного регулювання підсилення (АРП) сигналу в ланцюгах після фотоприймача

Э доцільним частину необхідної обробки сигналу спроектувати в аналоговому виконанні. Наприклад, це може бути частотна селекція, гетеродинування, випрямлення модульованого сигналу або маніпуляція за рівнем, фазою чи частотою сигналу.

Автоматичне регулювання підсилення електронного сигналу в ланцюгах після фотоприймача зменшує вимоги до динамічного діапазону цих ланцюгів, погоджує динамічний діапазон аналогової і цифрової частин блоку обробки в цілому, а також дозволить обмежитися розрядністю АЦП та його якісними характеристиками в оптимальному ціновому діапазоні.

На відміну від класичної схеми АРП з незалежним зворотним зв'язком, пропонується побудова зворотного зв'язку через програмовану частину блоку обробки сигналу на базі мікроконтролера. Рішення дозволяє регулювати посилення по гнучким логічним алгоритмам, врахувати та змінювати швидкісні, точністні характеристики сигналів і адаптувати їх в процесі функціонування оптичного локатора.

Успішній реалізації такого рішення сприяє поява в останні роки нових радіоелектронних компонентів, управління якими можна здійснювати цифровим кодом. Для них розроблено і впорядковано достатню кількість програмних бібліотек і прикладів застосування.

Для програмного керованого аналогового регулятора рівня сигналу, прийнятого фотоприймачем, пропонується застосувати інтегровані цифрові потенціометри (рисунок 5), що поставляються на ринок низкою провідних виробників радіоелектронних компонентів. Вони являють собою ланцюжок резисторів з однаковим опором і така ж кількість КМОР ключів, об'єднаних на загальний вихідний контакт.

Блок управління мікросхеми декодує цифровий сигнал інтерфейсу I²C і включає один з ключів (рисунок. 5 а). На відміну від ЦАП що перемножують з матрицєю R-2R, на яких також можна побудувати атенюатор, керований цифровим кодом, цифрові потенціометри мають більш високі характеристики по смузі пропускання (рисунок 5 б), тому що в них сигнал проходить тільки через 1 ключ.

Структурна схему приймального вузла оптичного локатора, що розпізнає свій сигнал за частотою модуляції оптичного сигналу за рівнем наведена на рисунку 6.

Для розширення діапазонна регулювання застосовано два цифрових потенціометра, що придушують сигнал у 256 разів кожен. У схемі вони підключені послідовно, що дає можливість послаблювати електричний сигнал у 65536 раз. Після цифрових потенціометрів підключено смуговий фільтр, що пропускає сигнал у смузі навколо 60 kHz. Далі сигнал



Рис. 5. Цифровий потенціометр Analog Devices AD5110

випрямлюється та поступає на вхід 12-розрядного АЦП. Перетворений у цифрову форму сигнал через послідовний інтерфейс І²С потрапляє до мікроконтролера.

Мікроконтролер здійснивши необхідні алгоритмічні операції також через інтерфейс І²С записує код керування у регістри цифрових потенціометрів.

Алгоритм регулювання рівня може здійснюватися як класичним PID регулюванням так і різними варіантами лінійного пошука. Робота будь-якого з алгоритмів повинна включати можливість обчислити реальний рівень вхідного оптичного сигналу, так як це необхідно для роботи локатора:

$$\boldsymbol{I}_{\text{BX}} = \frac{\boldsymbol{U}_{1b} \cdot \boldsymbol{B}_{\text{A} \boldsymbol{\amalg} \boldsymbol{\Pi}} \cdot (\frac{65536 - \boldsymbol{B} \boldsymbol{\amalg} \boldsymbol{\Pi}}{65536})}{\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{\Pi}} \cdot \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{K}_{\text{yc}}}, \qquad (6)$$

 $S_{\phi \pi - \text{чутливість } \phi \text{отодіода за довідником}}$ 0,5 ($\frac{A}{m}$);

R – опір зворотного зв'язку трансімпедансного підсилювача (kOm);

Кус – добуток коефіцієнтів підсилення буферних підсилювачів;

В_{АЦП} – код поточної вибірки АЦП (12 розрядів);

Вцп – код записаний у регістр цифрового потенціометра(16 розрядів);

*U***_{1b} – вага одного розряду АЦП (V).**

Практично ефективним виявився спрощений алгоритм цифрового лінійного пошуку, що показаний на рисунку 7, який дозволяє працювати з сильно перевантаженим сигналом.



Рис. 6. Структурна схема приймального вузла оптичного локатора, де контур зворотного зв'язку АРП прийнятого фотоприймачем сигналу є замкнутим програмно



Рис. 7. Алгоритм цифрового лінійного пошуку

За такого підходу значно розширюється реальний динамічний діапазон оптичної системи **D**_{ол}, без розширення динамічного діапазону аналогової частини тракту обробки.

Технічною умовою реалізації такого алгоритму є наявність ланки в аналоговій частині з симетричним двостороннім обмеженням сигналу – властивість схемотехніки операційних підсилювачів (не всіх, а певних). Алгоритм працює тільки в сторону зменшення рівня. Така логіка підходить для випадку наближення об'єкта до локатора. Обмеження – об'єкт не буде віддалятися, причому поява в полі зору об'єкта може бути раптовою.

Не дивлячись на просту логіку та обмеження для багатьох практичних випадків алгоритм виявляється оптимальним. Він працює без значних перехідних процесів, оскільки у ланцюг зворотного зв'язку закладена лінійна функція першого порядку, але в той же час поріг спрацьовування дуже близький до порога обмеження (обраний в діапазоні 10% від порога обмеження).

Як наслідок маємо гарантований час попадання сигналу у лінійний режим, за умови прив'язки циклу алгоритму до циклу АЦП. Переваги алгоритму – забезпечення динамічного діапазону до 110 Дб без дорогих комплектуючих та максимальна стійкість. Недоліком є максимальний час захоплення, оскільки в основу закладено лінійний пошуковий алгоритм.

2. Автоматичне регулювання потужності випромінювання.

Додаткове зниження зміни діапазону оптичного сигналу на вході оптичного приймача можливо досягти застосуванням автоматичного регулювання потужності випромінювання. Блок обробки оцінює рівень прийнятого сигналу і, відповідно до вибраного типу автоматичного регулювання, керує потужністю випромінювання.

Для АРП по випромінюванню є справедливим співвідношення:

$$\mathbf{D}_{\mathbf{OK}} = \mathbf{D}_{\mathbf{BII}} + \mathbf{D}_{\mathbf{OI}} (\mathbf{dB}) . \tag{7}$$

Співвідношення (7) демонструє, що АРП по випромінюванню дозволяє спростити вимоги до приймального тракту, чи покращити функціональні можливості локатора загалом, розширюючи, наприклад, діапазон дистанцій до об'єкта.

Необхідно враховувати, або моделювати динамічну поведінку системи зі зворотним зв'язком через оптичний канал. При цьому оптичний канал є ланкою ланцюга зворотного зв'язку з змінливими у часі параметрами.

Можна ігнорувати реактивну складову в моделі цих ланцюгів, в наслідок безінерційної природи поширення світла. Необхідно враховувати часову затримку сигналу в оптичному каналі. Ця затримка є лінійною функцією дистанції.

На рисунку 8 наведено структурну схему передавального вузла локатора.

Застосовується схема генератора струму на pnp транзисторі Q1 з емітерним опором \mathbf{R}_{I} , що визначає мінімальний струм через лазерний діод \mathbf{D}_{L} (струм запалення лазера). Паралельно до \mathbf{R}_{I} періодично під'єднується опір \mathbf{R}_{I} за допомогою MOSFET Q2, та підіймає силу струму до максимального значення. У свою чергу, затвором MOSFET керує GPIO вивід мікропроцесора. На цьому виводі програмно формується сигнал модуляції. Корисна інформація вводиться в оптичний сигнал у вигляді імпульсної модуляції і може бути ШІМ, ЧІМ та іншого типу.

Також при невеликих змінах можна використовувати модуляцію оптичного сигналу аналоговим сигналом. Модуляційна характеристика лазерного діода не є лінійною. Це зна-



Рис. 8. Структурна схема передавального вузла оптичного локатора

чно ускладнює пошук режимів сталої роботи такої системи автоматичного регулювання. Рівень потужності випроміненого сигналу визначається вбудованим в лазерний діод фотодіодом та ланцюгом надання цієї інформації у мікроконтролер. Така конфігурація надає можливості побудови програмного PID регулювання.

Існує широкий вибір програмних бібліотечних функцій для розрахунку, налаштування та компіляції оптимальних програмних блоків, що роблять з мікроконтролера PID регулятор. Найкраще співвідношення пропорційної, диференційної та інтегральної складових для оптичних локаторів підбирається на етапі натурних випробувань. Для цього можуть бути написані службові тестові програмні модулі. Якщо прості рішення не задовольняють, треба застосовувати адаптивну зміну параметрів PID складових, для різних етапів та режимів роботи локатора.

Важким для обох типів АРП є випадок раптового попадання траси проходження оптичного променя в зону з іншими характеристиками прозорості, розсіювання, або часткового перевідбиття. Це призводить до імпульсної зміни характеристик, що описують оптичний канал як систему автоматичного регулювання. Виникає перехідний процес, протягом якого можливе припинення повноцінного функціювання оптичного локатора. Ще більш очевидним джерелом збурення в петлі регулювання буде раптова поява у полі зору нової цілі. З причин нестійкої роботи петлі зворотного зв'язку, чи складних перехідних процесів доводиться відмовлятися від АРП по випромінюванню. Це може бути пов'язано з особливостями конкретної реалізації оптичного локатора, вимогами до його характеристик. В цьому випадку можна обмежитися АРП у ланцюгу фотопідсилювача.

Висновки

Сумісне використання у каналах випромінювача та фотоприймача оптичного локатора АРП на засаді розроблених схемо-технічних рішень дозволяє отримати динамічний діапазон вимірювального сигналу на рівні 130 Дб, що відповідає кращим світовим зразкам.

В процесі проектування та моделювання оптичних локаторів раціонально застосування методу дискретно-часового варіювання параметрів узагальненої PSPICE моделі та введення двох видів автоматичного регулювання підсилення (АРП) сигналу в ланцюгах після фотоприймача.

Метод дозволяє за допомогою комп'ютерного моделювання всебічно вивчити поведінку оптичного локатора у динаміці, побудувати дистанційні характеристики при різних траєкторіях і швидкостях переміщення об'єкта, а також оцінити вплив рухомих оптичних завад (листя дерев, сітки та інше). Інструменти методу надають можливість отримати симуля-
цію роботи оптичного локатора як єдиної динамічної системи за допомогою узагальненої PSPICE моделі оптичної локаційної системи. Після декількох циклів формалізованих процедур, ми маємо схему у форматі PSpice з обгрунтованими підсхемами заміщення.

Введення АРП сигналу в ланцюгах після фотоприймача зменшує вимоги та погоджує динамічний діапазон аналогової і цифрової частин блоку обробки в цілому, дозволяє обмежитися розрядністю АЦП та його якісними характеристиками в оптимальному ціновому діапазоні.

Автоматичне регулювання потужності випромінювання призводить до додаткового зниження зміни діапазону оптичного сигналу на 20 Дб на вході оптичного приймача.

Список використаної літератури.

[1]. Lepikh Ya. I., Yanko V. V., Santoniy V.I. Kompyuternyy syntez i analiz shyrokokutnoho pryymal'noho pryladu optychnoho lokatora // Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohiyi, 2019 – T. 16, № 3, P. 31-38. DOI:http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2019.171244. http://www.semst.onu.edu. ua/ru/semst_annot.htm

[2]. Santoniy V., Yanko V., Lepikh Ya. Modeling Method of Optoelectronic Sensors Functioning in Dynamic Mode // The world of science and innovation. Abstracts of the 3rd International scientific and practical conference. Cognum Publishing House. London, United Kingdom. 2020. Pp. 134-139. URL: https://sciconf.com.ua/iii-mezhdunarodnaya-nauchnoprakticheskaya-konferentsiya-the-world-ofscience-and-innovation-14-16-oktyabrya-2020goda-london-velikobritaniya-arhiv/

[3]. Santoniy V., Yanko V., Budiyanska L., Ivanchenko I., Lepikh Ya. Computer and mathematic modeling of the development and creation of high-precision location optoelectronic measuring systems systems/ https://sci-conf.com. ua/ii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-science-and-education-problems-prospects-and-innovations-4-6-noyabrya-2020-goda-kioto-yaponiya-arhiv/

[4]. Santoniy V., Yanko V. Computer modeling of the laser module of aerodynamic objects structure // Sur les materiaux de la conference scientifique et pratique internationale "La science et la technologie a l'ere de la societe de l'information", 3 mars, 2019, Bordeaux, France, Volume 4, P. 76-79. ISBN 978-617-7171-80-4

[5]. Yanko V. V. PSpice-modelirovaniye optiko-elektronnykh lokatorov // Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature. – $2006. - N_{2} 4. - S. 14-17.$

[6]. Wei Yi. Automatic Aircraft Recognition Using Maximum Likelihood Ratio Test. // Proceedings of the 6th International Computer Science Conference on Active Media Technology. 2001. p321-326.

[7]. Kim J. Automatic aircraft recognition and identification //PhD thesis. School of Electrical, Computer and Telecommunications Engineering, University of Wollongong, 2005.

[8]. Alpatov B. A., Murav'yev V. S., Murav'yev S. I. Obrabotka i analiz izobrazheniy v sistemakh avtomaticheskogo obnaruzheniya i soprovozhdeniya vozdushnykh ob»yektov // Ryazan', 2012. 112 s.

[9]. Khmarov I. M., Kanivets V. Yu., Kondrashov N. G. Metod avtomaticheskogo raspoznavaniya malozametnykh nazemnykh tseley bortovymi lazernymi lokatsionnymi sredstvami // Uspekhi sovremennoy radioelektroniki. 11. 2010. C.86-90.

[10]. Mirzoyan A. S., Malyshev O. V., Khmarov I. M., Kanivets V. Yu. Raspoznavaniye letatel'nykh apparatov opticheskoy sistemoy v real'nom masshtabe vremeni //Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta. 5 – M.: MAI, 2014, S. 145-156.

[11]. 11. Malyshev V. A., Malyshev O. V., Mirzoyan A. S., Khmarov I. M., Kanivets V. Yu., Kondrashov N. G., Vishnyakov A. S. Raspoznavaniye nazemnykh ob"yektov i letatel'nykh apparatov 2-D i 3-D optikoelektronnymi sistemami. //M.: FGUP «NTTS «Inform-tekhnika», 2013, 158 s.: il

[12]. Chislennyye metody opredeleniya prostrastvennogo polozheniya letatel'nogo apparata na osnove 2D-opticheskikh izobrazheniy //Programmnyye produkty i sistemy. 3 – Tver': NII «TSPS», 2015, S. 33-41.

[13]. Mirzoyan A. S. Vydeleniye ob"yektov nad podstilayushchey poverkhnost'yu v zadache raspoznavaniya lazernymi lokatsionnymi sredstvami //Trudy 55-y nauchnoy konferentsii MFTI. Radiotekhnika i kibernetika. Tom 1. – M.:MFTI, 2012, S. 114.

Стаття надійшла до редакції 13.08.2021 р.

UDC 528.021.7:681.78 DOI 10.18524/1815-7459.2021.3.241081

METHOD OF EXPANDING THE DYNAMIC RANGE OF MEASURING SIGNALS OPTICAL LOCATORS

V. V. Yanko, Ya. I. Lepikh, V. I. Santoniy, L. M. Budianskaya

Interdepartmental scientific-educational physical and technical center of the MES and the NAS of Ukraine at the Odesa I.I. Mechnikov National University, ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

A method for broadening the dynamic range of signals in optical locators of a portable complex has been developed, which allows increasing sensitivity and perform effective spatial and spectral selection of signals against noise, what affects the quality of the detecting and tracking aerodynamic objects task. An assessment of the possibility of object detecting in different interference situations, i.e. the selection of the target signal from noise, background or internal, depending on the method of signal processing.

A method of discrete-temporal variation of the parameters of the generalized PSPICE model and the introduction of two types of automatic control of signal gain (AGC) in electrical circuits after the photodetector, and automatic control of radiation power are proposed. The method allows studying the behavior of the optical locator in dynamics with the help of computer modeling, to construct remote characteristics at different trajectories and velocities of objects and to estimate the influence of moving optical interference. The tools of the method make it possible to simulate the operation of the optical locator as a single dynamic system using a generalized PSPICE model. The analysis of the main causes of changes in the levels of the optical signal the propagation medium is crossed is carried out. The graph of the nature of the change depending on the distance to the object is constructed, taking into account interference factors.

Keywords: detection and recognition complex, optical locator, location object, interference signals, computer modeling

УДК 528.021.7:681.78 DOI 10.18524/1815-7459.2021.3.241081

МЕТОД РОЗШИРЕННЯ ДИНАМІЧНОГО ДІАПАЗОНУ ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИГНАЛІВ ОПТИЧНИХ ЛОКАТОРІВ

В. В. Янко, Я. І. Лепіх, В. І. Сантоній, Л. М. Будіянська

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при Одеському Національному університеті імені І.І.Мечникова, ndl_lepikh@onu.edu.ua

Реферат

Розроблено метод розширення динамічного діапазону сигналів в оптичних локаторах портативного комплексу, які дозволяють збільшити чутливість та здійснити ефективну просторову і спектральну селекцію сигналів на тлі завад, що впливає на якість виконання задачі виявлення і супроводу аеродинамічних об'єктів. Проведена оцінка можливості виявлення об'єктів у різній завадовій ситуації, тобто виділення сигналів об'єктів з шумів, фонових або внутрішніх, в залежності від методу обробки сигналу.

Запропоновано метод дискретно-часового варіювання параметрів узагальненої PSPICE моделі та введення двох видів автоматичного регулювання підсилення (АРП) сигналу в електричних ланцюгах після фотоприймача, та автоматичного регулювання потужності випромінювання. Метод дозволяє за допомогою комп'ютерного моделювання вивчити поведінку оптичного локатора у динаміці, побудувати дистанційні характеристики при різних траєкторіях і швидкостях переміщення об'єктів та оцінити вплив рухомих оптичних завад. Інструменти методу надають можливість отримати симуляцію роботи оптичного локатора як єдиної динамічної системи за допомогою узагальненої PSPICE моделі. Проведено аналіз основних причин змін рівнів оптичного сигналу, що перетинає середовище поширення. Побудовано графік оцінки характеру зміни в залежності від дистанції до об'єкта з урахуванням завадових чинників.

Ключові слова: комплекс виявлення та розпізнавання, оптичний локатор, об'єкт локації, завадові сигнали, комп'ютерне моделювання

СВІТЛОЇ ПАМ'ЯТІ видатного ученого-фізика, доктора фізико-математичних наук, професора, член-кореспондента нан україни, почесного академіка ан вш україни ВОЛОДИМИРА ГРИГОРОВИЧА ЛИТОВЧЕНКА (1931–2021)

Українська наука зазнала тяжкої втрати. 6 вересня пішов з життя видатний учений-фізик, доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України, почесний академік АН ВШ України Володимир Григорович Литовченко.

Майбутній учений народився 24 грудня 1931 року в Києві в багатодітній незаможній родині. У 1950 році він вступив на фізичний факультет КДУ ім.Т.Шевченка (з 1953 року – новостворений радіофізичний факультет). Ще за студентських років В. Г. Литовченко став учнем фундатора фізики напівпровідників в Україні, першовідкривача р-п-переходу в напівпровідниках академіка В. Є. Лашкарьова.

Закінчивши з відзнакою радіофізичний факультет (1955), В.Г. Литовченко з ініціативи В.Є. Лашкарьова розпочав працювати в Інституті фізики АН УРСР. З часу створення Інституту напівпровідників АН УРСР (1960) і до останніх днів життя він працював в цьому інституті (нині – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України). У ньому він пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до керівника відділу і відділення фізики поверхні та мікроелектроніки. У ньому ж він став кандидатом наук (1961), доктором наук (1971), професором (1974).

В.Г. Литовченко – один із фундаторів і керівників української школи «Фізика поверхні напівпровідників». Його теоретичні та експериментальні дослідження напівпровідникових шаруватих структур, які широко застосовуються в інтегральній мікроелектроніці, відкрили якісно нові можливості вивчення не тільки штучно створених шаруватих систем зі складним профілем потенціального рельєфу, а й досить широко розповсюдженого у природі класу кристалів з природною шаруватістю. Учений вперше експериментально виявив ряд нових ефектів, таких як люмінесценція поверхні напівпровідників (1974), підсилене планарне розповсюдження двовимірної плазми (1983), підпорогове стимульоване (лазерне) випромінювання у 2D-QW гетероструктурах (1986), розщеплення зон у матеріалах з нульовою забороненою зоною при зв'язуванні точкових дефектів. Ним відкриті стійкі квантовані поверхневі екситони (GaAs, PbS) та спостережено конденсацію електроннодіркових пар в новий фазовий стан рідкої е-д плазми на поверхні.

Спостережено також низькопорогове лазерне випромінювання з квантованої поверхні.

На базі багатодолинних напівпровідників були розроблені квантові катоди високої ефективності.

Слід відзначити також суттєвий вклад В.Г. Литовченка в графенову тематику і фотовольтаїку.

У відділенні, яке очолював Володимир Григорович, функціонують єдині в Україні науково-технологічні служби: іонної імплантації різноманітних елементів з Оже та масспектрометричним пошаровим аналізом; створена плазмова PE-CVD формування високопродуктивна система формування вуглецевих алмазоподібних та графітових фаз; розроблена сертифікована система паспортизації параметрів сонячних батарей; функціонує IЧ спектроскопічна система реконструктивного аналізу конфігурації нанорозмірної структури слабо упорядкованих середовищ.

В.Г. Литовченко очолював декілька проектів по вивченню поверхневих та тонкоплівкових наноструктурованих систем для цілей створен-

ня нового типу високоефективних сонячних перетворювачів, газових сенсорів контролю екологічно небезпечних газових середовищ, створення масивів для надвисокоємкої нанопам'яті (по програмах Президії НАН України, Українсько-Німецьких Міжнародних програм, STCU).

Прикладні розробки, які велися під керівництвом члена-кореспондента НАН України В. Г. Литовченка включають: оригінальну конструкцію мобільних геліотехнологічних комплексів в рамках Державної програми «Сонячна енергетика», в т.ч. геліозварювальний комплекс та розробку технологій формування ненапруженого мікроелектронного кремнію та ін. Низка розробок захищено патентами.

В останні роки важливе місце у його дослідженнях посідали оптичні та електричні явища в алмазоподібних вуглецевих плівках, розробка нових типів фотоелектричних перетворювачів, дослідження нових фізичних явищ у квантово-розмірних системах.

В. Г. Литовченко був автором понад 500 наукових статей, більше 10 монографій, підготував понад 50 докторів і кандидатів наук, двоє з його учнів стали член-кореспондентами НАН України. Одна з чергових монографій у співавторстві з його учнями вийде у видавництві «Наукова думка» найближчим часом, що свідчить про те, що Володимир Григорович жив наукою до останнього подиху.

У 1985 р. ученого було обрано членомкореспондентом НАН України, а в 2007 р.– почесним академіком АН вищої школи України. У 2004–2013 роках він був президентом Українського фізичного товариства та членом виконкому Європейського фізичного товариства. Крім того, учений був дійсним членом Американського електрохімічного та Американського вакумного товариств, головою Української секції URSI (Міжнародного союзу радіоінженерів), членом Українського відділення Міжнародного товариства оптичної техніки SPIE.

Наукові досягнення В.Г. Литовченка відзначено високими державними та галузевими нагородами: орденом «За заслуги» III ст.(2011), він Лауреат Державних премій України в галузі науки і техніки (1971, 1997 р.р.); премії ім. К. Д. Синельнікова (1988); Заслужений діяч науки і техніки України (1992), відзначений НАН України знаком «За наукові досягнення» (2006); знаком МОН України «За наукові досягнення» (2006); «За підготовку наукової зміни» (2008), орденом «Знак пошани» 3-го ступеня та ін.

Член-кор. В. Г. Литовченко – був першим заступником голови Наукової Ради НАН України з проблеми «Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої», членом наукових вчених та експертних рад України (з фізики напівпровідників, фізики твердого тіла, з фізичних та астрономічних наук), спецрад по захисту дисертацій при Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України та при Львівському національному університеті, членом редколегій українських та міжнародних наукових журналів (УФЖ, ФХТП, SPQO, «Світ фізики», «Материалы электронной техники», «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», членом (або співголовою) постійно діючих Програмних та Оргкомітетів Українських та Міжнародних наукових конференцій (Фізика напівпровідників; Фізика і хімія тонких плівок; Сенсорна електроніка та мікросистемні технології; Актуальні проблеми фізики напівпровідників; Gettering, Defect Engineering – GADEST (Germany); DERMT (Latvia)).

Ученому була притаманна активна громадянська позиція. Він був палким патріотом України, виступав із численними статтями в пресі на захист української мови й національної пам'яті, майже тридцять років очолював у рідному інституті осередок товариства «Просвіта».

Нам приємно відзначити багатолітню і плідну співпрацю з Володимиром Григоровичем, яка мала місце, зокрема, у співпраці керованого ним відділенням ІФН ім. В. Є. Лашкарьова НАН України і Міжвідомчого науковонавчального фізико-технічного центру МОН і НАН України при ОНУ імені І. І. Мечникова, у роботі науково-технічної ради МННФТЦ та Програмних комітетів Міжнародних науковотехнічних конференцій, що проводяться на базі нашого університету, а також у редколегії нашого журналу. Світла пам'ять про Володимира Григоровича Литовченка – видатного вченого і прекрасну людину – назавжди збережеться в серцях його колег, друзів та численних учнів.

Вічна йому пам'ять

проф. Анісімов І.О. академік НАНУ Бєляєв О.Є. чл.-кор. НАНУ Блонський І.В. чл.-кор. НАНУ Валах М.Я. чл.-кор. НАНУ Кладько В.П. проф. Коваленко О.В. проф. Корбутяк Д.В. чл.-кор. НАНУ Кочелап В.О. проф. Лепіх Я.І. проф. Наконечний О. Т. проф. Пелещак Р. М. проф. Романюк Б. М. проф. Скришевський В. А. проф. Скришевський В. А. проф. Стахіра Й. М. проф. Стахіра М. В. проф. Ткач М. В. проф. Ящук В. М.

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:

- 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.
- На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

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

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

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

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

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

1. 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 спеціалістівлінгвістів 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, е-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 conclusions providing the received results essence and their novelty understanding. The

authors should avoid the new terms and narrowprofile jargon phrase unreasonable introduction.

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

- 1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian, 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, Odesa National I.I. Mechnykov University, ISEPTC (RL-3),

str. Dvoryanskaya, 2, Odesa, 65082, Ukraine.

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

Manuscripts of articles anonymous reviewing is carried out

The manuscript preparation rules:

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

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

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

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

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

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

5. Abstract: up to 1000 characters.

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

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian, 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 ex-ample:

[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'ютерна верстка – В. Вітвицька

Підписано до друку 27.09.2021 р. Формат 60×84/8. Ум.-друк. арк. 9,88. Тираж 50 прим. Зам. № 2353.

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