

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

**SENSOR
ELECTRONICS
AND MICROSYSTEM
TECHNOLOGIES
2015 — VOL. 12, № 2**

Scientific and Technical Journal

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

UDC 681.586

Founded by Odessa I. I. Mechnikov
National University

At support of the Ukrainian Physical Society

Certificate of State Registration KB № 8131

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

The Journal is reviewed by RJ «Djereło»
and RJ ICSTI (Russia)

Publishes on the resolution of Odessa
I. I. Mechnikov National University
Scientific Council. *Transaction № 10,
30, June, 2015*

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

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

**СЕНСОРНА
ЕЛЕКТРОНІКА
І МІКРОСИСТЕМНІ
ТЕХНОЛОГІЇ
2015 — Т. 12, № 2**

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року.
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського
фізичного товариства

Свідоцтво про державну реєстрацію KB № 8131

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

Журнал реферується РЖ «Джерело»
і ВІНІТІ (Росія)

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 10 від 30.06.2015 р.

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

Editorial Board

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

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

Редакційна колегія

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

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

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

ЗМІСТ

CONTENS

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

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

Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha

LESSONS OF NANOELECTRONICS. THE ELECTRIC CURRENT AND THE SECOND LAW OF THERMODYNAMICS IN THE «BOTTOM – UP» APPROACH 5

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

УРОКИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ. ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ І ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ В КОНЦЕПЦІЇ «ЗНИЗУ – ВГОРУ»

Physical sensors
Сенсори фізичних величин

M. A. Filinyuk, O. O. Lazarev, L. B. Lishchynska, D. V. Bondaryuk

INVESTIGATION OF AUTOGENERATING INDUCTIVE NEGASENSORS 27

M. A. Філінюк, О. О. Лазарев, Л. Б. Ліщинська, Д. В. Бондарюк

ДОСЛІДЖЕННЯ АВТОГЕНЕРАТОРНИХ ІНДУКТИВНИХ НЕГАСЕНСОРІВ

Optical and optoelectronic and radiation sensors
Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори

M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, K. S. Ulyanitskiy

USING OF $Cd_xMg_{1-x}Te$ IN PHOTODETECTORS.....36

М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, К. С. Ульяницький

ВИКОРИСТАННЯ $Cd_xMg_{1-x}Te$ У ФОТОСЕНСОРАХ

Chemical sensors
Хімічні сенсори

L. V. Zaitseva, G. S. Khrypunov, R. V. Zaitsev, B. M. Gorkunov, A. L. Khrypunovah

INVESTIGATION OF CAPACITIVE CONVERTERS STRUCTURE BASED ON Al/ITO/POLYIMIDE/ Al_2O_3 THIN-FILM COMPOSITION..... 42

Л. В. Зайцева, Г. С. Хрипунов, Р. В. Зайцев, Б. М. Горкунов, А. Л. Хрипунова

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЄМНІСНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ ТОНКОПЛІВКОВОЇ СТРУКТУРИ Al/ITO/POLYIMIDE/ Al_2O_3

Biosensors
Біосенсори

K. M. Muzyka, M. M. Rozhitskii

SYNTHETIC ANTI-MELAMINE RECEPTOR BASED ON MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS FOR PSEUDO-ELISA 48

К. М. Музыка, М. М. Рожницький

СИНТЕТИЧНІ АНТИМЕЛАМІН-РЕЦЕПТОРИ НА БАЗІ МОЛЕКУЛЯРНО ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ФЕРМЕНТНОГО ПСЕВДОІМУНОАНАЛІЗУ

Sensor materials
Матеріали для сенсорів

R. M. Balabai, D. Yu. Gritsulia, P. V. Merzlikin, E. Yu. Tarasova

ENERGY CHARACTERISTICS OF THE FILM WHICH IS GROWN UP ON THE BASIS OF III-NITRIDES..... 57

Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВКИ, ЩО ВИРОЩЕНА НА ОСНОВІ ІІІ-НІТРИДІВ

O. V. Burban

THE TEMPERATURE INFLUENCE ON
TENSOSENSITIVITY OF STRAIN SIGLE
CRYSTALS n-Ge..... 64

О. В. Бурбан

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ
НА ТЕНЗОЧУТЛИВІСТЬ
СИЛЬНОДЕФОРМОВАНИХ
МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, E. L. Povzlo

SENSITIVITY CONDUCTIVITY OF THE CERAMIC
ZnO WITH THE ADDITION OF SILVER TO
PROPANE-BUTANE MIXTURE 71

А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур, Е. Л. Повзло

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ
ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К ПРОПАН-
БУТАНОВОЙ СМЕСИ

*Z. D. Kovalyuk, V. M. Katerynychuk,
Z. R. Kudrynskyi, B. V. Kushnir, V. V. Khomyak*

THE TOPOLOGY OF THE SURFACE OF
ZnCdO THIN OXIDE FILM OF n-ZnCdO-p-
GaSe HETEROJUNCTION..... 78

*З. Д. Ковалюк, В. М. Катеринчук,
З. Р. Кудринський, Б. В. Кушнір, В. В. Хомяк*

ТОПОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКОЇ ОКСИДНОЇ
ПЛІВКИ ZnCdO ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ
n-ZnCdO-p-GaSe

**Інформація для авторів. Вимоги до
оформлення статей у журнал..... 82**

**Information for contributors. The
requirements on papers preparation..... 85**

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

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

PACS: 05.70.-a, 73.63.-b, 84.32.Ff, 85.75.-d, 89.70.Cf

УРОКИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ. ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ І ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ В КОНЦЕПЦІЇ «ЗНИЗУ – ВГОРУ»

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна

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

* Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
пр. Науки, 41, Київ, Україна

тел. (044) 525 6033, E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

УРОКИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ. ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ І ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ В КОНЦЕПЦІЇ «ЗНИЗУ – ВГОРУ»

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. У заключній із серії оглядово-методичних статей у рамках концепції «знизу – вгору» сучасної наноелектроніки автори розглядають потоки електронів і тепла через провідник з урахуванням навколишнього середовища і будують рівноважну термодинаміку провідника зі струмом. Аналізується роль фоківських станів і накопичення інформації в нерівноважному стані, докладно обговорюється модель інформаційно-керованого акумулятора і зв'язок її з принципом Ландауера про мінімальну енергію, необхідну для стирання одного біта інформації. Вводиться поняття квантової ентропії та обговорюються окремі аспекти її застосування, підкреслюється актуальність інтегрування спінтроніки та магнетроніки у зв'язку з майбутнім переходом до спінової архітектури обчислювальних пристроїв.

Ключові слова: нанофізика, наноелектроніка, термодинаміка резистора, інформаційна ємність, принцип Ландауера

LESSONS OF NANOELECTRONICS. THE ELECTRIC CURRENT AND THE SECOND LAW OF THERMODYNAMICS IN THE «BOTTOM – UP» APPROACH

Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. In the last from the series of tutorial review articles within the «bottom – up» approach of modern nanoelectronics authors consider electron and heat fluxes with an account of environment in order to build the equilibrium thermodynamics of a conductor with a current. The role of the Fock states is analyzed, the accumulation of information in a non-equilibrium state is discussed as well along with a detailed analysis of information-driven battery model and its connection with the Landauer principle on the minimum of energy needed to erase one bit of information. The concept of quantum entropy is introduced, and some aspects of its application as well as actuality of integration of spintronics and magnetronics in connection with the upcoming development of the spin architecture for the computing devices are discussed.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, resistor thermodynamics, information storage, Landauer principle

УРОКИ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК И ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В КОНЦЕПЦИИ «СНИЗУ – ВВЕРХ»

Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В заключительной из серии обзорно-методических статей в рамках концепции «снизу – вверх» современной наноэлектроники авторы рассматривают потоки электронов и тепла через проводник с учетом окружающей среды и строят равновесную термодинамику проводника с током. Анализируется роль фоковских состояний, обсуждается накопление информации в неравновесном состоянии и модель информационно-управляемого аккумулятора в ее связи с принципом Ландауэра о минимальной энергии, необходимой для стирания одного бита информации. Вводится понятие квантовой энтропии и обсуждаются отдельные аспекты ее применения, подчеркивается актуальность интегрирования спинтроники и магнетроники в связи с предстоящим переходом к спиновой архитектуре вычислительных устройств.

Ключевые слова: нанофизика, наноэлектроника, термодинамика резистора, информационная емкость, принцип Ландауэра

1. Вступ. Цією статтею автори завершують серію навчально-оглядових статей, які друкувалися в журналі «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології», починаючи з №4 за 2012 рік. Нагадаємо, що раніше у рамках концепції «знизу – вгору» сучасної наноелектроніки ми розглядали фізичні основи виникнення струму в наносистемах (№4, 2012), термоелектричні явища (№1, 2013), основи спинтроники (№2, 2013) та застосування методу нерівноважної функції Гріна (НРФГ) до транспортних задач (№№ 3,4, 2013), класичний та квантовий ефекти Холла (№1, 2014), спіновий ефект Холла (№2, 2014), роль квантової інтерференції та

дефазування (№3, 2014), роль електростатики і контактів (№4, 2014).

У цій заключній статті ми розглянемо потоки електронів і тепла через провідник з урахуванням навколишнього середовища й побудуємо опис рівноважної термодинаміки провідника зі струмом. Буде підкреслено роль у такому описі фоковських станів, та обговорено проблему накопичення інформації в нерівноважному стані. При цьому ми докладно проаналізуємо модель інформаційно-керованого акумулятора і її зв'язок із принципом Ландауэра щодо мінімальної енергії, необхідної для стирання одного біта інформації. Буде

введено поняття квантової ентропії та обговорено окремі аспекти його застосування. Ми наголосимо також на актуальності інтегрування спінтроники та магнетроники у зв'язку з майбутнім переходом до спінової архітектури обчислювальних пристроїв.

Наша стаття зорієнтована насамперед на викладачів, аспірантів і студентів, які читають курси або навчаються на різних спеціалізаціях фізичного й інженерного профілю, й має на меті популяризацію сучасної концепції викладання фізики наносистем, автором якої є проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta), сформульованої в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u] і до певної міри альтернативної традиційній, що відштовхується від розгляду аналогічних явищ у великих об'ємних провідниках.

Розглянемо потоки електронів і тепла в найпростішому електронному пристрої, що складається з провідника з двома контактами: витокom S з електрохімічним потенціалом μ_1 при температурі T_1 і стоком D з електрохімічним потенціалом μ_2 при температурі T_2 . Середовище, що оточує провідник, має температуру T_0 і обмінюється з провідником тільки теплом (наприклад, шляхом емісії або поглинання фононів або фотонів), але не електронами (рис. 1).

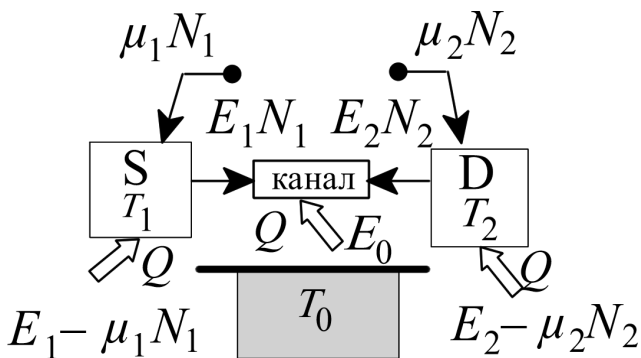


Рис. 1. Потоки електронів і тепла (показані стрілками) в найпростішому електронному пристрої.

Нехай N_1 електронів інжектуються в провідник контактом 1 і N_2 – контактом 2. Числа електронів N_1 і N_2 не можуть бути одного знаку: інжектування електронів у канал провідності призводить до впливу тієї ж кількості

електронів через контакт 2, так що

$$N_1 + N_2 = 0. \quad (1)$$

Задля повноти на рис.1 показаний також обмін теплом з навколишнім середовищем. Якщо провідником буде пружний резистор, то в нього обмін теплом з навколишнім середовищем відсутній [1].

Закон збереження енергії передбачає, що

$$E_1 + E_2 + E_0 = 0. \quad (2)$$

Це співвідношення є ще одним формулюванням першого закону термодинаміки.

Є, проте, ще одне обмеження, яке накладає другий закон термодинаміки, а саме:

$$\frac{E_1 - \mu_1 N_1}{T_1} + \frac{E_2 - \mu_2 N_2}{T_2} + \frac{E_0}{T_0} \leq 0. \quad (3)$$

Отже, перший закон термодинаміки описується рівністю, а другий – допускає нерівність. Якщо температура обох контактів збігається з температурою навколишнього середовища ($T_1 = T_2 = T_0$), то для сумарного тепла, поглинутого провідником, виконується співвідношення:

$$(E_1 - \mu_1 N_1) + (E_2 - \mu_2 N_2) + E_0 \leq 0. \quad (4)$$

З використанням першого закону термодинаміки (2) це означає, що

$$\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \geq 0. \quad (5)$$

Іншими словами, повна енергія (2), яка зберігається в цьому процесі, складається з двох частин: теплової енергії, одержаної від навколишнього середовища (4), яка завжди від'ємна, і енергії (5), що постачається джерелом струму, яка завжди додатна. Це ж саме можна сформулювати по-інакшому: енергія, що постачається джерелом струму, може бути конвертована в тепло, а ось тепло, забране з навколишнього середовища, зарядити джерело струму не може.

Сформульоване твердження нікого не повинне дивувати. Якби ми могли теплом з навколишнього середовища заряджати акумулятор,

у нас не було б жодних проблем з джерелом енергії. Звернімо увагу на те, що це не суперечило б першому закону термодинаміки: сумарна енергія зберігалася б. Саме другий закон термодинаміки визначає відмінність між енергією, накопиченою в акумуляторі, і тепловою енергією навколишнього середовища. Першу легко конвертувати в другу, дисипувати як тепло, але не навпаки, оскільки тепла енергія розподілена по багатьох ступенях свободи. Ми можемо узяти енергію, запасену в стані з одним ступенем свободи, і розподілити її по багатьох ступенях свободи, але не можемо енергію, розподілену по багатьох ступенях свободи, сконцентрувати в стані, що має один ступінь свободи. Це інтуїтивне розуміння знайшло своє віддзеркалення в другому законі термодинаміки (3), що має неспростовні експериментальні підтвердження.

Пружний резистор не обмінюється теплом з навколишнім середовищем ($E_0 = 0$) і другий закон термодинаміки (3) для нього має вигляд:

$$\frac{\varepsilon - \mu_1}{T_1} N_1 + \frac{\varepsilon - \mu_2}{T_2} N_2 \leq 0, \quad (6)$$

де для однорівневого резистора мають місце співвідношення $E_1 = \varepsilon N_1$ і $E_2 = \varepsilon N_2$, (електрон, що до резистора входить і виходить з нього, має енергію ε). З урахуванням матеріального балансу (1) це означає, що

$$\left(\frac{\varepsilon - \mu_1}{T_1} - \frac{\varepsilon - \mu_2}{T_2} \right) N_1 \leq 0. \quad (7)$$

Фізика пружного резистора [1] завжди задовольняє цій умові, оскільки струм визначається різницею фермієвських функцій контактів $f_1 - f_2$, де

$$f_1(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_1}{kT}\right) + 1}, \quad (8)$$

$$f_2(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_2}{kT}\right) + 1}. \quad (9)$$

Число електронів N_1 набуває додатного значення (це відповідає потокові електронів від витоку в бік стоку), якщо

$$f_1(\varepsilon) > f_2(\varepsilon), \quad (10)$$

$$\frac{\varepsilon - \mu_1}{T_1} < \frac{\varepsilon - \mu_2}{T_2}. \quad (11)$$

Аналогічним чином, N_1 набуває від'ємного значення (що відповідає потоку електронів від стоку у бік витоку), якщо

$$\frac{\varepsilon - \mu_1}{T_1} > \frac{\varepsilon - \mu_2}{T_2}. \quad (12)$$

У будь-якому випадку другий закон термодинаміки для пружного резистора (7) виконується. Якщо ж мова піде про дифузійний резистор, що припускає обмін енергією з навколишнім середовищем, то виконання другого закону термодинаміки не є таким очевидним.

2. Асиметрія процесів поглинання і випромінювання енергії. Щоб другий закон термодинаміки виконувався, модель резистора повинна бути такою, щоб гарантувати, що для всіх процесів, які включають обмін енергією і електронами резистора з контактом, підтримуваним при електрохімічному потенціалі μ і температурі T , ймовірність інжектування електронів у канал провідності $P(+E, +N)$ відносилася до ймовірності прийому електронів з каналу провідності $P(-E, -N)$ (рис. 2) як:

$$\frac{P(+E, +N)}{P(-E, -N)} = e^{-(E - \mu N)/kT}. \quad (13)$$

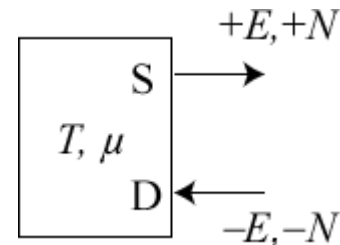


Рис. 2. Процеси поглинання провідником (інжектування) й «випромінювання» ним (прийомом контактом) енергії та електронів.

Якщо ж ідеться тільки про обмін енергією, але не електронами, то

$$\frac{P(+E)}{P(-E)} = e^{-E/kT}. \quad (14)$$

Переконаємося в тому, що співвідношення (13) і (14) гарантують виконання другого закону термодинаміки (3). Для цього розглянемо ситуацію на рис. 1, де обмін електронами та/або енергією відбувається в режимі трьох «терміналів». Ймовірність інжектування електронів у канал провідності пропорційна добуткові трьох ймовірностей:

$$P(+E_1, +N_1)P(+E_2, +N_2)P(+E_0), \quad (15)$$

а ймовірність зворотного процесу пропорційна

$$P(-E_1, -N_1)P(-E_2, -N_2)P(-E_0). \quad (16)$$

Домінування інжекції в канал над зворотним процесом (при цьому потік іде від витоку 1 до стоку 2) забезпечується значенням відношення цих двох ймовірностей, більшим від одиниці:

$$\frac{P(+E_1, +N_1)P(+E_2, +N_2)P(+E_0)}{P(-E_1, -N_1)P(-E_2, -N_2)P(-E_0)} \geq 1 \quad (17)$$

Якщо всі ці процеси описуються рівняннями (13) і (14), то

$$\exp\left(-\frac{E_1 - \mu_1 N_1}{kT_1}\right) \exp\left(-\frac{E_2 - \mu_2 N_2}{kT_2}\right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT_0}\right) \geq 1 \quad (18)$$

звідки негайно випливає другий закон термодинаміки (3), якщо пригадати, що $\exp(-x)$ більше від одиниці, якщо x від'ємне.

Звернімо увагу на те, що рівність у другому законі термодинаміки (3) відповідає нескінченно малому превалюванню інжектування в резистор над зворотним процесом, так що сумарний струм нескінченно малий. Струм ростиме у міру посилення нерівності в (3).

Чому ми впевнені, що наша модель резистора задовольняє вимогам (13), (14)? Розглянемо резистор з одним розсіювальним центром,

ліворуч від якого енергія електрона рівна E_1 , а праворуч рівна $E_2 < E_1$ (рис. 3).

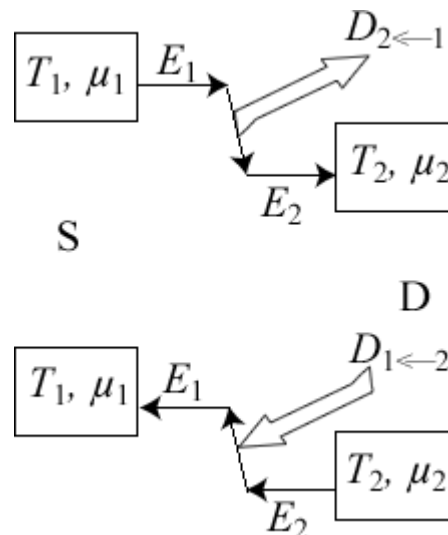


Рис. 3. Процеси виділення і поглинання енергії при перенесенні електронів з одного контакту на інший у провіднику з одним розсіювальним центром.

Ймовірність процесу перенесення електрона від контакту 1 до контакту 2 з виділенням енергії складає

$$D_{2\leftarrow 1} f_1(E_1)(1 - f_2(E_2)), \quad (19)$$

тоді як ймовірність зворотного процесу з поглинанням енергії є

$$D_{1\leftarrow 2} f_2(E_2)(1 - f_1(E_1)), \quad (20)$$

де $D_{2\leftarrow 1}$ і $D_{1\leftarrow 2}$ – швидкості відповідних процесів. Оскільки в одному процесі йдеться про виділення енергії, а в іншому – про її поглинання, то відповідні швидкості повинні відповідати закону (14), а, отже задовольняти співвідношення

$$\frac{D_{2\leftarrow 1}}{D_{1\leftarrow 2}} = e^{(E_1 - E_2)/kT_0}, \quad (21)$$

яким ми уже користувалися раніше (вираз (48) у [2]). Температура T_0 – це температура навколишнього середовища, з яким електрони обмінюються енергією.

Струм у такому непружному резисторі пропорційний до

$$I \sim D_{2 \leftarrow 1} f_1(E_1)(1 - f_2(E_2)) - D_{1 \leftarrow 2} f_2(E_2)(1 - f_1(E_1)) \quad (22)$$

і зводиться до знайомого виразу для пружного резистора

$$I \sim (f_1 - f_2) \quad (23)$$

за умови

$$D_{2 \leftarrow 1} = D_{1 \leftarrow 2}, \quad (24)$$

що відповідає пружному резистору з $E_2 = E_1$. На практиці провідники є складною сумішшю пружних і непружних «доменів», що перекриваються, і не існує простих виразів, які пов'язують струм з фермівськими функціями.

Отже, будь-яка модель каналу провідності з урахуванням обміну енергією повинна гарантувати дотримання відношення швидкостей виділення і поглинання енергії згідно до закону (21), якщо провідник перебуває в рівновазі з середовищем при температурі T_0 . Будь-яка транспортна напівкласична або квантова теорія, щоб не порушувати другий закон термодинаміки, повинна забезпечувати виконання закону (21), тобто повинна враховувати ентропійні процеси нарівні з механічними.

3. Ентропія. Асиметрія виділення і поглинання енергії настільки звична, що ми і не помічаємо її. Якщо мова йде, скажімо, про атом водню, і якщо його єдиний електрон перебуває у збудженому стані $2p$, то він негайно повернеться в основний стан $1s$ із виділенням енергії. Якщо ж електрон перебуває в стані $1s$, то він у цьому стані може залишатися нескінченно довго. Звичне пояснення полягає в тому, що електрон прагне зайняти стан з якнайменшою енергією.

Насправді в цьому поясненні немає нічого очевидного. Будь-яка класична або квантова взаємодія, переводячи електрон в основний стан, з таким же успіхом може перевести його з основного в початковий збуджений стан. Прагнення електрона зайняти стан з якнайменшою енергією, яке здається нам таким очевидним, має природу, зумовлену не класичною чи квантовою механікою, а ентропійними

законами (13) і (14), згідно з якими отримати енергію з навколишнього середовища набагато складніше, аніж випромінити її. При нульовій температурі система частинок може тільки випромінювати енергію, але не поглинати її. Так само і електрон у збудженому стані атома водню може тільки випромінювати енергію, переходячи в свій основний стан, що характеризується якнайменшою можливою енергією, але не поглинати її, переходячи в наступний, ще більш збуджений стан.

Тож яка природа переважання тенденції втрачати енергію над тенденцією набувати її з навколишнього середовища? Рівняння (14) можна зрозуміти таким чином. Коли електрон втрачає енергію в провіднику, контакт («середовище») набуває енергію, і відношення швидкості втрати енергії до швидкості набуття енергії дорівнює відношенню густини станів при енергії $E_0 + \varepsilon$ до густини станів при E_0 (рис. 4):

$$\frac{P(-\varepsilon)}{P(+\varepsilon)} = \frac{W(E_0 + \varepsilon)}{W(E_0)}, \quad (25)$$

де $W(E)$ – число станів, доступних в області енергії E в контакті, яке пов'язане з ентропією співвідношенням Больцмана

$$S = k \ln W, \quad (26)$$

отже

$$\frac{P(-\varepsilon)}{P(+\varepsilon)} = \exp \frac{S(E_0 + \varepsilon) - S(E_0)}{k}. \quad (27)$$

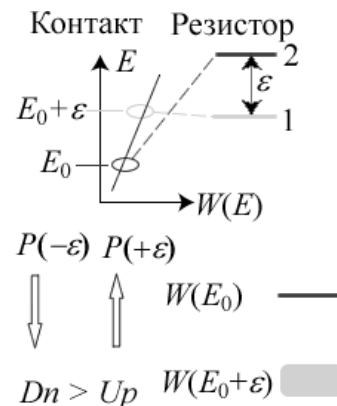


Рис. 4. Електрони вважають за краще знижувати свою енергію, оскільки енергія, що виділяється при цьому, переходить у середовище з більшою густиною станів.

Вважаючи зміну енергії ε малою порівняно з енергією середовища E_0 , можна записати:

$$S(E_0 + \varepsilon) - S(E_0) = \varepsilon \left(\frac{dS}{dE} \right)_{E=E_0} = \frac{\varepsilon}{T}, \quad (28)$$

де температура визначається виразом

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{dS}{dE} \right)_{E=E_0}. \quad (29)$$

Це – принципово важливий результат. Він показує, що, незалежно від того, як влаштоване навколишнє середовище, коли воно перебуває в рівновазі з системою частинок, яку ми вивчаємо, похідна від енергії системи по ентропії є температура системи. Якщо ми приймаємо таке визначення температури, то рівняння Больцмана (26) стає основою, яка дозволяє розглядати обмін енергією між системою і середовищем, що знаходяться в рівновазі при температурі T :

$$\frac{P(-\varepsilon)}{P(+\varepsilon)} = e^{\varepsilon/kT}, \quad (30)$$

що вже стверджувалося раніше в виразі (14).

Якщо емісія енергії контактом супроводжується також емісією ним електрона (рис. 2), який покидає контакт з енергією μ , тоді ε потрібно замінити на $\varepsilon - \mu$ відповідно до виразу (13).

3.1. Ентропія завжди збільшується.

Поняття ентропії ми визначили. Тепер можна другий закон термодинаміки (3) переписати інакше. З рис. 1 випливає, що $E_1 - \mu_1 N_1$ – це енергія, якою система обмінюється з середовищем при температурі T_1 , $E_2 - \mu_2 N_2$ – енергія, обмінювана при температурі T_2 , E_0 – енергія, обмінювана при температурі T_0 .

Спираючись на визначення температури за (28), (29), ці енергії можна переписати через зміни ентропії:

$$\begin{aligned} (\Delta S)_1 &= \frac{-(E_1 - \mu_1 N_1)}{T_1}, & (\Delta S)_0 &= \frac{-E_0}{T_0}, & (31) \\ (\Delta S)_2 &= \frac{-(E_2 - \mu_2 N_2)}{T_2}. \end{aligned}$$

Вийшли ті ж самі вирази (за винятком знака «мінус»), що й доданки в записі другого закону термодинаміки у вигляді нерівності (3). Підставивши ці вирази в (3), отримуємо:

$$(\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 + (\Delta S)_0 \geq 0. \quad (32)$$

Остаточно, другий закон термодинаміки у застосуванні до найпростішого електронного пристрою, який ми розглядаємо (рис. 1), стверджує, що при проходженні через провідник струму сумарна зміна ентропії при транспорті електронів і обміні енергією з навколишнім середовищем завжди додатна.

3.2. Вільна енергія завжди зменшується.

При нульовій температурі будь-яка система частинок, досягаючи рівноваги з навколишнім середовищем, переходить у стан з якнайменшою можливою енергією. Як уже згадувалося, це пов'язано з тим, що при нульовій температурі система частинок може тільки випромінювати енергію, але не поглинати її. При ненульовій температурі можна визначити так звану вільну енергію

$$F = E - TS, \quad (33)$$

таку, що система частинок у рівновазі з навколишнім середовищем перебуває в стані з якнайменшою вільною енергією. При нульовій температурі вільна енергія F збігається з повною енергією системи E .

Переконалися в цьому можна так: розгляньмо систему S , яка обмінюється енергією з навколишнім середовищем R , при цьому повна енергія зберігається. Випишемо перший і другий закони термодинаміки для складної системи $S + R$:

$$(\Delta E)_S + (\Delta E)_R = 0, \quad (34)$$

$$(\Delta S)_S + (\Delta S)_R \geq 0. \quad (35)$$

Оскільки

$$(\Delta S)_R = \frac{(\Delta E)_R}{T}, \quad (36)$$

то, підставляючи (36) у (35) і комбінуючи з

(34), одержуємо:

$$(\Delta E)_S - T(\Delta S)_S \equiv (\Delta F)_S \leq 0. \quad (37)$$

Таким чином, усі процеси з обміном енергії, що підкоряються першому і другому законам термодинаміки, знижують вільну енергію системи, а, прийшовши в рівновагу з навколишнім середовищем, система виявляється в стані з найменшою можливою вільною енергією.

4. Універсальний закон рівноваги Больцмана. Тенденція переважно втрачати енергію, а не набувати її з навколишнього середовища, описувана виразами (13) і (14), веде до універсального закону, який стверджує подальше: будь-яка рівноважна система, що має стани i з енергіями E_i та числом частинок N_i , перебуває в цих станах з імовірністю

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - \mu N_i)/kT}, \quad (38a)$$

де Z – нормувальна константа, яка вводиться так, щоб сума всіх імовірностей, визначених у (38), дала одиницю:

$$\sum_i p_i = 1. \quad (38b)$$

Щоб переконатися в цьому, повернімося до рівняння (13). Нехай ми маємо систему з двома станами, в якій відбувається обмін електронами і енергією з навколишнім середовищем (рис. 5).

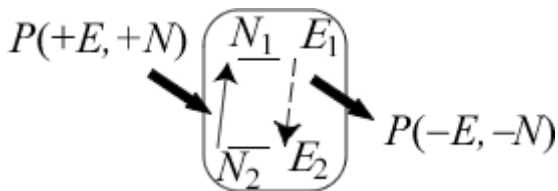


Рис. 5. Переходи в системі з двома станами.

В стані рівноваги вимагається, щоб переходи між станами врівноважували один одного, а саме:

$$p_2 \cdot P(+E, +N) = p_1 \cdot P(-E, -N). \quad (39)$$

Звертаючись до рівняння (13), одержуємо

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P(+E, +N)}{P(-E, -N)} = e^{-((E_1 - \mu N_1) - (E_2 - \mu N_2))/kT}, \quad (40)$$

і переконуємося, що ймовірності (38) задовольняють цій вимозі, і, таким чином, правильно описують стан рівноваги.

Чим обумовлена універсальність закону рівноваги (38)? Чому він розповсюджується на будь-які системи, незалежно від їхнього внутрішнього устрою? Тому що, як уже згадувалося, він пов'язаний з властивостями середовища, що оточує систему, а не з самою системою.

Вираз (38) є основний постулат рівноважної статистичної механіки, відомий як закон Больцмана. Річард Фейнман назвав його «вершиною» (англ. «summit» [3]). Ми дотепер користуємося класичним розподілом Максвелла – Больцмана, та квантовими розподілами Фермі – Дірака і Бозе – Ейнштейна (пригадаймо опис перенесення тепла фононами [4]). Всі три розподіли описуються виразом:

$$f_i = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} + \gamma}, \quad (41)$$

де для статистики Фермі – Дірака $\gamma = +1$, для статистики Бозе – Ейнштейна $\gamma = -1$, а для статистики Максвелла – Больцмана $\gamma = 0$.

Розподіл Максвелла – Больцмана є граничним переходом і для фермівського, і для бозевського розподілів при $E - \mu(\hbar\omega) \gg kT$. Однак, в області енергій порядку kT ці два розподіли поведуться істотно різним чином (рис. 6).

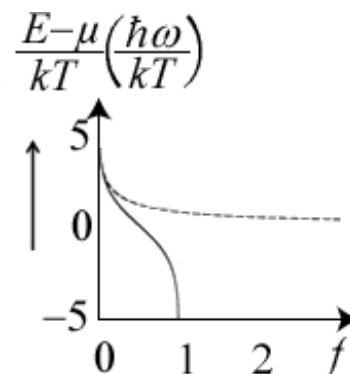


Рис. 6. Поведінка функцій Фермі (суцільна) і Бозе (пунктир) в області енергій порядку kT .

Фермівська заселеність квантового стану обмежена значеннями 0 і 1, що є наслідком дії принципу заборони Паулі, а бозевська заселеність не обмежена нічим – тут один стан може вмістити як завгодно багато частинок.

Важливо відзначити, що обидва розподіли – і фермівський і бозевський – є спеціальними випадками більш загального закону Больцмана (38). Щоб продемонструвати це твердження, потрібно звернутися до концепції простору Фока [5]. Річ у тому, що енергії станів E_p , які фігурують у законі Больцмана (38), не є енергіями одноелектронних станів, як це ми дотепер зазвичай вважали. Ці стани є станами в просторі Фока, який лежить в основі техніки вторинного квантування, що використовується в сучасних методах квантової хімії [6–9], а оператори вторинного квантування народження і знищення винятково зручні для опису електронної структури молекул, наприклад, поліенів [10, 11] і кумуленів [12].

5.1. Стани в просторі Фока: ферміони.

Ми вже фактично використовували поняття фоківських станів на рис. 5. Розгляньмо просту систему з одним рівнем енергії ε (рис. 7). У концепції одноелектронних станів електрон може зайняти або покинути цей стан. У концепції простору Фока розглядають два можливі стани цієї системи: один відповідає незайнятому електроном стану з енергією $E = 0$, а другий – зайнятому електроном стану з енергією $E = \varepsilon$. Знаходження системи у тому або іншому стані залежить від того, чи є електрон у системі, чи ні.

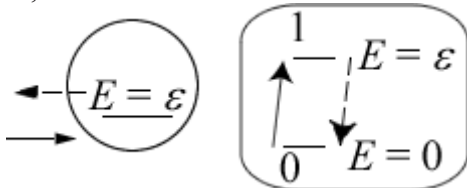


Рис. 7. Одноелектронний стан (ліворуч) і фоківські стани для системи (праворуч).

Застосувавши закон Больцмана (38) до такої системи в просторі Фока, для ймовірності відсутності електрона в системі, та його присутності там одержуємо:

$$p_0 = 1/Z; \quad p_1 = e^{-x}/Z, \quad (42)$$

де $x \equiv (\varepsilon - \mu)/kT$. Оскільки сума ймовірностей нормується до одиниці (38а), то

$$Z = 1 + e^{-x}, \quad (43)$$

$$p_0 = \frac{1}{e^{-x} + 1} = 1 - f_0(\varepsilon), \quad (44)$$

$$p_1 = \frac{e^{-x}}{e^{-x} + 1} = \frac{1}{e^x + 1} = f_0(\varepsilon), \quad (45)$$

де праву рівність у (45) ми записали з урахуванням (41). Отже, ймовірність p_1 того, що система зайнята електронем, це просто функція Фермі, а ймовірність p_0 того, що електрон покинув систему, дорівнює одиниці мінус функція Фермі.

5.2. Стани в просторі Фока: бозони.

Розподіл Бозе також впливає із закону Больцмана (38). Тепер його потрібно застосувати до системи, в якій число частинок (наприклад, фотонів або фононів) може бути будь-яким, а одній частинці відповідає енергія $\hbar\omega$ (рис. 8).

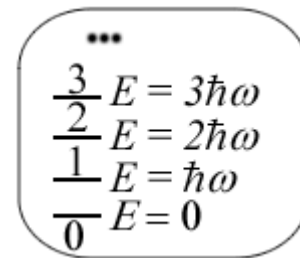


Рис. 8. Фоківські стани для фононів і фотонів.

Згідно до закону Больцмана, ймовірність того, що система заповнена N бозонами, дорівнює:

$$p_N = \frac{e^{-Nx}}{Z}, \quad (46)$$

де $x \equiv \hbar\omega/kT$. З нормування суми всіх ймовірностей до одиниці маємо:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-Nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}, \quad (47)$$

Отже, середнє число бозонів у системі є

$$n = \sum_{N=0}^{\infty} N p_N = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{-Nx}. \quad (48)$$

З урахуванням того, що сума праворуч дорівнює

$$\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-Nx} = -\frac{d}{dx} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-Nx} = -\frac{d}{dx} Z, \quad (49)$$

остаточно одержуємо функцію Бозе (41)

$$n = \frac{1}{e^x - 1}. \quad (50)$$

Причину, через яку у фермівській функції для електронів фігурує енергія $E - \mu$, а у разі фононів і фотонів – лише $\hbar\omega$, а не $\hbar\omega - \mu$, можна наочно пояснити так: коли електрон покидає провідник і входить у контакт з енергією E , він релаксує до енергії μ , характерної для цього контакту, а різниця $E - \mu$ дисипує. У випадку ж фононів і фотонів з енергією $\hbar\omega$, випромінених або поглинутих, дисипує вся їх енергія $\hbar\omega$. Друге, традиційне пояснення (застосовне до макросистем) полягає в тому, що для системи N ферміонів (вважаємо, що це число для системи задане і незмінне) хімпотенціал μ можна ввести зі співвідношення:

$$N = \sum_i f_i,$$

де f_i – фермівська функція (41), а сума береться за всіма можливими квантовими станами системи. А для бозонів, число яких у системі змінне (фонони, наприклад, народжуються і гинуть зі зміною температури), це співвідношення уже незастосовне, і саме поняття хімпотенціалу втрачає сенс. Однак для транспортних задач у мезосистемах більш фізичним є саме перше пояснення.

5.3. Взаємодіючі електрони.

Закон рівноваги Больцмана (38), у принципі, дозволяє також описувати рівноважний

стан складної системи взаємодіючих частинок, якщо, звісно, вдасться обчислити енергії відповідних фоківських станів. Розгляньмо систему з двох взаємодіючих одноелектронних станів (рис. 9). Їм відповідають чотири фоківські стани 00, 01, 10 і 11. В останньому стані є два електрони, і вони взаємодіють один з одним з енергією U_0 .

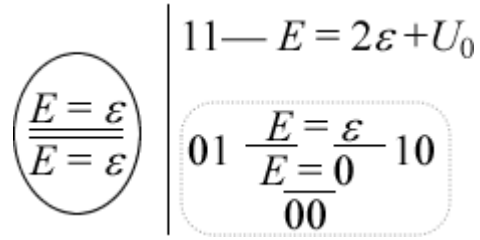


Рис. 9. Два взаємодіючі одноелектронні стани і чотири фоківські стани, які їм відповідають.

Яка буде заселеність системи електронами, якщо ця система перебуває в рівновазі з електростатичним потенціалом μ ?

Знову введемо позначення $x \equiv (\varepsilon - \mu) / kT$. Тоді, згідно до закону Больцмана (38), маємо:

$$p_{00} = \frac{1}{Z}; \quad p_{01} = p_{10} = \frac{e^{-x}}{Z}; \quad p_{11} = \frac{e^{-2x}}{Z} e^{-U_0/kT}. \quad (51)$$

Середнє число електронів у системі є

$$n = 0 \cdot p_{00} + 1 \cdot p_{01} + 1 \cdot p_{10} + 2 \cdot p_{11} = \frac{2}{Z} (e^{-x} + e^{-2x} e^{-U_0/kT}). \quad (52)$$

Цю задачу корисно розглянути для заданого значення енергії взаємодії електронів, але ми тут обмежимося лише граничними випадками. Перш за все для випадку невзаємодіючих електронів ($U_0 \rightarrow 0$) одержуємо:

$$Z = 1 + 2e^{-x} + e^{-2x} = (1 + e^{-x})^2. \quad (53)$$

Отже, середнє число електронів

$$n = 2 \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (U_0 \rightarrow 0) \quad (54)$$

– це просто подвоєне значення фермівської функції, чого й слід було чекати, оскільки йдеться про два невзаємодіючі стани.

Другий граничний випадок – це сильно взаємодіючі електрони з $U_0 \rightarrow \infty$. У цьому випадку, згідно з (51) і з урахуванням того, що енергія взаємодії додатна, $p_{II} = 0$, й тому одержуємо:

$$Z = 1 + 2e^{-x}, \quad (55)$$

$$n = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}. \quad (U_0 \rightarrow \infty) \quad (56)$$

Цей результат уже не видається очевидним і таким, що впливає з розподілу Фермі. Так само можна показати, що у разі g одноелектронних станів

$$n = \frac{1}{\frac{1}{g}e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}. \quad (U_0 \rightarrow \infty) \quad (57)$$

Цей результат добре відомий у фізиці напівпровідників для числа локалізованих станів електронів на домішкових центрах.

Таким чином, ми показали, як закон Больцмана (38) можна переформулювати через одноелектронні стани для невзаємодіючих електронів. Надалі ми покажемо, як зробити те ж саме для ентропії (26).

6. Альтернативний вираз для ентропії. Розгляньмо систему невзаємодіючих локалізованих спінів, наприклад, магнітних домішок у каналі провідності. В стані рівноваги половина спінів випадковим чином орієнтована вгору, а інша половина – вниз (рис. 10).

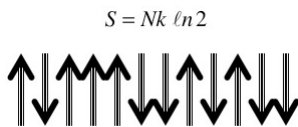


Рис. 10. Ентропія рівноважної системи N локалізованих спінів.

Вираз (26) визначає ентропію як $S = k \ln W$, де W є повне число фоківських станів, доступних даній системі. В нашому випадку кожному спіну доступні два стани – «вгору» і «вниз», тому N спінам доступні 2^N і ен-

тропія дорівнює:

$$S = k \ln W = Nk \ln 2. \quad (58)$$

Але існує ще й альтернативний вираз для ентропії, яким можна користуватися завжди, коли ми розглядаємо систему, що складається з великого числа однакових невзаємодіючих підсистем, наприклад, тих же N локалізованих спінів, а саме:

$$S = -Nk \sum_i \tilde{p}_i \ln \tilde{p}_i, \quad (59)$$

де \tilde{p}_i є ймовірність знайти окрему підсистему в i -ому стані. В нашому прикладі окремий спін характеризується ймовірністю бути виявленим у стані «вгору» або «вниз», і тому вираз (59) дає

$$S = -Nk \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = Nk \ln 2. \quad (60)$$

Це – точнісінько той самий результат, що ми отримали раніше (58) на основі традиційного визначення ентропії (26).

Однак формула (59) гнучкіша в порівнянні з (26) в тому сенсі, що ймовірності \tilde{p}_i можуть набувати довільних значень для кожної з підсистем в i -ому стані. До того ж, вона дивовижно схожа на вираз для шеннонівської ентропії, асоційованої з кількістю інформації в рядку з N символів, кожний з яких може набувати i різних значень з ймовірністю \tilde{p}_i . Нижче ми ще повернемося до шеннонівської ентропії і розглянемо її детально стосовно електроніки.

А тепер покажемо, як формула (59) впливає з формули (26) [13]. Розглянемо дуже велике число N ідентичних підсистем, кожна з набором станів $\{E_i\}$, заселених з ймовірностями $\{\tilde{p}_i\}$ такими, що число цих підсистем у стані i визначається виразом

$$N_i = N \tilde{p}_i. \quad (61)$$

Повне число можливостей отримати набір підсистем $\{N_i\}$ згідно з відомим виразом комбінаторики дорівнюватиме:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots} \quad (62)$$

Використовуючи формулу Стирлінга для великих n

$$\ln n! \cong n \ln n - n, \quad (63)$$

одержуємо:

$$\ln W = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \ln N_3! - \dots \cong$$

$$\cong N \ln N - N\tilde{p}_1 \ln N\tilde{p}_1 - N\tilde{p}_2 \ln N\tilde{p}_2 - N\tilde{p}_3 \ln N\tilde{p}_3 - \dots \quad (64)$$

Враховуючи нормування всіх імовірностей $\{\tilde{p}_i\}$ до одиниці, одержуємо

$$\ln W = -N(\tilde{p}_1 \ln \tilde{p}_1 + \tilde{p}_2 \ln \tilde{p}_2 + \tilde{p}_3 \ln \tilde{p}_3 + \dots) = -N \sum_i \tilde{p}_i \ln \tilde{p}_i, \quad (65)$$

що і встановлює відповідність між формулами для ентропії (59) і (26).

6.1. Рівноважний розподіл як наслідок вимоги мінімуму вільної енергії.

В загальному випадку система може перебувати в довільному стані (не обов'язково рівноважному), в якому кожний рівень енергії E_i заселений з імовірністю \tilde{p}_i . Для рівноважного ж стану, згідно до закону Больцмана (38),

$$[\tilde{p}_i]_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT} \equiv p_i. \quad (66)$$

Ми також уже знаємо, що рівноважний стан характеризується мінімумом вільної енергії (33). Покажемо, що зі всіх можливих виборів імовірності $\{\tilde{p}_i\}$ тільки рівноважні розподіли $\{p_i\}$ мінімізують вільну енергію.

Енергія системи дорівнює:

$$E = \sum_i E_i \tilde{p}_i. \quad (67)$$

Скористаємося виразом для питомої ентропії S/N з визначення ентропії згідно з (59) і випишемо вільну енергію у вигляді

$$F = \sum_i \tilde{p}_i (E_i + kT \ln \tilde{p}_i). \quad (68)$$

Такий вираз дозволяє мінімізувати вільну енергію за змінними, що входять до $\{\tilde{p}_i\}$:

$$dF = \sum_i d\tilde{p}_i (E_i + kT \ln \tilde{p}_i) = 0. \quad (69)$$

При цьому слід урахувати, що

$$\sum_i d\tilde{p}_i = 0, \quad (70)$$

оскільки сума всіх імовірностей нормована на одиницю.

Гарантувати ж рівність dF нулю при довільному виборі $d\tilde{p}_i$ можна, лише поклавши

$$E_i + kT \ln \tilde{p}_i = 0, \quad (71)$$

що й веде нас до рівноважної ймовірності (66).

Якщо ж система не перебуває в рівновазі, то можна скористатися виразом (68) для розрахунку вільної енергії в нерівноважному стані (якщо нам тільки відомі ймовірності \tilde{p}_i), і ми отримаємо більше значення вільної енергії, в порівнянні з її рівноважним значенням.

В роботі [14] стверджується, що можна побудувати такий пристрій, який надлишок вільної енергії в нерівноважному стані системи

$$\Delta F = F - F_{eq} \quad (72)$$

перетворить на корисну роботу. Цей надлишок складається з двох частин:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S, \quad (73)$$

де ΔE – надлишок реальної енергії, а ось другий доданок містить зміну ентропії, яку можна пов'язати з інформацією, що дозволяє конвертувати енергію з навколишнього середовища в корисну роботу. Далі ми викладемо цю «вибухову концепцію» детальніше.

7. Глобальна цінність інформації. Система в рівноважному стані не містить інформації, оскільки стан рівноваги не залежить від передісторії системи, що опинилася в своєму рівноважному стані. Зазвичай інформація міститься в системі, яка «застрягла» в якомусь своєму нерівноважному стані. У [14] стверджується, що, маючи таку нерівноважну систему, можна побудувати пристрій, який може

екстрагувати енергію, обмежену згори значенням

$$E_{avail} = F - F_{eq}, \quad (74)$$

де F – вільна енергія нерівноважної системи, F_{eq} – вільна енергія системи, що прийшла в стан рівноваги. Наведемо міркування на користь такого твердження.

Повернімося до рис. 1. Нехай температура обох контактів однакова і рівна T , а середовище перебуває в метастабільному стані, й тому електрони в провіднику взаємодіють з нерівноважним середовищем. У цьому випадку про якусь визначену температуру середовища говорити не випадає.

Наприклад, у системі невзаємодіючих спінів у рівноважному стані при будь-якій температурі половина спінів перебуває у стані «вгору», а друга половина – в стані «вниз» (рис. 11).

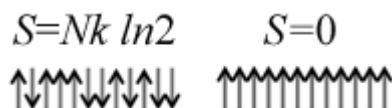


Рис. 11. Рівноважна (ліворуч) і нерівноважна (праворуч) системи локалізованих спінів.

Якщо ж систему перевести в нерівноважний стан зі всіма спінами «вгору», то неможливо говорити про температуру такої системи, а ентропію за (59) обчислити можна, і вона виявиться в цьому випадку рівною нулеві.

Повернімося до нашого прикладу з середовищем у нерівноважному стані. Замінюючи $\frac{E_0}{T_0}$ на $-\Delta S$, другий закон термодинаміки (3) перепишемо у вигляді

$$\frac{E_1 - \mu_1 N_1}{T_1} + \frac{E_2 - \mu_2 N_2}{T_2} - \Delta S \leq 0, \quad (75)$$

а закон збереження енергії (2) вимагає виконання рівності

$$E_1 + E_2 = -E_0 \equiv \Delta E, \quad (76)$$

де ΔE – зміна енергії навколишнього середовища.

При рівності температур контактів ($T_1 = T_2 \equiv T$) і очевидній рівновазі струмів (1)

з урахуванням (76) з другого закону термодинаміки для середовища в нерівноважному стані (75) одержуємо:

$$(\mu_1 - \mu_2) N_1 \geq \Delta E - T \Delta S = \Delta F. \quad (77)$$

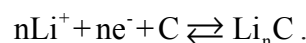
Звичайно, зміна вільної енергії ΔF може бути тільки додатною, оскільки система в рівноважному стані при виході з рівноваги може тільки збільшити вільну енергію. Тоді (77) вимагає, щоб число електронів N_1 , інжектване лівим контактом 1 у провідник (рис. 1), було одного знаку з різницею електрохімічних потенціалів $\mu_1 - \mu_2$, прикладених до провідника: отже, електрони рухаються від контакту з вищим хімпотенціалом до контакту з нижчим, як це і повинно бути.

В нашому ж випадку ситуація незвичайна: система перебуває в нерівноважному стані і прагне перейти в рівноважний стан, так що $\Delta F < 0$ і N_1 може мати знак, протилежний до знаку різниці $\mu_1 - \mu_2$, не порушуючи при цьому умови (77). Електрони можуть переходити від контакту з нижчим електрохімічним потенціалом до контакту з вищим, як це відбувається при зарядці акумулятора.

Основний висновок такий: метастабільний нерівноважний стан системи, в принципі, може бути використаний для конструювання акумулятора. Візьмімо, наприклад, літій-іонний акумулятор. Заряджений акумулятор перебуває в метастабільному стані з надміром іонів Li^+ , інтеркальованих у графітний анод. Коли акумулятор розряджається, постачаючи електрони в зовнішнє електричне коло, іони Li^+ дифундують на катод, що містить, наприклад, LiCoO_2 . При зарядці акумулятора йдуть обернені процеси. Наведемо як приклад окислювально-відновні реакції на позитивному електроді



і на негативному електроді



Розрядившись, акумулятор переходить у рівноважний стан з якнайменшим значенням вільної енергії. Максимальна енергія, яка може

бути отримана при роботі акумулятора, це зміна його вільної енергії.

Звичайно, зміна вільної енергії (77) завдячує зміні в реальній енергії E . Якщо нерівноважна система характеризується енергією E , а з переходом у рівноважний стан її енергія зменшується до E_{eq} , то при вдалому інженерному вирішенні пристрою різницю $E - E_{eq}$ можна перетворити на корисну роботу.

Разом з тим не видно причини, чому зміну в ентропії при переході з нерівноважного стану в рівноважний не можна було б використовувати для здійснення корисної роботи. Візьмімо для прикладу систему локалізованих невзаємодіючих спінів у нерівноважному стані, коли всі спіни орієнтовані «вгору» (рис. 11). В цьому стані ентропія системи дорівнює нулеві. Коли ми переведемо систему в рівноважний стан, у якому спіни розподілені порівну за проекціями «вгору» і «вниз», енергія залишається колишньою, але ентропія збільшується:

$$\Delta E = 0, \quad \Delta S = Nk \ln 2, \quad \Delta F = \Delta E - T\Delta S = -NkT \ln 2. \quad (78)$$

Згідно до (77), повинна існувати принципова можливість побудувати такий пристрій, який виробить енергію $NkT \ln 2$. (Слід розуміти: з практичної точки зору $NkT \ln 2$ дає ~ 2.5 кДж/моль, що на 2 – 3 порядки менше за теплотворну здатність вугілля і нафти, яка забезпечується, перш за все, величиною ΔE). У роботі [14] пропонується такий пристрій реалізувати як спіновий клапан з антипаралельною орієнтацією намагніченості контактів [15]. Далі ми розглянемо цей пристрій докладніше.

Концептуально ситуація в такому випадку незвичайна. Отриманий виграв в енергії пов'язаний не з системою спінів, енергія яких не змінилася, а з навколишнім середовищем. Отже, енергія отримана з навколишнього середовища. Стандартно другий закон термодинаміки забороняє отримання енергії з навколишнього середовища для виконання корисної роботи. Проте, інформація, що міститься в нерівноважному стані системи у вигляді «негативної ентропії», дозволяє одержувати енергію з навколишнього середовища, не порушуючи при цьому другий закон термодинаміки.

Скористаємося визначенням вільної енергії $F = E - TS$ і перепишемо праву частину рівняння (74) як:

$$E_{avail} = (E - E_{eq}) + T(S_{eq} - S), \quad (79)$$

виокремивши при цьому реальну енергію $(E - E_{eq})$ та «інформаційну енергію» $T(S_{eq} - S)$, яку можна видобути з навколишнього середовища внаслідок використання інформації, доступної нам у формі дефіциту ентропії S щодо її рівноважного значення S_{eq} . В наведеному прикладі з системою локалізованих спінів доступна для перетворення в корисну роботу енергія вся повністю є інформаційною енергією, оскільки зміна реальної енергії дорівнює нулеві.

8. Інформаційно-керований акумулятор.

Розглянемо докладніше пристрій для видобування «інформаційної енергії» з системи локалізованих спінів. Він може являти собою спіновий клапан з антипаралельною орієнтацією намагніченості контактів, в якому феромагнітний витік може інжектувати в провідник і екстрагувати з провідника тільки електрони зі спіном «вгору», а феромагнітний стік – тільки електрони зі спіном «вниз» (рис. 12).

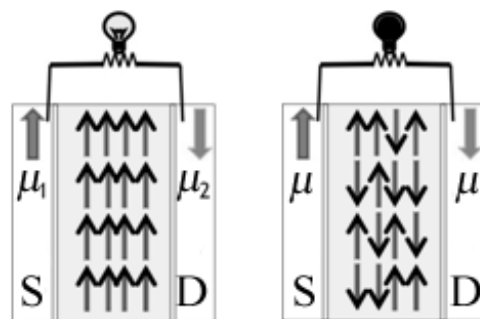


Рис. 12. Інформаційно-керований акумулятор для отримання надлишку вільної енергії з системи багатьох локалізованих спінів: в зарядженому нерівноважному стані всі спіни перебувають у стані «вгору» (ліворуч); акумулятор «сідає» після рандомізації всіх спінів і переходу системи в рівноважний стан з рівним числом спінів «вгору» і «вниз» (праворуч).

Канальні електрони в провіднику вступають у обмінну реакцію з локалізованими спінами:



де u і d – вільні електрони в провіднику зі спіном «вгору» і «вниз», а U і D – локалізовані спіни з такою самою проекцією.

Звичайно, така обмінна реакція повинна йти в обидві сторони з однаковою швидкістю. Нехай ми починаємо із зарядженого нерівноважного стану з $U \gg D$, і в зовнішньому колі йде струм. Превалюватиме при цьому обмінна реакція (80), що йтиме справа наліво: надлишок каналних електронів u витягується з провідника лівим контактом, а недостача електронів d компенсується правим контактом. По деякому часі встановлюється рівновага з однаковим числом локалізованих спинів $U = D$, обмінна реакція піде з однаковою швидкістю в обох напрямках, виділення енергії припиниться і акумулятор розрядиться.

Яка кількість енергії може бути отримана під час переходу ($U \gg D$) \Rightarrow ($U = D$)? Відповідь ми вже наводили: $NkT \ln 2$. Чи отримаємо ми той самий результат в ході стандартного аналізу такого акумулятора? В припущенні малої взаємодії в обмінній реакції (80) можна чекати, що електрони u перебувають у рівновазі з контактом 1, а електрони d – у рівновазі з контактом 2, отже

$$f_u(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_1}{kT}\right) + 1}, \quad (81)$$

$$f_d(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_2}{kT}\right) + 1}. \quad (82)$$

У припущенні малої швидкості реакції (80), коли система майже збалансована, можна вважати, що

$$P_D f_u (1 - f_d) = P_U f_d (1 - f_u), \quad (83)$$

і тоді для ймовірностей знаходження локалізованого спіна у стані «вгору» або «вниз» маємо:

$$\frac{P_U}{P_D} = \frac{f_u}{1 - f_u} \frac{1 - f_d}{f_d} = e^{\Delta\mu/kT}, \quad (84)$$

де $\Delta\mu \equiv \mu_1 - \mu_2$. Отже, знаючи хімпотенціали на контактах, ми отримали відношення числа локалізованих спинів з проекціями U і D . Інакше кажучи, різниця хімпотенціалів породжується відхиленням від рівноваги між станами локалізованих спинів U і D :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P_U}{P_D}. \quad (85)$$

Спочатку різниця хімпотенціалів велика через істотне переважання числа спинів U над спінами D , проте, з часом розподіл спинів вирівнюється, і це призводить до вирівнювання хімпотенціалів на контактах і до припинення струму.

Обмінна реакція (80) зводиться до того, що кожного разу, коли спін D перетворюється на спін U , електрон зі спіном u перетворюється на d , який виводиться з провідника через стік. І навпаки, коли U перетворюється на D , електрон зі спіном d перетворюється на u , який виводиться з провідника через витік. Повне число електронів, які переносяться від витоку S до стоку D, дорівнює недостачі спинів U у порівнянні зі спінами D :

$$n_{S \rightarrow D} = -\Delta N_U. \quad (86)$$

Отримувана енергія як добуток різниці хімпотенціалів на число електронів, перенесених з початкового нерівноважного стану в кінцевий рівноважний, дорівнює:

$$E = - \int_{Ini}^{Fin} \Delta\mu dN_U. \quad (87)$$

Підстановка (85) до (87) дає:

$$E = -NkT \int_{Ini}^{Fin} (\ln P_U - \ln P_D) dP_U. \quad (88)$$

Оскільки $dP_U + dP_D = 0$ і враховуючи, згідно з (59), те, що

$$S = -Nk (P_U \ln P_U + P_D \ln P_D), \quad (89)$$

підінтегральний вираз у (88) можна переписати як:

$$(\ln P_U - \ln P_D) dP_U = d(P_U \ln P_U + P_D \ln P_D) = -dS / Nk. \quad (90)$$

Звідси ми отримуємо:

$$E = T \int_{Ini}^{Fin} dS = T \Delta S, \quad (91)$$

що і є основним очікуваним результатом, а саме: метастабільний стан зі всіма спінами «вгору» може бути в принципі використаний для конструювання акумулятора, який подає в зовнішнє коло енергію:

$$T \Delta S = NkT \ln 2. \quad (92)$$

8.1. Важливо знати детальну інформацію.

Дотепер ми стверджували, що система зі всіма спінами «вгору» має більшу вільну енергію в порівнянні з рандомізованою системою спінів у рівноважному стані, і що цю різницю у вільній енергії в принципі можна екстрагувати й перетворити на корисну роботу за допомогою відповідного пристрою. А що робить рандомізовану систему настільки відмінною від впорядкованої системи? Як колись зауважив Річард Фейнман, здається незвичайним зустріти на дорозі автомашину з номером 9999, в порівнянні з якимсь безликим номером, наприклад, 7048. Проте по суті ці індивідуальні номери нічим не відрізняються один від одного. Аналогічно, якщо спіни розташовані нехай у випадковому, але точно відомому нам порядку, то ентропія такої системи теж може бути прийнята рівною нулеві, як і в разі, коли точно відомо, що всі спіни направлені «вгору». Можливість отримати енергію виникає не від того, що в початковому стані всі спіни направлені «вгору», а від точного знання, в якому саме стані перебуває кожний спін. Погляньмо, наприклад, на систему на рис. 13.

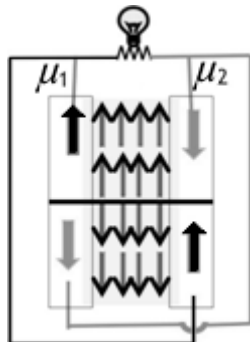


Рис. 13. Інформаційно-керований двосекційний акумулятор з перемиканням намагніченостей контактів.

Тут система спінів не зовсім рандомізована, але загалом половина спінів направлена «вгору», а друга половина — «вниз». При стандартному ввімкненні односекційного вентиля (рис. 12) отримати струм у незамкнутому колі неможливо: одна половина спінів компенсує іншу половину спінів. Але можна в двох різних секціях акумулятора намагніченість контактів перемкнути так, щоб струм пішов. Цим прикладом ілюструємо ту обставину, що апріорне знання початкової конфігурації спінів може відкрити можливість такого підключення контактів, яке дозволить отримати корисну роботу. Детальне володіння інформацією про нерівноважний стан системи може в принципі бути основою для створення джерела корисної енергії.

Шеннон [16] ввів поняття інформаційної ентропії

$$H = - \sum_i p_i \ln p_i \quad (93)$$

як міри інформації, що міститься в рядку символів i , який випадає з імовірністю p_i . Шеннівська ентропія виглядає майже як термодинамічна ентропія (59), за винятком множника — константи Больцмана k . Виявляється, що обидві ентропії тісно пов'язані одна з одною [17]. Якщо ми маємо систему зі станами i та рівноважними ймовірностями реалізації цих станів p_i , тоді $k \cdot H$ є ентропія рівноважної системи, що не містить ніякої інформації. Якщо система була зафіксована в одному зі своїх можливих рівноважних станів, то ентропія знижується на величину $Nk \cdot H$, збільшуючи вільну енергію системи на $NkT \cdot H$. Цей надлишок вільної енергії в принципі може бути перетворений на корисну роботу.

9. Принцип Ландауера. Ідея про те, що володіння повною інформацією про метастабільний стан системи дозволяє створити на її основі акумулятор, перегукується з принципом Ландауера щодо того, який мінімум енергії необхідний, щоб стерти один біт інформації [18, 19].

В розглянутому нами контексті стирання еквівалентне переходу системи спінів з рівно-

важного стану з $F_{eq} = -NkT \ln 2$ у стандартний нерівноважний стан з відомою структурою спінів з $F = 0$ (рис. 14).

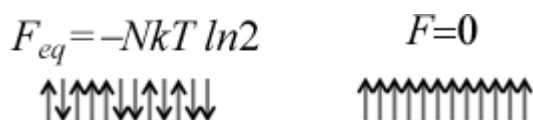


Рис. 14. Стирання інформації шляхом переходу системи спінів з рівноважного стану з $S = NkT \ln 2$ в нерівноважний з $S = 0$.

Який мінімум енергії потрібен для досягнення сформульованої мети? Вище показано, що як тільки структура спінів робиться стандартна (всі спіни скеровані «вгору»), стає можливим побудувати акумулятор і видобути енергію в кількості $F - F_{eq}$. У циклічному процесі на шляху від рівноважного стану системи з вільною енергією F_{eq} до нерівноважного з енергією F спершу витрачається енергія на стирання E_{err} , а потім у результаті роботи акумулятора видобувається енергія $F - F_{eq}$, й тому повна енергія, затрачувана на стирання, є $E_{err} - (F - F_{eq})$. Вона повинна бути більшою від нуля, бо в протилежному випадку вийде вічний двигун:

$$E_{err} \geq (F - F_{eq}). \quad (94)$$

Ця нерівність і дає нам принцип Ландауера:

$$E_{err} \geq NkT \ln 2. \quad (95)$$

Принцип Ландауера, що встановлює зв'язок термодинаміки з інформацією, нещодавно був успішно експериментально підтверджений [20].

Видається правдоподібним, що стирання не конче повинне закінчуватися приведенням усіх спінів у стан «угору», як ми вважали раніше, а може полягати просто в приведенні системи в стан із відомою структурою спінів. Крім того, мінімальна енергія стирання не конче повинна дисипувати. Стирання закінчується саме дисипацією тільки тому, що сьогодні ще немає технічної можливості запустити інформаційно-керований акумулятор.

Півстоліття тому назад Рольф Ландауер задумався над глибокими питаннями, час від-

повіді на які тоді ще не прийшов. Сьогодні внаслідок дивовижно швидкого розвитку наелектроніки деякі з цих питань уже зняті, а постановка інших – стала набагато ясніша. Вивчення ряду проблем перенесене вже на квантовий рівень і зараз активно обговорюється.

10. Демон Максвелла. Інформаційно-керований акумулятор має прямий стосунок до демона Максвелла [21, 22], який, відкриваючи і закриваючи засув між двома резервуарами, «гарячі частинки» пропускає тільки в правий резервуар, а «холодні» – тільки в лівий (рис. 15).

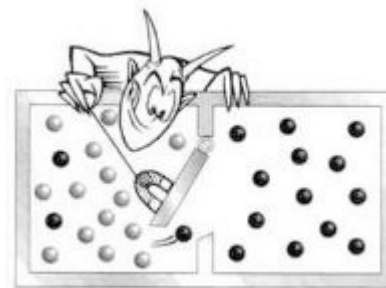


Рис. 15. Демон Максвелла створює різницю температур, сортує частинки на гарячі (чорні кулі) і холодні (білі кулі).

Аналогія між інформаційно-керованим акумулятором і демоном Максвелла видна з подальшого зіставлення:

Гарячі частинки \leftrightarrow Електрони зі спіном «вгору»; Холодні частинки \leftrightarrow Електрони зі спіном «вниз»; Демон Максвелла \leftrightarrow Система локалізованих спінів з двома станами; Резервуари \leftrightarrow Контакти

Акумулятор працює за рахунок обмінної реакції (80), у якій роль демона грають локалізовані спіни. Демон використовує інформацію, а не енергію, створюючи різницю температур, так само, як акумулятор використовує низькоентропійний стан локалізованих спінів для створення різниці хімпотенціалів. Як і локалізовані спіни, демон також дрейфує до високоентропійного стану, який не дозволяє йому дискримінувати гарячі і холодні частинки. Як і акумулятор, демон врешті-решт при-

пиняє функціонувати, коли ентропія досягає свого максимального значення і втрачається вся початкова інформація.

Транспортні процеси завжди поєднують у собі механічні та ентропійні процеси [23], тому нерідко говорять про механічні та ентропійні сили та чинники, які керують більшістю навколишніх процесів та подій.

Система цілком поляризованих спінів з $S = 0$ мимовільно переходить у неполяризований стан з $S = Nk \ln 2$. Такий скерований процес виникає тому, що цілком поляризований стан є по суті одним станом, а неполяризований стан допускає безліч різних станів локалізованих спінів місткістю 2^N . Саме така величезна місткість керує домішками при їх релаксації зі стану з низькою ентропією в стан з високою ентропією, але ніяк не навпаки. Багато навколишніх явищ зумовлюють ентропійні сили, які принципово відрізняються від механічних сил, здатних лише перевести систему з одного стану в якийсь інший, але знов-таки лише один. Транспортні явища такі складні тому, що їх опис вимагає одночасного залучення як механічних уявлень, так і термодинамічних. Модель пружного резистора [1] добра тим, що в ній дія ентропійних сил обмежена лише контактами, а в самому резисторі діють лише закони механіки.

11. Квантова ентропія. Продовжимо обговорення квантової природи класики, розпочате в [24]. Повернімося до цілком поляризованої системи спінів і до її рівноважного стану (рис. 16):



Рис. 16. Нерівноважна система спінів (А) і її рівноважний стан (Б).

Запишемо для неї вираз для ентропії:

$$\frac{S}{k} = -\sum_i p_i \ln p_i. \quad (96)$$

Хвильова функція окремого спіна в системі А

$$\psi = \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \end{Bmatrix} \text{ дає } \psi\psi^+ = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (97)$$

а діагональні елементи матриці густини можна інтерпретувати як значення p_i в (96). Густина ж $\psi\psi^+$ для спіна в системі Б вимагає підсумовування двох рівноправних можливостей:

$$\psi\psi^+ = 0.5 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + 0.5 \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0 \\ 0 & 0.5 \end{bmatrix}, \quad (98)$$

що дає з такою густиною вже відому відповідь (60).

Для системи ж В, в якій спіни орієнтовані уздовж виділеної осі x , а не z , як у системі А (рис. 17), хвильова функція записується як:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \text{ дає } \psi\psi^+ = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 \end{bmatrix}. \quad (99)$$

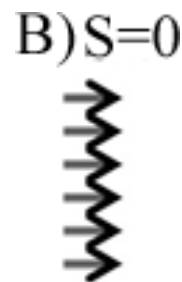


Рис. 17. Система В – це система А, переорієнтована уздовж осі x .

Якщо ми знову порахуємо ентропію з діагональних елементів (99), то отримаємо, що ентропія системи В така ж, як і в системі Б, що очевидно неправильно. Вона повинна бути така ж, як і для системи А.

Правильна відповідь вийде, якщо ми спочатку діагоналізуємо густину $\psi\psi^+$, а потім отримані діагональні елементи як власні значення густини використаємо як ймовірності p_i в (96). Це досягається шляхом узагальнення (96) таким чином:

$$\frac{S}{k} = -Tr[\rho \ln \rho], \quad (100)$$

де матриця густини $\rho = \psi\psi^+$.

11.1. Скільки інформації переносить один електрон?

Скористаємося для передачі інформації пристроєм (рис. 18), у якому намагніченість реєструючого контакту може мінятися в межах $\pi/2$ щодо намагніченості інжектуючого контакту з дрібним кроком, скажімо, в 10° .

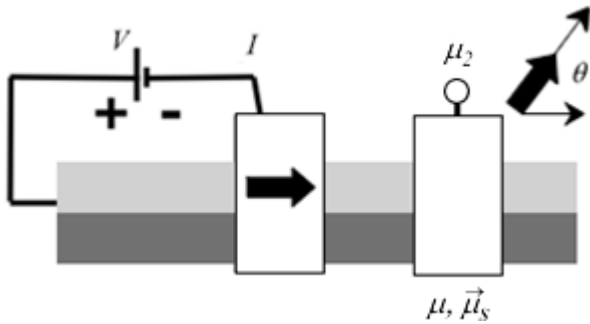


Рис. 18. Реєструючий контакт 2 у ролі аналізатора спінового струму [25].

На перший погляд здається, що, інжектуючи один електрон, можна передати великий об'єм інформації, оскільки є багато можливостей зареєструвати різну орієнтацію спіну електрона детектором. При кроці в 10° об'єм переданої інформації нібито мав би бути рівний $S/k = \ln 10$ замість $\ln 2$. Адже раніше ми завжди вважали, що одному електрону завжди відповідає $S/k = \ln 2$. Ці дві відповіді насправді не суперечать одна одній. Адже для вимірювання спінового струму, залежного від кута θ [25], до детектора потрібно підвести дуже багато електронів з тим, щоб належним чином усереднити результати вимірювань. При установці реєструючого детектора на певний кут θ електрон, що підійшов до детектора, може або передати інформацію, якщо його поляризація відповідає поляризації детектора, або ж ні. Передати справді можна інформацію об'ємом $\ln 10$, але для цього потрібно пропустити через детектор безліч належним чином підготовлених електронів з тим, щоб детектор видав правдоподібний результат.

А чи можна клонувати електрон у певному стані у вигляді безлічі ідентичних електронів з однаковими хвильовими функціями? Теорема, що забороняє клонування, немає. Просто потрібно інжектувати багато електронів, підго-

товлених однаковим чином, а потім грамотно провести обробку результатів вимірювань.

Всі ці питання є предметом розгляду квантової інформатики, що швидко розвивається. Але вже зараз стало очевидним, що спін електрона, в порівнянні з його зарядом, відкриває якісно нові перспективи в обробці інформації.

11.2. Чи збільшує ентропію взаємодія частинок?

Повернімося до інформаційно-керованого акумулятора, протягом роботи якого ентропія зростає. Але як саме це відбувається?

Взаємодія електронів і локалізованих спінів описувалася згідно з обмінною реакцією (80). З погляду квантової механіки, обмінна взаємодія породжує суперпозицію хвильових функцій (рис. 19).

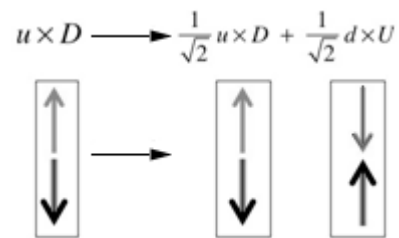


Рис. 19. Обмінна взаємодія в реакції (80) породжує суперпозиційний стан.

Суперпозиційний стан може виявитися не таким простим, як на рис. 19, але у будь-якому випадку сума квадратів комплексних коефіцієнтів повинна дорівнювати одиниці.

Важливо те, що суперпозиційний стан

$$\frac{1}{\sqrt{2}}u \times D + \frac{1}{\sqrt{2}}d \times U$$

має нульову ентропію, як і початковий стан $u \times D$. Справді, можна вдатися до техніки псевдоспіну [24], вибравши його компонентами «вгору» і «вниз» стани $u \times D$ та $d \times U$. Обмінна взаємодія фактично тільки повертає псевдоспін від напрямку уздовж осі z до напрямку уздовж осі x , а вище вже було показано, що повертання системи спінів (псевдоспінів) не збільшує ентропію.

Яким чином тоді відбувається збільшення ентропії? Канальні електрони в провіднику рано чи пізно покидають провідник. У момент

їхнього виходу суперпозиційний стан руйнується («колапс хвильової функції») і стає або станом $u \times D$, або ж $d \times U$, залежно від того, чи йде каналний електрон через витік зі спіном «угору», або через стік зі спіном «униз». Локалізований спін залишається з рівною ймовірністю 50% або в стані «вниз», або «вгору». Це – той момент, коли ентропія збільшується на $k \ln 2$.

11.3. Спіни та магніти.

Спін з моменту свого експериментального виявлення відразу став особливою характеристикою частинок. Вже навчилися за допомогою твердотільних пристроїв керувати й маніпулювати не тільки окремими спінами, але й такими дивними квантовими об'єктами, як переплутані спіни [26]. Ми також уже знаємо [24], що багато квантових об'єктів допускають псевдоспінове трактування як двокомпонентні спіни. Проте, зовсім не обов'язково обмежуватися двокомпонентними об'єктами. При розгляді транспорту спінів у чотирикомпонентному форматі [24] діагональні блоки (2×2) грінівської матриці G^n містили чотири дійсні числа (N, \bar{S}) . Можна піти далі й розглядати блоки, скажімо, (12×12) , що відповідають багатоатомним молекулярним орбіталям, які зберігають фазову когерентність протягом відносно довгого часу, як гігантські квазіспінові об'єкти. Нам будуть потрібні 144 дійсні компоненти, щоб відобразити всю інформацію, що міститься в ермітовій матриці 12×12 , а потім скористатися методом НРФГ [23] і вивчити дифузію таких гігантських квазіспінових об'єктів так, як це ми вже робили в [25] для спінів.

Чи можемо ми використовувати ці гігантські квазіспіни для кодування і передачі інформації? Ймовірно, що так, але є одна дотепер невирішена проблема – інтеграція спінтроники й магнетроники. Усвідомили цю проблему всього років 10 тому. Спінтроніка займалася маніпулюванням і керуванням індивідуальними спінами і мотивувалася фізикою наднизьких температур. Магнетроніка носила більш прикладний характер і займалася класичними магнітами, магнетизм яких є результатом

взаємодії і впорядкування величезного числа елементарних магнітних моментів, при кімнатних температурах.

Першим кроком на шляху інтеграції цих двох фундаментальних напрямів досліджень стало використання магнітних контактів для інжектування спінів, що призвело до створення спінових вентилів і магнітних тунельних переходів, які лежать в основі сучасних технологій зчитування інформації з магнітних носіїв. Другим кроком стала демонстрація транспорту магнітного моменту, що дозволило обертати намагніченість зразка, якщо тільки його товщина не перевищувала декількох атомних шарів. Цей ефект можна було б використовувати для запису інформації на наномагніти. Пристрої пам'яті, що використовують спін як для зчитування, так і для запису інформації, зараз інтенсивно розвиваються.

Для керування інформацією та її передачі потрібні не тільки спінові пристрої, але й магнітні. В нинішній зарядній архітектурі комп'ютерів для зберігання інформації використовуються конденсатори. В майбутній спіновій архітектурі потрібні магніти для створення спінових конденсаторів і пристроїв для передачі інформації від магніту до магніту. Останні 10 років досліджень вселяють надію на створення комп'ютерів зі спіновою структурою зберігання і передачі інформації. Надії пов'язують з молекулярними магнітами [27].

Напрошується також ідея вийти за межі звичайних спінів і використати різноманітні екзотичні псевдоспіни і навіть багатокомпонентні квазіспіни, які зберігають когерентність протягом достатньо довгого часу. Ключовим тут буде питання про наявність квазімагнітів для генерації і детектування квазіспінів.

На завершення наголосимо: робота є наслідком прослуховування одним з нас (ЮОК) курсів лекцій «Fundamentals Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts і «Fundamentals Nanoelectronics», Part II: Quantum Models», прочитаних он-лайн в січні – квітні 2012 року проф. С.Датта (Supriyo Datta) в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u]. В ній також використано напра-

цювання авторського курсу «Фізика конденсованого середовища», який інший автор (МВС) упродовж останніх років читає для магістрів радіофізичного факультету Київського національного університету імені Т.Г.Шевченка.

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

Список використаної літератури

1. Кругляк Ю.О., Кругляк Н.Ю., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки. Виникнення струму, формулювання закону Ома і моди провідності в концепції «знизу – вгору» // *Sensor Electronics Microsys. Tech.* – 2012. – V. 9, N 4. – P. 5 – 30.
2. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки. Роль електростатики і контактів в концепції «знизу – вгору» // *Sensor Electronics Microsys. Tech.* – 2014. – V. 11, N 4. – P. 27 – 42.
3. Feynman R.P. *Statistical Mechanics.* – San Francisco: Benjamin/Cummings. – 1972.
4. Кругляк Ю.О., Кругляк Н.Ю., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки: термоелектричні явища в концепції «знизу – вгору» // *Sensor Electronics Microsys. Tech.* – 2013. – V. 10, N 1. – P. 6 – 21.
5. Fock V. Konfigurationsraum und zweite Quantelung // *Z. Phys.* – 1932. – V. 75. – P. 622 – 647.
6. Моздор Е.В., Кругляк Ю.А., Купрієвич В.А. Матричные элементы операторов физических величин на одноконфигурационных функциях радикалов // *Теор. exper. химия.* – 1969. – Т. 5, № 6. – С. 723 – 730.
7. Kuprievich V.A., Kruglyak Yuri A., Mozdor E.V. Full configuration interaction for the benzyl radical // *Intern.J.Quantum Chem.* – 1970. – V. 4, N 1. – P. 73 – 87.
8. Yu. A. Kruglyak, Configuration Interaction in the Second Quantization Representation: Basics with Applications up to Full CI, *ScienceRise*, vol. 4: N 2(4), 98 – 115, 2014.
9. Kruglyak Yu.A., Mozdor E.V., Kuprievich V.A. Study of the Electronic Structure of Radicals by the CI Method. 1. Matrix Elements of the Physical Value Operators // *Croat.Chem. Acta.* – 1971. – V. 43. – P. 15 – 23.
10. Kruglyak Yuri A., Ukrainsky I.I. Study of the electronic structure of alternant radicals by the DODS method // *Intern. J. Quantum Chem.* – 1970. – V. 4, N 1. – P. 57 – 72.
11. Yu. A. Kruglyak, *The Generalized Hartree – Fock Method and Its Versions: From Atoms and Molecules to Polymers*, *ScienceRise*, vol. 5: N 5(3), 6 – 21, 2014.
12. Kruglyak Yuri A., Dyadyusha G.G. Torsion Barriers of End-Groups in Cumulenes. I. General Consideration // *Theor. Chim.Acta.* – 1968. – V. 10. – P. 23 – 32.
13. Dill Ken A., Bromberg Sarina. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience*, 2nd Edition. – New York: Garland Science. – 2010.
14. Salahuddin Sayeef, Datta S. An All Electrical Spin Detector // *Sixth IEEE Conference on Nanotechnology.* – 2006. – V. 2. – P. 834 – 837.
15. Кругляк Ю.О., Кругляк Н.Ю., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки: Спінтроніка в концепції «знизу – вгору» // *Sensor Electronics Microsys. Tech.* – 2013. – V. 10, N 2. – P. 5 – 37.
16. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. — Москва: Изд-во ИЛ. – 2002.
17. Волькенштейн М.В. Энтропия и информация. – Москва: Изд-во «Наука». – 2006.
18. Landauer Rolf. Irreversibility and heat generation in the computing process // *IBM J. Res. Dev.* – 1961. – V. 5. – P. 183 – 191.
19. Bennett Charles H. Notes on Landauer's principle. Reversible Computation and Maxwell's Demon // *History and Philosophy of Modern Physics.* – 2003. – V. 34. – P. 501 – 510.
20. Bérut Antoine, Arakelyan Artak, Petrosyan Artyom, Ciliberto Sergio, Dillenschneider Raoul, Lutz Eric. Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics // *Nature.* – 2012. – V. 483. – P. 187 – 189.
21. Leff H.S., Rex A.F.(eds.) *Maxwell's Demon 2 Entropy, Classical and Quantum Information, Computing.* – Bristol: Institute of Physics Publishing. – 2003. – pp. 502.
22. Datta S. *Nanodevices and Maxwell's De-*

mon // Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Vol. 2, Nanoscale Phenomena: Basic Science to Device Applications, Eds. Z.K. Tang and P.Sheng, – Berlin: Springer.– 2008.

23. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки: Метод нерівноважних функцій Гріна в матричному зображенні. Теорія // Sensor Electronics Microsys. Tech. – 2013. – V. 10, N 3. – P. 22 – 35.

24. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки: Квантова інтерференція і дефазіровка в методі нерівноважних функцій Гріна // Sensor Electronics Microsys. Tech. –

2014. – V. 11, N 3. – P. 5 – 18.

25. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки: Транспорт спінів в моделі НРФГ і квантовий спіновий ефект Хола в концепції «знизу – вгору» // Sensor Electronics Microsys. Tech. – 2014. – V. 11, N 2. – P. 5 – 22.

26. Horodecki R., Horodecki P., Horodecki M., Horodecki K. Quantum entanglement // Rev. Mod. Phys. – 2007. – V. 81, N 2. – P. 865 – 942.

27. Friedman Jonathan R., Sarachik Myriam P. Single-Molecule Nanomagnets // Ann. Rev. Cond. Matter Phys. – 2010. – V.1. – P. 109 – 128.

Стаття надійшла до редакції 08. 01. 2015 р.

PHYSICAL SENSORS

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

УДК 621.374

ДОСЛІДЖЕННЯ АВТОГЕНЕРАТОРНИХ ІНДУКТИВНИХ НЕГАСЕНСОРІВ

М. А. Філінюк¹, О. О. Лазарєв², Л. Б. Ліщинська³, Д. В. Бондарюк⁴

*Вінницький національний технічний університет,
21021, Україна, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95*

¹ N_Fil_45@mail.ru, ² L_FiL1@mail.ru, ³ laalex@mail.ru, ⁴ bondaryuk@yandex.ru

ДОСЛІДЖЕННЯ АВТОГЕНЕРАТОРНИХ ІНДУКТИВНИХ НЕГАСЕНСОРІВ

М. А. Філінюк, О. О. Лазарєв, Л. Б. Ліщинська, Д. В. Бондарюк

Анотація. Досліджені схеми однопараметричного та двопараметричного автогенераторних індуктивних негасенсорів, показано, що наявність від'ємної індуктивності призводить до підвищення чутливості сенсорів в 3-5 разів, визначені коефіцієнти збільшення абсолютної та відносної чутливостей, проведені дослідження впливу дестабілізуючих факторів на параметри негасенсорів.

Ключові слова: сенсор, автогенераторний сенсор, L-негатрон

INVESTIGATION OF AUTOGENERATING INDUCTIVE NEGASENSORS

М. А. Filinyuk, O. O. Lazarev, L. B. Lishchynska, D. V. Bondaryuk

Abstract. Investigation circuits of one-parameter and two-parameter autogenerating inductive negasensors, shown that the negative capacitance and inductance increase the sensitivity of the sensors in 3-5 times, certain coefficients of increase of absolute and relative sensitivity, research of influence of destabilizing factors on the parameters of negasensors.

Keywords: sensor, autogenerating sensor, L-negatron

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОГЕНЕРАТОРНЫХ ИНДУКТИВНЫХ НЕГАСЕНСОРОВ

М. А. Филинчук, А. А. Лазарев, Л. Б. Лищинская, Д. В. Бондарюк

Аннотация. Исследованы схемы однопараметрического и двухпараметрического автогенераторных индуктивных негасенсоров, показано, что наличие отрицательной емкости и индуктивности приводит к повышению чувствительности сенсоров в 3-5 раз, определены коэффициенты увеличения абсолютной и относительной чувствительностей, исследования влияния дестабилизирующих факторов на параметры негасенсоров.

Ключевые слова: сенсор, автогенераторного сенсор, L-негатрон

Вступ

Сучасний стан розвитку автоматизованих систем контролю та управління різноманітними технологічними та фізичними процесами характеризується широким використанням первинних засобів збору та обробки інформації. Сенсори входять до складу будь-якої інформаційно-вимірювальної або керуючої системи і значною мірою визначають її метрологічні характеристики [1,2]. Широкого використання набули багатопараметричні частотні сенсори здатні контролювати декілька параметрів одночасно, наприклад температуру, вологість, наближення об'єкту і т.д. [3,4]. Але недоліком більшості таких сенсорів є низьке значення чутливості та складність схемотехнічної реалізації. Підвищити ефективність сенсора можна за рахунок використання L-негатрона [5] – електронного приладу, що в деякому режимі роботи має від'ємне значення диференційної індуктивності [6]. Широке застосування таких сенсорів обмежується недостатньою глибиною дослідження їх основних параметрів.

Мета та задачі дослідження

Метою роботи є дослідження основних характеристик автогенераторних індуктивних негасенсоров на основі L-негатрона.

Для досягнення цієї мети в роботі вирішуються наступні задачі:

- 1) Обґрунтування схем автогенераторних індуктивних сенсорів на L-негатроні;
- 2) Аналітичне визначення основних параметрів автогенераторних індуктивних сенсорів на L-негатроні;
- 3) Дослідження схем автогенераторних індуктивних сенсорів на L-негатроні.

Обґрунтування схем автогенераторних індуктивних сенсорів на L-негатроні

Узагальнені високочастотні схеми автогенераторних індуктивних негасенсоров можуть бути представлені у вигляді на рис. 1. Вони складаються з резистора втрат R , індуктивності первинного вимірювального перетворювача (ПВП) L_x , для однопараметричного негасенсора, резистора ПВП R_x та від'ємної індуктивності $L^{(-)}$, для двухпараметричного негасенсора.

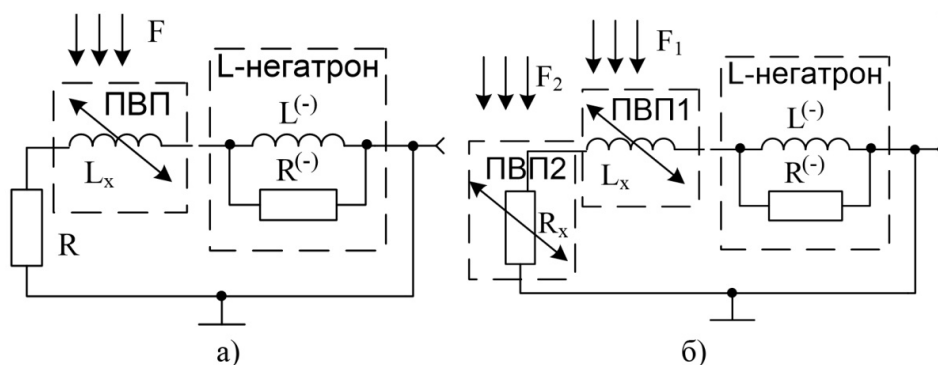


Рис. 1. Узагальнені високочастотні схеми однопараметричного (а) та двопараметричного (б) автогенераторних негасенсоров.

Автогенерація забезпечується від’ємним активним опором $R^{(-)}$ L-негатрона. Дія інформаційного вимірювального параметра F , який впливає на параметри індуктивного та резистивного ПВП й призводить до зміни частоти коливань, що генерується: для однопараметричного негасенсора $f_{ген} = F(L_x)$; для двопараметричного негасенсора $f_{ген} = F(L_x, R_x)$. Сумарна індуктивність кола рівна $L_{\Sigma} = L_x + \frac{L^{(-)} \cdot R^{(-)2}}{R^{(-)2} + L^{(-)2}\omega}$. Якщо $|R^{(-)}| \gg |\omega L^{(-)}|$, то

вираз спроститься $L_{\Sigma} \approx |L_x + L^{(-)}|$.

Розглянемо принцип роботи схем однопараметричного та двопараметричного автогенераторного індуктивного негасенсора електричні принципи схеми яких представлені на рис. 2 а, б. Частотозадаючим колом індуктивного автогенераторного сенсора є RL-коло, яке у випадку однопараметричного негасенсора складається з індуктивності L_x , первинного вимірювального перетворювача та активного опору втрат R , а у випадку двопараметричного – з індуктивності L_x ПВП1 та активного опору R_x ПВП2, наприклад фоторезистора. Частотозадаюче RL-коло послідовно з’єднано з схмотехнічним L-негатроном, в якості якого використана схмотехнічна реалізація на операційному підсилювачі LF357. L-негатрон виконаний на інверторі від’ємного опору, резистор $R2$ та конденсатор $C1$ утворюють коло позитивного зворотного зв’язку за струмом. Резистори $R1$ та $R2$ визначають коефіцієнт інверсії інвертора

$K_i = -R1 \cdot R2$ [7]. В результаті в діапазоні частот (0,325–2,54) МГц схема володіє негативною диференційною індуктивністю.

Вхідний імпеданс схеми L-негатрона визначається виразом [8],

$$Z_{ex} = \frac{R_1(-j(-1+K)R_2 + C\omega)}{jR_2 + C(1+K)\omega} = \text{Re}Z_{ex} + j\text{Im}Z_{ex},$$

де: $\text{Re}Z_{ex} = \frac{f_1 K_0^2 R_1 (1 + 2C\pi R_2 (-f_1 + 2Cf^2 \pi R_2))}{-4Cf^2 f_1 K_0^2 \pi R_2 + f^2 K_0^2 (1 + 4C^2 f^2 \pi^2 R_2^2) + f_1^2 ((1 + K_0)^2 + 4C^2 f^2 \pi^2 R_2^2)}$;

$$L^{(-)} = \frac{f_1 K_0^2 R_1 (1 + 2C\pi R_2 (-f_1 + 2Cf^2 \pi R_2))}{2\pi(-4Cf^2 f_1 K_0^2 \pi R_2 + f^2 K_0^2 (1 + 4C^2 f^2 \pi^2 R_2^2) + f_1^2 ((1 + K_0)^2 + 4C^2 f^2 \pi^2 R_2^2))},$$

а вихідна індуктивність L-негатрона:

де K_0 – коефіцієнт підсилення схеми на низьких частотах, f_1 – частота одиничного підсилення, f – робоча частота негасенсора.

Від’ємний активний опір L-негатрона забезпечує амплітудні умови генерації схеми, а частота сигналу на виході негасенсора визначається виразом

$$f = f_0' = \frac{R}{2\pi(L_x + L^{(-)})} \quad (1)$$

При наближенні металевого об’єкта до індуктивного ПВП індуктивність L_x збільшується, сумарна індуктивність $|L_x + L^{(-)}|$ зменшується, так як $L^{(-)} < 0$ і як результат збільшується частота вихідного сигналу. Для двопараметричного індуктивного автогенераторного негасенсора при наявності світлового потоку опір R_x фоторезистора

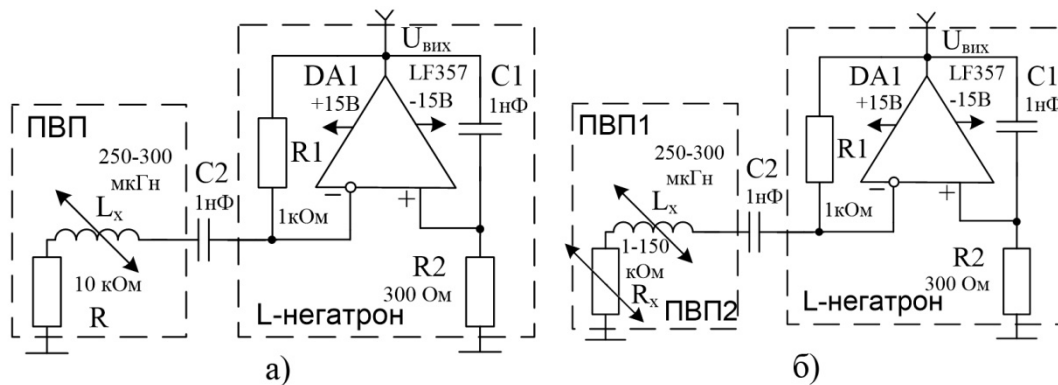


Рис. 2. Електричні принципи схеми однопараметричного (а) та двопараметричного (б) автогенераторних індуктивних негасенсорів.

зменшується і як наслідок частота сигналу зменшується.

Аналітичне визначення основних параметрів автогенераторних індуктивних сенсорів на L-негатроні

Включення в схему індуктивного сенсора L-негатрона дозволяє збільшити його чутливість та забезпечує режим автогенерації [8]. Абсолютна та відносна чутливості схеми без L-негатрона визначається виразами [9, 10]:

$$S(f_0, L_x) = -\frac{R}{2\pi L_x^2}; \quad (2)$$

$$S_{L_x}^{f_0} = \frac{df_0}{dL_x} \cdot \frac{L_x}{f_0} = -1. \quad (3)$$

При підключення до індуктивного ПВП L-негатрона, реалізованого на інверторі від'ємного опору, що містить ОП [11] абсолютна та відносна чутливості в даному випадку дорівнюють:

$$S(f_0', L_x) = -\frac{R}{2\pi(L_x + L^{(-)})^2}; \quad (4)$$

$$S_{L_x}^{f_0'} = \frac{df_0'}{dL_x} \cdot \frac{L_x}{f_0'} = \frac{L_x}{L_x + L^{(-)}}. \quad (5)$$

З виразів (4) і (5) видно, що так як $L_x + L^{(-)} < L_x$, та $L^{(-)}$ є від'ємним, то значення відносної чутливості буде складати більше одиниці, і за умови, що $L_x + L^{(-)} \rightarrow 0$ прямує до нескінченності.

Таким чином виходячи з виразів (2) та (4), а також (3) та (5) визначимо коефіцієнт збільшення абсолютної та відносної чутливості однопараметричного негасенсора на L-негатроні:

$$K_{S1} = \frac{S(f_0', L_x)}{S(f_0, L_x)} = \frac{(L_x + L^{(-)})^2}{L_x^2}; \quad (6)$$

$$K_{S2} = \frac{S_{L_x}^{f_0'}}{S_{L_x}^{f_0}} = -\frac{L_x + L^{(-)}}{L_x}. \quad (7)$$

З (6) та (7) слідує, що збільшення абсолютної та відносної чутливості при введенні L-негатрона відбулося у $(L_x + L^{(-)})^2 / L_x^2$ та

$-(L_x + L^{(-)}) / L_x$ разів відповідно.

Для двопараметричного автогенераторного індуктивного негасенсора частота автогенерації f_0'' дорівнює:

$$f_0'' = \frac{R_x}{2\pi L_\Sigma} = \frac{R_x}{2\pi(L_x + L^{(-)})}. \quad (8)$$

З (8) видно, що при наближенні металевого об'єкту, значення індуктивності L_x буде зростати, сумарна індуктивність зменшуватися, а частота генерації збільшуватися. Абсолютна і відносна чутливості по L_x та R_x будуть відповідно визначатися:

$$S(f_0'', L_x) = -\frac{R_x}{2\pi(L_x + L^{(-)})^2}; \quad (9)$$

$$S_{L_x}^{f_0''} = \frac{df_0''}{dL_x} \cdot \frac{L_x}{f_0''} = \frac{L_x}{L_x + L^{(-)}}; \quad (10)$$

$$S(f_0'', R_x) = -\frac{1}{2\pi(L_x + L^{(-)})}; \quad (11)$$

$$S_{R_x}^{f_0''} = \frac{df_0''}{dR_x} \cdot \frac{R_x}{f_0''} = 1. \quad (12)$$

З виразів (9–12) слідує, що так як $L_x + L^{(-)} < L_x$, та $L^{(-)}$ є від'ємним, то значення відносної чутливості за індуктивністю буде складати більше одиниці.

Виходячи з виразів (2–3) та (9–12) визначимо коефіцієнт збільшення абсолютної та відносної чутливості двопараметричного негасенсора на L-негатроні:

$$K_{S3} = \frac{S(f_0'', L_x)}{S(f_0, L_x)} = \frac{(L_x + L^{(-)})^2}{L_x^2}; \quad (13)$$

$$K_{S4} = \frac{S_{L_x}^{f_0''}}{S_{L_x}^{f_0}} = -\frac{L_x + L^{(-)}}{L_x}; \quad (14)$$

$$K_{S5} = \frac{S(f_0'', R_x)}{S(f_0, R_x)} = \frac{R_x(L_x + L^{(-)})}{L_x^2}; \quad (15)$$

$$K_{S6} = \frac{S_{R_x}^{f_0''}}{S_{R_x}^{f_0}} = -1. \quad (16)$$

З виразів (13) та (14) слідує, що збільшення абсолютної та відносної чутливості за параметром індуктивності при введенні L-негатрона

відбулося у $(L_x + L^{(-)})^2 / L_x^2$ та $-(L_x + L^{(-)}) / L_x$ разів відповідно, а за параметром R_x відбулося збільшення тільки абсолютної чутливості на величину $(R_x(L_x + L^{(-)})) / L_x^2$.

Дослідження схем автогенераторних індуктивних сенсорів на L-негатроні

Для перевірки коректності математичного апарату та роботи однопараметричного автогенераторного індуктивного негасенсора проведено моделювання схеми в програмному середовищі MicroCap 9.0, створено макет пристрою на операційному підсилювачі LF357 та проведено експериментальні дослідження його параметрів (рис. 3).

При відсутності металевого об'єкта в полі індуктивного ПВП його індуктивність дорівнює 250 мкГн. Часові діаграми сигналу на виході негасенсора наведено на рис. 4.

З графіку на рис. 4,а видно, що на виході схеми відбувається генерація сигналу, період якого становить 2,804 мкс, а відповідно значення частоти буде дорівнювати 357 кГц. За результатами макетних досліджень (рис. 4, б) значення частоти генерації становить 376 кГц. Відносна похибка між результатом теоретичного моделювання та експериментальним дослідженням становить 5,3%.

При внесенні металевого об'єкта в поле ПВП його індуктивність збільшуватиметься до значення 300 мкГн. Часові діаграми сигналу на виході негасенсора наведені на рис. 5.

З отриманої часової діаграми (рис. 5, а) видно, що період вихідного сигналу зменшився і становить 1,922 мкс, відповідно відбулося збільшення частоти до значення 520 кГц. З

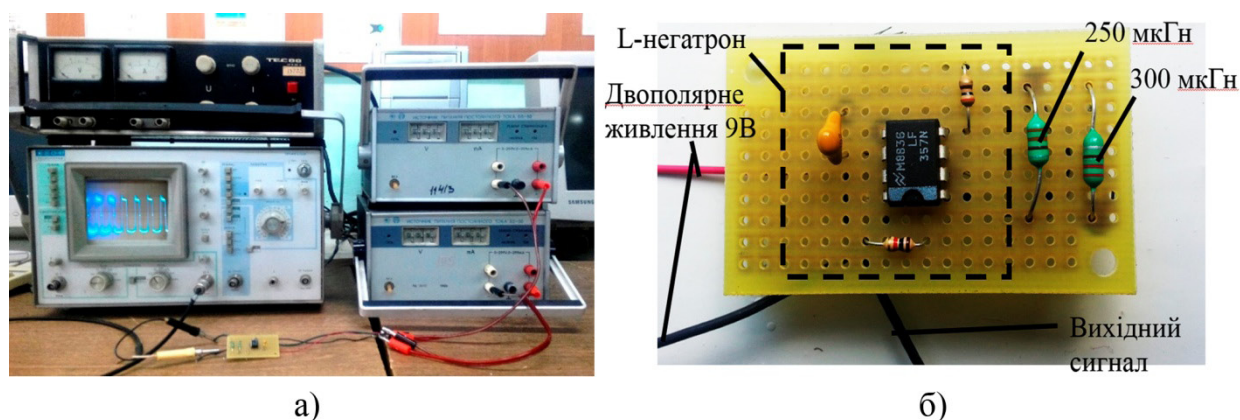


Рис. 3. Експериментальна установки (а) та макетний зразок однопараметричного індуктивного автогенераторного негасенсора.

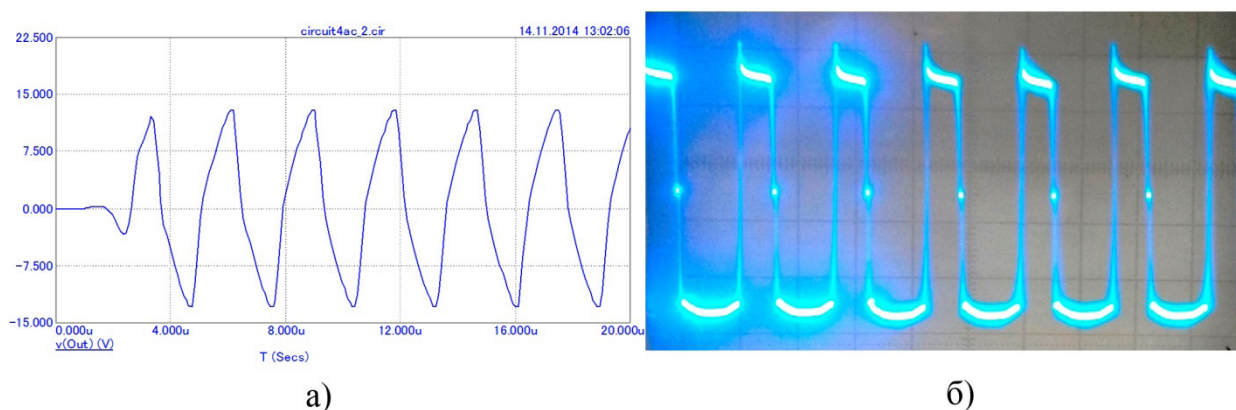


Рис. 4. Розрахункові часові діаграми сигналу на виході схеми в MicroCap 9.0 (а) та експериментальна осцилограма (б) автогенераторного індуктивного негасенсора при значенні індуктивності ПВП 250 мкГн.

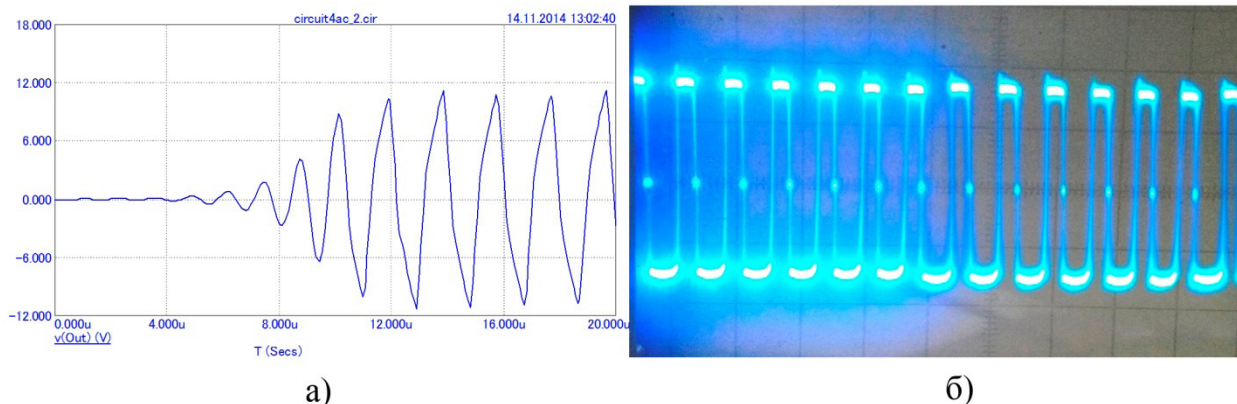


Рис. 5. Розрахункові часові діаграми сигналу на виході схеми в MicroCap 9.0 (а) та експериментальна осцилограма (б) автогенераторного індуктивного негасенсора при значенні індуктивності ПВП 300 мкГн.

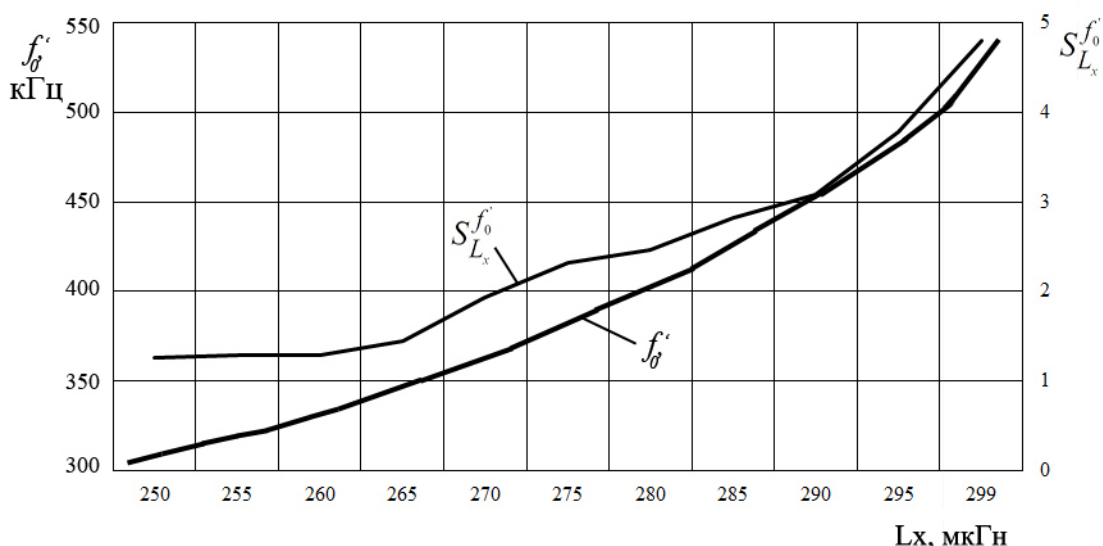


Рис. 6. Графік залежності частоти вихідного сигналу та відносної чутливості від індуктивності ПВП.

осцилограми (рис. 5, б) видно, що значення частоти генерації становить 562 кГц. В цьому випадку відносна похибка становить 8%.

Графік залежності частоти вихідного сигналу та відносної чутливості від індуктивності ПВП наведений на рис. 6

З графіку видно, що зі збільшенням індуктивності ПВП відбувається збільшення вихідної частоти індуктивного сенсора. З графіку видно, що із збільшенням індуктивності ПВП від 250 мкГн до 300 мкГн відбувається збільшення відносної чутливості від 1,2 до 4,9.

Проведено дослідження впливу температури в діапазоні від -40 °С до +60 °С на параметри

сенсорів. Для адекватного температурного моделювання враховані температурні коефіцієнти кожного елемента. Для однопараметричного негасенсора при значенні ідуктивності ПВП 250 мкГн та зміні температури відбувається зміна частоти (354–357) кГц. При значенні індуктивності ПВП 300 мкГн зміна частоти становить (523 –524) кГц. В цих випадках температурні коефіцієнти частоти (ТКЧ) відповідно дорівнюють: $\alpha_{t_1} = -0,0847 \text{ (кГц/}^\circ\text{C)}$, $\alpha_{t_2} = -0,0191 \text{ (кГц/}^\circ\text{C)}$. Також проведено дослідження впливу зміни напруги живлення ОП на вихідну частоту негасенсора в діапазоні від ± 10 до $\pm 15\text{В}$.

При значенні індуктивності ПВП 250 мкГн та при зміні напруги живлення від ± 10 до ± 15 В відбувається зміна частоти (472,6–466,5) кГц. При значенні індуктивності ПВП 300 мкГн зміна частоти становить (572,6–581,2) кГц. Коефіцієнти які характеризують зміну вихідної частоти генерації негасенсора, при зміні напруги живлення дорівнюють:

$$\alpha_{U_1} = -1,22 \text{ (кГц / В)}, \quad \alpha_{U_2} = -1,72 \text{ (кГц / В)}.$$

Розрахунковим методом визначені значення вихідної потужності $P_{\text{вих}}$ на навантаження негасенсора 50 Ом при значеннях індуктивності ПВП 250 мкГн та 300 мкГн:

$$P_{\text{вих1}}^{L_x=250} = 0,014 \text{ Вт}, \quad P_{\text{вих2}}^{L_x=300} = 0,0131 \text{ Вт}.$$

В цьому режимі коефіцієнт корисної дії негасенсора дорівнює 51%.

Для перевірки коректності роботи двопараметричного автогенераторного індуктивного негасенсора проведено моделювання в програмному середовищі MicroCap 9.0. Графіки залежностей частоти вихідного сигналу від зміни параметра індуктивного та резистивного ПВП наведені на рис. 7. Залежності відносної чутливості двухпараметричного негасенсора від значення індуктивності ПВП наведено на рис. 8. З рис. 7 слідує, що при відсутності освітленні резистивного ПВП ($R_x = 1 \text{ кОм}$) та відсутності металевго об'єкта в полі індуктивного ПВП ($L_x = 250 \text{ мкГн}$) вихідна частота генерації становить 472 кГц. При наближенні металевго об'єкта до індуктивного ПВП ($L_x = 300 \text{ мкГн}$) відбувається збільшення частоти і її

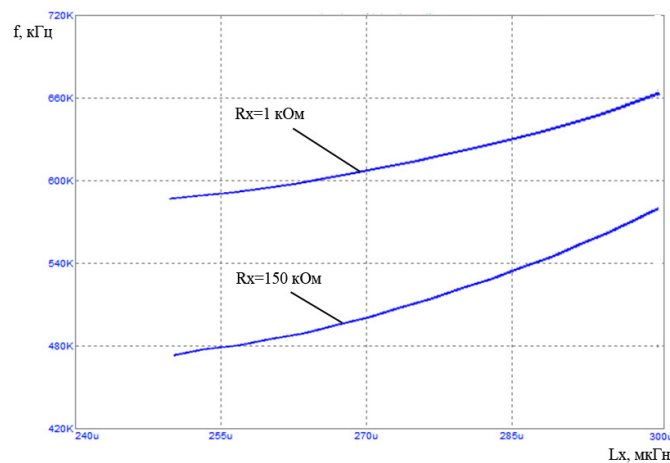


Рис. 7. Залежності частоти вихідного сигналу автогенераторного індуктивного негасенсора від параметрів індуктивного L_x та резистивного R_x ПВП.

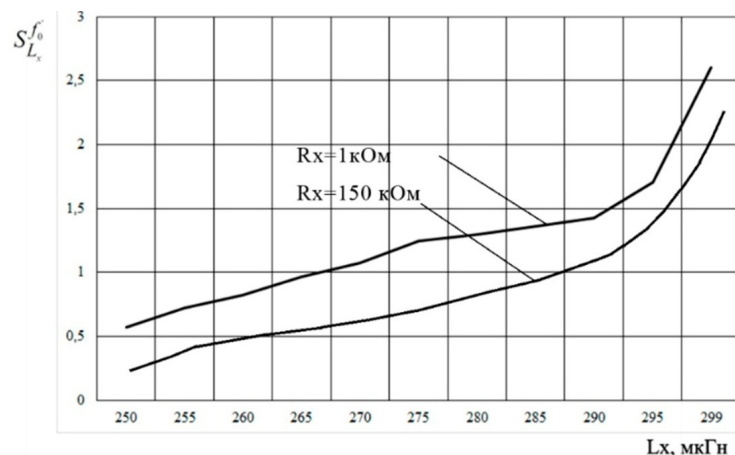


Рис. 8. Залежності відносної чутливості від значення індуктивності L_x ПВП.

максимальне значення становить 586 кГц. При освітленні фоторезистора ($R_x=150$ кОм) та відсутності металевго об'єкта в полі індуктивного ПВП вихідна частота генерації дорівнює 597 кГц, при наближенні металевго об'єкта до індуктивного ПВП відбувається зростання частоти до значення 671 кГц. Із збільшенням індуктивності ПВП від 250 мкГн до 300 мкГн відбувається збільшення відносної чутливості при присутності освітлення від 0,25 до 2,28, а при відсутності освітлення від 0,7 до 2,8 (рис. 8). Проведені дослідження впливу температури на частоту двохпараметричного негасенсора в діапазоні від -40 °С до $+60$ °С показали, що при значенні ідуктивності ПВП 250 мкГн та зміні температури відбувається зміна частоти (571,2–572,4) кГц. При значенні індуктивності ПВП 300 мкГн зміна частоти становить (644,5–651,3) кГц.

При значенні опору фоторезистора 1 кОм та зміні температури відбувається зміна частоти від (580,1–581,6) кГц при значенні опору 150 кОм зміна частоти становить (655,7–659,4) кГц.

Розрахуємо ТКЧ для значень індуктивності 250 мкГн, 300 мкГн та для значень опору фоторезистора 1 кОм, 150 кОм.

$$\alpha_{t_3} = -0,0176 \text{ (кГц/}^\circ\text{C)}, \quad \alpha_{t_4} = -0,0931 \text{ (кГц/}^\circ\text{C)},$$

$$\alpha_{t_5} = -0,061 \text{ (кГц/}^\circ\text{C)}, \quad \alpha_{t_6} = -0,0172 \text{ (кГц/}^\circ\text{C)}.$$

Проведені дослідження впливу зміни напруги живлення ОП на вихідну частоту негасенсора в діапазоні від ± 10 до ± 15 В, показали що при значенні індуктивного ПВП 250 мкГн, та резистивного ПВП 1кОм відбувається зміна частоти (485,3–474) кГц, а при значеннях індуктивного ПВП 300 мкГн та резистивного ПВП 150 кОм частота змінюється в межах (663,5–656,5) кГц.

$$\alpha_{U_3} = -2,26 \text{ (кГц/В)}, \quad \alpha_{U_4} = -1,4 \text{ (кГц/В)}.$$

Розрахунковим методом визначено значення вихідної потужності $P_{\text{вих}}$ на навантаження негасенсора 50 Ом при значеннях індуктивності ПВП 250 мкГн та 300 мкГн і значенні опору фоторезистора 1 кОм та 150 кОм:

$$P_{\text{вих}3}^{Lx=250} = 0,0158 \text{ Вт}, \quad P_{\text{вих}4}^{Lx=300} = 0,014 \text{ Вт}.$$

В цьому режимі коефіцієнт корисної дії негасенсора дорівнює 63%

Висновки

1) Дослідження однопараметричного та двопараметричного сенсорів на L-негатроні показали, що в наслідок потенційної нестійкості забезпечується режим автогенерації. Двопараметричний сенсор дозволяє здійснювати одночасний контроль по двом параметрам одночасно, що розширює функціональні можливості його застосування.

2) Використання в сенсорах L-негатрона дозволяє збільшити абсолютну і відносну чутливість по індуктивному параметру відповідно в $(L_x + L^{(-)})^2 / L_x^2$ та $-(L_x + L^{(-)}) / L_x$ разів, а по резистивному параметру відповідно у

$R_x(L_x + L^{(-)}) / L_x^2$ разів. Експериментальні дослідження в діапазоні частот показали можливість забезпечити збільшення чутливості однопараметричного сенсора в 5 разів та двопараметричного в 3 рази в порівнянні з чутливістю пасивного ПВП.

3) Дослідження впливу температури в діапазоні від -40 °С до $+60$ °С показали, що температурні коефіцієнти частоти змінюються в залежності від величини індуктивності ПВП для однопараметричного сенсора від $(-0,0874 \dots -0,0191)$ кГц/°С, а для двопараметричного сенсора при зміні індуктивності ПВП $(250 \dots 300)$ мкГн в діапазоні $(-0,0176 \dots -0,0931)$ кГц/°С, та при зміні опору від 1 кОм до 150 кОм в діапазоні $(-0,061 \dots -0,0172)$ кГц/°С. ККД обох негасенсорів складає порядка 51%.

Список використаної літератури

[1]. Winntsy Y. D. Resistive, Tsapatsitive, Indutstive, and Magnetits Sensor Technologies / Y. D. Winntsy – TsRTs. Press. Talor and Frantsis Group, – 2014. – 408 p. – ISBN 978-1439812440.

[2]. Mohan Mathur R. Thyristor-Based FACTS Controllers for Electrical Transmission Systems / R. Mohan Mathur, Rajiv K. Varma – Wiley-IEEE Press, – 2002. – 518 p. – ISBN 0-471-20643-1.

[3]. Ershov M. Negative tsapatsitantse effetst in semitsondutstor devices. / M. Ershov, H. Ts. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, Andrew K. Jonscher. – IEEE Transatstions on Eletstron Devitises, – 1998. – #10. – pp. 2196-2206. – DOI: 10.1109/16.725254

[4]. Jatsob Fraden Handbook of Modern

Sensors: Physics, Designs, and Applications / Jatsob Fraden Springer Science & Business Media. – 2010. – 678 p. – ISBN 9781441964663.

[5]. Filynyuk M. A. Chastotni datchyky na L-, C-nehatronakh Filynyuk M. A., Lazaryev O. O., Lobodzins'ka R. F. // Vymiryuval'na ta obchyslyuval'na tekhnika v tekhnolohichnykh protsesakh. – 2004. – №1. – S. 84–89.

[6]. Filynyuk N.A. Short historical review of development of scientific branch “negatronics” / N.A. Filynyuk, A.A. Lazarev – AEU - International Journal of Electronics and Communications, 2014. – Volume 68, Issue 2, – P. 172–177.

[7]. Voytsekhovs'ka O.V. Doslidzhennya skhemotekhnichnoyi realizatsiyi L-nehatroniv na operatsynomu pidlylyuvachi / O.V. Voytsekhovs'ka, O.O. Lazaryev, L.I. Pokotylyuk, R.Yu. Chekhmestruk // Visnyk Khmel'nyts'koho natsional'noho universytetu. – 2012. – №4. s. 68-73.

[8]. Lazaryev O.O. Doslidzhennya vplyvu L-nehatroniv na chutlyvist' ta stiy-kist' induktyvnykh sensoriv / O.O. Lazaryev, M.A. Filynyuk, L.B. Lishchyns'ka, D.V. Bondaryuk // Visnyk Khmel'nyts'koho natsional'noho universytetu. – 2015. – №1(221). s. 140-144.

[9]. Filynyuk M. A. LC-nehatrony ta yikh zastosuvannya: monohrafiya / M.A. Filynyuk, O.O. Lazaryev, O.V. Voytsekhovs'ka – Vinnytsya VNTU, 2012. – 308 s. ISBN 978-966-641-452-9

[10]. Filynyuk M. A. Analiz chutlyvosti elektrychnykh kil z L-, S-nehatronamy / M. A. Filynyuk, O. O. Lazaryev // Visnyk ZhITI. – 2003. – №2. – S. 92-98.

[11]. Filynyuk N.A. Informatsyonnie ustroystva na kombynyrovannikh dynamycheskykh nehatronakh / N.A. Filynyuk, E.V. Voytsekhovskaya, L.B. Lishchynskaya – LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 160 s.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2015 р.

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

УДК 621.315.592; 535.37

ВИКОРИСТАННЯ $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ У ФОТОСЕНСОРАХ

М. М. Сльотов⁺, О. М. Сльотов⁺⁺, К. С. Уляницький

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221
⁺MSlyotov@mail.ru, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

ВИКОРИСТАННЯ $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ У ФОТОСЕНСОРАХ

М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, К. С. Уляницький

Анотація. Досліджено можливість отримання сенсорів на основі твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$. Встановлено, що дифузія складової Mg дозволяє істотно змінювати електричні, фотоелектричні та люмінесцентні властивості $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Дифузійним шарам властива інверсія типу провідності і формування ними *p-n*-переходу з базовим матеріалом. Ізовалентний характер легуючої домішки зумовлює отримання у крайовій області високої фоточутливості і фотолюмінесценції зі зовнішнім квантовим виходом 8-10 %.

Ключові слова: ізовалентна домішка, оптичне відбивання, фоточутливість, фотолюмінесценція

USING OF $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ IN PHOTODETECTORS

М. М. Slyotov, A. M. Slyotov, K. S. Ulyanitskiy

Abstract. The possibility of sensors based on $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ solid solution has been investigated. It was found that the diffusion of Mg component can significantly change the electrical, photoelectric and luminescent properties of $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Diffusion layers are characterized by inversion of conductivity type and caused the formation of *p-n*-junction with the base material. Isovalent character of dopant

predetermines an obtaining in the edge range of high photosensitivity and photoluminescence with quantum efficiency of 8-10%.

Keywords: isovalent impurity, optical reflection, photosensitivity, photoluminescence

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ В ФОТОСЕНСОРАХ

М. М. Слёттов, А. М. Слёттов, К. С. Ульяницкий

Аннотация. Исследована возможность получения сенсоров на основе твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$. Установлено, что диффузия составляющей Mg позволяет существенно изменять электрические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Диффузионным слоям присуща инверсия типа проводимости и формирование ими $p-n$ -перехода с базовым материалом. Изовалентный характер легирующей примеси обуславливает получение в краевой области высокой фоточувствительности и фотолюминесценции с внешним квантовым выходом 8-10 %.

Ключевые слова: изовалентная примесь, оптическое отражение, фоточувствительность, фотолюминесценция

На даний час важливу роль у приладах сенсорики відіграють різного типу прилади на основі II-VI сполук. Особливу увагу серед них привертають телуриди, а особливо CdTe, як один з базових напівпровідників для виготовлення детекторів оптичного та іонізуючого випромінювання [1]. До того ж, все більшого значення набувають сульфоселеніди і телуриди магнію, оскільки їх ширина забороненої зони E_g охоплює мало вивчений ультрафіолетовий (УФ) діапазон, зокрема для MgTe – $E_g = 3,49$ еВ при 300 К. Попередні дослідження показали можливість отримання на їх основі гама-детекторів [2]. У зв'язку з цим важливіми постають дослідження можливостей використання для виготовлення сенсорів твердих розчинів у системі CdTe-MgTe. Варіація в них вмісту компонентів Mg і Cd дозволить змінювати властивості і параметри матеріалу та розширить номенклатуру сенсорів. Важливу роль при формуванні в них бар'єру відіграє легуюча домішка. Показано [3, 4], що у випадку бінарних сполук CdTe, ZnSe, ZnO можливо істотно змінювати властивості базової речовини легуванням изовалентною домішкою (ІВД). Тому актуальним постає вивчення впливу ІВД Mg на властивості твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$.

Твердий розчин у системі CdTe-MgTe впроваджувався за класичним методом Бріджмена. Досліджувані кристали $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ характеризуються n -типом провідності і питомим

опором $\rho \sim 10^8$ Ом·см. Для досліджень їх властивостей вирізалися підкладки типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм і проводилася їх механічна і хімічна обробка. Легування изовалентною домішкою Mg проводилося методом ізотермічного відпалу у парі магнію підкладок $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ у вакуумованих до 10^{-4} Торр. кварцових ампулах.

Досліджувались електричні, оптичні, люмінесцентні та фотоелектричні властивості вихідного нелегованого спеціально твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ і легovanого ІВД Mg. Оптичне поглинання, відбивання і люмінесценція вивчалися на універсальній спектральній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням методу λ -модуляції [5]. Основними складовими слугували диференційний монохроматор МДР-23, фотопомножувач ФЕП-79, галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром і азотний лазер ЛГН-21 з довжиною хвилі збуджуючого випромінювання $\lambda \sim 0,337$ мкм ($\hbar\omega \sim 3,68$ еВ). Вимірюваний сигнал реєструвався за допомогою системи синхродетектування. На відповідній частоті λ -модуляції Ω така система дозволяла реєструвати диференціальні спектри першої похідної базового розподілу оптичного сигналу [6]. Електричні, фотоелектричні та вольт-амперні характеристики досліджувалися за відомими класичними методиками [7].

Можливість використання матеріалу у сенсориці багато у чому визначається типом і параметрами зонної структури. Оскільки внаслідок легування ІВД Mg утворювався тонкий дифузійний шар, то для виключення можливого накладання його властивостей і об'єму кристалу досліджувалось оптичне відбивання R'_ω . Воно виявляє властивості матеріалу внаслідок оптичних процесів, що відбуваються у приповерхневому шарі [8]. Їх особливості яскраво проявляють себе при використанні модуляційних методів. Тому досліджувалось λ -модульоване оптичне відбивання R'_ω , рис. 1. На диференціальній кривій відбивання базового матеріалу спостерігається головна особливість при енергії фотонів 1,80 еВ. В області $\hbar\omega \sim 2,70$ еВ виявляє себе другий екстремум. Їх різниця значень енергій 2,7-1,8 еВ становить 0,9 еВ і вона узгоджується з відомим значенням спин-орбітальної взаємодії у CdTe і MgTe [9]. Це вказує на те, що оптичні властивості досліджуваного твердого розчину визначаються як міжзонними, так і переходами за участю відщепленої внаслідок спин-орбітальної взаємодії валентної підзони, вставка (а) на рис. 1. Такий характер процесів вказує на кубічну структуру утвореного розчину, а величина $E_g = 1,80$ еВ характеризує його склад – $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$.

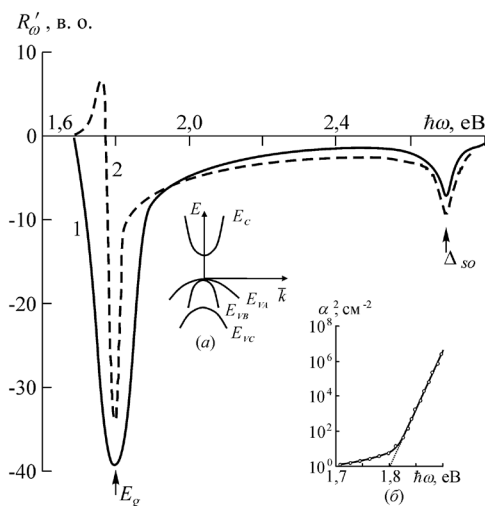


Рис. 1. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання кристалів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ (1) і легованих Mg дифузійних шарів (2). На вставках: (а) – енергетична структура у центрі зони Брілюєна; (б) – спектр оптичного поглинання кристалів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. $T = 300$ К.

Досліджувалось також оптичне пропускання T_ω . Воно характеризується типовим для таких досліджень спектральним розподілом, а саме монотонною залежністю T_ω від енергії фотонів $\hbar\omega$ в широкій області $\hbar\omega = 1,1 \div 1,70$ еВ. Це вказує на те, що умови вирощування кристалів забезпечують відсутність неконтрольованих домішок. У діапазоні $\hbar\omega > 1,70$ еВ спостерігається різкий спад інтенсивності пропускання, характерний для довгохвильового краю поглинання. Коефіцієнт поглинання добре апроксимується відомим рівнянням для прямих оптичних переходів, а саме $\alpha = A^*(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, де A^* – відома постійна. Побудована за широко використовуваною методикою [8] крива в координатах $\alpha^2 \sim \hbar\omega$ характеризується лінійною ділянкою. Її апроксимація до вісі енергій для поглинання на свіже сколотих пластинах товщиною до ~ 50 мкм дає значення $E_g = 1,8$ еВ при 300 К, вставка (б) на рис. 1.

Легування $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ ізовалентною домішкою Mg не впливає на положення вказаних головних особливостей диференціальних кривих оптичного відбивання $R'_\omega - E_g = 1,80$ еВ, $\Delta_{so} = 0,9$ еВ. Разом з тим, спостерігається зменшення півширини спектральної кривої R'_ω в області E_g і формування в ній структурності. Аналогічні властивості мають місце у випадку інших класичних II-VI сполук при легуванні ізовалентною домішкою [10]. Як відомо [11], короткодійний потенціал такої домішки істотно деформує хвильову функцію носіїв заряду таким чином, що максимум її радіальної частини практично співпадає з межею потенціальної ями комірки кристалічної ґратки. За таких умов кулонівський потенціал домішки зумовлює локалізацію носія, внаслідок чого утворюються зв'язані екситони. Цим пояснюється формування характерної особливості на спектрах R'_ω кристалів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ (легованих Mg) при $\hbar\omega \approx 1,78$ еВ, рис. 1, крива 2. Зазначимо, що ізовалентна домішка також може викликати ефект “очищення” вихідного матеріалу [10, 11]. До того ж, при легуванні напівпровідників ізовалентними домішками методом дифузії можливо отримувати їх вміст до $\leq 10^{19}$ cm^{-3} не змінюючи E_g матеріалу, а тільки змінюючи ансамбль власних точкових дефектів (ВТД) [10].

Встановлено, що легування дифузією ізовалентною домішкою Mg спричинює утворення на поверхні базового матеріалу *n*-типу шари *p*-типу. На інверсію електропровідності вказують дослідження термозондом, а також утворення омичного контакту до дифузійних шарів при хімічному осадженні на них мідних контактів загальновідомим методом. Спостерігається лінійність залежності струму від прикладеної напруги, а пряма і обернена гілки симетричні у широкому діапазоні зміни значень електричних параметрів.

Важливим наслідком легування Mg є утворення на $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ *p-n*-переходу. Його вольт-амперна характеристика (ВАХ) узгоджується з класичними залежностями для такого типу бар'єрів, а коефіцієнт випрямлення при $U \approx 1,5$ В становить не менше 10^3 . Утворені *p-n*-структури характеризуються високою fotocутливістю. Їх спектральний розподіл охоплює широкий оптичний діапазон енергії фотонів – $\hbar\omega = 1,7\text{-}3,3$ еВ, рис. 2. Максимум припадає на область $\hbar\omega_m \sim 1,82$ еВ, що узгоджується з визначеною величиною E_g для $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Зміною умов дифузії можливо отримати таку глибину *p-n*-переходу, яка відповідає величині області просторового заряду (ОПЗ) обернено зміщеного бар'єру. За таких умов спостерігається істотне збільшення fotocутливості (4-5 рази) без зміни характеру спектра внаслідок відповідних умов фотогенерації електронно-діркових пар і підвищення ефективності їх розділення на окремі носії заряду. Також не виключається вплив якості поверхні внаслідок істотного зменшення швидкості поверхневої рекомбінації і густини поверхневих станів, зумовлених ефектом "очищення" при легуванні ізовалентною домішкою [11]. Зазначимо, що звичайна термообробка $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ за будь-яких умов не дозволяє отримати *p-n*-перехід, а тільки при легуванні Mg. Тому важливим постає проведення у подальшому окремих досліджень впливу вказаних вище факторів і технологічних умов на величину fotocутливості.

Вплив ІВД Mg на приповерхневу область виявляє себе не тільки через електричні, фотоелектричні та оптичні R'_ω характеристики, але і через формування інтенсивної фотолюмінесценції. Проведена за відомою методикою [12]

оцінка квантової ефективності η дозволила встановити її величину, яка складає $\eta \sim 8\text{-}10\%$ при 300 К. Зазначимо, що на нелегованих вихідних зразках фотолюмінесценція не спостерігалась навіть при температурі рідкого азоту (77 К).

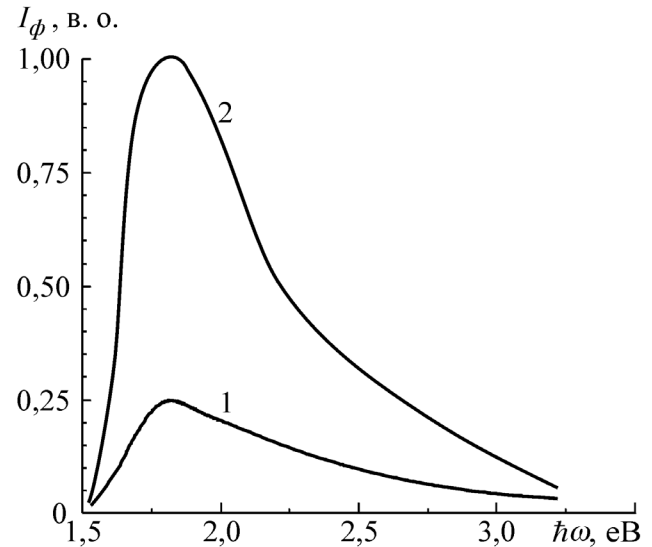


Рис. 2. Спектри fotocутливості *p-n*-структур на основі $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ при умовному часі дифузії t_1 (1) та t_2 (2).

Для отриманої ефективної фотолюмінесценції (ФЛ) характерні наступні особливості. По-перше, вона спостерігається у крайовій області при $\hbar\omega \approx 1,7\text{-}1,95$ еВ. По-друге, максимум спектра випромінювання припадає на $\hbar\omega_m = 1,79$ еВ, рис. 3. Його положення близьке до величини $E_g = 1,8$ еВ $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Вказані характерні риси також спостерігаються у випадку легування ізовалентними домішками інших широкозонних сполук [3, 10]. Проведені дослідження дозволили встановити, що спектр фотолюмінесценції дифузійного шару $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ формується двома основними смугами у відповідних областях енергії фотонів. У діапазоні $\hbar\omega \geq E_g$ спостерігається смуга, півширина якої $\hbar\omega_{1/2}$ становить $\sim 1,5$ кТ. Положення максимуму не залежить від рівня збудження L , а тільки від температури відповідно до температурної залежності ширини забороненої зони. Розподіл інтенсивності добре апроксимується аналітичним виразом, що описує міжзонну випромінювальну рекомбінацію [3, 4, 13].

$$N_{\omega} \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right), \quad (1)$$

де N_{ω} – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій $\hbar\omega$, k – стала Больцмана, T – температура. Отже, механізм люмінесценції легованих Mg дифузійних шарів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ в області $\hbar\omega \geq E_g$ визначається міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Це стає можливим внаслідок вище вказаного ефекту “очищення” матеріалу дифузією ІВД Mg.

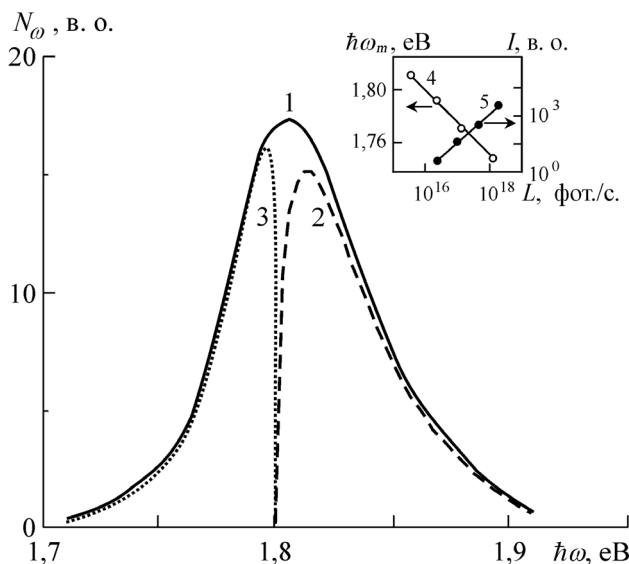


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції дифузійних шарів розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ (1) та його складові смуги зумовлені міжзонним випромінюванням (2) і анігіляцією зв’язаних екситонів (3). На вставці – залежність положення максимуму (4) та інтенсивності (5) від рівня фотозбудження L . $T = 300$ К.

У діапазоні енергій фотонів $\hbar\omega < E_g$ властивості випромінювання принципово відрізняються від міжзонної рекомбінації. По-перше, максимум смуги випромінювання зазнає зсуву в область менших енергій при збільшенні L . По-друге, інтенсивність I залежить від L за законом $I \sim L^{1,5}$. По-третє, форма смуги характеризується асиметричністю з різким спадом I в області енергій фотонів більших за максимум $\hbar\omega > \hbar\omega_m$ і повільним зменшенням інтенсивності при енергіях $\hbar\omega < \hbar\omega_m$. Такі особливості характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [14]. Оскільки досліджувані шари характери-

зуються дірковою провідністю, то ними у даному випадку є дірки.

Подальший аналіз властивостей і особливостей природи екситонів являються предметом окремих самостійних досліджень оптичних властивостей легованих ІВД Mg шарів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Проте важливим для практичного використання результатом є можливість отримання ефективного випромінювання у крайовій області, спектр якого добре корелює зі спектральною фоточутливістю p - n -переходів, виготовлених при легуванні магнієм $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Це може бути важливим предметом подальших досліджень можливості отримання різних за функціональним призначенням приладів сенсорики.

Таким чином, легування твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ одним із компонентів Mg методом дифузії, дозволяє істотно зменшити вплив дефектів кристалічної ґратки внаслідок відомого ефекту “очищення” матеріалу ізовалентною домішкою. Це підтверджується диференціальними спектрами оптичного відбивання R'_{ω} утворених дифузійних шарів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$, яким притаманний p -тип провідності. Такі дифузійні шари формують p - n -перехід з базовим матеріалом електронної провідності з коефіцієнтом випрямлення 10^3 . Він характеризується високою фоточутливістю у крайовій області спектра поглинання внаслідок істотного покращення умов фотогенерації електронно-діркових пар. Легування дифузією Mg потрібного розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ також дозволяє отримати крайову люмінесценцію з квантовою ефективністю 8-10 %. Вона формується внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду і анігіляції зв’язаних екситонів. Области фоточутливості та люмінесценції матеріалу $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ добре корелюють між собою.

Список використаної літератури

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисюк М.М. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. – Київ: Іван Федоров. – 2000. – 198 с.
2. Knoll G.F. Radiation Detection and Measurement. Fourth edition. – New Jersey: Wiley. – 2010. – 830 P.
3. М.М. Slyotov, V.P. Makhniy, A.M. Slyotova

tov, V.V. Kosolovskiy Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2014. – 73(10). – P. 909-914.

4. М.М. Слётон, В.В. Косоловский, А.М. Слётон, К.С. Ульяницкий Сенсоры с изовалентными примесями // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2011. – Т. 2 (8), №2. – С. 76-80.

5. Makhniy V. P., Slyotov M. M., Stets E. V., Tkachenko I. V., Gorley V. V., Horley P. P. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // *Thin Solid Films*. – 2004. – 450. – P. 222-225.

6. Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Озеров Ю. В., Тигиняну И. М. Применение методов модуляционной спектроскопии для исследования дефектов в широкозонных полупроводниках // *Труды ФИАН*. – 1985. – 163. – С. 39-100.

7. Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. Методы исследования полупроводников. – К.: Вища школа, 1988. – 232 с.

8. Pankove J.I. *Optical Processes In Semiconductors*. – New Jersey: Englewood Cliffs Inc. Prentice-Hall, 1971. – 422 p.

9. Sadao Adachi *Properties of Semiconductor*

Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. – New Jersey: Wiley. – 2009. – 422 P.

10. Махний В.П., Слётон М.М., Демич Н.В., Слётон А.М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений // *Международ. науч. конф.* – Минск. – 2005. – 1. – С. 385-387.

11. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). – М.: Физматлит, 2004. – 432 с.

12. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shteplyuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – V.122, №6. – P. 1039-1041.

13. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск: Наука и техника, 1975. – 464 с.

14. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // *J. Luminescence*. – 1970. – 1-2. – P. 514-527.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2014 р.

CHEMICAL SENSORS

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

PACS 06.20.-f, 43.35.Yb
УДК 620.179.16

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЄМНІСНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ ТОНКОПЛІВКОВОЇ СТРУКТУРИ Al/ITO/ПОЛІІМІД/Al₂O₃

Л. В. Зайцева^{1,2}, Г. С. Хрипунов¹, Р. В. Зайцев¹, Б. М. Горкунов¹, А. Л. Хрипунова¹

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21,
61002, Харків, Україна, тел. +38(057)7315691

² ВАТ «Турбоатом», просп. Московський, 199, 61037, Харків, Україна, тел. +38(057)3492450
e-mail: zaitsev.poman@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЄМНІСНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ ТОНКОПЛІВКОВОЇ СТРУКТУРИ Al/ITO/ПОЛІІМІД/Al₂O₃

Л. В. Зайцева, Г. С. Хрипунов, Р. В. Зайцев, Б. М. Горкунов, А. Л. Хрипунова

Анотація. У статті розглянута ключова проблема безрідинного акустичного контролю металевих виробів та запропоноване новітнє рішення для дефектоскопії в умовах промислового виробництва. Основною особливістю рішення є використання тонкоплівкових гнучких шарів у ємнісних перетворювачах на основі структури Al/ITO/поліімід/Al₂O₃ загальною товщиною не більше 20 мкм. На підставі проведеного дослідження структурних та електричних властивостей шарів такої структури визначені оптимальні умови їх отримання для максимально ефективного використання у якості ємнісних перетворювачів. Створено дослідний зразок тонкоплівкового ємнісного перетворювача для акустичного контролю металевих виробів на основі структури Al/ITO/поліімід/Al₂O₃.

Ключові слова: тонкоплівковий перетворювач, ємнісний метод, дефектоскопія металів

INVESTIGATION OF CAPACITIVE CONVERTERS STRUCTURE BASED ON Al/ITO/POLYIMIDE/Al₂O₃ THIN-FILM COMPOSITION

L. V. Zaitseva, G. S. Khrypunov, R. V. Zaitsev, B. M. Gorkunov, A. L. Khrypunova

Abstract. The article considers the key issue of metal parts liquid free acoustic control and proposed innovative solutions for defectoscopy in industrial production. The main feature of the solution is using flexible thin-film capacitive transducers based on the ITO/polyimide/Al₂O₃ structure with total thickness less than 20 microns. Based on the research of structural and electrical properties of layers with such structure it has been established the optimal conditions to maximize the efficiency of their using as capacitive transducers. A prototype of thin-film capacitive transducer for metal parts acoustic control on the basis of Al/ITO/polyimide/Al₂O₃ composition it has been manufactured.

Keywords: thin film converter, capacitive method, defectoscopy of metals

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЕМКОСТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ Al/ITO/ПОЛИИМИД/Al₂O₃

Л. В. Зайцева, Г. С. Хрипунов, Р. В. Зайцев, Б. М. Горкунов, А. Л. Хрипунова

Аннотация. В статье рассмотрена ключевая проблема безжидкостного акустического контроля металлических изделий и предложено новейшее решение для дефектоскопии в условиях промышленного производства. Основной особенностью решения является использование тонкопленочных гибких емкостных преобразователей на основе структуры ITO/полиимид/Al₂O₃ общей толщиной не более 20 мкм. На основании проведенного исследования структурных и электрических свойств слоев такой структуры определены оптимальные условия их получения для максимально эффективного использования в качестве емкостных преобразователей. Создан исследовательский образец тонкопленочного емкостного преобразователя для акустического контроля металлических изделий на основе структуры Al/ITO/полиимид/Al₂O₃.

Ключевые слова: тонкопленочный преобразователь, емкостной метод, дефектоскопия металлов

Вступ

Подальший розвиток широко запроваджених акустичних методів [1] зумовлений необхідністю спрощення технології контролю макродефектів металевих виробів в умовах промислового виробництва. Основу таких методів складають традиційні п'єзоелектричні прилади, що реалізують акустичний метод з використанням спеціальних рідин для забезпечення необхідного акустичного контакту та потребують спеціальних технологій підготовки поверхонь, які спрямовані на

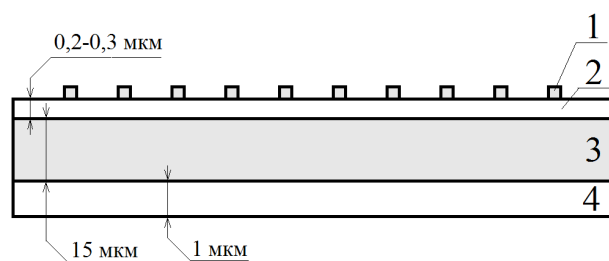
зменшення шорсткості поверхонь. Значний досвід практичного використання цього методу визначив області, в яких він не є ефективним для акустичного контролю виробів із забрудненою, ураженою корозією поверхнею, або поверхнею з покриттями будь-якої природи [2, 3]. Таким чином для потреб практичної дефектоскопії необхідно створити прилади, які дозволять проводити безрідинний акустичний контроль для виробів з непідготовленими поверхнями [4, 5].

Перспективними серед приладів без-ридинного акустичного контролю можуть бути засоби, створені на основі ємнісного способу генерації та прийому акустичних сигналів, який має принципово інший фізичний механізм генерації акустичного сигналу у об'єкті контролю, поверхня його є однією з обкладок ємнісної композиції та сама генерує сигнал без необхідності застосування рідини для забезпечення акустичного контакту. Однак існуючі ємнісні композиції не дозволяють отримувати необхідну чутливість методу. Згідно результатам досліджень класичних ємнісних перетворювачів для дефектоскопії ємнісним методом для збільшення чутливості та ефективності ємнісних перетворювачів доцільно: зменшувати товщину діелектричного прошарку та збільшувати величину його діелектричної проникності [6, 7]. Тому в роботі у якості діелектричного прошарку та основи для ємнісних перетворювачів було апробовано поліімідну плівку завтовшки 15 мкм, що на два порядки менше за товщини класичних діелектричних прошарків, які зазвичай виготовляються з пластини корунда товщиною 1 мм. Для формування електродів на поверхню поліамідної плівки осаджувалися шари Al та ITO (Indium Tin Oxide), а для підвищення величини діелектричної проникності – плівки Al_2O_3 . Температурний діапазон роботи зазначених шарів лежить у діапазоні від 0 до 350°C.

1. Методика отримання зразків та їх дослідження

При створенні ємнісного перетворювача зі структурою Al/ITO/поліімід/ Al_2O_3 було використано поліімід марки Upilex-S товщиною 15 мкм, поверхню якого було заздалегідь очищено. З однієї із сторін полііміду методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі на вакуумній установці ВУП-5М в наступних технологічних умовах було отримано шар ITO: довжина розрядного проміжку - 70 мм; час осадження – 30 хвилин; початковий залишковий тиск у вакуумній камері складав $3 \cdot 10^{-7}$ Па і робочий тиск в процесі розпилення мішені – $1,5 \cdot 10^{-4}$ Па; мішень ITO складалась з 90 вес. % In_2O_3 та 10 вес. % SnO_2 і пресувалась під тиском приблизно 12 кг/см²; температура підкладки складала 300 °C, питома

потужність магнетрону 0,28 Вт/см². На поверхні шару ITO було створено методом термічного резистивного розпилення на вакуумній установці ВУП-4 в наступних технологічних умовах струмопровідні доріжки із алюмінію: напилювання проводилося через відповідну маску при вакуумі 2×10^{-5} Па, підкладка при напилювання нагрівалася до 110 °C, час напилювання із вольфрамових випарників складав 120 с. З іншої сторони плівки полііміду в аналогічних до шару ITO технологічних умовах було отримано шар Al_2O_3 . Схематичне зображення перерізу такого приладу наведено на рисунку 1, а. За наведеною технологією було створено дослідний зразок тонкоплівкового ємнісного перетворювача для акустичного контролю металевих виробів, зовнішній вигляд якого наведено на рисунку 1, б.



а)



б)

Рис. 1. Схематичне зображення перерізу (а) та зовнішній вигляд (б) запропонованого тонкоплівкового ємнісного перетворювача: 1 – алюмінієві струмопровідні доріжки; 2 – шар ITO завтовшки 0,2-0,3 мкм; 3 – поліімідна плівка завтовшки 15 мкм; 4 – шар Al_2O_3 завтовшки 1 мкм.

Дослідження кристалічної структури плівкових шарів були проведені традиційним рентгенодифракційним методом [8] на рентгенівському апараті ДРОН – 4 з автоматичним записом дифракційного спектру за допомогою комп'ютера при неперервному 2θ -скануванні в інтервалі кутів $2\theta = 20^\circ \div 75^\circ$ з фокусуванням по Бреггу-Брентано ($q-2q$) у випромінюванні кобальтового анода. Також було проведено дослідження поверхонь шарів ІТО та Al_2O_3 за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-100У. Для контролю поверхневого електричного опору шарів використовувався чотиризондовий метод [9]. Дослідження діелектричної проникності поліамідної плівки та структури поліїмід/ Al_2O_3 були проведені для частот збуджуючих сигналів у діапазоні $10-10^7$ Гц, які генерувалися за допомогою генератора сигналів типу ГСС-20, а величина ємності конденсаторної структури вимірювалася за допомогою RLC-метру типу Е318.

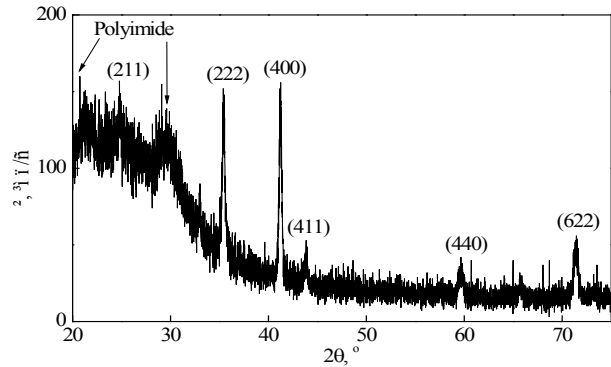
2. Результати та їх обговорення

Були отримані рентгендифрактограми та мікроснімки поверхні для шару ІТО та шару Al_2O_3 , (рис. 2 та рис. 3).

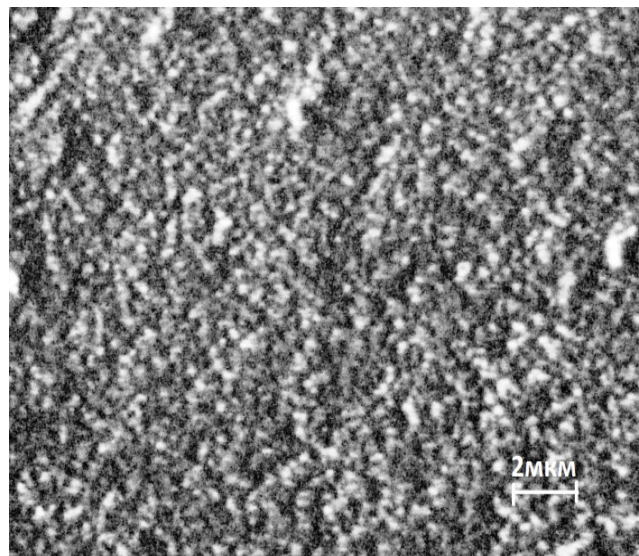
Аналіз рентгенодифрактограм шарів ІТО, отриманих методом неактивного магнетронного розпилення (рис. 2) показав, що усі шари мають кристалічну структуру стабільної кубічної модифікації In_2O_3 . Про останнє однозначно засвідчує наявність відбиттів від плоскостей (221), (222), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (622). Результати розрахунків відношень сумарної інтегральної інтенсивності всіх піків, що спостерігаються на дифрактограмі, до товщини шару ІТО вказують на наявність невеликої кількості рентгеноаморфної фази у зразках. Також експериментально було встановлено, що при температурі підкладки $300^\circ C$, зростання плівки відбувається з переважною орієнтацією в напрямку $\langle 111 \rangle$.

Аналіз структури шару Al_2O_3 показав, що усі шари мають кристалічну структуру стабільної ромбоєдричної модифікації $\alpha-Al_2O_3$ з параметрами решітки $a = 4,759 \text{ \AA}$, $c = 12,993 \text{ \AA}$. Про це однозначно засвідчує наявність відбиттів від плоскостей (012), (104), (110), (113),

(024) та (116). Аналіз рентгенодифрактограми показує, що шар Al_2O_3 має стабільну кристалічну структуру, і як наслідок, має стабільні відповідні структурі електричні параметри.



а)



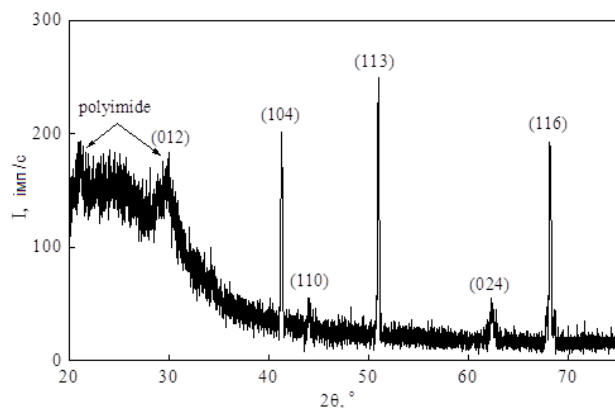
б)

Рис. 2. Рентгендифрактограма (а) та мікроснімок поверхні (б) шару ІТО, нанесеного на поліїмідну плівку.

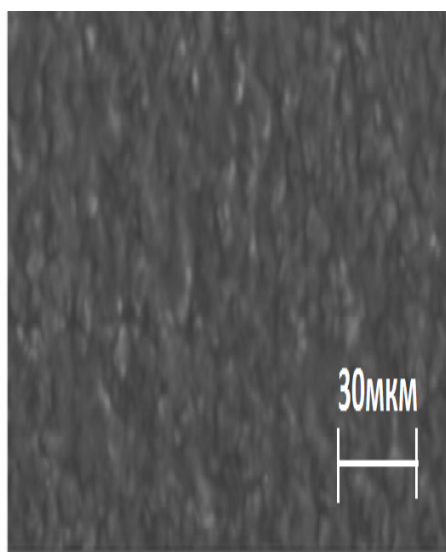
Встановлено, що поверхневий електроопір (R_{\square}) шарів ІТО дорівнює $8-15 \text{ Ом}/\square$. Дослідження е.р.с. Холла свідчать про те, що отримане значення питомого електроопору зумовлене концентрацією основних носіїв заряду від близько $8,3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ та рухливістю основних носіїв заряду на рівні $44 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Результати досліджень діелектричних властивостей свідчать про зростання величини

діелектричної проникності структури поліїмід/ Al_2O_3 , котра складає 8,5 - 11,5 відн. од., відносно поліїмідної плівки (3 - 3,9 відн. од.) приблизно у 3 рази при частотах збуджуючого сигналу у діапазоні 10 Гц – 10 МГц, що добре видно з рис. 4.



а)



б)

Рис. 3. Рентгендифрактограма (а) та мікроснімок поверхні (б) шару Al_2O_3 , нанесеного на поліїмідну плівку.

Зазначена обставина підтверджує припущення щодо можливості збільшення діелектричної проникності прошарку за рахунок нанесення на поліїмідну плівку тонкого шару Al_2O_3 . Для підтвердження можливості збільшення чутливості методу за рахунок використання ємнісного

перетворювача на основі структури $\text{Al}/\text{ITO}/\text{поліїмід}/\text{Al}_2\text{O}_3$ у порівняння з класичними перетворювачами було проведено дослідження серії зразків із алюмінію на частоті коливань 2,5 МГц. Отримані осцилограми прийнятих сигналів для обох типів перетворювачів при однаковій величині збуджуючого сигналу наведені на рис. 5.

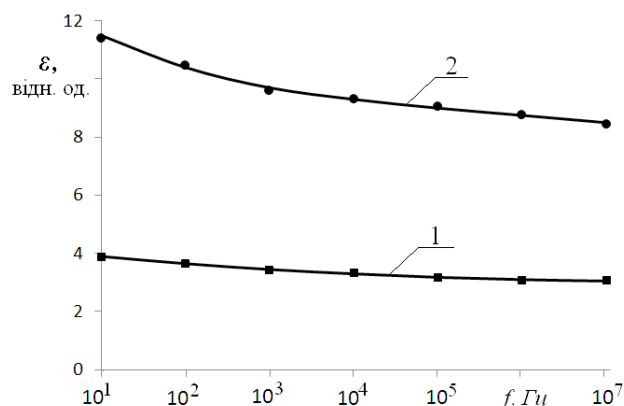


Рис. 4. Залежність діелектричної проникності поліїмідної плівки (1) та структури поліїмід/ Al_2O_3 (2) від частоти збуджуючого сигналу.

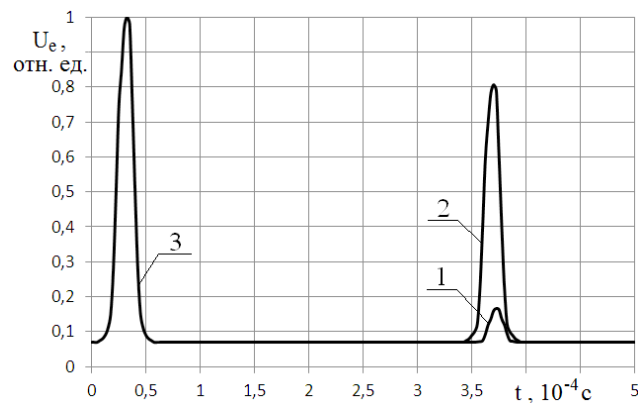


Рис. 5. Нормалізовані осцилограми прийнятих сигналів від класичного ємнісного перетворювача (1) та запропонованого тонкоплівкового на основі структури $\text{Al}/\text{ITO}/\text{поліїмід}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) у порівнянні з однаковим збуджуючим сигналом (3).

Як видно з рис. 5, величина прийнятого сигналу у разі використання тонкоплівкового перетворювача зростає у 7,6 рази у порівнянні з класичним перетворювачем, що добре корелює з проведеними вимірами діелектричної проникності діелектричних

шарів та з урахуванням зменшення товщини діелектричного прошарку. Таким чином, експериментально підтверджується зростання чутливості ємнісного методу у разі використання тонкоплівкових ємнісних перетворювачів на основі структури Al/ІТО/поліімід/Al₂O₃.

Висновки

1. Запропоновано використання у якості діелектричного прошарку при дефектоскопії металевих виробів ємнісним методом тонкої поліімідної плівки, товщина якої на два порядки менше за товщини класичних діелектричних прошарків, та складає 15 мкм, а величина діелектричної проникності дорівнює 3-4 відн. од., що дозволяє, відповідно, підвищити чутливість ємнісного методу приблизно у 100 разів.

2. При температурі підкладки 300 °С та питомій потужності магнетрону 0,31 Вт/см² на поліімідних плівках фірми Upilex були отримані шари ІТО товщиною 0,2-0,3 мкм з поверхневим електроопором 8 Ом/□, при цьому концентрація носіїв заряду становила $8,3 \times 10^{20}$ см⁻³, рухливість - 44 см²/(В·с).

3. Було встановлено, що додаткове використання тонких кристалічних плівок Al₂O₃, осаджених на підкладку з поліімиду, дозволяє підвищити величину діелектричної проникності прошарку ємнісного перетворювача від 3-4 відн. од, характерних для поліімиду, до 8,5-11,5 відн. од. Отримане зростання величини діелектричної проникності дозволяє додатково не менш ніж у 3 рази підвищити чутливість ємнісного методу.

4. Створено дослідний зразок тонкоплівкового ємнісного перетворювача для акустичного контролю металевих виробів на основі структури Al/ІТО/поліімід/Al₂O₃.

5. Проведено експериментальне дослідження дослідного зразка та встановлено, що використання тонкоплівкового ємнісного перетворювача на основі структури Al/ІТО/поліімід/Al₂O₃ підвищує чутливість ємнісного методу у 7,6 рази.

Список використаної літератури

[1] В.Е. Paton, V.A. Troickiy, Yu.M. Posypai-ko. Nerazrushashiy kontrol' v Ukraine // Inform. Bul. Ukrainського obshestva nerazrushaushego kontrolya i technicheskoy diagnostiki, 2(18), pp. 5-9 (2003).

[2] V.A. Troickiy. Kratkoe posobie po kontrolyu kachestva svarnykh soedineniy. K.: IES im. E.O. Patona, 224 s. (1997).

[3] I.P. Bilokur Akusticheskii kontrol'. K.: IZMN, 224 s. (1997).

[4] Nerazrushashiy kontrol': spravochnik v 7 t. / Pod obsh. red. V.V. Klueva. M.: Mashinostroyeniye, 829 s. (2005).

[5] O.M. Karpash Nerazrushashiy kontrol' i technicheskaya diagnostika neftegazovogo oborudovaniya i instrumenta // Metody i pribory kontrolya kachestva, 1, pp. 22-24 (1997).

[6] S.G. Lvov, L.V. Glebova. Maket pribora dlya ultrazvukovogo kontrolya emkostnym sposobom // Vestnik NTU "KhPI": Sbornik nauchnykh trudov. «Electroenergetika i preobrazovatel'naya tehnika», 41, pp.128-131 (2012).

[7] B.M. Gorkunov, I.V. Tyupa, L.V. Glebova. Teoriya vzbuzhdeniya i priema akusticheskikh voln emkostnym preobrazovatelem // Technicheskaya diagnostika i nerazrushayushiy kontrol, 3, pp.35-39 (2011).

[8] Ya.S. Umanskiy. Rengenografiya metallov I poluprovodnikov. M.: Metallurgiya, 496 s. (1969).

[9] V.V. Batavin, Yu.A. Koncevoy, Yu.V. Fedorovich. Izmerenie parametrov poluprovodnikovykh materialov i struktur, M.: Radio i svyaz (1985).

Стаття надійшла до редакції 27.11.2014 р.

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

УДК 66.099, 608.1

СИНТЕТИЧНІ АНТИМЕЛАМІН-РЕЦЕПТОРИ НА БАЗІ МОЛЕКУЛЯРНО ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ФЕРМЕНТНОГО ПСЕВДОІМУНОАНАЛІЗУ

К. М. Музика, М. М. Рожицький

Харківський національний університет радіоелектроніки,
лаб. Аналітичної оптикоелектроніки,
61166, Україна, м. Харків, пр. Леніна, 14
E-mail: mkm@kture.kharkov.ua

СИНТЕТИЧНІ АНТИМЕЛАМІН-РЕЦЕПТОРИ НА БАЗІ МОЛЕКУЛЯРНО ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ФЕРМЕНТНОГО ПСЕВДОІМУНОАНАЛІЗУ

К. М. Музика, М. М. Рожицький

Анотація. Показана можливість застосування синтетичних рецепторів (отриманих на базі технології твердофазного молекулярного імпринтингу) як дешевої альтернативи антитілам в ході проведення твердофазного імуноферментного визначення меламіну. Попередні квантово-хімічні розрахунки дали можливість обґрунтувати вибір найкращого кан-дидата-мономера (серед міні-бібліотеки з 13 мономерів) під час створення за технологією молекулярного імпринтингу «штучного рецептора» на меламін, а саме, акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти. Межа визначення меламіну конкурентним методом становила 0.0058 нМ (5.8 пМ), лінійний діапазон концентрацій: 0.01 – 1 нМ. Чутливість визначення меламіну даним методом вища (втричі), ніж ELISA-аналіз, що базується на антитілах.

Ключові слова: молекулярно імпринтований полімер, наночастинки, твердофазний імуноферментний аналіз, штучний рецептор, меламін, конкурентний аналіз

SYNTHETIC ANTI-MELAMINE RECEPTOR BASED ON MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS FOR PSEUDO-ELISA

K. M. Muzyka, M. M. Rozhitskii

Abstract. It is shown the possibility of using synthetic receptors (based on solid-phase molecular imprinting) as a cheaper alternative to antibodies during the ELISA detection of melamine.

Previous quantum-chemical calculations allowed to justify the choice (among a mini-library of 13 monomers) of the best functional monomer, namely, acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid to create "artificial receptor" on the melamine based on molecular imprinting technology. The detection limit for melamine using competitive method was 0.0058 nM (5.8 pM), the linear concentration range: 0.01 – 1 nM. The sensitivity of this method of melamine detection three times above than the ELISA analysis using antibodies.

Keywords: molecularly imprinted polymers, nanoparticles, enzyme-linked immunosorbent assay, artificial receptor, melamine, competitive assay.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНТИМЕЛАМИН-РЕЦЕПТОРЫ НА БАЗЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПСЕВДОИМУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Е. Н. Музыка, Н. Н. Рожницкий

Аннотация. Показана возможность применения синтетических рецепторов (полученных на базе технологии твердофазного молекулярного импринтинга) в качестве дешевой альтернативы антителам при проведении твердофазного иммуноферментного определения меламина. Предыдущие квантово-химические расчеты позволили обосновать выбор наилучшего кандидата-мономера (среди мини-библиотеки из 13 мономеров) при создании с использованием технологии молекулярного импринтинга «искусственного рецептора» меламина, а именно, акриламид-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты. Предел обнаружения меламина конкурентным методом составила 0.0058 нМ (5.8 пМ), линейный диапазон концентраций: 0.01 – 1 нМ. Чувствительность определения меламина данным методом выше (в три раза), чем ELISA-анализ, основанный на использовании антител.

Ключевые слова: молекулярно импринтированные полимеры, наночастицы, твердо-фазный иммуноферментный анализ, искусственный рецептор, меламина, конкурентный анализ.

Вступ

Сучасний розвиток біомедичної техніки поставив до першочергових задач створення високоточних первинних чутливих елементів для систем селективного експрес-аналізу рідких і газових середовищ, що поєднують високу специфічність і чутливість визначення з коротким (хвилини) часом детектування, зручністю, простотою і мініатюрністю. Важливе місце серед таких елементів за останні 10

-15 років міцно посів цілий ряд ферментних сенсорів, що базуються на принципах імуноаналізу [1]. *Імуносенсиори* – біотехнологічні пристрої, в яких перетворювач сигналу, що виникає в процесі біохімічного розпізнавання певного агента, знаходиться в безпосередньому контакті з іммобілізованим високоспецифічним рецептором, що являє собою антиген або антитіло в залежності від мети аналізу та його схеми.

До імуносенсорів належать ферментні, флуоресцентні, волоконно-оптичні імуносенсори, імуносенсори на основі польових транзисторів, оптичні системи, п'єзоелектричні системи, мікрохвильові системи, прилади на основі резонансу поверхневих плазмонів і перетворювачі, чутливі до конформації. Такі пристрої широко увійшли до аналітичної практики і використовуються у різноманітних областях медицини, сільського господарства, мікробіологічної та харчової промисловості, в охороні навколишнього середовища [2].

Одним з перспективних напрямків у галузі розвитку сенсорних пристроїв, які об'єднують специфічність дії антитіл і ферментів, є *пошук альтернативи природним антитілам*. Це пов'язано з тим, що антитілам притаманні такі недоліки, як [3]:

- методична складність отримання, оскільки напрацювання антитіл на гаптени включає отримання активованого похідного гаптenu, його кон'югування з білком, тестування кон'югатів, імунізацію і вибір оптимальних препаратів антитіл;
- необхідності роботи з тваринами;
- невисока відтворюваність синтезів, оскільки властивості антитіл істотною мірою залежать від індивідуальних особливостей тварини-донора;

- обмеження для аналізу високотоксичних сполук та імуносупресорів;

- неможливість проведення аналізу в органічних середовищах, агресивних відносно до імуноглобулінів;

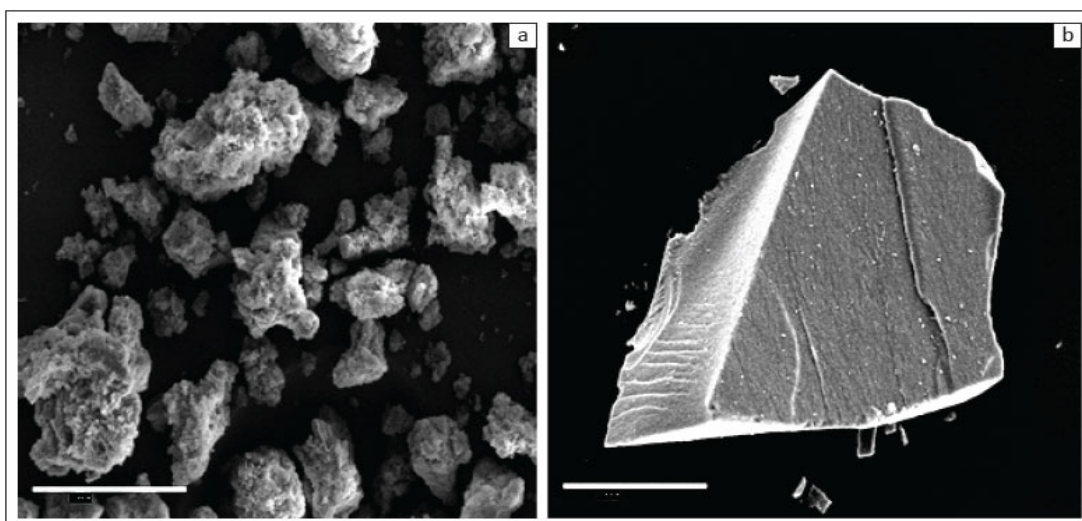
- нестабільність у широкому діапазоні температур і рН.

У свою чергу, сенсори на базі *молекулярно імпринтованих полімерів* (МІПів), дозволили б уникнути вищеперерахованих недоліків. Аналіз на основі МІПів можна назвати псевдоімуноаналізом [4]. Для того щоб на основі МІПів створити «*синтетичні рецептори*», які б витіснили антитіла з технологічної ніші виробництва сенсорів без радикальних змін у методах аналізу, необхідно, щоб МІПи:

- запозичили такі властивості антитіл, як розчинність, розміри, специфічність, афінність, наявність епітопів (антигенних детермінант);

- зберігали свої основні переваги (низька вартість, швидкість виготовлення, висока стабільність).

Раніше було описано декілька прикладів із застосування МІП у твердофазному імуноферментному аналізі (ELISA) [5-7]. Проте, головними недоліками МІПів, які використовувалися в даних роботах, є гетерогенність ділянок зв'язування за афінністю і специфічністю.



Source: Kaye et al.²⁷
FIGURE 4: Scanning electron micrographs of the polymer particles: (a) molecular imprinted polymer II granules; and (b) blank co-polymer granules.

Рис. 1. Фотографія отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа МІП-частинок, отриманих методом полімеризації в масі.

Подолання цих проблем безпосередньо залежить від зміни технології виготовлення «синтетичних рецепторів». Так, дотепер для синтезу МППів найбільш широко використовується метод полімеризації в масі (*bulk polymerization*) [8]. Стандартний протокол отримання МППів цим способом включає декілька стадій: приготування реакційної суміші; реакція полімеризації; механічне розмелювання жорсткого пористого полімерного моноліту з утворення полімерних частинок (вони мають неправильну форму, див. рис. 1) у мікронних розмірів, відмивання полімеру. Основним недоліком даного методу є те, що ділянки молекулярного розпізнавання МППів, отриманих даним методом, знаходяться всередині макропористої структури, їх доступність для молекул шаблону обмежена, що ускладнює використання таких МППів як «синтетичних рецепторів».

Створення «синтетичних рецепторів» стає більш можливим з використанням МППів у вигляді наночастинок правильної форми, оскільки це дозволило знизити гостроту проблеми стеричних ускладнень і підвищити відтворюваність аналізу.

Синтезуючи МПП методом твердофазного синтезу (див. наші попередні роботи

[9-10]), можна отримати МППи нанорозмірів. На рис. 2 показано фото антимеламін-МПП-наночастинок, які були синтезовані нами.

Зауважимо, що у попередній роботі [11] з використанням квантово-хімічного методу нами було показано, що серед 13 розглянутих функціональних мономерів, акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота (АМПК) утворює найбільш енергетично вигідний комплекс з меламіном, а аліламін – найслабший. Тому у даній роботі як функціональний мономер обрано (АМПК) та аліламін (для порівняння). Вибір меламіну як шаблону зумовлений актуальністю спрямування зусиль на розробку сенсорів для його визначення, наприклад, беручи до уваги сумнозвісний «меламіновий скандал» у Китаї [12, 13].

Метою даної роботи є дослідження молекулярної взаємодії «штучний рецептор» - меламін в умовах імуноферментного аналізу для оцінки можливості використання МПП-наночастинок як альтернативи антитілам в ході виготовлення імуносенсорів.

Матеріали

Матеріали для підготовки твердої фази: скляні кульки (75 мкм, Sigma-Aldrich), NaOH,

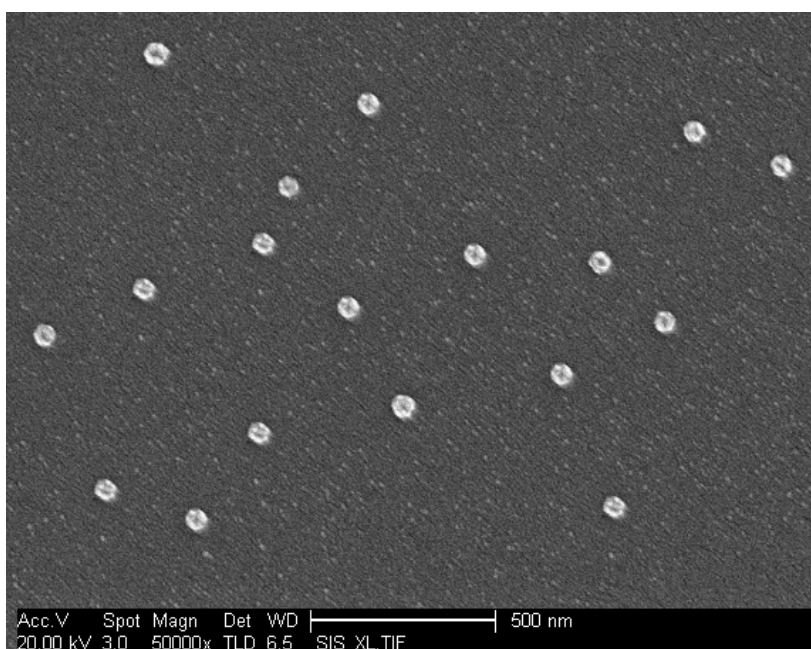


Рис. 2. Фотографія отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа антимеламін-МПП-наночастинок (65 нм), отриманих методом твердофазного синтезу.

толуол, ацетон, глутаровий альдегід, фосфатно-сольовий буфер (рН 7.2), бідистилят, меламін.

Передполімеризаційна суміш: акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота (АМПСК) (Aldrich), акрилонітрил (Aldrich), атразин (Aldrich), етиленгліколь метакрилат фосфат (Aldrich), тримети-лолпропантріметакрилат (Aldrich), моногідрат 2-морфоліноетансульфонової кислоти (Fluka), диметилформамід.

Матеріали для ІФА: меламін, фосфатний буфер, 0.1 М MES буфер (2- (N-морфоліно) етансульфонова кислота), пероксидаза хро ну (ПРХ) (peroxidase from horse-radish) (10 мг), 1-етил-3- (3-диметиламінопропіл)-карбодіїмід (ЕДК), N-гідроксисукцінімід (ГС), 3,3', 5,5'-тетраметилбензидин (ТМБ) (Sigma-Aldrich, UK), 96-лунковий полістирольний планшет.

Методи

Твердофазний синтез

Технологія твердофазного синтезу антимеламін-МПП-наночастинок описана в нашій попередній роботі [10]. Процедура отримання МППів включала основні кроки:

- іммобілізація молекул шаблону (меламіну) на твердій фазі (скляних кульках);
- підготовка передполімеризаційної суміші (функціональний мономер АМПК, зшиваючий мономер, ініціатор полімеризації);
- проведення УФ-полімеризації шаблону, розміщеного на скляних кульках і залитого передполімеризаційною сумішшю;
- промивання полімеризаційної суміші розчинником за низької температури (з метою промивання від мономерів, які не прореагували, та низькоафінних частинок);
- промивання полімеризаційної суміші розчинником за високої температури (з метою отримання розчину з високоафінними МПП-наночастинками).

Твердофазний псевдоімуноферментний аналіз (ТПФА)

Процес ТПФА проводився у декілька етапів:

Підготовка кон'югату ПРХ-меламін.

ПРХ (10 мг) розчиняли в MES-буфері (0.1 М) з рН 6 (1 мл), в який додавали ЕДК (0.4 мг), ГС (0.6 мг). Реакція проходила за кімнатної температури протягом 15 хв. Шляхом центрифугування з використанням спеціального фільтра (Millipore Amicon Ultra centrifugal filter unit (30 kDa MWCO)) буфер видаляли. В отриманий концентрований розчин ПРХ додавали меламін (28 мг), попередньо розчинений у 10 мл фосфатного буфера з рН 7.4, і залишали інкубуватися 2 години. Для блокування СООН-груп ПРХ, які не прореагували з меламіном, у кон'югат додавали розчин етаноламіну (1мМ) і залишали на 15 хв. Далі в розчин інжектували 5 мл фосфатного буфера і переливали у фільтр (Millipore Amicon Ultra centrifugal filter unit (30 kDa MWCO)) для подальшого центрифугування, з метою видалення меламіну, що не прореагував. Процедуру центрифугування повторювали 10 разів, щоразу додаючи 5 мл фосфатного буфера. Після промивання отриманий концентрований кон'югат ПРХ-меламін, розчинили в 2 мл дистильованої води, зрештою зливаючи розчин у мікропробірку типу Eppendorf, яку помістили в морозильну камеру (за -18°C) для подальшого використання і тривалого зберігання кон'югату.

Іммобілізація анти-меламін МПП-наночастинок на поверхні лунок планшета.

Синтезовані за протоколом, описаним у нашій попередній роботі [10], антимеламін-МПП-наночастинок (40 мкл, 0.058 мг*мл⁻¹), були інжектовані за допомогою багатоканального дозатора в лунки 96-лункового планшета, який залишили відкритим на 12 годин (на ніч) для випаровування розчинника (води). Після чого на поверхні лунок планшета (4×12 лунок) утворився (завдяки адсорбції) шар антимеламін-МПП-наночастинок. Для запобігання адсорбції ПРХ-меламін кон'югату на стінках лунок планшета, їх промивали фосфатним буфером (2 × 250 мкл), заповнили на 1 годину блокувальним розчином (фосфатний буфер (300 мкл), бичачий альбумін (0.1%) та сурфактант ((Tween 20 (1%)) і (для вимивання блокуючого реагенту) промили фосфатним буфером (3 × 250 мкл).

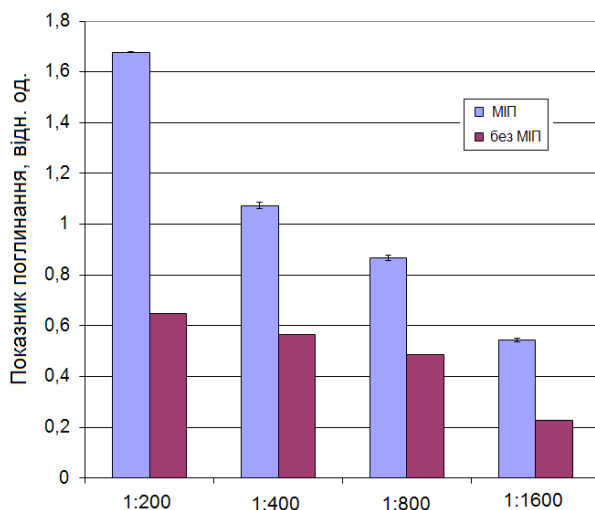


Рис. 3. Гістограма середньоарифметичних значень показника поглинання розчину кон'югату різних концентрацій після ферментативної реакції у лунках з МІП і без МІП-покриття.

Пошук оптимальної концентрації ПРХ-меламін кон'югату

З метою пошуку оптимальної концентрації ПРХ-меламін кон'югату його розбавляли водою в різних співвідношеннях (1: 200, 1: 400, 1: 800, 1: 1600). 100 мкл кон'югату кожної з концентрацій вводили у лунки планшета так, щоб кожному ряду відповідала одна з концентрацій. Інкубацію проводили у темряві за кімнатної температури (протягом години), після чого лунки планшета промивали блокувальним розчином (3×300 мкл) і додавали особливий хромоген (ТМБ) (100 мкл). Внаслідок у лунці планшета проходила ферментативна реакція з утворенням пофарбованої у блакитний колір речовини, інтенсивність забарвлення якої залежить від концентрації кон'югату. Після фарбування ферментативна реакція зупинялася додаванням «стоп-реагенту» H_2SO_4 (0.5 М, 100 мкл). Оцінка результату зміни кольору (з блакитного на жовтий) проводилася за оптичною щільністю, яка вимірювалася за допомогою багатоканального спектрофотометра (Дупех, UK) на довжині хвилі 450 нм. За результатами спектрофотометричних досліджень було побудовано гістограму розподілу середньоарифметичних значень показників поглинання для кожної з концентрацій кон'югату (див. рис. 3). Оптимум концентрації кон'югату відповідав місцю на гістограмі з найбільшою різницею у висоті стовпців (по-

казників поглинання) для лунок з МІП і без. Як видно з рис. 3, найбільша різниця в оптичних щільностях лунок з МІП-покриттям і без відповідає розбавленню кон'югата з водою у співвідношенні 1:200.

Проведення конкурентного (ТПА) аналізу

Процедура конкурентного ТПА полягала у наступному: до МІП-наночастинок, іммобілізованих на твердій фазі, водночас додали меламін і кон'югат. Для побудови калібрувального графіка було підготовано концентраційний ряд з 12-ти розчинів меламіну (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0, 10^2 , 10^3 нМ), які в об'ємі 40 мкл ін'єктувалися в лунки планшета. Концентрація кон'югату була постійною (відповідала розбавленню 1:200). Під час проведення реакції кон'югат і аналіт (меламін) конкурували за активні центри МІП-наночастинок, іммобілізованих на твердій фазі. Для видалення компонентів, що прореагували, після завершення інкубації лунки промивали блокувальним розчином (3×300 мкл). Потім додавали субстрат ТМБ і очікували, поки відбудеться зміна кольору на блакитний у ході ферментативної реакції. Сірчана кислота (100 мкл) слугувала «стоп-реагентом» і змінила колір розчину на жовтий. Забарвлена в жовтий колір форма з максимумом оптичного поглинання за 450 нм реєструвалася фотометрично.

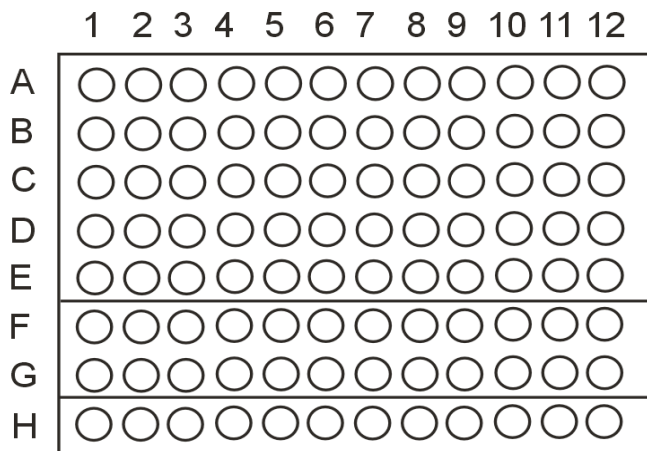


Рис. 4. Схематичне зображення 96-лункового планшету, в якому проводився експеримент.

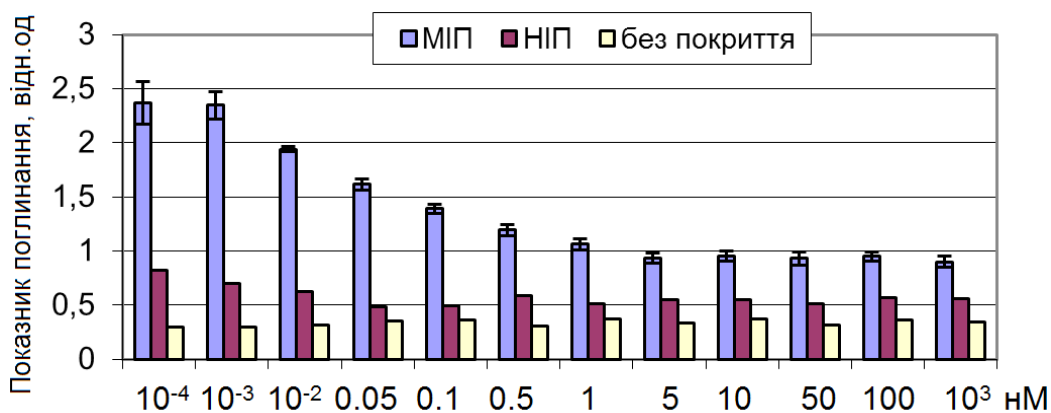


Рис. 5. Гістограма розподілу середньоарифметичних значень показника поглинання у лунках після проведення ферментативної реакції конкурентного аналізу.

На рис. 4 наведено схематичне зображення 96-ти лункового планшету, в якому проводився експеримент. Кожен стовпець відповідав різним концентраціям меламіну.

Лунки рядка H не містили МІП-покриття, лунки рядка FG мали так зване НІП-покриття (покриття, в якому використовувався антимеламін-МІП з акрилонітрилу), решта лунок (рядки від A до E) містили антимеламін-МІП-покриття з АМПК. Гістограма розподілу середньоарифметичних значень показників поглинання у лунках після проведення ферментативної реакції конкурентного аналізу наведена на рис. 5.

На рис. 6 зображений калібрувальний графік для визначення концентрації меламіну методом конкурентного псевдоімуноаналізу на основі МІП-наночастинок.

Результати та обговорення

У даній роботі як фермент тест-системи використовувалася пероксидаза хрому (ПРХ), вибір якої обумовлювався її високою питомою каталітичною активністю, доступністю, стабільністю, простотою детекції. Як субстратний реагент ПРХ застосовували ТМБ – неканцерогенний замінник бензидину, продукт окислення якого пероксидом водню за наявності пероксидази дає інтенсивно забарвлену сполуку, яку реєстрували спектрофотометрично з довжиною хвилі 450 нм. Первинним процесом у псевдо-ІФА на основі МІП (як і будь-якого імунохімічного процесу) є стадія «впізнавання» сполуки, що визначається специфічним до нього антитілом (наноМІП). Оскільки процесу утворення псевдоімунохімічних комплексів зумовлені афінністю, концентраціями

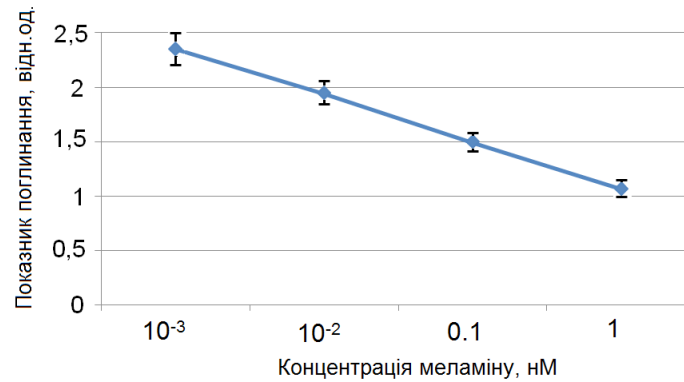


Рис. 6. Калібрувальний графік для визначення меламіну методом конкурентного псевдоімуноаналізу на основі МПІ-наночастинок. Стандартне відхилення не більше 0.12.

компонентів та умовами реакції, то достатнім для визначення вихідної концентрації аналіту є кількісна оцінка псевдоімуноних комплексів, що утворилися. Як видно з рис. 6, величина сигналу, що детектується (показника поглинання) знаходиться у зворотній залежності від концентрації речовини, яка визначається (меламіну).

Аналіз висоти стовпців на гістограмі (рис. 5) показує, що за концентрації меламіну 10^{-4} нМ він не детектується, оскільки концентрація кон'югату суттєво вища. При збільшенні концентрації меламіну, починаючи з 10^{-3} нМ і до 5 нМ, спостерігається спад величини показника поглинання, що пояснюється втраченою забарвленого кон'югату, який перестає утворювати псевдоімунокомплекс з МПІ-наночастиною і легко вимивається буфером. Тобто в даному діапазоні концентрацій меламіну достатньо, щоб витіснити кон'югат у ході «конкуренції» за порожнину у МПІ-наночастиці, компліментарну за формою меламіну. Аналіз рис. 5 вказує на те, що лінійний діапазон концентрацій знаходиться у межах 0.01 – 1 нМ. У даній роботі межа визначення меламіну становить 0.0058 нМ (5.8 пМ), що втричі менше, ніж ELISA-аналіз, що базується на антитілах [14]. Слід зауважити, що в ході використання МПІв на основі акрилонітрилу, змін у сигналі абсорбції практично непомітно (див. рис. 5 (для НПІ)), що свідчить про низьку афінність таких МПІ-наночастинок до меламіну.

Висновки

Таким чином, у даній роботі показано можливість використання МПІ-наночастинок, отриманих методом твердофазного синтезу як адекватної і дешевої альтернативи антитілам – чутливим елементам пристроїв імуноферментного аналізу. Зауважимо, що комерційна ціна МПІв знаходиться у діапазоні \$0.1–0.5 за мг, у той час як вартість антитіл \$100–1000 за мг) [15]. Попередні теоретичні дослідження щодо розрахунків енергетичних параметрів комплексів дали можливість показати особливості процесу комплексоутворення в системі меламін-функціональний мономер та і обрати найкращий (серед міні-бібліотеки з 13 сполук) мономер для створення «синтетичного рецептора» на меламін. Проведені експериментальні дослідження (ТПІА) підтвердили, що МПІ-наночастинок на основі АМПК можуть бути альтернативою антитілам (за афінністю) в ході визначення меламіну. В свою чергу, на основі акрилонітрилу, енергія взаємодії якого з меламіном у воді (-3,29 ккал/моль), що вдесятеро менше, ніж АМПК-меламін (-36,18 ккал/моль), було неможливо створити «штучний рецептор» з високою афінністю до меламіну в умовах імуноферментного аналізу. Це підтверджує роль попередніх теоретичних розрахунків у науковому обґрунтуванні технології молекулярного імпринтингу щодо синтезу «синтетичних рецепторів».

Подяки

Автори висловлюють подяку проф. Пілецькому С. А. (Лестерський університет, Велика Британія) за можливість використання

обладнання та реактивів для проведення експерименту, описаного у даній роботі, а також за плідні поради та обговорення ходу і результатів роботи.

Список використаної літератури

- [1]. F. Ricci, G. Volpe, L. Micheli, G. Palleschi. A review on novel developments and applications of immunosensors in food analysis // *Analytica Chimica Acta*, 605, pp. 111–129 (2007).
- [2]. C. Moina, G. Ybarra Chap. 4 Fundamentals and Applications of Immunosensors. in *Advances in Immunoassay Technology* Edited by Norman H. L. Chiu and Theodore K. Christopoulos, pp.65-80.
- [3]. B. Ban, D. A. Blake Chap. 1 Recombinant Antibodies and Non-Antibody Scaffolds for Immunoassays. in *Advances in Immunoassay Technology* Edited by Norman H. L. Chiu and Theodore K. Christopoulos, pp.3-22.
- [4]. M.C. Moreno-Bondi, M.E. Benito-Peña, J.L. Urraca, G. Orellana. Immuno-like assays and biomimetic microchips // *Top Curr Chem.*, 325, pp. 111-164 (2012).
- [5]. Y.W. Tang, G.Z. Fang, S. Wang, J.W. Sun, K.Qian. Rapid Determination of Metolcarb Residues in Foods Using a Biomimetic Enzyme-Linked Immunosorbent Assay Employing a Novel Molecularly Imprinted Polymer Film as Artificial Antibody // *Journal of AOAC International*, 96 (2),pp. 453-458 (2013).
- [6]. D.Y. Zhao, X.G. Qiao, Z.X. Xu, R. Xu, Z.H. Yan. Development of a biomimetic enzyme-linked immunosorbent assay method based on a hydrophilic molecularly imprinted polymer film for determination of olaquinox in chick feed samples // *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*, 34(1), pp.16-29 (2013).
- [7]. S.A. Piletsky, E.V. Piletska, B.N. Chen, K. Karim, D. Weston, G. Barrett, P. Lowe, A.P.F. Turner. Chemical grafting of molecularly imprinted homopolymers to the surface of microplates. Application of artificial adrenergic receptor in enzyme-linked assay for α -agonists determination // *Analytical Chemistry*, 72 (18), pp. 4381-4385 (2000).
- [8]. C. Alexander, H.S. Andersson, L.I. Andersson, R. J. Ansell, N. Kirsch, I.A. Nicholls, J. Mahony and M. J. Whitcombe. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003. Review // *J of molecular recognition*, 19, pp. 106-180 (2006).
- [9]. K. Muzyka, K. Karim, A. Guerreiro, A. Poma and S. Piletsky. Optimisation of the synthesis of vancomycin-selective molecularly imprinted polymer nanoparticles using automatic photoreator // *Nanoscale Research Letters*, 9 (1), pp. 154-161, 2014.
- [10]. К. Музика «Штучні рецептори» на базі технології молекулярного імпринтингу в умовах поверхневого плазмонного резонансу // *Вісник НТУ «ХП»*, №21(1130), с. 3-8 (2015).
- [11]. К.М. Музика Обчислювальний експеримент в обґрунтуванні вибору функціонального мономеру для «штучного рецептора» на меламін // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*, Т. 11 (1), с. 33-41 (2014).
- [12]. C.Y. Chu, C.C. Wang. Toxicity of melamine: the public health concern // *Journal of environmental science and health, Part C: Environmental carcinogenesis and ecotoxicology reviews*, 31(4), pp. 342-386 (2013).
- [13]. K. Sharma, M. Paradakar. The melamine adulteration scandal (Review) // *Food Security*, 2(1), pp. 97-107 (2010).
- [14]. J. Lampinen, A. Perälä, and R.-R. Harinen High Sensitivity ELISA Assays for the Detection of Melamine Residuals in Milk // *Thermo Fisher Scientific, Application Note: AP-MIB-MSFC03-1108* (2008).
- [15] K. Muzyka, S. Piletsky, M.Rozhitskii Chap. 5 in *Handbook of Molecularly Imprinted Polymers*, Eds. C.Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, pp. 197-228, A Smither Group Company, UK (2013).

Стаття надійшла до редакції 20.05.2015 р.

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 539.216.2

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВКИ, ЩО ВИРОЩЕНА НА ОСНОВІ ІІІ-ІІТРИДІВ

Р. М. Балабай¹, Д. Ю. Грицуля², П. В. Мерзликін³, О. Ю. Тарасова⁴

Криворізький національний університет, пр. Гагаріна 54, м. Кривий Ріг, 50086.
E-mail: ¹oks_pol@cabletv.dp.ua, ²gritsulia.dariya@kdpu.edu.ua, ³linuxoid@ukr.net,
⁴echernonog@gmail.com

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВКИ, ЩО ВИРОЩЕНА НА ОСНОВІ ІІІ-ІІТРИДІВ

Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова

Анотація. Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів, повні енергії для плівок GaN та твердих розчинів AlGaN у присутності парової фази Al. Обчислені величини енергетичних бар'єрів, які потрібно подолати атому Al, щоб наблизитися до поверхні (0001)Ga на відстань 0,307 Å. Найбільші енергетичні витрати приходяться на рух у напрямку атома Ga, найменші – до позиції середини умовної лінії зв'язку між атомами Ga. Отримані зміни висоти енергетичного бар'єру, який потрібно подолати атому Al, щоб замінити атом Ga, для деформованої плівки GaN у порівнянні з недеформованою. Визначено, що рівномірне стискання до 10% майже не змінює висоту бар'єру (він збільшується всього на 1,7%), тоді як рівномірне розтягування плівки на 10% збільшує його на 14%.

Ключові слова: обчислення із перших принципів, формування плівок AlGaN, енергетичні характеристики атомних конфігурацій

ENERGY CHARACTERISTICS OF THE FILM WHICH IS GROWN UP ON THE BASIS OF III-NITRIDES

R. M. Balabai, D. Yu. Gritsulia, P. V. Merzlikin, E. Yu. Tarasova

Abstract. By means of methods of functionality of electronic density and pseudo-potential from the first principles distributions of density of valent electrons, total energies for films of GaN and solid AlGaN solutions in the presence of the steam phase Al are received. Sizes of energy barriers which the atom of Al has to overcome are calculated to come nearer to a surface (0001) – Ga on distance 0,307 Å. The biggest power expenses fall on a movement to atom of Ga, the smallest – to a position of the middle of the conditional communication line between atoms of Ga. Changes of height of an energy barrier which the atom of Al needs to overcome to replace atom of Ga, for the deformed GaN film in comparison with not deformed are recorded. It is defined that uniform compression to 10% almost doesn't change the barrier height (it increases by only 1,7%) whereas uniform extension of a film for 10% increases its height by 14%.

Keywords: calculations from the first principles, forming of AlGaN film, energy characteristics of atomic configurations

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНКИ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ОСНОВЕ III-НИТРИДОВ

Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, Е. Ю. Тарасова

Аннотация. Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены распределения плотности валентных электронов, полные энергии для пленок GaN и твердых растворов AlGaN в присутствии паровой фазы Al. Вычислены величины энергетических барьеров, которые должен преодолеть атом Al, чтобы приблизиться к поверхности (0001)Ga на расстояние 0,307 Å. Самые большие энергетические затраты приходятся на движение в направлении к атому Ga, наименьшие – к позиции середины условной линии связи между атомами Ga. Зафиксированы изменения высоты энергетического барьера, который нужно преодолеть атому Al, чтобы заместить атом Ga, для деформированной пленки GaN по сравнению с недеформированной. Определено, что равномерное сжатие до 10% почти не меняет высоту барьера (он увеличивается всего на 1,7%), тогда как равномерное растягивание пленки на 10% увеличивает его высоту на 14%.

Ключевые слова: расчеты из первых принципов, формирование пленок AlGaN, энергетические характеристики атомных конфигураций.

Вступ і постановка задачі

Останнім часом широкозонні напівпровідники на основі нітриду привертають багато уваги як перспективні матеріали для оптоелектронних пристроїв [1]. Крім того, ці матеріали реагують на ультрафіолетове світло [2]. Транзистори з високою

рухливістю електронів на основі III-нітридів широко використовують при виготовленні високочастотних пристроїв у зв'язку з дуже вигідною для режиму перемикачів комбінацією широкої забороненої зони із гарними транспортними властивостями електронів [3]. Нові тонкоплівкові технології потребують

високоякісних матеріалів AlN, GaN та їх сплаву AlGaIn. Існують дві основні проблеми у загальній реалізації технології виготовлення AlGaIn [4]. Ціми проблемами є: (1) наявність високих концентрацій власних дефектів і зовнішніх домішок у AlGaIn, які можуть знизити ефективність опто-електронних приладів, і (2) різниця темпів при одночасному зростанні III- та N-полярними поверхнями. Незважаючи на значний експериментальний матеріал, що накопичений на теперішній час [5-7], адекватних моделей, що пояснюють процес формування плівок AlGaIn не існує. Для їх створення важливе теоретичне вивчення станів зростаючої плівки. Наразі при розв'язуванні вказаних задач використовуються, в основному, статистичні та кінетичні методи [8]. Однак, необхідна більш детальна інформація про енергетичні характеристики ростових одиниць, потенціальні рельєфи для атомних переміщень, впливи механічних напружень у зростаючій плівці. Фундаментальні дослідження на основі строгих методів із перших принципів дають можливість зрозуміти механізми росту плівок і поліпшити якість матеріалів, контролюючи умови їх формування. У даній роботі досліджувалися енергетичні характеристики ймовірних станів атомних конфігурацій, що виникають при формуванні плівок AlGaIn, в обчисленнях із перших принципів методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу за допомогою авторського програмного коду [9].

Моделі та методи обчислення

Усі наші оцінки структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних трьох припущеннях: (1) електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера); (2) багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціоналу електронної густини; (3) використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, тому що у розкладі одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування плоских хвиль

у якості базису. Спираючись на штучну трансляційну симетрію об'єктів, які ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто формулюється в просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$E_{tot}/\Omega = \sum_{k, G, i} \left| \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \right|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{\vec{G}^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}, \tau} S_{\tau}(\vec{G}) v_{\tau}^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \sum_{k, G, G', i, l, \tau} S_{\tau}(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{l, \tau}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \vec{G}') + \left\{ \sum_{\tau} \alpha_{\tau} \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_{\tau} Z_{\tau} \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald}$$

де \vec{k} – значення із першої зони Бріллюена, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – хвильова функція, i – зайняті стани для певного \vec{k} , $\rho(\vec{G})$ – коефіцієнт із розкладу густини валентних електронів, \sum – доданок, у якому вилучено $\vec{G} = 0$, τ – номерує атоми в елементарній комірці, $S_{\tau}(\vec{G})$ – структурний фактор, v_{τ}^L – локальний (l -незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – квантове орбітальне число, $\Delta V_{l, \tau}^{NL}$ – нелокальна (l -залежна) добавка до v_{τ}^L , Z_{τ} – заряд іона, γ_{Ewald} – енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Коефіцієнти з розкладу Фур'є густини електронного заряду обчислюються за формулою:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_i \sum_{\vec{G}, \alpha} \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \alpha \vec{G}), \quad (2)$$

де $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – коефіцієнти розкладу за плоскими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних характеристик, α – оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій на електрон ε_{xc} ми використовували наближення Сіперлі і Олде, яке було параметризоване Педью та Зунге. Інтегрування по \vec{k} замінювалося обчисленням в Γ -точці.

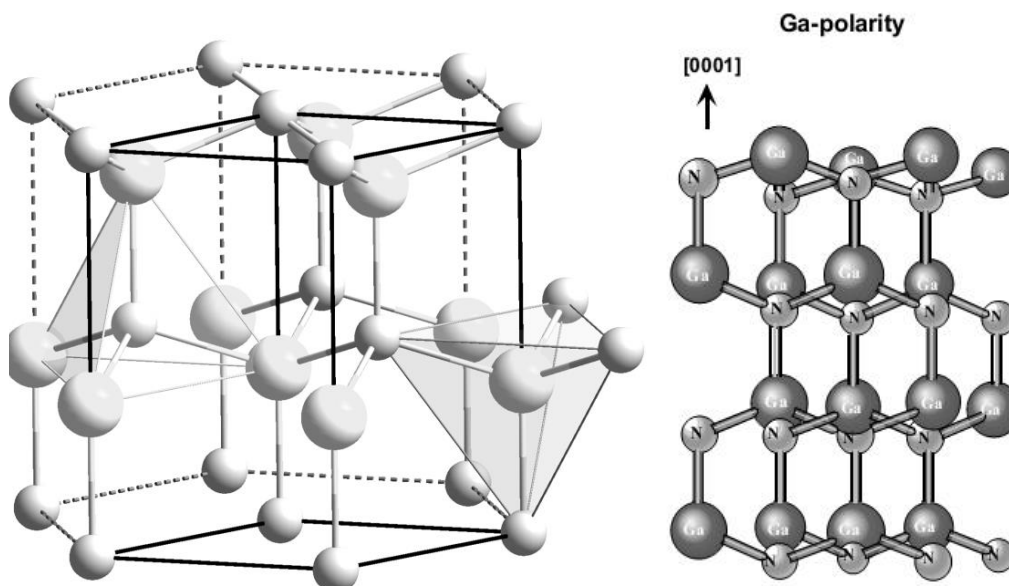


Рис.1. Кристалічна будова GaN.

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачає наявність трансляційної симетрії, у досліджуваній атомній системі спочатку створювалась штучна суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри та атомний базис визначалися об'єктом дослідження. GaN кристалізується за структурним типом вюрцита, параметри його елементарної комірки: $a=b=3,186 \text{ \AA}$, $c=5,186 \text{ \AA}$. Атоми N утворюють двошарове щільне упакування, в якому Ga заповнює половину тетраедричних порожнин однієї орієнтації. У гексагональній структурі вюрцита кожний аніон оточений 4-ма катіонами, що розташовані у вершинах тетраедра (те ж саме для катіонів). Це типова координація sp^3 ковалентного зв'язку, але GaN має також суттєвий іонний характер (ступінь іонності 0,387). Електронні конфігурації N та Ga відповідно: $2s^2 2p^3$ та $3d^{10} 4s^2 4p^1$. Кристал вюрцита обмежується поверхнями: неполярними (1010) та (1120), полярними (0001)Ga та (0001)N (рис. 1) [10].

Для відтворення нескінченної у двох напрямках плівки GaN із двома полярними поверхнями (0001)Ga та (0001)N був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки, що складався із 32 атомів і містив 4 атомні шари. У площині, перпендикулярній поверхні, розмір комірки підбирався таким чином аби запобігти впливу одна на одну плівок, що трансляційно повторюються,

та створити область для парової фази Al у концентрації 12,5% по відношенню до кількості атомів поверхні GaN.

Результати обчислення та їх обговорення

Під час росту плівки із парової фази ростові одиниці зіштовхуються з поверхнею зростаючої плівки випадковим чином. Серед таких випадкових сценаріїв є підхід атома Al із парової фази до поверхні (0001)Ga плівки GaN над атомом Ga. На рис. 2 приводиться зміна повної енергії такої атомної системи у залежності від відстані між атомом Al та поверхневим атомом Ga, до якого наближається адсорбент та витісняє його. Видно, що повна енергія, котра містить у своєму розрахунку граткову енергію вихідної плівки GaN та плівки, в якій частина атомів Ga замінена на Al, мають однакові значення, хоча об'єми атомів Al на 35% менші ніж Ga (див. Рис. 2). Їх рівність визначає близькі ймовірності існування чистих плівок GaN та легованих Al при умові достатньої енергії у атомів Al парової фази подолати енергетичний бар'єр при наближенні до поверхні Ga. Отримані дані пояснюють проблему контролю рівня легування плівок GaN атомами Al, що була зафіксована в експериментах [6].

Розглядалися також інші варіанти підходу атому Al до поверхні (0001)Ga: над тетраедричною порожниною (рис.3) та над умовною ліні-

єю зв'язку між атомами Ga в площині (0001) (рис.4).

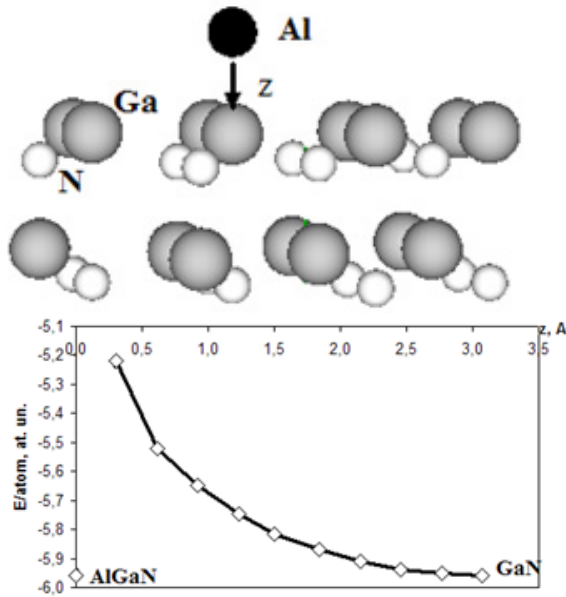


Рис. 2. Модель підходу атома Al до поверхні (0001) Ga півки GaN над атомом Ga (зліва); зміна повної енергії модельної системи в залежності від відстані атома Al до поверхні (0001) Ga (справа). Величина енергетичного бар'єру, що долається атомом Al, складає 0,74 атомних одиниць.

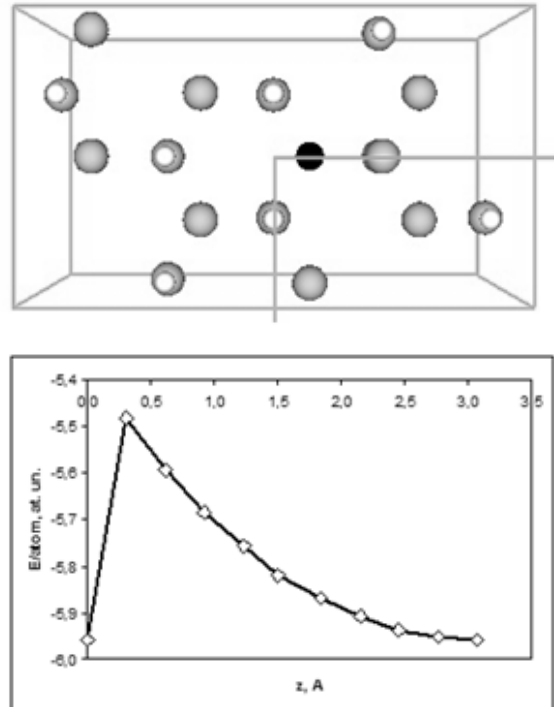


Рис. 3. Модель підходу атома Al до поверхні (0001) Ga півки GaN над тетраедричною порожниною (зліва); зміна повної енергії модельної системи в залежності від відстані атома Al до поверхні (0001) Ga (справа). Величина енергетичного бар'єру, що долається атомом Al, складає 0,48 атомних одиниць.

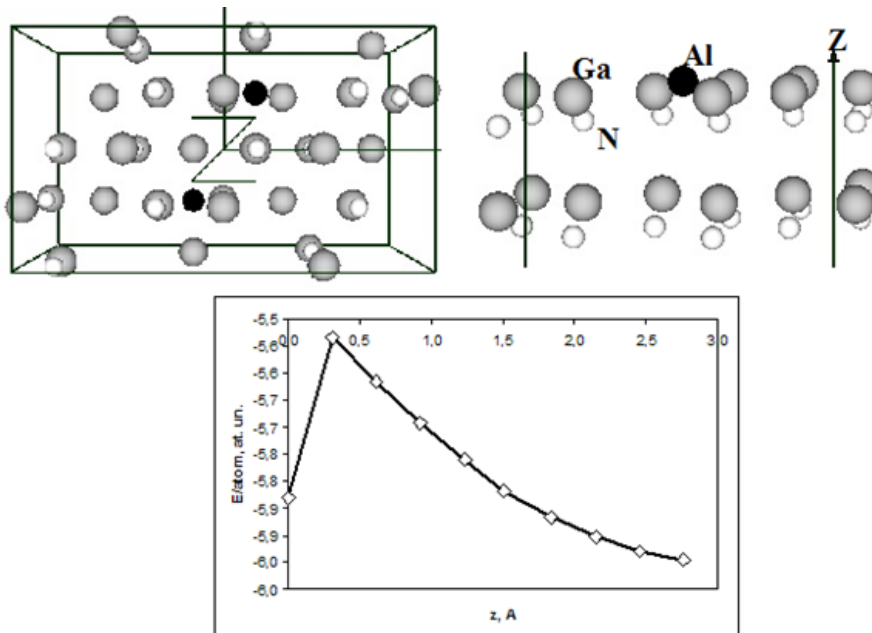
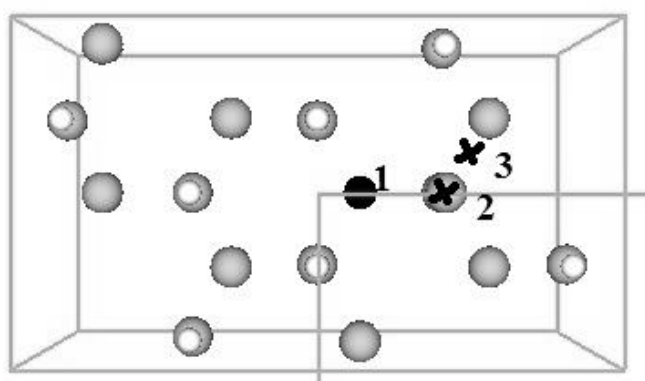


Рис. 4. Модель підходу атома Al до поверхні (0001) Ga півки GaN над умовною лінією зв'язку між атомами Ga (зверху); зміна повної енергії модельної системи в залежності від відстані атома Al до поверхні (0001) Ga (знизу). Величина енергетичного бар'єру, що долається атомом Al, складає 0,3 атомних одиниць.



Номер позицій атомів	Повна енергія, віднесена до одного атома, ат. од.
1	5,96
2	-5,96
3	-5,83

Рис.5. Позиції мігруючого атома Al по поверхні (0001) Ga та повна енергія модельної системи при міграції.

Досліджувалась також міграція атомів Al на поверхні (0001)Ga із міжвузлової позиції (положення 1) в позицію вакантного вузла Ga (положення 2), і, на кінець, у позицію середини умовної лінії зв'язку між атомами Ga в площині (0001) (положення 3) (рис.5).

Порівнюючи отримані величини енергетичних бар'єрів, які потрібно подолати атому Al, щоб наблизитися до поверхні (0001)Ga на відстань 0,307 Å, стартуючи з відстані 3,07 Å, видно, що найбільші енергетичні затрати приходяться на рух у напрямку атома Ga (0,74 ат. од.), найменші – до позиції середини умовної лінії зв'язку між атомами Ga (0,3 ат. од.).

Гетероепітаксіальне вирощування плівок GaN та твердих розчинів AlGaN на підкладках певних речовин є важливим елементом технології виготовлення монолітних інтегральних пристроїв [11]. І таке вирощування має проблему, пов'язану із розбіжністю параметрів решіток зростаючої плівки та підкладки. Незначна розбіжність параметрів решіток підкладки та зростаючої плівки може не викликати появу в плівці кристалічних дефектів, однак такі гетероструктури вирощуються напруженими.

У залежності від матеріалу підкладки напруження може мати як характер розтягнення так і стиснення, що впливає на енергетику процесу вбудовування у зростаючу плівку AlGaN атомів Al. У зв'язку з цим у даній роботі розглядався вплив деформації плівки GaN на повну енергію модельної атомної системи в конфігурації, коли атом Al наближається до

поверхневого атому Ga та заміщує його. Для цього чотиришарова плівка GaN або стискалася на 10% відносно нормального стану або розтягувалася. Отримані зміни висоти енергетичного бар'єру, який потрібно подолати атому Al, щоб замістити атом Ga, для деформованої плівки GaN у порівнянні з недеформованою (див. Рис. 2) показали, що стискання майже не змінює бар'єр (він збільшується всього на 1,7%), тоді як розтягування плівки збільшує його на 14%. Отримана інформація важлива при виборі гетероепітаксіальних плівкових композицій.

Список використаної літератури

[1]. A. Sedhain, J.Y. Lin, H.X. Jiang Nature of optical transitions involving cation vacancies and complexes in AlN and AlGaN // Appl. Phys. Lett., 100 (22), 221107 (2012).

[2]. S. Majety, J. Li, X. K. Cao, R. Dahal, B. N. Pantha, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Epitaxial growth and demonstration of hexagonal BN/Al-GaN p-n junctions for deep ultraviolet photonics // Appl. Phys. Lett., 100 (6), 061121 (2012).

[3]. T.-H. Hung, S. Krishnamoorthy, M. Esposito, D. N. Nath, P.S. Park and S. Rajan, Interface Charge Engineering at Atomic Layer Deposited (ALD) dielectric/III-Nitride Interfaces // Appl. Phys. Lett., 102, 072105 (2013).

[4] M. Rigler, M. Zgonik, M. P. Hoffmann, R. Kirste, M. Bobeja, R. Collazo, Z. Sitar and M. Gerhold. Refractive Index of III-metal-polar and N-polar AlGaIn waveguides grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett., 102 (22), 221106 (2013).

[5]. Z. Allam, A. Hamdoune, C. Boudaoud. The electrical properties of InGaN/GaN/AlN MSM photodetector with Au contact electrodes // *Journal of Electron Devices*, 17, pp. 1476-1485 (2013).

[6]. V. Kladko, A. Kuchuk, P. Lytvyn, O. Yefanov, N. Safriuk, A. Belyaev, Y. Mazur, E. A De Cuir Jr, M. E Ware and G. J Salamo. Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices // *Nanoscale Research Letters*, 7, 289 (2012).

[7]. V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, N.V. Safryuk, V.F. Machulin, P.M. Lytvyn, V.G. Raicheva, A.E. Belyaev, Yu.I. Mazur, E.A. De Cuir Jr, M.E. Ware, M.O. Manasreh and G.J. Salamo. Influence of template type and buffer strain on structural properties of GaN multilayer quantum wells grown by PAMBE, an x-ray study // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 025403 (2011).

[8]. E. C. Neyts, A. Bogaerts. Combining molecular dynamics with Monte Carlo simulations: implementations and applications // *Theor. Chem. Acc.* 132:1320 (2013).

[9]. R.M. Balabai. Electronic properties of functionalized graphene nanoribbons // *Ukr. J. Phys.* 58, 389 (2013).

[10]. S.T. Strite and H. Morkoz. GaN, AlN, and InN: A Review // *Journal of Vacuum Science and Technology*, B10 (4), pp. 1237-1266 (1992).

[11]. M. Rudzicki, R. Kudrawiec, R. Kucharski, R. Dwilicki, W. Strupicki. Properties of MOCVD GaN/AlGaIn heterostructures grown on polar and non-polar bulk GaN substrates // *Physica status solidi (c)*, 10 (3), pp. 302–305 (2013).

Стаття надійшла до редакції 18.01.2015 р.

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 621.315.592

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ТЕНЗОЧУТЛИВІСТЬ СИЛЬНОДЕФОРМОВАНИХ МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

О. В. Бурбан

Луцький національний технічний університет
вул. Львівська 75, м. Луцьк, 43018, Україна; e-mail: sashabooban@gmail.com

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ТЕНЗОЧУТЛИВІСТЬ СИЛЬНОДЕФОРМОВАНИХ МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge

О. В. Бурбан

Анотація. Досліджено p 'єзоопір монокристалів n-Ge для випадку одновісного тиску вздовж кристалографічного напрямку [100]. Отримано залежності коефіцієнта тензочутливості для даних умов експерименту при різних фіксованих температурах. Показано, що максимум коефіцієнта тензочутливості припадає на діапазон одновісних тисків 2,3–2,5 ГПа та зменшується зі збільшенням температури. Таке зменшення при температурах, коли не проявляється ще власна провідність, пояснюється “виключенням” механізму розсіяння електронів на міждолинних та оптичних фонах при інверсії типу (L1- Δ 1) абсолютного мінімуму в n-Ge. При температурах $T > 240$ К необхідно додатково, при високих одновісних тисках, враховувати збільшення концентрації електронів в зоні провідності за рахунок власної провідності, що впливає як на величину p 'єзоопору, так і коефіцієнта тензочутливості n-Ge.

Ключові слова: монокристали n-Ge, коефіцієнт тензочутливості, питомий опір, одновісний тиск

THE TEMPERATURE INFLUENCE ON TENSOSENSITIVITY OF STRAIN SINGLE CRYSTALS n-Ge

O. V. Burban

Abstract. Piezoresistance of single crystals n-Ge in case uniaxial pressure in [100] crystallographic direction is investigated. The dependencies of coefficient of tensosensitivity for different fixed temperature are obtained. It was shown that the maximum coefficient of tensosensitivity correspond pressure range 2,3–2,5 GPa and reduce with increasing of temperature. That is result of the "exception" mechanism of electron scattering on intervalley and optical phonons due inversion of (L1- Δ 1) type of absolute minimum in n-Ge. At the temperatures of $T > 240$ K and high uniaxial pressures needs additionally to take into account the increase of concentration of electrons in the conduction band due to intrinsic conductivity. Intrinsic conductivity influences on the value of piezoresistance and coefficient of tensosensitivity of n - Ge.

Keywords: single crystals n-Ge, coefficient of tensosensitivity, resistivity, uniaxial deformation

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СИЛЬНОДЕФОРМИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ n-Ge

O. V. Burban

Аннотация. Исследовано пьезосопротивление монокристаллов n-Ge для случая одноосного давления вдоль кристаллографического направления [100]. Получены зависимости коэффициента тензочувствительности для данных условий эксперимента при разных фиксированных температурах. Показано, что максимум коэффициента тензочувствительности приходится на диапазон одноосных давлений 2,3-2,5 ГПа и уменьшается с увеличением температуры. Такое уменьшение при температурах, когда не проявляется еще собственная проводимость, объясняется "исключением" механизма рассеяния электронов на междолинных и оптических фонах при инверсии типа (L1 - Δ 1) абсолютного минимума в n-Ge. При температурах $T > 240$ К необходимо дополнительно, при высоких одноосных давлениях, учитывать увеличение концентрации электронов в зоне проводимости за счет собственной проводимости, которая влияет как на величину пьезосопротивления, так и коэффициента тензочувствительности n - Ge.

Ключевые слова: монокристаллы n-Ge, коэффициент тензочувствительности, удельное сопротивление, одноосное давление

1. Актуальність теми дослідження.

Сучасний рівень розвитку інформаційно-виміральної техніки вимагає пошуку як нових сировинних матеріалів, так і подальшого та детального вивчення властивостей вже відомих. Одним із таких напівпровідникових матеріалів, який широко використовується для виготовлення різного роду приладів та сенсорів є германій. Монокристалічний германій застосовується в дозиметричних при-

борах та приладах, що вимірюють напруженість постійних та змінних магнітних полів, пікосекундній оптоакустиці [1, 2]. Масиви Ge (GeSi) квантових точок з успіхом можуть бути застосовані для виготовлення фотодетекторів для ближнього інфрачервоного діапазону та світловипромінюючих діодів для цієї ж спектральної області [3, 4].

Ключовим завданням сучасного напівпровідникового матеріалознавства є детальне ви-

вчення залежностей електрофізичних характеристик напівпровідникового матеріалу від дії різних зовнішніх чинників, наприклад, деформації, що є основою для створення тензочувливих елементів. Дослідження впливу деформації на напівпровідники є фундаментом для подальшої розробки математичної моделі перетворювачів тиску з частотним вихідним сигналом, на основі якої можна встановлювати залежності вольт-амперної характеристики, активної і реактивної складових повного опору перетворювача, частоти генерації та рівняння чутливості від тиску [5]. Зокрема, для проектування та створення певних електронних приладів необхідно вивчити вплив деформації на зонну структуру матеріалу. Так, у Ge/Si гетероструктурах, внаслідок неспівпадіння сталих ґратки кремнію та германію приблизно на 4%, виникають дуже сильні внутрішні напруження, які можуть спричинити кардинальну перебудову зонної структури цих напівпровідникових матеріалів [6]. Як наслідок, високоенергетичні мінімуми зони провідності, які за звичайних умов знаходяться набагато вище за шкалою енергій від основних та не беруть участь в різного роду кінетичних та оптичних ефектах, можуть давати суттєвий вклад у відповідні процеси.

Германій є багатодолинним напівпровідником, що значною мірою пояснює його фізичні властивості в полях ефективного зовнішнього впливу [7]. В n-Ge вище за шкалою енергій на 0,18 eV основних чотирьох L_1 -мінімумів є набір з шести Δ_1 -мінімумів. Під дією як гідростатичного, так і одновісного тиску зонна структура германію значно змінюється. Різні мінімуми зміщуються за шкалою енергій в різних напрямках та із різною швидкістю [8]. Внаслідок різної зміни положення енергетичних мінімумів зони провідності внаслідок дії тиску можна реалізувати інверсію типу (L_1 - Δ_1) абсолютного мінімуму. При гідростатичному тиску можна отримати шестиеліпсоїдну Δ_1 -модель зони провідності, при одновісному тиску в напрямку [100] – двохеліпсоїдну модель, а при одновісному тиску в напрямку [110] – чотирьохеліпсоїдну модель.

В роботі [9] на основі теорії анізотропного розсіяння проводились розрахунки рухливості

електронів та коефіцієнта тензочувливості для різної структури Δ_1 -зони провідності кристалів германію, утвореної сильним гідростатичним або одновісним тиском вздовж кристалографічних напрямків [100] та [110]. Було показано, що для різної концентрації домішки при $T=77$ К максимальні значення зміни питомого опору з тиском та коефіцієнта тензочувливості кристалів n-Ge можна отримати при сильному одновісному тиску вздовж кристалографічного напрямку [100]. Але в даній роботі не вивчався вплив температури на величину коефіцієнта тензочувливості.

2. Одержані експериментальні результати та методика проведення експериментальних досліджень.

Тому досліджувався ефект п'єзоопору при одновісному тиску вздовж кристалографічному напрямку [100] монокристалів n-Ge, легованих домішкою сурми концентрацією $N_D=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, для різних фіксованих температур (рис. 1). Зразки n-Ge для досліджень виготовлялись гантелеподібної форми (рис. 2 та рис. 3). Така специфічна форма досліджувальних зразків збільшує їх механічну стійкість в порівнянні із зразками паралелепіпедної форми [10]. Це дозволяє досліджувати тензорезистивні ефекти в монокристалах германію при одновісних тисках $P > 2$ ГПа, коли вже зразки паралелепіпедної форми, як правило, руйнуються.

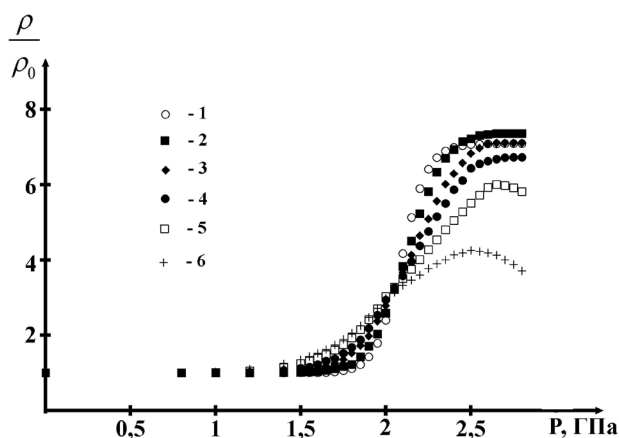


Рис. 1. П'єзоопір одновісно деформованих вздовж кристалографічного напрямку [100] монокристалів n-Ge при різних температурах T, К: 1-77; 2-110; 3-150; 4-180; 5-240; 6 – 290.

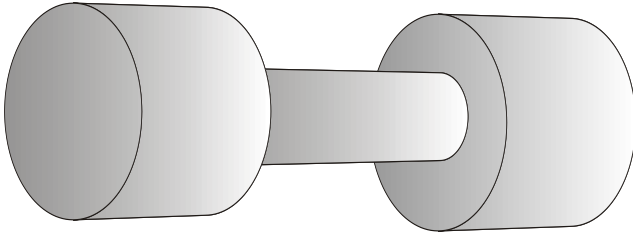


Рис. 2. Форма зразка монокристалу германію, який використовується для досліджень значних одновісних тисків.

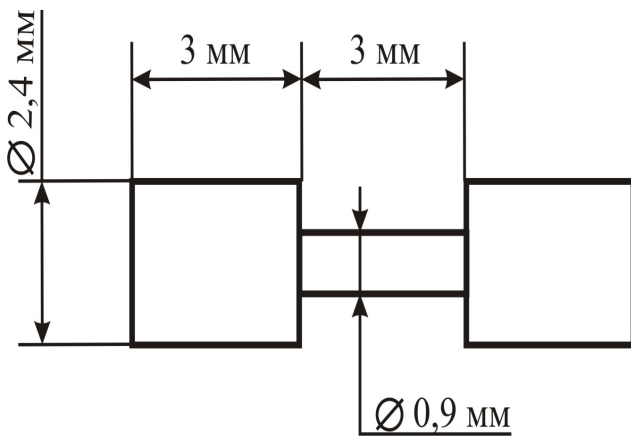


Рис. 3. Характерні розміри досліджуваного зразка монокристалу германію.

Коефіцієнт тензочутливості за деформацією P [11]:

$$S = \frac{\Delta\rho/\rho_0}{\Delta l/l_0} = \frac{\left(\frac{\rho_x}{\rho_0} - 1\right) \cdot E_{ю}}{P}, \quad (1)$$

де $E_{ю}$ - модуль Юнга, ρ - питомий опір деформованого зразка, а ρ_0 - недеформованого.

Враховуючи вираз (1) та експериментальні результати п'єзоопору n-Ge (рис.1), можна одержати відповідні залежності коефіцієнта тензочутливості від одновісного тиску (рис. 4).

3. Обговорення одержаних результатів та висновки.

Для інтерпретації одержаних експериментальних результатів проводились розрахунки температурних залежностей концентрації електронів для одновісно деформованих вздовж кристалографічному напрямку [100] монокристалів n-Ge. Концентрація власних

носів струму для деформованого напівпровідника [12]

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}, \quad (1)$$

де $\Delta E_g = \Delta E_{C_i} - \Delta E_{V_i}$, n_{i0} - концентрація власних носів струму для недеформованого напівпровідника, ΔE_g , ΔE_{C_i} , ΔE_{V_i} - зміна ширини забороненої зони та енергетичного положення мінімумів зони провідності та вершини валентної зони при деформації.

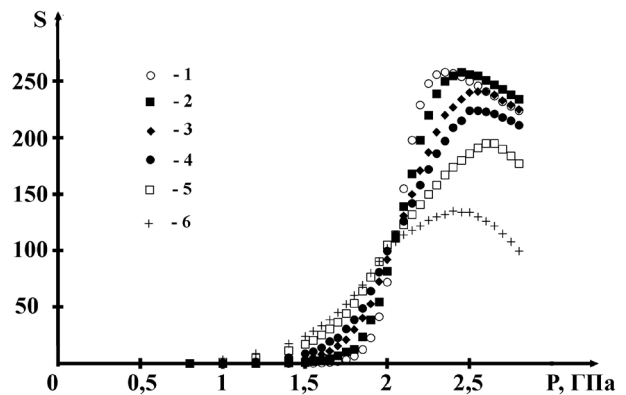


Рис. 4. Залежності коефіцієнта тензочутливості для одновісно деформованих вздовж кристалографічного напрямку [100] монокристалів n-Ge при різних температурах T , К: 1-77; 2-110; 3-150; 4-180; 5-240; 6 – 290.

Для умов, коли атоми легуючої домішки повністю іонізовані і проявляється часткова іонізація атомів основної речовини, концентрація електронів для напівпровідника n-типу провідності визначається так [13]:

$$n = \frac{N_D}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{N_D}} \right). \quad (2)$$

При одновісній деформації вздовж кристалографічному напрямку [100] чотири L_1 -мінімумами зони провідності монокристалів n-Ge синфазно зміщуються вгору, а два Δ_1 -мінімумами опускаються вниз за шкалою енергій [8]. В результаті чого при одновісних тисках $P \approx 2,1$ ГПа енергетична щілина між L_1 та Δ_1 мінімумами “захлопується”. Тому при сильних одновісних тисках необхідно врахо-

увувати також вклад Δ_1 мінімумів в різні кінетичні та оптичні ефекти в германії. Тоді для сильно деформованих монокристалів n-Ge

$$n_i = n_i^{L_1} + n_i^{\Delta_1}, \quad (3)$$

$$\text{де } n_i^{L_1} = n_{i0}^{L_1} e^{-\frac{\Delta E_g^{L_1}}{2kT}}, \quad n_i^{\Delta_1} = n_{i0}^{\Delta_1} e^{-\frac{\Delta E_g^{\Delta_1}}{2kT}}, \quad (4)$$

$$\Delta E_g^{L_1} = \Delta E_{L_1} - \Delta E_{V_1}, \quad \Delta E_g^{\Delta_1} = \Delta E_{\Delta_1} - \Delta E_{V_1}, \quad (5)$$

$$n_{i0}^{L_1} = \left(2,31 \cdot 10^{31} \cdot \left(\frac{m_{nd}^{L_1} m_{pd}}{m_0^2} \right)^{3/2} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{E_{g0}^{L_1}}{kT}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$n_{i0}^{\Delta_1} = \left(2,31 \cdot 10^{31} \cdot \left(\frac{m_{nd}^{\Delta_1} m_{pd}}{m_0^2} \right)^{3/2} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{E_{g0}^{\Delta_1}}{kT}} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

ΔE_{L_1} , ΔE_{Δ_1} , ΔE_V - зміщення при одновісному тискові $P//[100]$ L_1 , Δ_1 мінімумів та вершини валентної зони; $m_{nd}^{L_1}$, $m_{nd}^{\Delta_1}$ - ефективна маса густини станів для електронів в цих мінімумах; m_{pd} - ефективна маса густини для дірок валентної зони; m_0 - маса вільного електрона; $E_{g0}^{L_1} = 0,67$ еВ - ширина забороненої зони германію, зв'язана з L_1 мінімумами. Оскільки Δ_1 мінімуми в германії знаходяться вище на 0,18 еВ за шкалою енергій L_1 -мінімумів, то $E_{g0}^{\Delta_1} = 0,85$ еВ. Зміщення при одновісному тискові L_1 , та Δ_1 мінімумів зони провідності і також вершини валентної зони є лінійними функціями тиску [8, 12]. Тоді

$$\Delta E_{L_1} = \alpha P, \quad \Delta E_{\Delta_1} = \beta P, \quad \Delta E_V = \gamma P, \quad (8)$$

$$\text{де } \alpha = -8,65 \cdot 10^{-11} \text{ eB}/\text{Па} \quad [8],$$

$$\beta = 0,325 \cdot 10^{-11} \text{ eB}/\text{Па} \quad [14], \quad \gamma = 3,15 \cdot 10^{-11} \text{ eB}/\text{Па} \quad [12]$$

- баричні коефіцієнти для L_1 та Δ_1 мінімумів і вершини валентної зони відповідно. Враховуючи також ефективні маси густини станів електронів даних мінімумів $m_{nd}^{L_1} = 0,55m_0$, $m_{nd}^{\Delta_1} = 0,88m_0$ та дірок валентної зони $m_{pd} = 0,3m_0$ [11, 15,], можна на основі виразів (2-8) отримати температурні залежності концентрації електронів для монокристалів n-Ge,

легованих домішкою сурми концентрацією $N_D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, при різних фіксованих одновісних тисках (рис. 5).

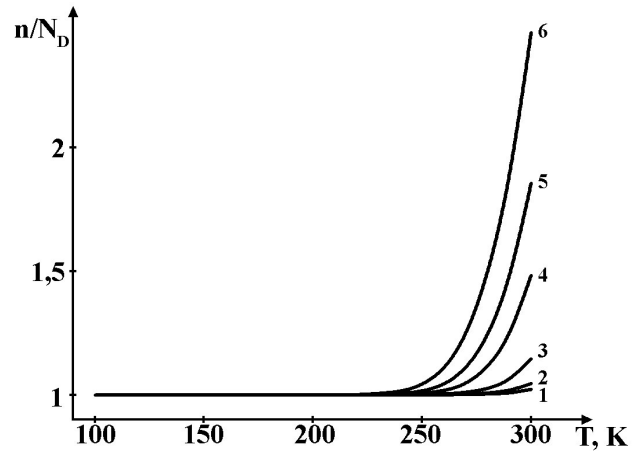


Рис. 5. Температурні залежності концентрації електронів для одновісно деформованих монокристалів вздовж кристалографічного напрямку [100] монокристалів n-Ge, легованих домішкою сурми, концентрацією $N_D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, при різних значеннях одновісних тисків P , ГПа: 1-1,5; 2-1,8; 3-2,2; 4-2,6; 5-2,8; 6 - 3.

Як видно з рис. 5, концентрація електронів при температурах $T < 240$ К для всього діапазону досліджуваних тисків залишається сталою та рівною концентрації легуючої домішки сурми. Тому наявність п'єзоопору n-Ge для температур $T < 240$ К (рис. 1, криві 1-4) пояснюється деформаційним перерозподілом електронів між чотирма L_1 -мінімумами мінімумами з більшою рухливістю, які піднімаються вверх, та двома Δ_1 -мінімумами з меншою рухливістю, які опускаються вниз за шкалою енергій, що веде до зменшення середньої рухливості, а отже і до зростання питомого опору n-Ge при збільшенні одновісного тиску. Для діапазону одновісних тисків від 0 до 1,5 ГПа питомий опір не змінюється, оскільки в даних умовах L_1 -мінімуми синхронно піднімаються вверх за шкалою енергій, а отже п'єзоопір Смітта-Херрінга буде відсутнім (п'єзоопір, пов'язаний з деформаційним перерозподілом електронів між мінімумами L_1). Наявність плато залежності $\frac{\rho}{\rho_0} = f(P)$ при одновісних тисках $P > 2,5$ ГПа для температур $T < 240$ К вказує на те, що всі електрони з L_1 -мінімумів переселились в

Δ_1 -мінімуми. При температурах $T > 240$ К, як слідує з рис. 5, починає проявлятися при високих тисках власна провідність. Це пояснює зменшення величини п'єзоопору n-Ge при переході через максимум для температур $T = 240$ К та $T = 290$ К (рис. 1, криві 5-6).

Згідно з рис. 4, величина максимуму коефіцієнта тензочутливості зі збільшенням температури зменшується. В роботі [16] було показано, що для діапазону температур, коли енергетичні рівні домішки повністю іонізовані і не проявляється механізм власної провідності, питомий опір недеформованих монокристалів n-Ge (L_1 модель зони провідності) змінюється за законом $\rho \sim T^{1.66}$, а для однобічно деформованих вздовж кристалографічного напрямку [100] при тискові $P = 3$ ГПа (Δ_1 модель зони провідності) як $\rho \sim T^{1.53}$ (рис. 6). Дані залежності пояснюються наявністю додаткового механізму розсіяння електронів на міждолинних та оптичних фононах в L_1 моделі зони провідності n-Ge та відсутність даного механізму в Δ_1 моделі. Цей факт, в свою чергу, дозволяє пояснити зменшення величини плато п'єзоопору та максимуму коефіцієнта тензочутливості n-Ge при збільшенні температури. Як виняток, є зменшення величини плато п'єзоопору n-Ge при $T < 110$ К (рис. 1, крива 1), що може бути пояснено зростанням відносного вкладу домішкового розсіяння. Тому слід очікувати зменшення величини плато п'єзоопору n-Ge при подальшому зниженні температури.

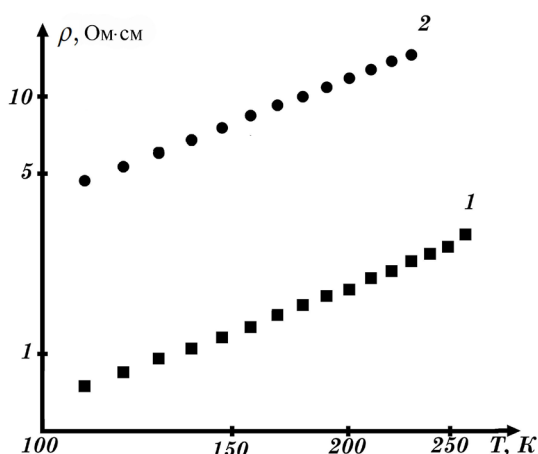


Рис. 6. Температурні залежності питомого опору для монокристалів n-Ge, легованих домішкою сурми, концентрацією $N_D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$: 1 – недеформований зразок (L_1 модель зони провідності); 2 – однобічно деформований зразок при тиску $P = 3$ ГПа (Δ_1 модель зони провідності).

Отже, розширення області однобічних тисків від 1,5 до 3 ГПа дозволяє отримати для монокристалів n-Ge значний п'єзоопір та коефіцієнт тензочутливості, величина яких залежать від температури. Отримані результати можуть бути використані для конструювання датчиків тиску, які зможуть працювати в умовах сильних деформаційних полів та інтервалі температур від рідкого азоту до кімнатної. Діапазон вимірювань та точність таких датчиків буде залежати від їх робочих температур.

Список використаної літератури

- [1]. A.A. Seleznirov, A.Y. Aleinikov, P.V. Ermakov, N.S. Ganchuk, S.N. Ganchuk, R.E. Jones. Molekuliarno-dinamicheskii raschiot koefitsiyenta teploprovodimosti monokristalla germaniya // Fizika Tviordogo Tela, 54(3), pp. 436-441 (2012).
- [2]. N.V. Chygarev. Pikosekundnaya optoakusticheskaya giperzvukovaya spektroskopiya germaniya / N.V. Chygarev, D.Y. Parashchuk. // Trudy VI vserossiyskoi shkoly-seminara "Liuminiscenciya i sopushtvuyushchie yavleniya". Irkutsk. pp. 194-203 (2000).
- [3]. G. M. Martines-duart, R. G. Martin-Palma, F. Agullo-rueda. Nanotehnologii dlia mikro- i optoelektroniki. Tehnosfera. M. (2009).
- [4]. S. Tong, J. Liu, L.J. Wan, K.L. Wang // Appl. Phys. Lett. 80, p.1189 (2002).
- [5]. O.V. Osadchuk, Y.O. Osadchuk. Deformatsiini efekty u napivprovodnykovykh strukturah // Visnyk Khmelnytskogo nacionalnogo universytetu, 2, p.211 (2014).
- [6]. K. Brunner. Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys, 65(1), pp. 27-72 (2002).
- [7]. P.I. Baranskyj, V.P. Klochkov, I.V. Potykevych. Poluprovodnikovaja elektronika. Naukova dumka, K. 704 s. (1975).
- [8]. S. Luniov, O. Burban, P. Nazarchuk. Deformation potentials for Δ_1 minimum of conduction band of single crystals n-Ge // Journal of Advances in Physics, 5(1), pp. 705-711 (2014).
- [9]. S. V. Luniov. Tenzochutlyvistiv v Δ_1 -modeli zony providnosti krystaliv germaniju // Sensorna elektronika ta mikrosystemni tehnologii, 10(3), pp. 76-81 (2013).
- [10]. S.V. Luniov, P.F. Nazarchuk, O.V. Burban, V.A. Lopuhovich. Metodyka vymirjувannja elektrychnykh vlastyvostryj monokrystaliv n-Ge pry vysokyyh odnovisnykh tyskah // Visnyk TNTU, 3, pp. 172 (2014).

[11]. V.P. Savchyn, R.Y. Shuvar. Elektronne perenesennja v napivprovidnykah ta napivprovidnykovykh strukturah. Vydavnychiy centr LNU imeni Ivana Franka, Lviv. 687 p. (2008).

[12]. A.L. Poljakova. Deformatcia poluprovodnikov I poluprovodnikovykh priborov. Energija, Moskva. 168 p. (1979).

[13]. P.S. Kireev. Fizika poluprovodnikov. Vysshaja shkola, Moskva. 592 p. (1969).

[14]. P.I. Baranskij, A.V. Fedosov, G.P. Gajdar. Fizychni vlastyvoli krystaliv kremniju ta germaniju v poljah efektyvnogo vplyvu, Nadstytja. Luts'k. 280 p. (2000).

[15]. S.V. Luniov, P.F. Nazarchuk, O.V. Burban.

Parametry vysokoenergetychnogo Δ_1 – minimumu zony providnosti krystaliv n-Ge. // Zhurnal fizychnykh doslidzhen. Журнал фізичних досліджень, (3), p. 3702 (2013) .

[16]. S. V. Luniov. Effect of phonon scattering of electrons by piezoresistance of single crystals n-Ge / S.V. Luniov, O.V. Burban, P.F. Nazarchuk, A.I. Zimych. // Proceedings of X International Scientific Conference “Electronics and Applied Physics”. Taras Shevchenko National University, Kyiv. pp. 84 -85 (2014).

Стаття надійшла до редакції 17.02.2015 р.

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 517.312:621.315.592

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ

А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур, Е. Л. Повзло

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
49010, Украина, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, каф. радиоэлектроники,
тел. +380638409592, e-mail: vdu@yandex.ru

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ

А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур, Е. Л. Повзло

Аннотация. Приведены результаты изучения газочувствительных свойств оксидно-цинковой керамики с добавкой серебра к газообразной пропан-бутановой смеси, применяемой в качестве автомобильного топлива. Показано, что серебро непосредственно не играет заметной роли в электронно-молекулярных процессах на поверхности керамики, однако его добавка приводит к уменьшению плотности образцов и, следовательно, к увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к росту газочувствительности.

На основе сравнительных данных о чувствительности к пропан-бутановой смеси других материалов обоснована перспективность применения в керамики ZnO с добавкой Ag.

Ключевые слова: оксид цинка, серебро, сенсор, газочувствительность, электропроводность, бутан, пропан, керамика, межкристаллитные барьеры

ЧУТЛИВІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КЕРАМІКИ ZnO З ДОМІШКОЮ СРІБЛА ДО ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ

О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур, Є. Л. Повзло

Анотація. Наведено результати вивчення газочутливих властивостей оксидно-цинкової кераміки з домішкою срібла до газоподібної пропан-бутанової суміші, що застосовується в якості автомобільного палива. Показано, що срібло безпосередньо не грає помітної ролі в електронно-

молекулярних процесах на поверхні кераміки, проте його добавка призводить до зменшення щільності зразків і отже збільшення питомої поверхні, що в свою чергу призводить до зростання газочутливості.

На основі порівняльних даних про чутливість до пропан-бутанової суміші інших матеріалів обґрунтовано перспективність застосування в кераміки ZnO з добавкою Ag.

Ключові слова: оксид цинку, срібло, сенсор, газочутливість, електропровідність, бутан, пропан, кераміка, міжкристалітні бар'єри

SENSITIVITY CONDUCTIVITY OF THE CERAMIC ZnO WITH THE ADDITION OF SILVER TO PROPANE-BUTANE MIXTURE

A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, E. L. Povzlo

Abstract. The results of the study of gas-sensitive properties of zinc oxide ceramics with the addition of silver to the gaseous propane-butane mixture used as an automotive fuel. It is shown that silver does not directly play a significant role in the electron-molecular processes on the ceramic surface, but its addition leads to decrease in the density of the samples and therefore an increase in surface area, which in turn leads to an increase in gas sensitivity.

On the basis of comparative data on sensitivity to propane-butane mixture of other materials The usefulness of a ceramic ZnO with addition of Ag.

Keywords: zinc oxide, silver, sensor, gas sensing, electrical conductivity, butane, propane, ceramics, intercrystalline barriers

1. Введение

Оксид цинка с различными добавками часто используется для разработки газовых сенсоров [1, 2]. В настоящее время опубликовано большое количество статей, посвященных сенсорным свойствам различных структур на основе ZnO к газообразным веществам органического происхождения [3-6]. Среди такого класса газочувствительных материалов особое место занимает керамика ZnO с добавкой серебра [7-8]. Она обладает достаточно высокой чувствительностью электропроводности к парам спиртов [8-9]. Кроме этого, как показано в последнее время, она обнаруживает селективную чувствительность изменения электропроводности (отклика) к парам предельных одноатомных спиртов. Различия проявляются в температурных зависимостях отклика, кинетических зависимостях, а также зависимостях отклика от парциального давления паров [10-11].

Актуальным представляется изучение особенностей газовой чувствительности электропроводности керамики ZnO с добавкой Ag

к другим газам, в частности, газообразным углеводородам. Так в [12] получены данные о применимости близкого по составу к рассматриваемой керамике сенсорного материала, состоящего из наночастиц Ag и ZnO с примесью графена для детектирования ацетилена. Эти результаты дают основание полагать о перспективности керамики ZnO с добавкой серебра для разработки сенсоров широко распространенных в технике и быту углеводородных смесей, в том числе и природного газа и газообразных продуктов на его основе.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований чувствительности электропроводности керамики ZnO с добавкой серебра к пропан-бутановой смеси, применяемой в качестве автомобильного горючего.

2. Образцы и методика эксперимента

В экспериментах использовались образцы, изготовленные по керамической технологии [8]. Для их изготовления применялись по-

рошки ZnO и Ag₂O субмикронного размера. Компоненты шихты смешивались в этиловом спирте, затем высушивались. Количество добавки Ag₂O варьировалось от 0,001% до 3% по массе. Под давлением 100 МПа формовали диски диаметром 12 мм и толщиной до 4 мм. Заготовка обжигалась при температуре 900°C в воздушной атмосфере в течении 1 часа. Температура обжига выбиралась таким образом, чтобы обеспечить высокую механическую прочность, однако ниже температуры плавления серебра, чтобы уменьшить возможное его испарение с поверхности. На спеченные заготовки наносили планарные либо торцевые электроды путем вжигания серебряной пасты. Все образцы обжигались одновременно в печи с малым градиентом температур.

В ходе обжига при температурах 180-300°C оксид серебра разлагается: $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$ [13-14]. Подробно фазовый состав, микроструктура и электрофизические параметры керамики ZnO-Ag описаны в работе [8]. Образцы имели поликристаллическое строение из зерен оксида цинка размером 0,3-0,4 мкм с вкраплениями металлического серебра, слабо-нелинейные вольтамперные характеристики (ВАХ) и частотную дисперсию диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^3 – 10^6 Гц, что соответствует представлениям о наличии между зернами ZnO межкристаллитных потенциальных барьеров.

При исследованиях газочувствительных свойств изготовленной керамики в изолированную измерительную камеру объемом 20 дм³, наполненную воздухом находящимся при атмосферном давлении, вводили необходимое количество пропан-бутановой смеси марки ПБА (пропан-бутан автомобильный), содержащую 50±10% пропана, бутан и не более 6% непредельных углеводородов [15].

Концентрация газа (n) в воздушной среде нормировалась по отношению к концентрации молекул воздуха при нормальных условиях (n_0). Величина n/n_0 в условиях эксперимента не превышала 2%. Температура образца фиксировалась с помощью хромель-копелевой термопары. Для восстановления электрических свойств образца после каждого эксперимента он прогревался на воздухе при $T \sim 720$ К в течении 20 мин. Отклик сенсора

определялся как $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$, где σ – электропроводность сенсора в среде содержащей адсорбат, σ_0 – электропроводность на воздухе.

Кинетика отклика изучалась путем помещения (извлечения) сенсора в измерительную камеру. Зависимости отклика от парциального давления активного газа были получены на основе кривых кинетики в области их насыщения.

Температурные зависимости отклика фиксировались при нагреве образца со скоростью 10 К/мин.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение.

3.1. Чувствительность электропроводности керамики ZnO-Ag к пропан-бутановой смеси

Временные зависимости изменения электропроводности образцов исследуемой керамики при их помещении в воздушную среду с постоянным содержанием пропан-бутановой смеси при разных температурах представлены на рис. 1. С увеличением температуры образца керамики величина отклика возрастает от значений 0,5 при 423 К до 3,5 при 673 К. С повышением температуры наблюдалось уменьшение как времени отклика так и времени восстановления.

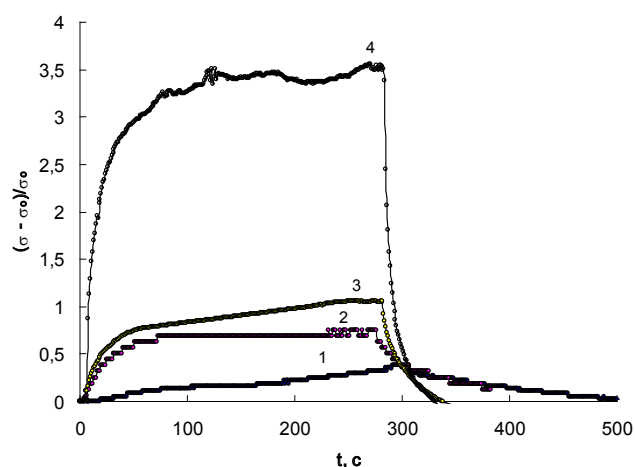


Рис. 1. Зависимости величины отклика образца керамики ZnO-Ag от времени при температурах: 1 – 423 К; 2 – 473 К; 3 – 573 К; 4 – 673 К (количество добавки серебра 0,001 вес. %, $n/n_0 = 1\%$).

Типичная зависимость отклика от концентрации пропан-бутановой смеси в воздушной атмосфере представлена на рис. 2. Значения $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ фиксировали через 300 с после начала измерения.

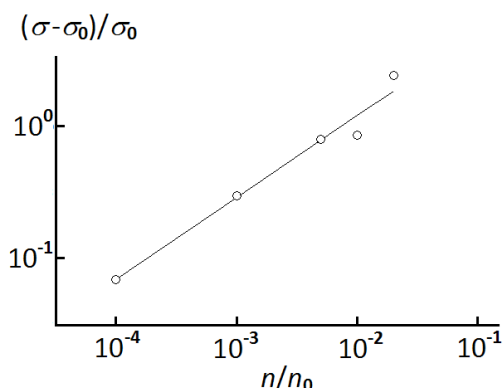


Рис. 2. Зависимость величины отклика образца исследуемой керамики от относительной концентрации молекул пропан-бутановой смеси (количество добавки серебра 0,001).

С ростом концентрации детектируемого газа наблюдается увеличение проводимости.

Типичный вид температурных зависимостей отклика представлен на рис. 3. При температурах 470-620 К зависимость проявляет максимум.

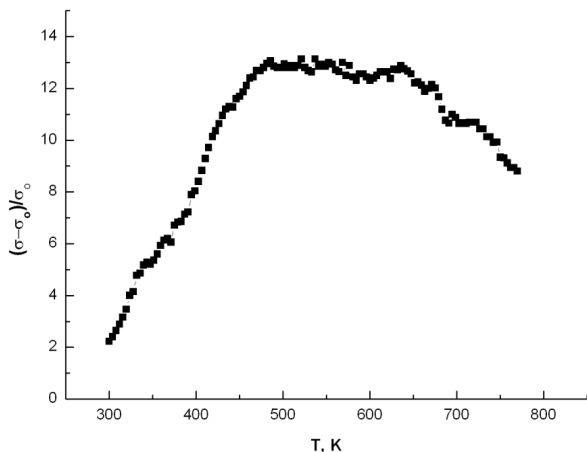


Рис. 3. Температурная зависимость отклика керамического сенсора (количество добавки серебра 0,001%) в воздушной атмосфере содержащей пропан-бутановую смесь ($n/n_0 = 1\%$).

Эти экспериментальные данные соответствуют известной барьерной модели [16] газочувствительных эффектов. Согласно ей присутствие в воздушной атмосфере активно-

го газа приводит к его химическому взаимодействию с хемосорбированными на поверхности полупроводника заряженными ионами сенсibiliзирующего газа (например, кислорода). В результате концентрация этих ионов уменьшается, что обуславливает изменение заряда поверхности полупроводника. Высота поверхностного барьера на поверхности частиц поликристаллического полупроводника снижается и его проводимость увеличивается.

В рассматриваемом случае пропан и бутан ведут себя по отношению к керамике на основе оксида цинка как донорные газы, то есть, увеличивают ее электропроводность. Наиболее вероятным механизмом такого поведения электропроводности является взаимодействие углеводородов с предварительно хемосорбированным в виде ионов O_2^- и O^- кислородом на поверхности кристаллитов ZnO. Для пропана такая реакция с ионами O^- может быть записана так: $C_3H_8 + 10O^- \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 10e^-$, для бутана: $C_4H_{10} + 13O^- \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O + 13e^-$ [17]. Освобождаемые при этом электроны (e^-) участвуют в дальнейшем в процессах электропроводности керамики. Увеличение же числа свободных электронов в полупроводнике n-типа, как известно [16], приводит к снижению межкристаллитных потенциальных барьеров вследствие уменьшения числа заряженных поверхностных энергетических состояний и увеличению электрической проводимости керамики.

3.2. Зависимость газочувствительности керамики от химического состава и плотности образцов

Зависимость отклика исследуемых керамик к пропан-бутановой смеси в зависимости от количества добавки Ag_2O , вводимой при их изготовлении, представлена на рис. 4. Как видно $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ слабо возрастает пропорционально количеству добавки.

На рис. 5 представлена зависимость отклика к пропан-бутановой смеси в зависимости от плотности образцов σ . Величина $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ растет с уменьшением указанной плотности.

Из представленных выше данных можно предположить, что само по себе серебро не играет заметной роли в электронно-молекулярных процессах на поверхности керамики,

как это наблюдалось для паров этанола [8]. Однако его добавка приводит к уменьшению плотности образцов и, следовательно, к увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению газочувствительности.

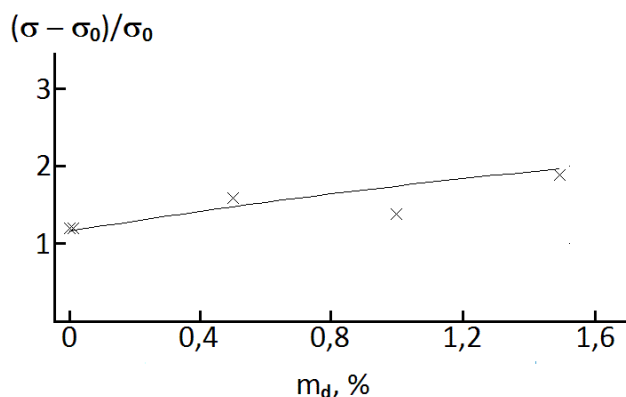


Рис. 4. Зависимость величины отклика образцов исследованной керамики к пропан-бутановой смеси в воздушной атмосфере от количества добавки оксида серебра, вводимой при ее изготовлении ($n/n_0 = 1\%$, $T = 473$ К).

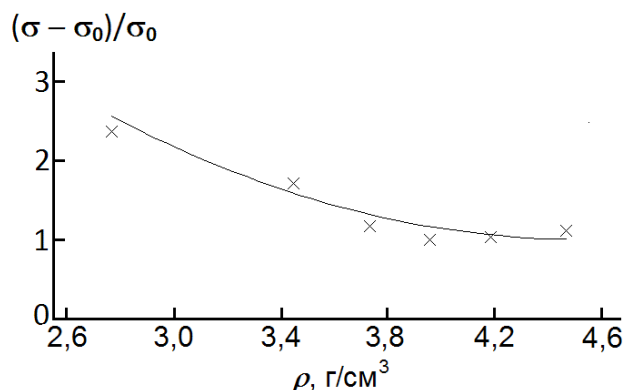


Рис. 5. Зависимость величины отклика образцов исследованной керамики к пропан-бутановой смеси в воздушной атмосфере от их плотности ($n/n_0 = 1\%$, $T = 473$ К).

3.3. Сравнение сенсорных свойств оксидных керамик, чувствительных к газообразным углеводородам

На рис. 6, приведены зависимости величины отклика $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ от концентрации пропан-бутановой смеси в воздушной среде для исследуемой керамики ZnO-Ag (величина вводимой при изготовлении добавки оксида серебра - 0,001 вес. %) и керамик на основе

оксидов никеля и олова, изготовленных по указанной в этой работе технологии. Такое сравнение представляется важным для оценки газосенсорных свойств исследуемого материала. Выбор керамик из названных оксидов обусловлен тем, что сенсорные свойства активных элементов на основе SnO_2 по отношению к газообразным углеводородам наиболее изучены [18-21]. В последнее время также интенсивно исследуется чувствительность к таким газам и структура на основе NiO [22-23].

Следует отметить, что оксид никеля является дырочным полупроводником. Его электрическая проводимость уменьшалась с ростом содержания пропан-бутановой смеси в воздухе. Ее изменение в соответствии с принятой формулой оценки отклика были отрицательными величинами, что и отражено на рис. 6.

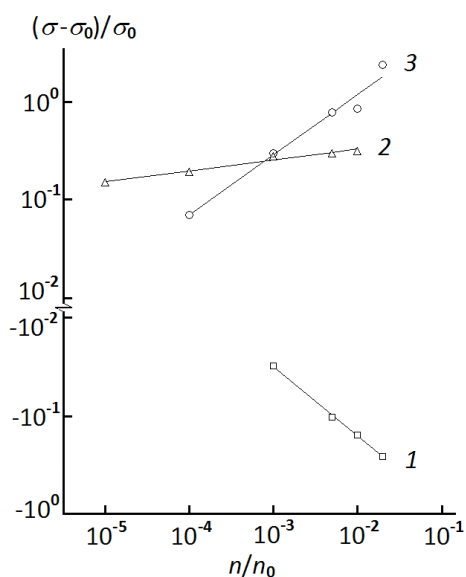


Рис. 6. Зависимость величины отклика от концентрации пропан-бутановой смеси в воздушной среде керамик на основе NiO (1), SnO_2 (2) и исследуемой керамики ZnO-Ag (0,001 вес. % добавки оксида серебра) (3).

Сравнение представленных на рис.6 данных показывает, что наименьшие величины отклика наблюдаются для керамики на основе оксида никеля. При малых концентрациях в воздушной атмосфере пропан-бутановой смеси наибольшее значение отклика дает керамика на основе оксида олова, что и обусловило ее применение при детектировании углеводородов [24]. При увеличении концентрации

используемой углеводородной смеси более высокие значения отклика обнаруживают образцы исследованной керамики ZnO-Ag. Последнее может рассматриваться как перспектива керамик такого состава для разработки измерителей содержания углеводородов в воздушной среде.

Выводы

Керамическая система ZnO-Ag обладает достаточно высокой, сравнимой с аналогичным параметром для керамики на основе оксида олова, чувствительностью электропроводности к технической пропан-бутановой смеси, и является перспективной для изготовления сенсоров газообразных углеводородов.

Для описания механизма газочувствительности керамики ZnO-Ag по отношению к углеводородам применима барьерная модель.

Добавка серебра, вводимая в виде его оксида при изготовлении керамики, приводит к уменьшению плотности образцов и, следовательно, увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению газочувствительности.

Список использованной литературы

[1] Wang Chengxiang, Yin Longwei, Zhang Luyuan, Xiang Dong, Gao Rui, Metaloxide gas-sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors* 10 (2010) 2088–2106.

[2] L.A. Obvintseva, Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air, *Russian Journal of General Chemistry* 78 (12) (2008) 2545–2555.

[3] B. Bhooloka Rao, Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 62–65.

[4] P.P. Sahay, S. Tewari, S. Jha, M. Shamsuddin, Sprayed ZnO thin films for ethanol sensors, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4791–4793.

[5] Ki-Won Kim, Pyeong-Seok Cho, Sun-Jung Kim, Jong-Heun Lee, Chong-Yun Kang, Jin-Sang Kim, Seok-Jin Yoon, The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition, *Sens. Actuators B: Chem.* 123 (2007) 318–324.

[6] Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang, Xue-Yong Ma, Tunable ZnO nanostructures for ethanol sensing, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4677–4682.

[7] Qun Xiang, Guifang Meng, Yuan Zhang, Jiaqiang Xu, Pengcheng Xu, Qingyi Pan, Weijun Yu, Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B* 143 (2010) 635–640.

[8] A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur, J.A. Aguilar-Martinez, A.B. Glot, ZnO-Ag ceramics for ethanol sensors, *Ceramics International* 39 (2013) 2323–2330.

[9] A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur, I.V. Gomialko, The analysis of gas sensitive effects in the zinc oxide based ceramics systems, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 1 (2006) 3-7 (in Ukrainian). pp. 45–46.

[10] Ляшков А.Ю., Тонкошкур А.С. Селективность газочувствительности керамики ZnO с добавкой Ag₂O к парам спиртов / *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* Т. 3(9), №1 (2012) p. 70–75.

[11] A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur Gas sensitivity of ZnO-based ceramics to vapors of saturated monohydric alcohols / *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 140 (2013) p. 31–36.

[12] A.S.M. Iftekhar Uddin, Duy-Thach Phan, Gwi-Yang Chung Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid / *Sensors and Actuators B*, Vol. 207 (2015) p. 362–369.

[13] Самсонов Г. В. и др. Физико-химические свойства окислов. *Металлургия*, М. 472 с. (1978).

[14] Артеменко А. И., Тикунова И. В., Малеванный В. А. *Справочное руководство по химии: Справочное пособие*. Высш. шк. М. 303 с. (1990).

[15] ГОСТ 27578-87. Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Издание с изменением № 1. М.: Госстандарт России. 2000. 7 с.

[16] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях*. – М.: Наука (1991) – 327 с.

[17] J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi Sensing mechanism of Pd-doped SnO₂ sensor for LPG detection // *Solid State Sciences*, Vol. 11, (2009) 1602–1605.

[18] A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld, K. S. Goto *Solid-State Gas*

Sensors: A Review // J. Electrochem. Soc., Vol. 139, № 12, (1992) 3690–3704.

[19] Jong H. Kim, Jae S. Sung, Young M. Son, A.A. Vasiliev, V.V. Malyshev, E.A. Koltypin, A.V. Eryshkin, D.Yu. Godovski, A.V. Pisyakov, S.S. Yakimov Propane/butane semiconductor gas sensor with low power consumption // Sensors and Actuators B 44 (1997) 452–457.

[20] G. Carbajal-Franco, A. Tiburcio-Silver, J.M. Dominguez, A. Sanchez-Juarez Thin film tin oxide-based propane gas sensors // Thin Solid Films 373 (2000) 141–144.

[21] Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Мазалов С.М., Черников Е.В. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова. // ФТП. (2006) т. 40. Вып. 6. - С. 724–729.

[22] Xuefeng Song, Lian Gao, and Sanjay Mathur Synthesis, Characterization, and Gas Sensing Properties of Porous Nickel Oxide Nanotubes. Phys. Chem. C (2011) 115 (44), pp. 21730–21735.

[23] М.А. Гавриленко, Н.А. Филатова, М.С. Бурметьева Сенсор на основе оксида никеля для определения углеводородов в воздухе // Известия Томского политехнического университета (2013) Т. 322. № 3. С. 42–44.

[24] Сарач О. Б. Создание газовых сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова: диссертация ... кандидата технических наук: 01.04.10. Москва, 2003 180 с.: 61 04-5/710-1.

Стаття надійшла до редакції 14.04.2015 р.

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

PACS 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.60Ej; УДК 544.22, 537.623

ТОПОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКОЇ ОКСИДНОЇ ПЛІВКИ ZnCdO ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ n-ZnCdO-p-GaSe

З. Д. Ковалюк¹, В. М. Катеринчук¹, З. Р. Кудринський¹, Б. В. Кушнір¹, В. В. Хомяк²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення, вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001,
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012

ТОПОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКОЇ ОКСИДНОЇ ПЛІВКИ ZnCdO ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ n-ZnCdO-p-GaSe

З. Д. Ковалюк, В. М. Катеринчук, З. Р. Кудринський, Б. В. Кушнір, В. В. Хомяк

Анотація. Методом високочастотного магнетронного напилення вперше створено гетероструктуру n-Zn_{0.5}Cd_{0.5}O-p-GaSe. Досліджено топологію поверхні тонкої оксидної плівки Zn_{0.5}Cd_{0.5}O, що сформована на свіжосколотій ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватого кристалу GaSe. Встановлена область спектральної чутливості гетероструктури. Методом АСМ-зображень виявлено, що в плівці Zn_{0.5}Cd_{0.5}O формуються наскрізні канали різної топології і розмірів, які істотно впливають на шунтуючі опори гетеропереходу.

Ключові слова: селенід галію, ZnCdO, тонка плівка, гетероперехід, АСМ зображення, фотопровідність

THE TOPOLOGY OF THE SURFACE OF ZnCdO THIN OXIDE FILM OF n-ZnCdO–p-GaSe HETEROJUNCTION

Z. D. Kovalyuk, V. M. Katerynychuk, Z. R. Kudrynskyi, B. V. Kushnir, V. V. Khomyak

Abstract. Heterostructure n-Zn_{0.5}Cd_{0.5}O–p-GaSe was prepared by the method of high-frequency magnetron sputtering for the first time. Topology of surface of Zn_{0.5}Cd_{0.5}O thin oxide film formed on freshly cleaved van der Waals surface of GaSe layered crystal was investigated. Sensitivity spectral areas was identified. The method of AFM images has revealed that Zn_{0.5}Cd_{0.5}O thin oxide film has through channels of different topologies and sizes that significantly influence on the heterojunction shunt resistances.

Keywords: gallium selenide, ZnCdO, thin film, heterojunction, AFM images, photoconductivity

ТОПОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ ZnCdO ГЕТЕРОПЕРЕХОДА n-ZnCdO–p-GaSe

З. Д. Ковалюк, В. Н. Катеринчук, З. Р. Кудринский, Б. В. Кушнир, В. В. Хомяк

Аннотация. Методом высокочастотного магнетронного напыления впервые создано гетероструктуру n-Zn_{0.5}Cd_{0.5}O–p-GaSe. Исследовано топологию поверхности тонкой оксидной пленки Zn_{0.5}Cd_{0.5}O, которая сформирована на свежесколотой ван-дер-ваальсовой поверхности слоистого кристалла GaSe. Установлена область спектральной чувствительности гетероструктуры. Методом АСМ-изображений обнаружено, что в пленке Zn_{0.5}Cd_{0.5}O формируются сквозные каналы различной топологии и размеров, которые существенно влияют на шунтирующие сопротивления гетероперехода.

Ключевые слова: селенид галлия, ZnCdO, тонкая пленка, гетеропереход, АСМ-изображение, фотопроводимость

Вступ

Шаруваті напівпровідникові кристали типу А³В⁶, до яких належить моноселенід галію (GaSe), мають анізотропні властивості, які обумовлені наявністю двох видів зв'язків між атомами в кристалі. Інтерес до вивчення шаруватих кристалів пов'язаний з можливістю керувати їхніми фізичними властивостями за допомогою процесу інтеркаляції. Характерною особливістю шаруватих кристалів є можливість отримання шляхом сколу поверхні з малою кількістю обірваних зв'язків, що дозволяє використовувати моноселенід галію в якості підкладки при виготовленні різного роду діодних структур шляхом нанесення тонких плівок [1, 2].

ZnO і CdO - оксиди металів з напівпровідниковими властивостями, що прозорі в ши-

рокій області спектра (E_g = 3,4 еВ для ZnO і 2,6 еВ для CdO при T = 300К) та практично застосовуються в різних фоточутливих приладах: як широкозонний шар (вікно) в сонячних елементах, як детектори ультрафіолетового випромінювання, як прозорі контакти та ін [3, 4].

Створення твердих розчинів на основі оксиду цинку та оксиду кадмію дозволяє контролювано змінювати фізичні властивості і ширину забороненої зони тонких плівок для підвищення ефективності роботи в різних спектральних діапазонах [5].

У зв'язку з цим велика увага приділяється створенню та вивченню властивостей тонких плівок твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}O. Відомо, що при збільшенні вмісту цинку у твердих розчинах Zn_xCd_{1-x}O відбувається збільшення

ширини забороненої зони. Ця особливість дозволяє розширити спектральну область фоточутливості сонячних елементів в сторону коротких хвиль.

Методика експерименту

Монокристали GaSe р-типу вирощували методом Бріджмена з розплаву стехіометричного складу. Кристали моноселеніду галію володіли яскраво вираженою шаруватою структурою, концентрація основних носіїв заряду і рухливість, перпендикулярна осі симетрії, складала $n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ та $\mu = 20 \text{ см}^2/(\text{В}\times\text{с})$ відповідно.

Плівки $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ були напилені на ван-дер-ваальсові поверхні GaSe методом високочастотного магнетронного розпилення за методикою, що описана в роботі [6].

Дослідження поверхневої топології тонких плівок $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ проводили методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Вимірювання спектрів фотовідгуку проводилось за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2,6 нм/мм. Спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоструму визначався відношенням фотоструму до числа падаючих фотонів і нормування до одиниці.

Результати та їх обговорення

Результати дослідження топології поверхні плівки окислу на поверхні GaSe зображені на рис. 1.

Світлі плями цього рисунка відображають сформовані острівці оксиду. Вони свідчать про різну взаємодію молекул напівпровідника і молекул оксиду, що призводить до виникнення приграничних деформаційних сил. В результаті цієї взаємодії не відбувається повного змочування однієї речовини на поверхні іншої.

Як видно з рис. 1 при збільшенні розмірів острівців оксиду відбувається їх злиття. Причому в плівці залишаються наскрізні канали різної топології і розмірів. Важливість таких досліджень полягає в тому, що ці канали можуть істотно впливати на шунтуючі струми гетеропереходу і визначати вид їх вольт-амперної характеристики. Для усунення різного роду каналів необхідні додаткові технологічні методи гомогенізації оксиду. Одним із методів впливу на структурні властивості плівок є їх відпал. Внаслідок зміни властивостей плівок, зокрема зменшення каналів закорочування на гетеромежі, можна впливати на величину шунтуючих струмів. З цією метою нами проводився відпал зразків гетеропереходів у вакуумі при температурі 150°C впродовж 4 годин.

На рис. 2 представлено двовимірне АСМ-зображення оксиду на поверхні GaSe і вертикальний профіль довільного перерізу дослідженої поверхні. Видно, що Z-розміри не перевищують 2 нм, а саме перетин нагадує чергування горбків і кратерів з латеральними розмірами, рівними 100 - 150 нм. Ці нерівності поверхні формують її шорсткість і можна зробити висновок, що шорсткість плівки незначна і близька до атомних розмірів.

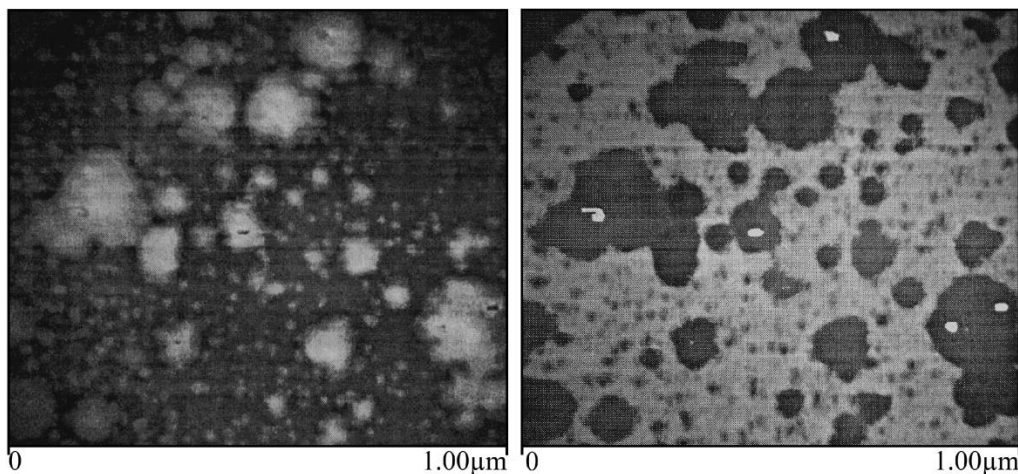


Рис. 1. Топологія поверхні плівки $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}$ на поверхні GaSe.

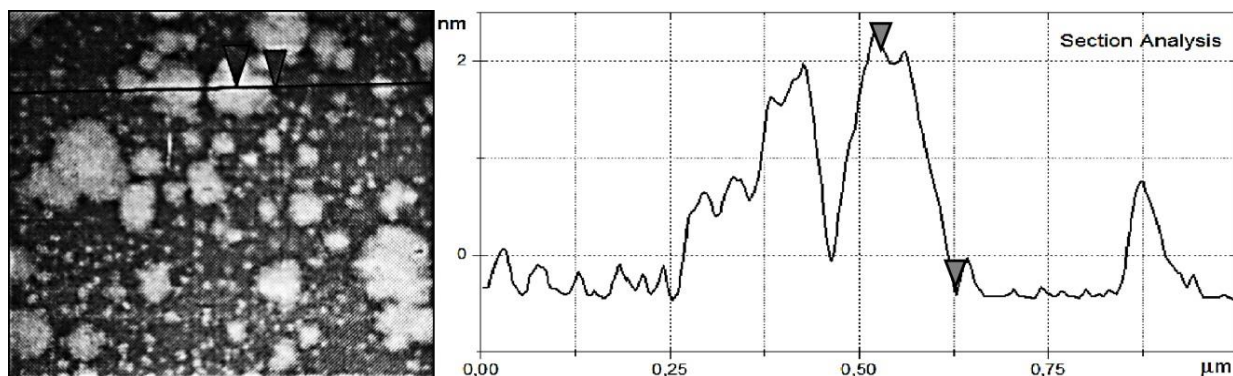


Рис. 2. АСМ-зображення плівки $Zn_{0.5}Cd_{0.5}O$ на поверхні GaSe і вертикальний профіль довільного перерізу дослідженої поверхні.

На рис. 3 представлена спектральна фоточутливість гетероструктури $n-Zn_{0.5}Cd_{0.5}O-p-GaSe$. Видно, що вона обмежена з двох сторін і відповідає поглинанню світла в шаруватому кристалі GaSe ($E_g = 2,0$ eV) і більш широкому $Zn_{0.5}Cd_{0.5}O$, що є характерним для форми спектрів гетеропереходів.

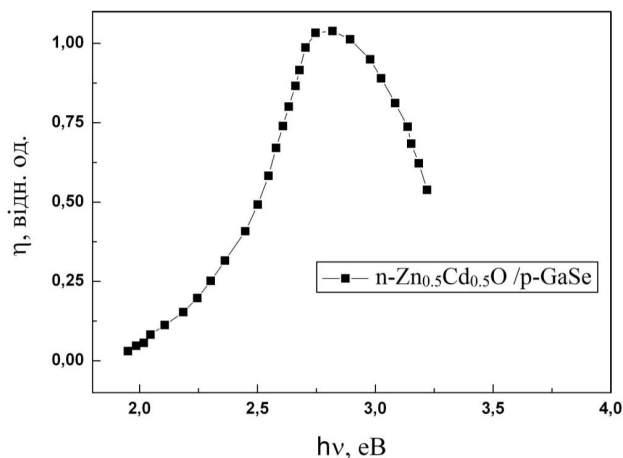


Рис. 3. Спектральна фоточутливість гетероструктури $n-Zn_{0.5}Cd_{0.5}O-p-GaSe$.

Висновки

Плівки $Zn_{0.5}Cd_{0.5}O$ були напилені на вандер-ваальсовій поверхні кристалів GaSe методом височастотного магнетронного розпилення.

Методом АСМ-зображень виявлено, що в плівці $Zn_{0.5}Cd_{0.5}O$ формуються наскрізні канали різної топології і розмірів, що свідчать про складний характер змочування підкладки. З профілю довільного перерізу виявлено, що латеральні розміри нерівностей становлять 100

– 150 нм та Z-розміри рівні 2 нм, тобто шорсткість поверхні незначна.

Показано, що спектральна фоточутливість $n-Zn_{0.5}Cd_{0.5}O-p-GaSe$ є характерною для форми спектрів гетеропереходів.

Список використаної літератури

- [1]. K.D. Tovstyuk. Poluprovodnykove materiyalovedenye. «Naukova dumka», K. 264 s. (1987).
- [2]. Z.D. Kovalyuk. Osobennosty fizycheskykh svoystv sloystykh krystallov// Fizycheskye osnovy poluprovodnykovo materiyalovedenyya. «Naukova dumka», K. 7 s. (1986).
- [3]. C. Jagadish, S.J. Pearton. Zinc Oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications. Elsevier, Amsterdam. (2006).
- [4]. I.I. Shteplyuk, H.V. Lashkar'ov, V.Y. Lazorenko, A.I. Yevtushenko. Tekhnolohichni ta materialoznavchi aspekty stvorenniya svitlodiodiv na osnovi ZnO// PCSS 11 (2), 277 (2010).
- [5]. Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, V.V. Khomyak, I.G. Orletsky, V.V. Netyaga. Fabrication and Characterization of Photosensitive $n-CdO/p-InSe$ Heterojunctions. Acta Phys. Pol. A 124, 720 (2013).
- [6]. V.V. Brus, M.I. Plashchuk, V.V. Khomyak, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytsky. Electrical properties of anisotype heterojunctions $n-CdZnTe/pCdTe$ // Semiconductors, 46 (9), pp. 1152-1157 (2012).

Стаття надійшла до редакції 14.05.2015 р.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування і математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
5. Акустoeлектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

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

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

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

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською, або російською, або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків на CD. Рукописи, які пропонуються авторами з України або країн СНД до видання англійською мовою обов'язково доповнюються україномовною або російськомовною версією. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.

2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc).

3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.

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

Рукописи надсилати за адресою:

Лепіх Ярослав Ілліч, Заст. гол. редактора,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, МННФТЦ (НДЛ-3),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.
Телефон / факс +38(048) 723-34-61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
http://www.semst.onu.edu.ua

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

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

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

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

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

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

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

5. Анотація: до 1000 символів.

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

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

Для авторів з закордону, які не володіють українською або російською мовами, пп. 2-5 викладаються англійською мовою.

7. До кожного примірника статті додаються реферати українською / російською (в залежності від мови оригіналу статті), та англійською мовами (кожен реферат на окремому аркуші). Особливу увагу слід приділяти написанню резюме статті англійською мовою. Для цього доцільно користуватися послугами кваліфікованих спеціалістів-лінгвістів з подальшим науковим редагуванням тексту автором(-ами). Перед словом «реферат» необхідно написати повну назву статті відповідною мовою, УДК, прізвища та ініціали авторів, назви установ. Реферат обсягом 200-250 слів має бути структурованим: мета (чітко сформульована), методи дослідження, результати дослідження (стисло),

узагальнення або висновки. Після тексту реферату з абзацу розміщуються ключові слова.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Кожен рисунок повинен бути надрукований на окремому аркуші і мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронуме-

ровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т.д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються. Зі зворотної сторони, напишіть олівцем назву, прізвище(а) автора(-ів), номер малюнка і позначте верх стрілкою.

Фотографії повинні бути оригінальними. Кольоровий друк можливий, якщо його вартість сплачується авторами чи їх спонсорами.

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

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

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

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

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

Відхилені статті не повертаються.

INFORMATION FOR AUTHORS

THE REQUIREMENTS ON PAPERS PREPARATION

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

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

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

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

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

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

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian, English, or Russian, a hard copy and supplemented with a text file and figures on a CD. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine or CIS countries to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian or Russian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.

4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

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

Phone/fax +38(048) 723-34-61,

E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,

http://www.semst.onu.edu.ua

Manuscripts of articles anonymous reviewing is carried out

The manuscript preparation rules:

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

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

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

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

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

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

5. Abstract: up to 1000 characters.

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

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

For authors from abroad which do not know Ukrainian or Russian languages, items 2-5 may be presented only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian / Russian (depending on language of the original all authors of article), and the English language are applied (each abstract on a separate sheet). The special attention should be given to the writing of the article summary in English. For this purpose it is expedient to use the qualified experts - linguists with the further scientific editing the text by the author (-s). Before the word "abstract" it is necessary to write the full article name by the appropriate language, UDC, surnames and the initials of the authors, names of affiliated institutions. The abstract in volume of 200-250 words must be structured: the purpose (precisely formulated),

research methods and results (shortly), generalizations or conclusions. After the text of the abstract from the item key words are placed.

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

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

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

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

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

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for example:

[1]. I.M. Cidilkov skii. *Elektrony i dyrki v poprovdnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

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

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

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

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

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm.

For text inside figures, use 10pt. Measurement units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed. On the backside, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the topside with an arrow.

Photographs should be submitted as original prints. Color printing is possible if its cost is covered by the authors or their sponsors.

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

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified

under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

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

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

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

Not accepted manuscripts will not be returned.

Комп'ютерне верстання – О. І. Карлічук

Підп. до друку 30.06.2015. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 10,23. Тираж 300 пр.
Зам. № 1198.

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