ISSN 1815-7459

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

SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2016 — VOL. 13, № 1

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 КВ № 8131

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

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

Publishes on the resolution of Odessa I. I. Mechnikov National University Scientific Council. *Transaction № 6, 23, February, 2016*

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

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

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2016 — Т. 13, № 1

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року.
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського фізичного товариства

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 8131

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

Журнал реферується РЖ «Джерело» і ВІНІТІ (Росія), включено в міжнародну базу Index Copernicus

Видається за рішенням Вченої ради Одеського національного університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 6 від 23.02.2016 р.

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

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

Editoriai Board

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

Редакційна колегія

Головний редактор – **В. А. Сминтина**
Заступник головного редактора – **Я. І. Лепіх**
А. П. Балабан (Одеса, Україна)
відповідальний секретар
О. Є. Бєляєв (Київ, Україна)
І. В. Блонський (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. В. Гуляєв (Москва, Росія)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Джаффрезік Рене (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
В. П. Кожемяко (Вінниця, Україна)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
Є. Д. Крушкін (Іллічівськ, Україна)
Вілхо Лантто (Оулу, Фінляндія)
В. Г. Литовченко (Київ, Україна)
С. В. Лєнков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
І. Г. Неізвестний (Новосибірськ, Росія)
О. О. Птащенко (Одеса, Україна)
Д. Д. Ряботягов (Одеса, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
О. П. Солдаткін (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
Й. М. Стахіра (Львів, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
О. В. Третяк (Київ, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)

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

ЗМІСТ

CONTENTS

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

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

Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha

THERMOELECTRIC COEFFICIENTS IN GENERALIZED ELECTRON TRANSPORT MODEL APPROACH 5

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

Sensors design and mathematical modeling
Проектування і математичне моделювання сенсорів

G. P. Prepelitsa

CHAOTIC DYNAMICS OF THE SEMICONDUCTOR GaAs / GaAlAs LASER WITHIN NONLINEAR CHAOS-GEOMETRIC INFORMATION ANALYSIS 24

Г. П. Препелиця

ХАОТИЧНА ДИНАМІКА НАПІВПРОВІДНИКОВОГО GaAs / GaAlAs ЛАЗЕРА: НЕЛІНІЙНИЙ ХАОС-ГЕОМЕТРИЧНИЙ ІНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Physical sensors
Сенсори фізичних величин

Yu. V. Ushenin, G. V. Dorozinsky, V. P. Maslov, T. A. Turu, N. V. Kachur

APPLICATION OF TEMPERATURE SENSORS FOR IMPROVING THE DEVICE 33

Ю. В. Ушенін, Г. В. Дорожинський, В. П. Маслов, Т. А. Туру, Н. В. Качур

ВИКОРИСТАННЯ СЕНСОРІВ ТЕМПЕРАТУРИ ДЛЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРИЛАДУ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

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

O. V. Konoreva, Ye. V. Malyi, Ya. M. Olikh, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, O. I. Radkevych, V. P. Tartachnyk

EXCITON RADIATION PECULIARITIES OF RED GALLIUM-PHOSPHIDE LEDS ... 41

О. В. Коноreва, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич, В. П. Тартачник

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД-ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

F. Sizov, Z. Tsybrii, M. Vuichyk, K. Andryeva, M. Apatska, S. Bunchuk, N. Dmytruk, M. Smolii

MID-IR HgCdTe PHOTODIODES 49

Ф. Ф. Сизов, З. Ф. Цибрій, М. В. Вуйчик, К. В. Андрєєва, М. В. Апатська, С. Г. Бунчук, Н. В. Дмитрук, М. І. Смолій

ФОТОДІОДИ HgCdTe СЕРЕДНЬОХВИЛЬОВОГО ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРА

Acoustoelectronic sensors
Акустоелектронні сенсори

Ya. M. Olikh, M. D. Tymochko, M. I. Ilashchuk, O. A. Parfenyuk and K. S. Ulyanytskiy

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE CURRENT FLOW IN LOW-RESISTANCE CRYSTALS OF CdTe:Cl 56

Я. М. Оліх, М .Д. Тимочко, М. І. Ілащук, О. А. Парфенюк, К. С. Ульяницький

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТІКАННЯ СТРУМУ В НИЗЬКООМНИХ КРИСТАЛАХ CdTe:Cl

Biosensors
Біосенсори

K. Stepurska, S. Dzyadevych

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL OF POTENTIOMETRIC BIOSENSOR BASED ON THE REVERSIBLE ACETYLCHOLINESTERASE INHIBITION FOR AFLATOXIN B1 DETERMINATION 66

К. В. Степурська, С. В. Дзядевич

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРУ НА ОСНОВІ ЗВОРОТНОГО ІНГІБУВАННЯ АЦЕТИЛХОЛІНЕСТЕРАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНУ В1

V. G. Melnyk, A. D. Vasylenko, S. V. Dzyadevych, L. V. Shkotova, L. N. Semenycheva1

AMPEROMETRIC MULTIBIOSENSOR SYSTEM WITH DIFFERENTIAL MODE OF MEASUREMENT OF CURRENTS..... 75

В. Г. Мельник, А. Д. Василенко, С. В. Дзядевич, Л. В. Шкотова, Л. Н. Семенычева

МУЛЬТИБИОСЕНСОРНАЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ РЕЖИМОМ ИЗМЕРЕНИЯ ТОКОВ

Ya. V. Topolnikova, I. S. Kucherenko, L. V. Shkotova, I. I. Khomenko, S. V. Dzyadevych, O. O. Soldatkin

DEVELOPMENT OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR BASED ON LACTATE OXIDASE FOR LACTATE DETERMINATION..... 87

Я. В. Топольнікова, І. С. Кучеренко, Л. В. Шкотова, І. І. Хоменко, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ ЛАКТАТОКСИДАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЛАКТАТУ

D. Yu. Kucherenko, I. S. Kucherenko, D. V. Siediuko, D. V. Knyzhnykova, O. O. Soldatkin, A. A. Borysov, A. G. Nazarova, N. V. Krisanova, T. O. Borisova, A. P. Soldatkin

OPTIMIZATION OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR EVALUATION OF RATE OF GLUTAMATE UPTAKE BY ISOLATED BRAIN NERVE TERMINALS 98

Д. Ю. Кучеренко, І. С. Кучеренко, Д. В. Седюко, Д. В. Книжникова, О. О. Солдаткін, А. А. Борисов, А. Г. Назарова, Н. В. Крисанова, Т. О. Борисова, О. П. Солдаткін

ОПТИМІЗАЦІЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ОЦІНКИ ШВИДКОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ГЛУТАМАТУ ІЗОЛЬОВАНИМИ НЕРВОВИМИ ТЕРМІНАЛЯМИ МОЗКУ

7ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-7) . 114

7th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-7)" ... 116

Інформація для авторів. Вимоги до оформлення статей у журнал..... 119

Information for authors. The requirements on papers preparation .. 122

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

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

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

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет,
факультет комп'ютерних наук,
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна
тел. (067) 725 2209, E-mail: quantumnet@yandex.ua
* Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна
тел. (044) 526 0532, E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрома послідовно виведені основні рівняння термоелектрики з відповідними транспортними коефіцієнтами (провідність, коефіцієнти Зеєбека і Пельт'є, коефіцієнт термодифузії Соре й електронна теплопровідність для короткозамкнутого кола) для 1D провідників у балістичному режимі провідності й для 3D провідників у дифузійному режимі для довільного закону дисперсії й для будь-якого масштабу напівпровідника.

© Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха, 2016

Розрахунки здійснено для n-напівпровідників, але водночас показано, як розповсюдити результати також і на p-напівпровідники. Окремо розглянуто біполярну провідність, закон Відемана – Франца, співвідношення Мотта. При цьому процеси розсіювання електронів враховано феноменологічно: середню довжину вільного пробігу апроксимовано степеневим законом. У Додатку наведено вирази для термоелектричних коефіцієнтів для 1D, 2D і 3D напівпровідників з параболічним законом дисперсії.

Ключові слова: нанофізика, наноелектроніка, термоелектричні коефіцієнти, інтеграли Фермі – Дірака

THERMOELECTRIC COEFFICIENTS IN GENERALIZED ELECTRON TRANSPORT MODEL APPROACH

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. On the basis of the «bottom – up» approach of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the basic equations of thermoelectricity with the corresponding transport coefficients (conductivity, Seebeck and Peltier coefficients, Soret thermal diffusion coefficient, and electronic thermal conductivity for short-circuit case) for 1D conductors in the ballistic regime and 3D conductors in the diffusion regime with an arbitrary dispersion and for any size were strictly derived in the tutorial article for researchers, university teachers, and students.

The examination was carried for n-semiconductors, the method how to generalize results for p-semiconductors case is also presented. The bipolar conductivity, Wiedemann – Franz law, and Mott correlation were discussed as well. The electron scattering processes were considered phenomenologically: the mean free pass was approximetaed by power law. In Appendix the thermoelectric coefficients for 1D, 2D, and 3D semiconductors with parabolic dispersion are presented.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, thermoelectric coefficients, Fermi – Dirac integrals

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ

Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В методической статье, расчитанной на исследователей, преподавателей, студентов высшей школы с позиций концепции «снизу – вверх» транспортной модели Ландауэра – Датты – Лундстрома строго выведены основные уравнения термоэлектричества с соответствующими транспортными коэффициентами (проводимость, коэффициенты Зеебека и Пельтье, коэффициент термической диффузии Соре, коэффициент элекронной теплопроводности для короткозамкнутой цепи) для 1D проводников в баллистическом режиме и для 3D проводников в диффузионном режиме с произвольной дисперсией и любого масштаба.

Расчеты произведены для n-полупроводников, в то же время показано, как распространить результаты на p-полупроводники. Отдельно рассмотрены биполярная проводимость, закон Видемана-Франца Приведены термоэлектрические коэффициенты для 1D, 2D и 3D проводников с параболической дисперсией в баллистическом и диффузионном режимах.

Ключевые слова: нанофизика, наноэлектроника, термоэлектрические коэффициенты,

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

Продовжуючи знайомити вітчизняних викладачів, аспірантів і студентів, які читають курси або навчаються на різних спеціалізаціях фізичного й інженерного профілю, із сучасною концепцією викладання фізики наносистем, автором якої є проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta), до певної міри альтернативною традиційній, що відштовхується від розгляду аналогічних явищ у великих об'ємних провідниках, ми розглянули в [2] модель Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ), яка вже знайшла широке застосування при аналізі як електронного, так і фононного транспорту не тільки в режимі лінійного відгуку, але й у високовольтному режимі гарячих електронів, для нелокального і квантового транспорту, транспорту в невпорядкованих і наноструктурованих матеріалах, у резисторах як нанорозмірних, так і довгих чи об'ємних.

При цьому розгляд у [1, 2] здійснювався для випадку, коли температура контактів резистора однакова. У [3] натомість ми розглянули термоелектричні (ТЕ) ефекти Зеєбека і Пельт'є в моделі ЛДЛ, а також якісно обговорили закон Відемана – Франца й основні рівняння термоелектрики з відповідними транспортними коефіцієнтами.

У цій статті ми отримаємо доведення для результатів, постульованих у [3], причому зробимо це для 1D, 2D и 3D провідників з довільним законом дисперсії і будь-яким режимом провідності: балістичним, дифузійним, або ж перехідним. Докладно ми зупинимося на термоелектричних коефіцієнтах для 1D балістичного транспорту і для 3D дифузійного. Головним об'єктом обговорення стануть *n*-провідники, але разом із цим ми продемонструємо, як розповсюдити результати на *p*-провідники.

У рамках моделі ЛДЛ ми послідовно розглянемо біполярну провідність, закон Відемана – Франца, співвідношення Мотта. На завершення ми наведемо зведення виразів для термоелектричних коефіцієнтів для 1D, 2D і 3D напівпровідників з параболічною дисперсією в балістичному режимі, а також у дифузійному зі ступеневим законом розсіяння, записаних через стандартні інтеграли Фермі – Дірака.

2. «Рушійні сили» для електричного струму. Загальний вираз для електричного струму [1, 2]

$$I = -I_x = \frac{2q}{h}\int T(E)M(E)\left(f_1 - f_2\right)dE\,, \quad (1)$$

де $T(E)$ – коефіцієнт проходження, а $M(E)$ – число мод провідності, демонструє, що будь-які причини, які спричиняють відмінність між фермівськими функціями контактів провідника, породжують струм. Знак «–» у цьому виразі означає, що струм вважається додатним, коли він входить у контакт 2 ззовні (рис. 5 [3]) в напрямку від'ємної напівосі x, електрони при цьому рухаються у провіднику від контакту 1 до контакту 2 в напрямку додатної напівосі x.

Розрізняють дві «рушійні сили», які народжують струм: різниця потенціалів і різниця температур контактів. Електрони переносять як заряд, так і тепло. Зарядовий струм визначається рівнянням (1). Для отримання загального виразу для теплового потоку (термоструму) врахуємо подальше. Електрони всередині контакту рухаються при енергії $E \approx E_F$. Щоб зайти в моду провідності $M(E)$ резистора з боку витоку S, електрон повинен буде виділи-

ти $(E_F > E)$, а з боку стоку D – поглинути $(E_F < E)$ теплову енергію $|E - E_F|$. Вираз для теплового потоку можна отримати просто внесенням $(E - E_F)/q$ під знак інтегралу в (1) – адже в цьому випадку переноситься вже не заряд q, а енергія $|E - E_F|$. Тож для термоструму в кінцевому підсумку маємо:

$$I_Q = \frac{2}{h}\int (E - E_F)T(E)M(E)(f_1 - f_2)dE \,. \quad (2)$$

Вирази (1) і (2) – це загальні вирази для зарядового струму й теплового потоку. Далі ми перейдемо до розгляду струму в режимі лінійного відгуку $f_0(E) \approx f_1(E) > f_2(E) \approx f_0(E)$ [1].

На рис. 1 показано хід фермівських функцій $f_1 > f_2$ при однаковій температурі контактів і $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ (струм додатний).

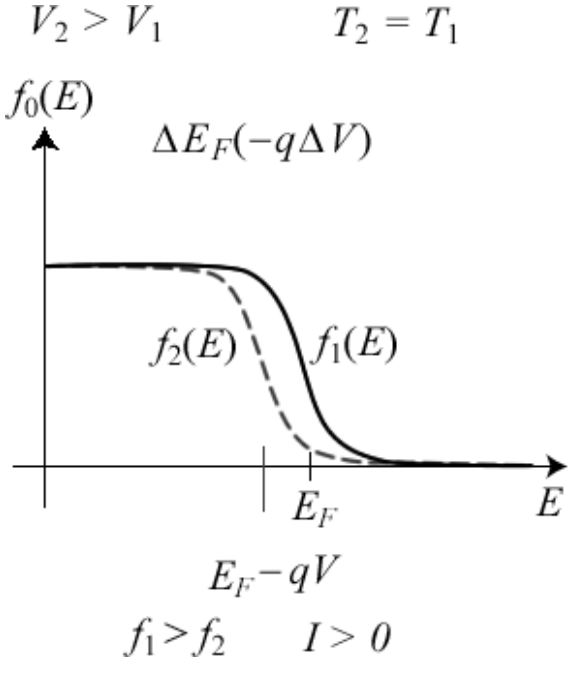


Рис. 1. Якісний хід фермівських функцій, коли прикладено різницю потенціалів до контактів, що мають однакову температуру.

У цьому випадку знак струму не залежить від того, чи йдеться про *n*-провідник, чи про *p*-провідник. У режимі лінійного відгуку [1]:

$$f_1 - f_2 \approx \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) q\Delta V \,, \quad (3)$$

і фермівське вікно провідності завширшки приблизно *2kT*, у якому похідна $-\partial f_o / \partial E$ відмінна від нуля в околі рівноважного значення електрохімічного потенціалу $E = E_{F0}$, «фільтрує» електрони й пропускає в провідник лише ті, енергія яких лежить у межах вікна.

Рис. 2 демонструє ситуацію, коли електрохімічні потенціали контактів однакові $(E_{F1} = E_{F2}: V_2 = V_1)$, але температура цих контактів різна, причому $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$.

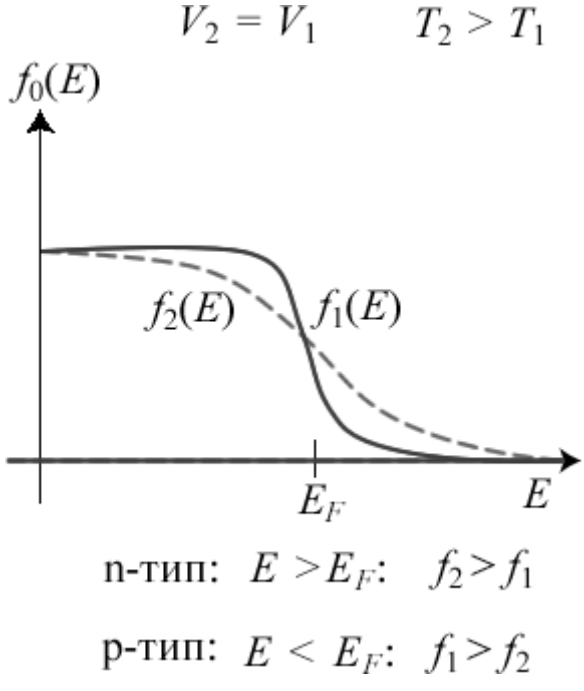


Рис. 2. Якісний хід фермівських функцій без прикладання різниці потенціалів до контактів, які перебувають при різних температурах.

У цьому випадку $f_1 > f_2$ для енергій електронів нижче від рівня Фермі $(E < E_F)$ і $f_1 < f_2$ для енергій електронів вище від рівня Фермі $(E > E_F)$.

Напрям струму залежить від того, як розташовані моди провідності провідника: якщо нижче від рівня Фермі (*p*-провідник), то струм

від'ємний (електрони рухаються від контакту 2 до контакту 1). У режимі лінійного відгуку розкладемо різницю фермівських функцій у ряд Тейлора й обмежимося членом першого порядку:

$$f_1 - f_2 \approx f_1 - \left(f_1 + \frac{\partial f_1}{\partial T}\Delta T \right) = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial T} \right)\Delta T \,. \quad (4)$$

Диференціювання функції Фермі за температурою (ф-ла (28) в [1]) дає:

$$f_1 - f_2 \approx -\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)\frac{E - E_F}{T}\Delta T \,, \quad (5)$$

де $T = \left(T_1 + T_2\right)/2$.

Дію обох рушійних сил – і різниці електрохімічних потенціалів, і різниці температур контактів – проілюстровано рис. 3.

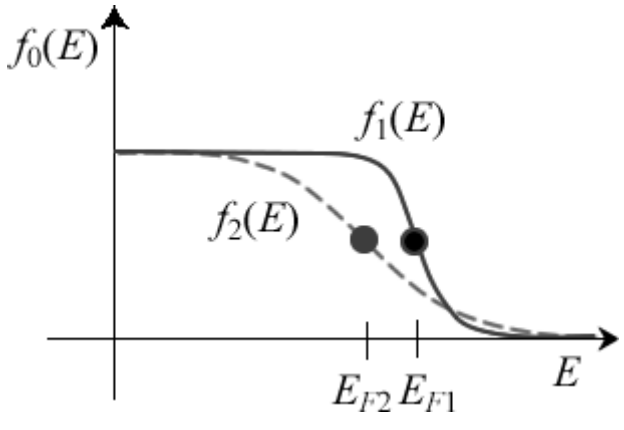


Рис. 3. Якісний хід фермівських функцій, коли прикладено різницю потенціалів до контактів, які мають різні температури.

В режимі лінійного відгуку ефекти від обох «сил» просто додаються:

$$f_1 - f_2 \approx \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) q\Delta V - \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)\frac{E - E_F}{T}\Delta T \,. \quad (6)$$

3. Електричний струм. Остаточний вираз для сумарного струму є сумою вкладів від усіх мод провідності:

$$I = \int I'(E)dE \,, \quad (7)$$

де струм у диференціальній формі дорівнює

$$I'(E) = \frac{2q}{h}T(E)M(E)\left(f_1 - f_2\right). \quad (8)$$

Підставляючи до (8) різницю фермівських функцій (6), одержуємо

$$I'(E) = G'(E)\Delta V + S_T'(E)\Delta T \,, \quad (9)$$

де

$$G'(E) = \frac{2q^2}{h}T(E)M(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (10)$$

– диференціальна провідність, а

$$S_T'(E) = -\frac{2q^2}{h}T(E)M(E)\left(\frac{E - E_F}{qT} \right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = -\frac{k}{q}\left(\frac{E - E_F}{kT} \right)G'(E) \quad (11)$$

– коефіцієнт Соре термодифузії в диференціальній формі. Видно, що він від'ємний для енергій електронів вище від енергії Фермі (*n*-провідники) і додатний для енергій електронів нижче від енергії Фермі (*p*-провідники).

Залишається проінтегрувати диференційний струм (7). Остаточно ми отримуємо:

$$I = G\Delta V + S_T\Delta T \,, \quad (12)$$

де провідність

$$G = \int G'(E)dE \,, \quad (13)$$

а коефіцієнт Соре термодифузії

$$S_T = \int S_T'(E)dE = -\frac{k}{q}\int\left(\frac{E - E_F}{kT} \right)G'(E)dE \,. \; [A/K] \quad (14)$$

Обидва ці рівняння справедливі для провідників будь-якої вимірності й будь-якого масштабу в режимах від балістичного через квазібалістичний до дифузійного.

4. Струм у масивних провідниках. Струм у масивних провідниках у режимі дифузійного транспорту описується виразами (1) – (3) роботи [3]. При цьому вираз (2) для густини струму, вираженої через електричне поле (3), справедливий для однорідних провідників без

урахування коефіцієнта дифузії. Як переписати ці вирази за наявності різниці температур на контактах?

Використаємо рівняння (12). Нагадаємо, що в цьому рівнянні додатний струм скерований у бік від'ємної напівосі x (рис. 5 у [3]). Поділивши струм на переріз провідника й змінивши знак на протилежний, одержимо густину струму в напрямку додатної напівосі x:

$$J_x = -\frac{G}{A}\Delta V - \frac{S_T}{A}\Delta T\,. \qquad (15)$$

Поділимо й помножимо цей вираз на довжину провідника L. Тоді

$$J_x = -G\frac{L}{A}\frac{\Delta V}{L} - S_T\frac{L}{A}\frac{\Delta T}{L}\,. \qquad (16)$$

В дифузійному режимі

$$G = \sigma\frac{A}{L}, \qquad (17)$$

і, за аналогією,

$$S_T = s_T\frac{A}{L}, \qquad (18)$$

де s_T – питоме значення термодифузійного коефіцієнта Соре. З урахуванням того, що $-q\Delta V/L \approx d(E_F)/dx$ і $\Delta T/L \approx dT/dx$, отримаємо шуканий вираз для густини струму в масивному провіднику з урахуванням градієнту не тільки електрохімічного потенціалу, але й температури:

$$J_x = \sigma\frac{d\left(E_F/q\right)}{dx} - s_T\frac{dT}{dx}\,. \ [A/м^2] \qquad (19)$$

Для n-провідників провідність додатна, а коефіцієнт Соре від'ємний. Для p-провідників і електронна провідність, і коефіцієнт Соре додатні. До детального розгляду провідності в n- і p-провідниках ми ще повернемося.

5. Перенесення тепла електронами. Потоки тепла на контактах визначаються виразом (2). Перепишемо його в диференціальній формі

$$I'_Q(E) = \frac{2}{h}(E - E_F)T(E)M(E)\left(f_1 - f_2\right). \qquad (20)$$

Тоді тепловий потік дорівнюватиме:

$$I_Q = \int I'_Q(E)dE\,. \qquad (21)$$

В режимі лінійного відгуку для різниці фермівських функцій скористаємося виразом (6), а також виразами (10) і (11) для диференціальних провідності $G'(E)$ й коефіцієнта Соре $S'_T(E)$. Тоді

$$I'_Q(E) = -T\,S'_T(E)\,\Delta V - K'_0(E)\,\Delta T\,, \qquad (22)$$

де

$$K'_0(E) = \frac{(E - E_F)^2}{q^2T}G'(E)\,. \qquad (23)$$

Інтегрування за всім спектром енергій дає:

$$I_Q = -T\,S_T\,\Delta V - K_0\,\Delta T\,,\ [Bm] \qquad (24)$$

де

$$K_0 = T\left(\frac{k}{q}\right)^2\int\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)^2 G'(E)\,dE\ \ [Bm/K] \qquad (25)$$

– електронна теплопровідність в умовах короткого замикання в колі $\left(\Delta V = 0\right)$.

Отже, з загальних виразів для електричного струму (1) й теплового потоку (2) ми отримали відповідні вирази (12) і (24) для режиму лінійного відгуку. Ці вирази показують, що наявність різниці електрохімічних потенціалів і температур контактів призводить до появи зарядового струму й теплового потоку, зумовлених переміщенням електронів. Цьому режимові відповідають три транспортні параметри: провідність G (13), коефіцієнт термодифузії Соре S_T (14) й електронна теплопровідність K_0 (25). Вони справедливі для провідників будь-якої вимірності й для режимів від балістичного до дифузійного.

Для 3D-провідника в дифузійному режимі електричний струм описується транспортним

рівнянням (19). Густина теплового потоку визначається рівнянням

$$J_{Qx} = T\, s_T \frac{d(E_F / q)}{dx} - \kappa_0 \frac{dT}{dx} \cdot [Вт/м^2] \quad (26)$$

Транспортними параметрами в рівняннях (19) і (26) є питома електрична провідність σ, питоме значення термодифузійного коефіцієнта Соре й питома теплопровідність, які можуть бути записані через диференціальну електричну провідність $\sigma'(E)$:

$$\sigma = \int \sigma'(E)dE = \frac{2q^2}{h}\langle M_{3D}\rangle\langle\langle\lambda\rangle\rangle,$$

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h} M_{3D}(E)\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right), [1/Ом{\cdot}м{\cdot}Дж]$$

$$s_T = -\frac{k}{q}\int\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)\sigma'(E)dE\,, [А/м{\cdot}К] \quad (27)$$

$$\kappa_0 = T\left(\frac{k}{q}\right)^2 \int\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)^2 \sigma'(E)dE\,. [Вт/м{\cdot}К] \quad (28)$$

Відзначмо, що рівняння (19) і (26) справедливі й для 1D та 2D провідників, але коефіцієнти, що до них входять, матимуть інші вимірності.

6. Узагальнена форма транспортних рівнянь. Пари рівнянь для електричних струмів (12) і потоків тепла (24), і для їхніх густин (19) і (26) було отримано із загальних рівнянь (1) і (2) у наближенні режиму лінійного відгуку. Вони відповідають тій експериментальній ситуації, коли для заданої різниці потенціалів і температур вимірюють електричний струм і потік тепла. Але якщо різницю потенціалів і різницю температур можна підтримувати незалежно одна від одної, то електричний струм і потік тепла, зумовлені переміщенням електронів, взаємопов'язані. Тому всі вклади від різних мод провідності має бути підсумовано. З точки зору експерименту може бути зручно переписати ці рівняння, зробивши незалежними величинами електричний струм і різницю температур. Тоді видозмінені рівняння (12) і (24) матимуть вигляд:

$$\Delta V = RI - S\Delta T\,, \quad (29)$$

$$I_Q = -\Pi I - K\Delta T\,, \quad (30)$$

де

$$S = S_T / G\,, \quad (31)$$

$$\Pi = TS\,, \quad (32)$$

$$K = K_0 - \Pi S G\,. \quad (33)$$

Але при цьому вклади від різних мод провідності вже підсумовуванню не підлягають: наприклад, опір $R \neq \int R(E)dE$.

Для 3D провідника в дифузійному режимі перетворення рівнянь (19) і (26) дає подальшу пару рівнянь:

$$\frac{d(E_F / q)}{dx} = \rho J_x + S\frac{dT}{dx}, \quad (34)$$

$$J_{Qx} = TSJ_x - \kappa\frac{dT}{dx} \quad (35)$$

з транспортними коефіцієнтами

$$\rho = 1/\sigma\,, \quad (36)$$

$$S = s_T / \sigma\,, \quad (37)$$

$$\kappa = \kappa_0 - S^2\sigma T\,. \quad (38)$$

Часто використовують рівняння (34) з лівою частиною, записаною через електричне поле.

7. Транспортні коефіцієнти для 1D провідників. Розгляньмо в балістичному режимі 1D провідник з лишень однією підзоною з електронами. Розрахуємо його транспортні параметри з загальних рівнянь (12) і (24), або ж (29) і (30). В нашому випадку коефіцієнт проходження $T(E) = 1$ і число мод провідності $M(E) = g_v$, де g_v для напівпровідника – долинне виродження. Хоча ми вважаємо, що електрони є тільки в одній підзоні, однак, у залежності від зонної структури, g_v може не дорівнювати одиниці. Наприклад, у вуглецевих нанотрубках, які часто розглядають як ідеаль-

ні 1D провідники, $g_v = 2$ [4]. Те ж саме значення g_v має місце і для графенових нанострічок.

Для обчислення провідності звернімося до виразу для диференціальної провідності (10). У нашому випадку

$$G'(E) = \frac{2q^2}{h} g_v \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right), \qquad (39)$$

тому повна провідність становитиме

$$G = \frac{1}{R} = \frac{2q^2}{h} g_v \int_{E_C}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = \frac{2q^2}{h} \langle M \rangle . \qquad (40)$$

Інтеграл у цьому виразі дорівнює числу мод провідності. Для гранично виродженого випадку $T = 0\ K$ одержуємо $\langle M \rangle = g_v$. Натомість у загальному випадку

$$\langle M \rangle = g_v \int_{E_C}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = g_v \frac{\partial}{\partial E_F} \int_{E_C}^{\infty} f_0 \, dE , \qquad (41)$$

де використано властивість фермівської функції

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} = +\frac{\partial f_0}{\partial E_F} . \qquad (42)$$

Для обчислення правого інтегралу в (41)

$$\langle M \rangle = g_v \frac{\partial}{\partial E_F} \int_{E_C}^{\infty} \frac{dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \qquad (43)$$

виконаємо заміну змінної інтегрування й запровадимо параметр η_F:

$$\eta \equiv (E - E_C)/kT; \quad \eta_F \equiv (E_F - E_C)/kT , \qquad (44)$$

Тоді

$$\langle M \rangle = g_v \frac{\partial}{\partial \eta_F} \int_0^{\infty} \frac{d\eta}{e^{\eta - \eta_F} + 1} \qquad (45)$$

виражається через інтеграл Фермі – Дірака [5] 0-го порядку $\Im_0(\eta_F)$. Диференціювання його за параметром η_F дає:

$$\langle M \rangle = g_v \Im_{-1}(\eta_F) , \qquad (46)$$

тому провідність

$$G = \frac{2q^2}{h} \langle M \rangle = \frac{2q^2}{h} g_v \Im_{-1}(\eta_F) . \qquad (47)$$

Для невироджених провідників $\eta_F < 0$ і, як наслідок, $\Im_{-1}(\eta_F) \to e^{\eta_F}$. Для сильно вироджених провідників $\eta_F >> 0$. Для інтегралу Фермі – Дірака $\Im_{-1}(\eta_F)$ як аналітичної функції має місце співвідношення:

$$\Im_{-1}(\eta_F) = \frac{\partial \Im_0(\eta_F)}{\partial \eta_F} = \frac{\partial \left[\ln\left(e^{\eta_F} + 1 \right) \right]}{\partial \eta_F} = \frac{e^{\eta_F}}{e^{\eta_F} + 1} . \qquad (48)$$

Для випадку $\eta_F >> 0$ маємо $\Im_{-1}(\eta_F) \to 1$ і

$$G = \frac{2q^2}{h} g_v , \qquad (49)$$

як і слід було очікувати.

Знаючи G і $R = 1/G$, обчислимо тепер коефіцієнти Соре і Зеєбека. З (14) і (39) випливає, що

$$S_T = -\frac{k}{q} \int_{E_C}^{\infty} \left(\frac{E - E_F}{kT} \right) \left[\frac{2q^2}{h} g_v \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \right] dE . \qquad (50)$$

Розділимо й помножимо цей вираз на провідність згідно з (40). Тоді

$$S_T = -\frac{k}{q} G \frac{\int_{E_C}^{\infty} \left[(E - E_F)/kT \right] (-\partial f_0 / \partial E) \, dE}{\int_{E_C}^{\infty} (-\partial f_0 / \partial E) \, dE} \qquad (51)$$

і коефіцієнт Соре пропорційний провідності. Залишається обчислити два інтеграли. Інтеграл у знаменнику дорівнює $\Im_{-1}(\eta_F)$, – це видно з порівняння (46) з (41). Інтеграл у чисельнику перетворюється так:

$$\int_{E_C}^{\infty} \left[(E - E_F)/kT \right] (-\partial f_0 / \partial E) \, dE = \int_{E_C}^{\infty} \left[(E - E_C + E_C - E_F)/kT \right] (-\partial f_0 / \partial E) \, dE =$$

$$= \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C / kT) (+\partial f_0 / \partial E_F) \, dE - \eta_F \int_{E_C}^{\infty} (+\partial f_0 / \partial E_F) \, dE , \qquad (52)$$

де використано рівність (42). Винесемо $\partial/\partial E_F$ з-під знаку інтеграла й зробимо заміну змінних (44). Тоді чисельник у (51) дорівнюватиме

$$\int_{E_C}^{\infty}\left[\left(E-E_F\right)/kT\right]\left(-\partial f_0/\partial E\right)dE=$$

$$=\frac{\partial}{\partial\eta_F}\int_0^{\infty}\frac{\eta\,d\eta}{e^{\eta-\eta_F}+1}-\eta_F\frac{\partial}{\partial\eta_F}\int_0^{\infty}\frac{d\eta}{e^{\eta-\eta_F}+1}=\Im_0(\eta_F)-\eta_F\Im_{-1}(\eta_F). \tag{53}$$

Остаточно коефіцієнт Сорe (51) дорівнює:

$$S_T=-\frac{k}{q}\left(-\eta_F+\frac{\Im_0(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}\right)G. \tag{54}$$

Оскільки коефіцієнти Сорe і Зеєбека пов'язані один з одним через провідність співвідношенням (31), то коефіцієнт Зеєбека дорівнюватиме

$$S=-\frac{k}{q}\left(-\eta_F+\frac{\Im_0(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}\right), \tag{55}$$

або ж інакше

$$S=-\frac{k}{q}\left(\frac{E_C-E_F}{kT}+\delta\right), \tag{56}$$

де

$$\delta=\frac{\Im_0(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}. \tag{57}$$

Коефіцієнт Зеєбека вийшов таким самим, як і можна було очікувати згідно з (15) у [3] з

$$\delta=\Delta/kT. \tag{58}$$

Справді, у випадку невиродженого напівпровідника ($\eta_F<0$) інтеграли Фермі – Дірака стають просто експонентами з $\delta\to1$ і $\Delta\to kT$.

В невиродженому 1D балістичному резисторі струм проходить по єдиній моді з енергією приблизно на kT вище від дна зони провідності. Натомість для сильно вироджених резисторів ($\eta_F>>0$) $\delta\to\eta_F=(E_F-E_C)/kT$, і, у відповідності до (56) $S\to0$, а $\Delta\to(E_F-E_C)$, що набагато перевищує квант теплової енергії kT, характерний для невироджених резисторів.

Отже, для 1D балістичного резистора ми розрахували величини G,R,S_T,S,Π. Тепер перейдемо до обчислення зумовленої переміщенням електронів теплопровідності K_0 і K. Дотримуватимемося тієї ж послідовності, що й при обчисленні коефіцієнта Сорe. Після множення і ділення теплопровідності K_0 (25) на провідність (40) одержуємо:

$$K_0=T\left(\frac{k}{q}\right)^2G\frac{\int_{E_C}^{\infty}\left[\left(E-E_F\right)/kT\right]^2\left(-\partial f_0/\partial E\right)dE}{\int_{E_C}^{\infty}\left(-\partial f_0/\partial E\right)dE}. \tag{59}$$

Ми зразу бачимо, що теплопровідність пропорційна провідності (закон Відемана – Франца). Як і для коефіцієнта Сорe (51), інтеграл у знаменнику дорівнює $\Im_{-1}(\eta_F)$. Залишається обчислити інтеграл у чисельнику:

$$\begin{aligned}&\int_{E_C}^{\infty}\left[\left(E-E_F\right)/kT\right]^2\left(-\partial f_0/\partial E\right)dE=\\&=\int_{E_C}^{\infty}\left[\left(E-E_C\right)+\left(E_C-E_F\right)/kT\right]^2\left(-\partial f_0/\partial E\right)dE=\\&=\int_{E_C}^{\infty}\left[\left(E-E_C\right)/kT\right]^2\left(+\partial f_0/\partial E_F\right)dE-\\&-2\eta_F\int_{E_C}^{\infty}\left[\left(E-E_C\right)/kT\right]\left(+\partial f_0/\partial E_F\right)dE+\\&+(\eta_F)^2\int_{E_C}^{\infty}\left(+\partial f_0/\partial E_F\right)dE.\end{aligned} \tag{60}$$

Останній доданок дорівнює $(\eta_F)^2\Im_{-1}(\eta_F)$, другий – $-2\eta_F\Im_0(\eta_F)$, а перший – $2\Im_1(\eta_F)$, тож електронна провідність у короткозамкненому колі становитиме:

$$K_0=T\left(\frac{k}{q}\right)^2G\left[2\frac{\Im_1(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}-2\eta_F\frac{\Im_0(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}+(\eta_F)^2\right]. \tag{61}$$

Електронна теплопровідність у розімкнутому колі K визначається виразом (33); з урахуванням (32) і (55) остаточно одержуємо:

$$K=T\left(\frac{k}{q}\right)^2G\left[2\frac{\Im_1(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}-\left(\frac{\Im_0(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}\right)^2\right]. \tag{62}$$

Аналогічно можна отримати аналітичні вирази для термоелектричних параметрів для резисторів будь-якої вимірності, будь-яких масштабів і за будь-яких режимів роботи. Замість аналітичних викладок нескладно застосувати чисельне інтегрування, що зазвичай і роблять для порівняння з експериментальними даними.

На завершення нашої статті ми наведемо зведені аналітичні вирази для термоелектричних коефіцієнтів резисторів з параболічним законом дисперсії всіх вимірностей, зокрема

й для випадку дифузійного режиму зі степеневим законом залежності довжини вільного пробігу від енергії електрона

$$\lambda(E) = \lambda_0 \left(\frac{E - E_C}{kT} \right)^r . \quad (63)$$

Аналогічні аналітичні вирази ми наведемо й для лінійного закону дисперсії в графені, якому буде присвячено окрему публікацію.

8. Закон Відемана – Франца й числа Лоренца. Електрони переносять і заряд, і тепло. Випишемо зв'язок між електронною провідністю й теплопровідністю в явному вигляді. Для цього нам потрібна буде процедура усереднення певної фізичної величини (*) за питомою провідністю

$$\sigma = \int \sigma'(E) dE , \quad (64)$$

а саме:

$$\langle (*) \rangle \equiv \frac{\int (*) \sigma'(E)\, dE}{\int \sigma'(E)\, dE} . \quad (65)$$

Помножимо й поділимо питоме значення коефіцієнта Соре (27) на питому провідність. Тоді

$$s_T = -\left(\frac{k}{q} \right) \sigma \langle \frac{E - E_F}{kT} \rangle . \quad (66)$$

Аналогічно чинимо з коефіцієнтом Зеєбека (37). Тоді з урахуванням виразу (14) зі статті [3] одержуємо:

$$S = \frac{s_T}{\sigma} = -\left(\frac{k}{q} \right) \langle \frac{E - E_F}{kT} \rangle = -\left(\frac{k}{q} \right) \frac{E_{av} - E_F}{kT} . \quad (67)$$

З цього виразу ми бачимо, що коефіцієнт Зеєбека пропорційний середньому значенню енергії, з якою переміщуються носії струму, відрахованої від рівня Ферми.

Для питомої теплопровідності (28) і (38) ми одержуємо:

$$\kappa = T \left(\frac{k}{q} \right)^2 \sigma \langle (\frac{E - E_F}{kT})^2 \rangle , \quad (68)$$

$$\kappa = T \left(\frac{k}{q} \right)^2 \sigma \left[\langle (\frac{E - E_F}{kT})^2 \rangle - \langle \frac{E - E_F}{kT} \rangle^2 \right] . \quad (69)$$

Обидві теплопровідності пропорційні електронній провідності. Звідси одержуємо:

$$\frac{\kappa}{T\sigma} \equiv L = \left(\frac{k}{q} \right)^2 \left[\langle (\frac{E - E_F}{kT})^2 \rangle - \langle \frac{E - E_F}{kT} \rangle^2 \right] . \quad (70)$$

Цей вираз є записом закону Відемана – Франца, де L – число Лоренца. Множник у квадратних дужках залежить від профілю зон, ступеня виродження й характеру розсіяння. Для типового напівпровідника з параболічним законом дисперсії і зі сталим значенням довжини вільного пробігу цей множник приблизно дорівнює 2 для невиродженого провідника, або ж $\pi^2 / 3$ для виродженого [3].

9. Напівпровідники *p*-типу й біполярна провідність. Розглянемо 3D провідник з параболічною дисперсією. Для зони провідності число мод провідності дорівнює

$$M_{3D}(E) = g_v \frac{m^*}{2\pi\hbar^2}(E - E_C), \quad (E \geq E_C) \quad (71)$$

а для валентної зони -

$$M_{3D}^{(v)}(E) = g_v \frac{m_p^*}{2\pi\hbar^2}(E_V - E). \quad (E \leq E_V) . \quad (72)$$

Загальна провідність забезпечується двома вкладами: електронів у зоні провідності

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \int_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\, \lambda(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (73)$$

й у валентній зоні

$$\sigma_p = \frac{q^2}{h} \int_{-\infty}^{E_V} M_{3D}^v(E)\, \lambda_p(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE . \quad (74)$$

Коефіцієнт Зеєбека для електронів зони провідності може бути отримано з (27):

$$\sigma = \int_{E_C}^{\infty} \sigma'(E) dE,$$

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h} M_{3D}(E - E_C) \lambda(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right),$$

$$s_T = -\frac{k}{q} \int_{E_C}^{\infty} \left(\frac{E - E_F}{kT} \right) \sigma'(E)\, dE,$$

$$S = s_T / \sigma, \quad (75)$$

й за аналогією для валентної зони

$$\sigma_p = \int_{-\infty}^{E_V} \sigma'_p(E)dE,$$

$$\sigma'_p(E) = \frac{2q^2}{h} M^{v}_{3D}(E_V - E)\lambda_p(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right),$$

$$s_T^{(v)} = -\frac{k}{q}\int_{-\infty}^{E_V}\left(\frac{E - E_F^{(p)}}{kT}\right)\sigma'_p(E)\,dE,$$

$$S_p = s_T^{(v)} / \sigma_p, \tag{76}$$

причому знак S_p додатний.

Якщо в провідність роблять вклад обидві зони (таке зазвичай має місце у вузькощілинних напівпровідниках, де «власна» провідність, зумовлена термічним перекиданням електронів із валентної зони в зону провідності, переважає «домішкову», зумовлену іонізацією домішкових рівнів), ми, інтегруючи за всіма модами провідності, одержуємо:

$$\sigma^{tot} \equiv \sigma + \sigma_p = \frac{q^2}{h}\int_{E_1}^{E_2} M^{tot}_{3D}(E)\,\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE,$$

$$M^{tot}_{3D}(E) = M_{3D}(E) + M^{v}_{3D}(E); \tag{77}$$

При цьому немає потреби інтегрувати від верхньої межі зони провідності до нижньої межі валентної зони: похідна від фермівської функції розподілу (фермівське вікно провідності) забезпечать експоненційне падіння підінтегрального виразу до нуля з віддаленням його від рівня Фермі, то ж для достатньо віддалених від рівня Фермі меж інтегрування E_1 і E_2 значення інтегралу від них уже не залежатиме. Біполярна провідність є сумою вкладів від обох чисел мод провідності, при цьому $\lambda(E)$ у відповідних енергетичних інтервалах набуває значень $\lambda(E)$ у зоні провідності й $\lambda_p(E)$ у валентній зоні (рис. 4).

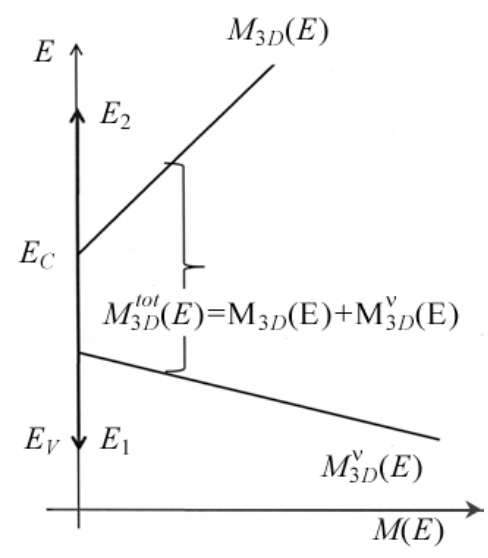


Рис. 4. До обчислення біполярної провідності.

Біполярна провідність σ^{tot} фізично забезпечується електронами й описується загальним виразом (77): у цьому формалізмі немає потреби застосовувати поняття «дірок» і замінняти для них f_0 на $1 - f_0$.

Яким буде коефіцієнт Зеєбека в режимі біполярної провідності?

Пригадаємо той факт, що при обчисленні транспортних коефіцієнтів вклади від усіх мод провідності додаються. Для коефіцієнта Соре у випадку біполярної провідності маємо:

$$s_T^{tot} = -\frac{k}{q}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\sigma'(E)dE = S\sigma + S_p\sigma_p, \tag{78}$$

тоді як коефіцієнт Зеєбека в тому ж режимі біполярної провідності дорівнюватиме:

$$S^{tot} = \frac{S\sigma + S_p\sigma_p}{\sigma + \sigma_p}. \tag{79}$$

Звернімо увагу на те, що коефіцієнти Зеєбека для електронів валентної зони й зони провідності мають протилежні знаки, тож у режимі біполярної провідності сумарний коефіцієнт Зеєбека близький до нуля й добротність [3] термоелектричного пристрою різко спадає.

10. Транспортні коефіцієнти для 3D провідників у дифузійному режимі. Насамкінець отримаємо транспортні коефіцієнти (36) – (38) для масивних 3D дифузійних резисторів

для транспортних рівнянь (34) і (35). Почнімо з питомого опору (36). Питому провідність

$$\sigma = \frac{2q^2}{h}\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE \qquad (80)$$

перепишемо таким чином:

$$\sigma = \frac{2q^2}{h}\left[\frac{\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE}{\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE}\right]\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE. \qquad (81)$$

Знаменник у цьому виразі – це середнє число мод у фермівському вікні провідності поблизу рівня Фермі:

$$\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE \equiv \langle M_{3D}\rangle . \qquad (82)$$

Вираз у квадратних дужках

$$\frac{\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE}{\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE} = \frac{\langle M_{3D}\,\lambda(E)\rangle}{\langle M_{3D}\rangle} \equiv \langle\langle\lambda\rangle\rangle \qquad (83)$$

– це середня довжина вільного пробігу, усереднена за всіма модами у вікні провідності. Таким чином, обчислення питомої провідності 3D дифузійного резистора зводиться до обчислення середнього числа мод у вікні провідності й усередненої за цими модами середньої довжини вільного пробігу:

$$\sigma = \frac{2q^2}{h}\langle M_{3D}\rangle\langle\langle\lambda\rangle\rangle . \qquad (84)$$

Для числа мод, записаного для випадку параболічного закону дисперсії (71), з (82) одержуємо:

$$\langle M_{3D}\rangle = g_v\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}kT\int\limits_{E_C}^{\infty}\left(\frac{E-E_C}{kT}\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE =$$

$$= M_{3D}(kT)\int\limits_{E_C}^{\infty}\eta\left(+\frac{\partial f_0}{\partial \eta_F}\right)d\eta = M_{3D}(kT)\Im_0(\eta_F), \qquad (85)$$

де $M_{3D}(kT)$ – це вираз (71), обчислений для $E - E_C = kT$, а нові змінні визначені в (44).

Усереднене значення $\langle\lambda\rangle$ згідно з (83) обчислимо для степеневої залежності довжини вільного пробігу (63), у якій показник степені *r* набуває різних значень для різних механізмів розсіяння [6]. Чисельник у (83) перетвориться таким чином:

$$\int\limits_{E_C}^{\infty} M_{3D}(E)\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE =$$

$$= \int\limits_{E_C}^{\infty} g_v\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}(E-E_C)\,\lambda_0\left(\frac{E-E_C}{kT}\right)^r\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE =$$

$$= M_{3D}(kT)\,\lambda_0\,\Gamma(r+2)\Im_r(\eta_F). \qquad (86)$$

Оскільки знаменник у (83) є $\langle M_{3D}\rangle$ згідно з (85), то

$$\langle\langle\lambda\rangle\rangle = \lambda_0\,\Gamma(r+2)\frac{\Im_r(\eta_F)}{\Im_0(\eta_F)}, \qquad (87)$$

а провідність (84) з урахуванням (85) дорівнюватиме:

$$\sigma = \frac{2q^2}{h}M_{3D}(kT)\Im_0(\eta_F)\left[\lambda_0\,\Gamma(r+2)\frac{\Im_r(\eta_F)}{\Im_0(\eta_F)}\right]. \qquad (88)$$

Знаючи питому провідність, ми знаємо й обернений до неї питомий опір ρ (36). Тепер обчислимо коефіцієнт Зеєбека згідно з (37) та (27). З урахуванням (63) коефіцієнт Зеєбека визначається виразом (56), де

$$\delta = \frac{\int\left(\frac{E-E_C}{kT}\right)\sigma'(E)\,dE}{\int\sigma'(E)\,dE} = (r+2)\frac{\Im_{r+1}(\eta_F)}{\Im_r(\eta_F)}. \qquad (89)$$

Нагадаємо більш загальне визначення цього параметра (ф-ла (25) у [3]):

$$\delta = (E_{av} - E_C)/kT . \qquad (90)$$

Розглянемо невироджений випадок ($\eta_F < 0$). Обидва інтеграли Фермі – Дірака в (89) дорівнюють при цьому просто e^{η_F}, і, отже, $\delta = r+2$. При $r = 0$ параметр $\delta = 2$ і згідно з (90) це означає, що струм переносять електрони із середньою енергією, приблизно на $2kT$ вищою від дна зони провідності E_C. При $r > 0$ середня довжина вільного пробігу (63) зростає зі збільшенням енергії, і внаслідок цього струм переносять носії з вищою середньою енергією, і відповідно зростає коефіцієнт Зеєбека. Для $r = 2$, що характерне для розсіювання на іонізованих домішках, $\delta = 4$, і струм переносять носії з середньою енергією, що вища від дна зони провідності на $4kT$.

Залишається обчислити питому теплопровідність (38), або ж пов'язане з нею число Лоренца (70):

$$L=\frac{\kappa}{T\sigma}=\left(\frac{k}{q}\right)^2\left\{\begin{array}{l}(r+2)(r+3)\dfrac{\Im_{r+2}(\eta_F)}{\Im_r(\eta_F)}-\\ -\left[(r+2)\dfrac{\Im_{r+1}(\eta_F)}{\Im_r(\eta_F)}\right]^2\end{array}\right\}. \quad (91)$$

Цей частковий результат корисно порівняти з загальним виразом (70), який не передбачає параболічного закону дисперсії і степеневого закону розсіювання. В невиродженому випадку $r=0$ і вираз у фігурних дужках дорівнює просто 2, як і слід було очікувати (ф-ла (22) у [3]). У виродженому випадку ($\eta_F >> 0$) можна розкласти інтеграли Фермі – Дірака в ряд [5] й показати, що вираз у фігурних дужках дорівнює $\pi^2/3$.

11. Коефіцієнт Зеєбека у виродженому випадку: формула Мотта. Вираз для коефіцієнту Зеєбека (56) з параметром δ (89) справедливий для параболічного закону дисперсії й степеневого закону розсіювання. У невиродженому випадку інтеграли Фермі–Дірака перетворюються просто на експоненти, і внаслідок цього вираз для коефіцієнту Зеєбека спрощується:

$$S=-\left(\frac{k}{q}\right)\left[(r+2)-\eta_F\right]. \quad (92)$$

Спростити коефіцієнт Зеєбека можна й для сильно виродженого випадку ($\eta_F >> 0$). Для цього випадку інтеграл Фермі–Дірака порядку r апроксимується рядом [5]

$$\Im_r(\eta_F)\approx\frac{(\eta_F)^{r+1}}{\Gamma(r+2)}+\frac{(\eta_F)^{r-1}}{\Gamma(r)}\varsigma(2)+\ldots, \quad (93)$$

де $\varsigma(2)=\pi^2/6$ – дзета-функція Рімана. Використаємо цей розклад для коефіцієнту Зеєбека (56) з параметром δ (89):

$$S=-\frac{k}{q}\left[(r+2)\frac{\Im_{r+1}(\eta_F)}{\Im_r(\eta_F)}-\eta_F\right] \quad (94)$$

й одержимо:

$$S\approx-\frac{k}{q}\left[\frac{2(r+1)\eta_F\,\varsigma(2)}{(\eta_F)^2+r(r+1)\varsigma(2)}\right]. \quad (95)$$

У сильно виродженому випадку ($\eta_F >> 0$) цей вираз спрощується до

$$S\approx-\frac{k}{q}\left[\frac{2(r+1)\varsigma(2)}{\eta_F}\right]. \quad (96)$$

З виразу (92), ми бачимо, що в невиродженому випадку

$$|S|\propto-\eta_F,\ (\eta_F<0), \quad (97)$$

а з (96) – що у сильно виродженому випадку

$$|S|\propto 1/\eta_F.\ (\eta_F>>0) \quad (98)$$

Нарешті, згадаємо, що

$$\sigma'(E)\propto M_{3D}(E)\lambda(E)\propto(E-E_C)^{r+1}, \quad (99)$$

звідки

$$\frac{1}{\sigma'(E)}\frac{d\sigma'(E)}{dE}\Big|_{E=E_F}=\frac{r+1}{E_F-E_C}. \quad (100)$$

Підставляючи в (96) $\varsigma(2)$ і $r+1$ з (100), одержуємо, врешті-решт, відоме співвідношення Мотта для коефіцієнта Зеєбека:

$$S\approx-\frac{\pi^2k^2T}{3q}\left[\frac{\partial\ln\sigma'(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F}, \quad (101)$$

яке широко застосовують для вироджених напівпровідників. Для його одержання ми використали вираз (94), справедливий для параболічної зонної структури й степеневого закону розсіювання. Цей самий результат можна отримати також із загальніших міркувань, використавши відомий розклад Зоммерфельда [7, 8].

12. Аналіз експериментальних даних для Ge: коефіцієнт Зеєбека й термоелектричні коефіцієнти. На рис. 5 зображено залежність коефіцієнтів Зеєбека для Ge *n*- і *p*-типу при кімнатній температурі від розташування рівня Фермі E_F щодо дна зони провідності E_C.

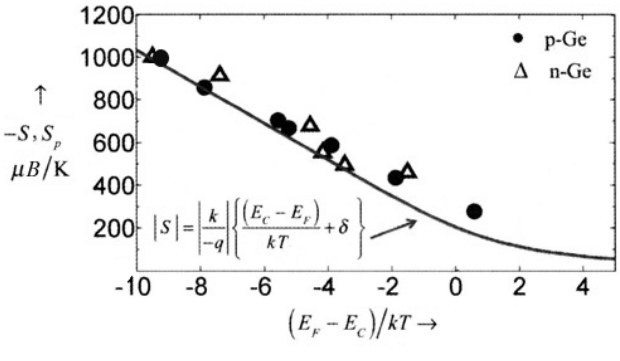


Рис. 5. Коефіцієнт Зеєбека для Ge *n*- і *p*-типу при *T*=300 *K*: експериментальні точки [9], розрахункова крива [6].

Покажемо, що експериментальні результати узгоджуються з виразом (56) і вказують на те, що поправка δ (58) мала й стала для невироджених напівпровідників. Покажемо також, що поправка δ зростає мірою віддалення рівня Фермі від дна зони провідності. Розглянемо також ситуацію для *p*-напівпровідників.

Згідно з (56) коефіцієнт Зеєбека $|S|$ повинен спадати лінійно з ростом E_F, якщо тільки поправка δ (58) стала. Цей висновок підтверджують експериментальні дані (рис. 5). Так,

$$|S| = 86 \times (-\eta_F + \delta),\ мкВ/К \qquad (102)$$

де η_F визначено у (44). При $\eta_F = -10$ величина $|S| \approx 1000\ мкВ/К$, звідки випливає, що $\delta \approx 2$, виходячи з наведених вище простих міркувань для невироджених напівпровідників.

Якщо поправка δ була б увесь час стала, то коефіцієнт Зеєбека мав би змінити знак при $E_F > E_c + 2kT$. Насправді цього не відбувається (рис. 5), що вказує та те, що поправка δ повинна збільшуватися мірою того, як рівень Фермі піднімається все вище в зоні провідності. При $\eta_F = 4$ коефіцієнт Зеєбека $|S| \approx 50\ мкВ/К$ (рис. 5), що відповідає $\delta \approx 4.6$, а це вдвічі перевищує значення поправки для невиродженого випадку. Як було показано в [3], поправка

$$\delta = (E_{av} - E_c)/kT, \qquad (103)$$

де E_{av} – середнє значення енергії, з якою рухаються носії струму щодо дна зони провідності. У сильно вироджених провідниках $E_{av} \to E_F$, так що $\delta \to \eta_F$ і $S \to 0$ при $E_F >> E_C$.

Для *n*-провідників коефіцієнт Зеєбека (за модулем) тим більший, чим нижче розташований рівень Фермі щодо дна зони провідності. Знак коефіцієнта Зеєбека від'ємний. У *p*-провідниках коефіцієнт Зеєбека тим більший, чим вище розташований рівень Фермі щодо стелі валентної зони, й знай його додатний. Струмові рівняння (4) і (5) для *n*-провідників у [3] при переході до *p*-провідників не змінюються, а коефіцієнт Зеєбека запишеться так:

$$\frac{d\left(E_F^{(p)}/q\right)}{dx} = \rho_p J_{px} + S_p \frac{dT}{dx},$$
$$S_p(T) = \left(\frac{k}{+q}\right)\left(\frac{E_F^{(p)} - E_v}{kT} + \delta_p\right), \qquad (104)$$

де $\delta_p = (E_v - E_{av})/kT$ – додатне число, яке вказує, наскільки нижчою від стелі валентної зони є середня енергія «дірок», які переносять струм. Як ми вже бачили вище, в умовах біполярної провідності вклад у коефіцієнт Зеєбека роблять і електрони, і «дірки». Врахування цієї обставини важливе для діапазону високих температур, а також для вузькощілинних напівпровідників, де концентрація власних електронів і «дірок» може суттєво перевищити концентрацію домішкових центрів, які забезпечують легування кристалу.

Оцінимо термоелектричні коефіцієнти для слабколегованого *n*-Ge при кімнатній температурі. Відомо, що для цього матеріалу при $T = 300K$ рухливість $\mu = 3200\ см^2/В \cdot с$, а рівноважна концентрація носіїв струму $n_0 \approx N_D = 10^{15}\ см^{-3}$ [10]. Нагадаємо також, що для невироджених напівпровідників справедливе просте співвідношення між концентрацією носіїв струму й енергією рівня Фермі, а саме [10]:

$$n_0 = N_c e^{(E_F - E_c)/kT}, \qquad (105)$$

де «ефективна густина станів» для Ge при кімнатній температурі $N_c = 1.09 \times 10^{19}\ см^{-3}$ [10].

Основні вирази термоелектрики для масивного зразка (34) і (35) містять чотири транспортні коефіцієнти: питомий опір ρ (36), коефіцієнт Зеєбека S (37), електронну теплопровідність κ (38) і коефіцієнт Пельт'є $\pi = TS$ (співвідношення Кельвіна).

Наявні значення параметрів дозволяють оцінити питому провідність $\sigma = n_0 q \mu$, звідси питомий опір $\rho \approx 2\ \Omega \cdot см$.

Коефіцієнт Зеєбека (56) залежить від розташування рівня Фермі. З (105) одержуємо:

$$\frac{E_c - E_F}{kT} = \ln\frac{N_c}{n_0} \approx 9.3. \qquad (106)$$

У припущенні $\delta = 2$ для коефіцієнта Зеєбека отримуємо $S \approx -970\,мкВ/К$.

Коефіцієнт Пельт'є знайдемо зі співвідношення Кельвіна: $\pi = -0.3\,Вт/А$.

Електронну теплопровідність знайдемо через число Лоренца [3]:

$$\kappa = T\sigma L. \qquad (107)$$

Оскільки в нашому випадку йдеться про слабколегований 3D напівпровідник із майже квадратичним законом дисперсії, то, згідно з [3], ми можемо вважати, що число Лоренца для невиродженого випадку дорівнює $L \approx 2(k/q)^2$, і звідси $\kappa \approx 2.2\times10^{-4}\,Вт/м\cdot К$.

Ми розглянули доволі простий приклад. Але надалі нам корисно буде подумати над тим, як зміняться наведені вище значення термоелектричних коефіцієнтів Ge, якщо температура знизиться до 77 *К,* або ж якщо температура залишиться кімнатною, але легування зросте до 10^{20} $см^3$. Потрібно також пам'ятати, що ґратка так само проводить тепло (цю фононну теплопровідність ми розглянемо в наступній статті). Важливо, що фононна теплопровідність Ge при кімнатній температурі становить $58\,Вт/м\cdot К$, що на п'ять порядків більше від оціненої вище електронної теплопровідності. Однак у сильно легованих напівпровідниках за низьких температур вклад електронів у теплопровідність може бути суттєвий. І, очевидно, він завжди переважає в металах.

Підведемо підсумки цієї статті. Нашим завданням було отримати строгі результати, сформульовані без доведення в [3], для 1D, 2D і 3D провідників з довільним законом дисперсії й будь-яким масштабом у режимах провідності від балістичного й до дифузійного. Ми докладно показали, як одержувати термоелектричні коефіцієнти для 1D балістичного транспорту й для 3D дифузійного транспорту. Викладки було здійснено для *n*-напівпровідників, але водночас було показано, як розповсюдити результати також і на *p*-напівпровідники. Ми окремо розглянули біполярну провідність, закон Відемана – Франца й числа Лоренца, співвідношення Мотта. При цьому процеси розсіювання електронів ми враховували феноменологічно: у коефіцієнті проходження $T(E) = \lambda(E)/[\lambda(E) + L]$ середню довжину вільного пробігу ми апроксимували степеневим законом.

З довідковою метою ми наводимо в Додатку вирази для термоелектричних коефіцієнтів для 1D, 2D і 3D напівпровідників з параболічним законом дисперсії [6, 11].

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

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

Додаток. Термоелектричні коефіцієнти для 1D, 2D і 3D напівпровідників з параболічним законом дисперсії. У наведених нижче формулах вважається, що дисперсія електронів описується квадратичним законом (за нуль відліку обрано енергію дна зони провідності):

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

і що справедлива степенева апроксимація для залежності середньої довжини вільного пробігу від енергії:

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

Розташування рівня Фермі E_F щодо дна зони провідності E_C описується параметром

$$\eta_F = \frac{E_F - E_C}{kT}.$$

1. Термоелектричні коефіцієнти для 1D балістичних резисторів

$$G = \frac{2q^2}{h}\Im_{-1}(\eta_F);$$

$$S_T = -\frac{k}{q}\frac{2q^2}{h}\left[\Im_0(\eta_F) - \eta_F\Im_{-1}(\eta_F)\right];$$

$$S = -\frac{k}{q}\left[\frac{\Im_0(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)} - \eta_F\right];$$

$$K_0 = T\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\left[2\Im_1(\eta_F) - 2\eta_F\Im_0(\eta_F) + \eta_F^2\,\Im_{-1}(\eta_F)\right];$$

$$K = T\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\left[2\Im_1(\eta_F) - \frac{\Im_0^2(\eta_F)}{\Im_{-1}(\eta_F)}\right];$$

2. Термоелектричні коефіцієнти для 1D дифузійних резисторів

$$G = \frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\Gamma(r+1)\Im_{r-1}(\eta_F);$$

$$S_T = -\frac{k}{q}\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\Gamma(r+1)\left[(r+1)\Im_r(\eta_F) - \eta_F\Im_{r-1}(\eta_F)\right];$$

$$S = -\frac{k}{q}\left[\frac{(r+1)\Im_r(\eta_F)}{\Im_{r-1}(\eta_F)} - \eta_F\right];$$

$$K_0 = T\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\left[\Gamma(r+3)\Im_{r+1}(\eta_F) - 2\eta_F\Gamma(r+2)\Im_r(\eta_F) + \eta_F^2\Gamma(r+1)\Im_{r-1}(\eta_F)\right];$$

$$K = T\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\Gamma(r+2)\left[(r+2)\Im_{r+1}(\eta_F) - \frac{(r+1)\Im_r^2(\eta_F)}{\Im_{r-1}(\eta_F)}\right];$$

Провідність $G = \sigma_{1D}/L$ має вимірність *Сіменсів*, звідси вимірність питомої провідності $[\sigma_{1D}] = 1См\cdot м$. Аналогічно для решти коефіцієнтів:

$$s_T = S_T L;\quad \kappa_0 = K_0 L;\quad \kappa = KL.$$

3. Термоелектричні коефіцієнти для 2D балістичних резисторів

$$G = W\frac{2q^2}{h}\frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h}\Im_{-1/2}(\eta_F);$$

$$S_T = -W\frac{k}{q}\frac{2q^2}{h}\frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h}\left[\frac{3}{2}\Im_{1/2}(\eta_F) - \eta_F\Im_{-1/2}(\eta_F)\right];$$

$$S = -\frac{k}{q}\left[\frac{3\Im_{1/2}(\eta_F)}{2\Im_{-1/2}(\eta_F)} - \eta_F\right];$$

$$K_0 = WT\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h}\left[\frac{15}{4}\Im_{3/2}(\eta_F) - 3\eta_F\Im_{1/2}(\eta_F) + \eta_F^2\Im_{-1/2}(\eta_F)\right];$$

$$K = WT\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h}\left[\frac{15}{4}\Im_{3/2}(\eta_F) - \frac{9\Im_{1/2}^2(\eta_F)}{4\Im_{-1/2}(\eta_F)}\right];$$

4. Термоелектричні коефіцієнти для 2D дифузійних резисторів

$$G = W\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{\sqrt{2m^* kT}}{\pi h}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Im_{r-1/2}(\eta_F);$$

$$S = -\frac{k}{q}\left[\frac{(r+3/2)\Im_{r+1/2}(\eta_F)}{\Im_{r-1/2}(\eta_F)} - \eta_F\right];$$

$$S_T = -W\frac{k}{q}\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{\sqrt{2m^* kT}}{\pi h}\left[\Gamma(r+\frac{5}{2})\Im_{r+1/2}(\eta_F) - \eta_F\Gamma(r+\frac{3}{2})\Im_{r-1/2}(\eta_F)\right];$$

$$K_0 = WT\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{\sqrt{2m^* kT}}{\pi h}\times$$

$$\times\left[\Gamma(r+\frac{7}{2})\Im_{r+3/2}(\eta_F) - 2\eta_F\Gamma(r+\frac{5}{2})\Im_{r+1/2}(\eta_F) + \eta_F^2\Gamma(r+\frac{3}{2})\Im_{r-1/2}(\eta_F)\right];$$

$$K = WT\left(\frac{k}{q}\right)^2\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{\sqrt{2m^* kT}}{\pi h}\Gamma(r+\frac{5}{2})\left[(r+\frac{5}{2})\Im_{r+3/2}(\eta_F) - \frac{(r+\frac{3}{2})\Im_{r+1/2}^2(\eta_F)}{\Im_{r-1/2}(\eta_F)}\right];$$

Провідність $G = \sigma_{2D}W/L$ вимірюється в *Сіменсах*; звідси вимірність питомої провідності $[\sigma_{2D}] = 1См$. Аналогічно для решти коефіцієнтів:

$$s_T = S_T L/W;\quad \kappa_0 = K_0 L/W;\quad \kappa = KL/W.$$

5. Термоелектричні коефіцієнти для 3D балістичних резисторів

$$G = A\frac{2q^2}{h}\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\Im_0(\eta_F);$$

$$S_T = -A\frac{k}{q}\frac{2q^2}{h}\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\left[2\Im_1(\eta_F) - \eta_F\Im_0(\eta_F)\right];$$

$$S = -\frac{k}{q}\left[\frac{2\Im_1(\eta_F)}{\Im_0(\eta_F)} - \eta_F\right];$$

$$K_0 = AT\left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{2q^2}{h}\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\left[6\Im_2(\eta_F) - 4\eta_F\Im_1(\eta_F) + \eta_F^2\Im_0(\eta_F)\right];$$

$$K = AT\left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{2q^2}{h}\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\left[6\Im_2(\eta_F) - \frac{4\Im_1^2(\eta_F)}{\Im_0(\eta_F)}\right];$$

6. Термоелектричні коефіцієнти для 3D дифузійних резисторів

$$G = A\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\Gamma(r+2)\Im_r(\eta_F);$$

$$S = -\frac{k}{q}\left[\frac{(r+2)\Im_{r+1}(\eta_F)}{\Im_r(\eta_F)} - \eta_F\right] (94);$$

$$S_T = -A\frac{k}{q}\frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\left[\Gamma(r+3)\Im_{r+1}(\eta_F) - \eta_F\Gamma(r+2)\Im_r(\eta_F)\right];$$

$$K_0 = AT\left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\left[\Gamma(r+4)\Im_{r+2}(\eta_F) - 2\eta_F\Gamma(r+3)\Im_{r+1}(\eta_F) + \eta_F^2\Gamma(r+2)\Im_r(\eta_F)\right];$$

$$K = AT\left(\frac{k}{q}\right)^2 \frac{2q^2}{h}\left(\frac{\lambda_0}{L}\right)\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2}\Gamma(r+3)\left[(r+3)\Im_{r+2}(\eta_F) - \frac{(r+2)\Im_{r+1}^2(\eta_F)}{\Im_r(\eta_F)}\right].$$

Провідність $G = \sigma_{3D}A/L$ має вимірність *Сіменсів,* звідси питома провідність має вимірність $[\sigma_{3D}] = 1Cм/м$. Аналогічно для решти коефіцієнтів:

$s_T = S_T L/A; \quad \kappa_0 = K_0 L/A; \quad \kappa = KL/A.$

Список використаної літератури

1. Yu. O. Kruhlyak, N. Yu. Kruhlyak, M. V. Strikha, Uroky nanoelektroniky: Vynyknennya strumu, formulyuvannya zakonu Oma i mody providnosti v kontseptsiyi «znyzu – vhoru», Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 9, 4, 5 – 29, 2012 .
2. Yu. O. Kruhlyak, M. V. Strikha, Uzahal'nena model' elektronnoho transportu v mikro- i nanoelektronitsi, Sens. elektron. mikrosist. tehnol., 12, 3, 4 – 27, 2015 .
3. Yu. O. Kruhlyak, M. V. Strikha, Termoelektrychni yavyshcha ta prystroyi z pozytsiy uzahal'nenoyi modeli transportu elektroniv, Sens. elektron. mikrosist. tehnol.,12, 4, 5, 2015 .
4. Mark Lundstom, Jing Guo. Nanoscale Transistors: Physics, Modeling, and Simulation (Berlin: Springer: 2006).
5. R. Kim, M. S. Lundstrom. Notes on Fermi - Dirac Integrals, arXiv:0811. 0116; www.nanohub.org/resources/5475 .
6. M. Lundstrom, C. Jeong, Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013; www.nanohub.org/resources/11763).
7. A. Sommerfeld. An electronic theory of the metals based on Fermi's statistics. Z. Phys., 47, № 1: 1 (1928).
8. N. Ashkroft, N. Mermin. Fizika tverdogo tela, (M: Mir: 1979).
9. T. N. Geballe, G. W. Hull, Seebeck Effect in Germanium, Phys. Rev. , 94, 1134 (1954).
10. R. F. Pierret, Semiconductor Device Fundamentals (Reading, MA: Addison–Wesley: 1996).
11. Ra Seong Kim. Physics and Simulation of Nanoscale Electronic and Thermoelectric Devices (West Lafayette: Purdue University: 2011).
12. Datta Supriyo. Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport. (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company. – 2012. – pp. 473; 2012: www.nanohub.org/courses/FoN1; 2015: www.edx.org/school/purduex).

Стаття надійшла до редакції 18.12.2015 р.

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

THERMOELECTRIC COEFFICIENTS IN GENERALIZED ELECTRON TRANSPORT MODEL APPROACH

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

Odessa State Environmental University
E-mail: quantumnet@yandex.ua
** V. E. Lashkaryov Taras Shevchenko National University of Kyiv*
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Summary

On the basis of the «bottom – up» approach of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the basic equations of thermoelectricity with the corresponding transport coefficients (conductivity, Seebeck and Peltier coefficients, Soret thermal diffusion coefficient, and electronic thermal conductivity for short-circuit case) for 1D conductors in the ballistic regime and 3D conductors in the diffusion regime with an arbitrary dispersion and for any size were strictly derived in the tutorial article for researchers, university teachers, and students.

The examination was carried for *n*-semiconductors, the method how to generalize results for *p*-semiconductors case is also presented. The bipolar conductivity, Wiedemann – Franz law, and Mott correlation were discussed as well. The electron scattering processes were considered phenomenologically: the mean free pass was approximetaed by power law. In Appendix the thermoelectric coefficients for 1D, 2D, and 3D semiconductors with parabolic dispersion are presented.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, thermoelectric coefficients, Fermi – Dirac integrals

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

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна
тел. (067) 725 2209, *E-mail: quantumnet@yandex.ua*
* Київський національний університет ім. Т. Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна
тел. (044) 526 0532, *E-mail: maksym_strikha@hotmail.com*

Реферат

У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу-вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома послідовно виведені основні рівняння термоелектрики з відповідними транспортними коефіцієнтами (провідність, коефіцієнти Зеєбека і Пельт'є, коефіцієнт термодифузії Соре й електронна теплопровідність для короткозамкнутого кола) для 1D провідників у балістичному режимі провідності й для 3D провідників у дифузійному режимі для довільного закону дисперсії й для будь-якого масштабу напівпровідника.

Розрахунки здійснено для *n*-напівпровідників, але водночас показано, як розповсюдити результати також і на *p*-напівпровідники. Окремо розглянуто біполярну провідність, закон Відемана – Франца, співвідношення Мотта. При цьому процеси розсіювання електронів враховано феноменологічно: середню довжину вільного пробігу апроксимовано степеневим законом. У Додатку наведено вирази для термоелектричних коефіцієнтів для 1D, 2D і 3D напівпровідників з параболічним законом дисперсії.

Ключові слова: нанофізика, наноелектроніка, термоелектричні коефіцієнти, інтеграли Фермі – Дірака

ПРОЕКТУВАННЯ І МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ

SENSORS DESIGN AND MATHEMATICAL MODELING

PACS 42.55.Px, 42.65.Sf УДК (UDC) 539.184.27: 539.7

CHAOTIC DYNAMICS OF THE SEMICONDUCTOR GaAs / GaAlAs LASER WITHIN NONLINEAR CHAOS-GEOMETRIC INFORMATION ANALYSIS

G. P. Prepelitsa

Odessa State Environmental University, 15, Lvovskaya str., Odessa, Ukraine
e-mail: quantpre@mail.ru

CHAOTIC DYNAMICS OF THE SEMICONDUCTOR GaAs / GaAlAs LASER WITHIN NONLINEAR CHAOS-GEOMETRIC INFORMATION ANALYSIS

G. P. Prepelitsa

Abstract. Using universal chaos-geometric and multisystem approach it is studied chaotic dynamics of the nonlinear processes in low- and high dimensional dynamics of a chaos generation in the semiconductor GaAs / GaAlAs laser device with retarded feedback. In order to make modelling chaotic dynamics it has been constructed improved complex system (with chaos-geometric, neural-network, forecasting, etc. blocks) that includes a set of new quantum-dynamic models and partially improved non-linear analysis methods including correlation (dimension D) integral, fractal analysis, average mutual information, false nearest neighbours, Lyapunov exponents (LE), Kolmogorov entropy (KE), power spectrum, surrogate data, nonlinear prediction, predicted trajectories, neural network methods etc. There are theoretically studied scenarios of generating chaos, obtained complete quantitative data on the characteristics of chaotic dynamics and topological and dynamic invariants, including Lyapunov exponents, Kolmogorov entropy, the limit of predictability and others.

Keywords: chaotic dynamics, semiconductor GaAs / GaAlAs laser, chaos-geometric approach

© Г. П. Препелиця, 2016

ХАОТИЧНА ДИНАМІКА НАПІВПРОВІДНИКОВОГО GaAs / GaAlAs ЛАЗЕРА: НЕЛІНІЙНИЙ ХАОС-ГЕОМЕТРИЧНИЙ ІНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Г. П. Препелиця

Анотація. На основі універсального хаос-геометричного і мультисистемного підходу вивчається низько та високо- розмірна динаміка генерації хаосу в напівпровідниковому GaAs / GaAlAs лазерному пристрої з запізненим зворотнім зв'язком. Для того, щоб виконати ефективне моделювання хаотичної динаміки нелінійних процесів в напівпровідникових системах та приладах розроблено комп'ютерний комплекс (з хаос- геометричним, нейромережевим блоками, блоком прогнозування, і т.і.), який, зокрема, включає в себе низку нових квантово-динамічних моделей динаміки процесів і покращені або принципово нові процедури та алгоритми нелінійного аналізу такі як метод ефективного кореляційного інтегралу, фрактальний аналіз, алгоритми середньої взаємної інформації та хибних найближчих сусідів, підхід до аналізу на основі показників Ляпунова, ентропія Колмогорова, метод сурогатних даних, моделі нелінійного прогнозу, спектральні методи, нейромережеві алгоритми тощо. Теоретично виявлені сценарії генерації хаосу, отримані кількісні дані про характеристики хаотичної динаміки, топологічні і динамічні інваріанти, зокрема, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова, межа передбачуваності та інші.

Ключові слова: хаотична динаміка, напівпровідниковий GaAs / GaAlAs лазер, хаос-геометричний підхід

ХАОТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО GaAs / GaAlAs ЛАЗЕРА: НЕЛИНЕЙНЫЙ ХАОС-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Г. П. Препелица

Аннотация. На основе универсального хаос-геометрического и мультисистемного подхода изучается низко и высоко-размерная динамика генерации хаоса в полупроводниковом GaAs / GaAlAs лазерном устройстве с запаздывающей обратной связью.

Для того, чтобы выполнить эффективное моделирование хаотической динамики нелинейных процессов в полупроводниковых системах и приборах разработан компьютерный комплекс (с хаос- геометрическим, нейросетевым блоками, блоком прогнозирования, и т.д.), который, в частности, включает в себя ряд новых квантово -динамических моделей динамики процессов и улучшенные или принципиально новые процедуры и алгоритмы нелинейного анализа такие как метод эффективного корреляционного интеграла, фрактальный анализ, алгоритмы средней взаимной информации и ложных ближайших соседей, подход к анализу на основе показателей Ляпунова, энтропия Колмогорова, метод суррогатных данных, модели нелинейного прогноза, спектральные методы, нейросетевые алгоритмы и т.д. Теоретически выявлены сценарии генерации хаоса, получены количественные данные о характеристиках хаотической динамики, топологические и динамические инварианты, в частности, показатели Ляпунова, энтропия Колмогорова, предел предсказуемости и другие.

Ключевые слова: хаотическая динамика, полупроводниковый GaAs / GaAlAs лазер, хаос-геометрический подход

1. Introduction

In a modern quantum electronics and laser physics etc there are many systems and devices (such as multi-element semiconductors and gas lasers etc), dynamics of which can exhibit chaotic behaviour. These systems can be considered in the first approximation as a grid of autogenerators (quantum generators), coupled by different way [1-9].

In [6,7] we presented an application of a new and advanced known non-linear analysis, chaos theory and information technology methods [6-14] to studying non-linear dynamics of the erbium one-ring fibre laser (EDFL, 20.9mV strength, $\lambda = 1550.190$nm) with the control parameters: the modulation frequency f and dc bias voltage of the electro-optical modulator. Technique of non-linear analysis includes a whole sets of new algorithms and advanced known methods such as the wavelet analysis, multi-fractal formalism, mutual information approach, correlation integral analysis, false nearest neighbour algorithm, Lyapunov exponent's (LE) analysis, and surrogate data method, neural networks prediction approach etc (see details in Refs. [6-14]).

In this paper we present the results of the first full quantitative study of low- and high dimensional dynamics of a chaos generation in the semiconductor GaAs / GaAlAs laser device with retarded feedback within a new non-linear analysis, chaos theory and information technology approach [6-11].

2. Methods of non-linear analysis and a chaos theory

As used non-linear analysis, chaos theory and information technology methods to studying non-linear dynamics of the laser systems have been earlier in details presented [6-14] here we are limited only by the key ideas. As usually, we formally consider scalar measurements $s(n) = s(t_0 + n\Delta t) = s(n)$, where t_0 is the start time, Δt is the time step, and is n the number of the measurements. Packard et al. [15] introduced the method of using time-delay coordinates to reconstruct the phase space of an observed dynamical system. The direct use of the lagged variables $s(n+\tau)$, where t is some integer to be determined, results in a coordinate system in which the structure of orbits in phase space can be captured. First approach to compute τ is based on the linear autocorrelation function. The second method is an approach with a nonlinear concept of independence, e.g. the average mutual information. Briefly, the concept of mutual information can be described as follows [5,7]. One could remind that the autocorrelation function and average mutual information can be considered as analogues of the linear redundancy and general redundancy, respectively, which was applied in the test for nonlinearity. If a time series under consideration have an n-dimensional Gaussian distribution, these statistics are theoretically equivalent.

The goal of the embedding dimension determination is to reconstruct a Euclidean space R^d large enough so that the set of points d_A can be unfolded without ambiguity. There are several standard approaches to reconstruct the attractor dimension (see, e.g., [11-17]), but let us consider in this study two methods only. The correlation integral analysis is one of the widely used techniques to investigate the signatures of chaos in a time series. The analysis uses the correlation integral, $C(r)$, to distinguish between chaotic and stochastic systems. To compute the correlation integral, the algorithm of Grassberger and Procaccia [17] is the most commonly used approach. According to this algorithm, the correlation integral is

$$C(r) = \lim_{N\to\infty} \frac{2}{N(n-1)} \sum_{\substack{i,j \\ (1\le i<j\le N)}} H\left(r - \| \mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j \|\right) \qquad (1)$$

where H is the Heaviside step function with $H(u) = 1$ for $u > 0$ and $H(u) = 0$ for $u \le 0$, r is the radius of sphere centered on $\mathbf{y}_i$ or $\mathbf{y}_j$, and N is the number of data measurements. If the time series is characterized by an attractor, then the integral $C(r)$ is related to the radius r given by

$$d = \lim_{\substack{r\to 0 \\ N\to\infty}} \frac{\log C(r)}{\log r}, \qquad (2)$$

where d is correlation exponent that can be determined as the slop of line in the coordinates $\log C(r)$ versus $\log r$ by a least-squares fit of a straight line over a certain range of r, called the scaling region.

If the correlation exponent attains saturation with an increase in the embedding dimension, then the system is generally considered to ex-

hibit chaotic dynamics. The saturation value of the correlation exponent is defined as the correlation dimension (d_2) of the attractor. The nearest integer above the saturation value provides the minimum or optimum embedding dimension for reconstructing the phase-space or the number of variables necessary to model the dynamics of the system. On the other hand, if the correlation exponent increases without bound with increase in the embedding dimension, the system under investigation is generally considered stochastic. There are certain important limitations in the use of the correlation integral analysis in the search for chaos. For instance, the selection of inappropriate values for the parameters involved in the method may result in an underestimation (or overestimation) of the attractor dimension. Consequently, finite and low correlation dimensions could be observed even for a stochastic process. To verify the results obtained by the correlation integral analysis, we use surrogate data method.

The method of surrogate data is an approach that makes use of the substitute data generated in accordance to the probabilistic structure underlying the original data [6-8]. This means that the surrogate data possess some of the properties, such as the mean, the standard deviation, the cumulative distribution function, the power spectrum, etc., but are otherwise postulated as random, generated according to a specific null hypothesis. Here, the null hypothesis consists of a candidate linear process, and the goal is to reject the hypothesis that the original data have come from a linear stochastic process. One reasonable statistics suggested by Theiler et al. (look [6]) is obtained as follows. If we denote Q_{orig} as the statistic computed for the original time series and Q_{si} for *i*th surrogate series generated under the null hypothesis and let μ_s and σ_s denote, respectively, the mean and standard deviation of the distribution of Q_s, then the measure of significance S is given by

$$S = \frac{|Q_{orig} - \mu_s|}{\sigma_s}. \qquad (3)$$

An S value of ~2 cannot be considered very significant, whereas an S value of ~10 is highly significant. To detect nonlinearity in the amplitude level data, the one hundred realizations of surrogate data sets were generated according to a null hypothesis in accordance to the probabilistic structure underlying the original data. Often, a significant difference in the estimates of the correlation exponents, between the original and surrogate data sets, can be observed. In the case of the original data, a saturation of the correlation exponent is observed after a certain embedding dimension value (i.e., 6), whereas the correlation exponents computed for the surrogate data sets continue increasing with the increasing embedding dimension. The high significance values of the statistic indicate that the null hypothesis (the data arise from a linear stochastic process) can be rejected and hence the original data might have come from a nonlinear process. It is worth consider another method for determining d_E that comes from asking the basic question addressed in the embedding theorem: when has one eliminated false crossing of the orbit with itself which arose by virtue of having projected the attractor into a too low dimensional space? By examining this question in dimension one, then dimension two, etc. until there are no incorrect or false neighbours remaining, one should be able to establish, from geometrical consideration alone, a value for the necessary embedding dimension. Such an approach was originally described by Kennel et al. [16].

The LE are the dynamical invariants of the nonlinear system. In a general case, the orbits of chaotic attractors are unpredictable, but there is the limited predictability of chaotic physical system, which is defined by the global and local LE [6-9,17-21]. A negative exponent indicates a local average rate of contraction while a positive value indicates a local average rate of expansion. In the chaos theory, the spectrum of LE is considered a measure of the effect of perturbing the initial conditions of a dynamical system. Note that both positive and negative LE can coexist in a dissipative system, which is then chaotic. Since the LE are defined as asymptotic average rates, they are independent of the initial conditions, and therefore they do comprise an invariant measure of attractor. In fact, if one manages to derive the whole spectrum of the LE, other invariants of the system, i.e. Kolmogorov entropy and attractor's dimension can be found. The Kolmogorov entropy, K, measures the average rate at which information about the state is lost with time. An estimate

of this measure is the sum of the positive LE. The inverse of the Kolmogorov entropy is equal to an average predictability. Estimate of dimension of the attractor is provided by the Kaplan and Yorke conjecture [20]:

$$d_L = j + \frac{\sum_{\alpha=1}^{j} \lambda_\alpha}{|\lambda_{j+1}|}, \qquad (4)$$

where j is such that $\sum_{\alpha=1}^{j} \lambda_\alpha > 0$ and $\sum_{\alpha=1}^{j+1} \lambda_\alpha < 0$, and the LE λ_α are taken in descending order. There are a few approaches to computing the LE. One of them computes the whole spectrum and is based on the Jacobi matrix of system [6]. In the case where only observations are given and the system function is unknown, the matrix has to be estimated from the data. In this case, all the suggested methods approximate the matrix by fitting a local map to a sufficient number of nearby points. In our work we use the method with the linear fitted map proposed by Sano and Sawada [21], although the maps with higher order polynomials can be also used. To calculate the spectrum of the LE from the amplitude level data, one could determine the time delay t and embed the data in the four-dimensional space. In this point it is very important to determine the Kaplan-Yorke dimension and compare it with the correlation dimension, defined by the Grassberger-Procaccia algorithm. The estimations of the Kolmogorov entropy and average predictability can further show a limit, up to which the amplitude level data can be on average predicted.

3. The results of chaos generation analysis in the semiconductor GaAs / GaAlAs laser device with retarded feedback

Fischer et al [5] have carried out the experimental studying dynamics of a chaos generation in the semiconductor GaAs / GaAlAs Hitachi HLP1400 laser; an instability is generated by means of the retarded feedback during changing the control parameter such as the feedback strength m (or in fact an injection current). Of course, depending on the system m there is appeared a multistability of different states with the modulation period: $T_n=2\tau/(2n+1)$, n=0, 1,2,… The state of n = 0 is called as a ground one. With respect to the frequency modulation, other states are called as the third harmonic, fifth harmonic and so on. In the figure 1 we list the measured data on the time-dependent intensities for a semiconductor laser device with feedback: a) – the time series, which illustrates a chaotic wandering between the ground state and the state of the third harmonic; b) the time series for a system in a state of the global chaotic attractor.

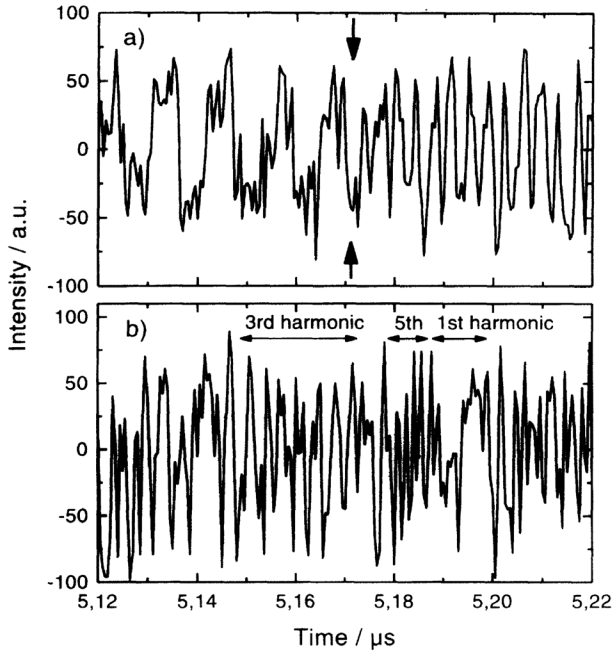


Figure 1. The time series of intensity in the GaAs/ GaAlAs Hitachi HLP1400 laser (the measured data).

In the Table 1 we present our original data on the correlation dimension d_2, the embedding dimension, computed on the basis of the false nearest neighboring points algorithm (d_N) with percentage of false neighbors (%) which are calculated for different lag times t . The data are listed for two regimes: I. chaos and II hyperchaos. In Table 2 we present our original data on the Lyapunov's exponents (LE), Kaplan-Yorke attractor dimensions, the Kolmogorov entropy K_{entr}. One can see that there are the LE positive and negative values

Table 1.

The correlation dimension d_2, the embedding dimension, computed on the basis of the false nearest neighboring points algorithm (d_N) with percentage of false neighbors (%) which are calculated for different lag times τ

Chaos regime (I)			Hyperchaos regime (II)		
τ	d_2	(d_N)	τ	d_2	(d_N)
58	3.4	5 (8.1)	67	8.4	11 (15)
6	2.2	4 (1.05)	10	7.4	8 (3.4)
8	2.2	4 (1.05)	12	7.4	8 (3.4)

Таблиця 2.

the Lyapunov's exponents (LE): λ_1-λ_4, the Kaplan-Yorke attractor dimension d_L and the Kolmogorov entropy K_{entr}

Regime	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	d_L	K_{entr}
Chaos (I)	0.151	0.00001	-0.188	-0.067	1.8	0.15
Hyperchaos (II)	0.517	0.192	-0.139	-0.042	7.1	0.71

The resulting Kaplan-Yorke dimensions in both cases are very similar to the correlation dimension, which is determined using the Grassberger-Procachia algorithm. The Kaplan-Yorke dimension is less than the embedding dimension that confirms the correct choice of the latter. A scenario of chaos generation is in converting initially periodic states into individual chaotic states with increasing the parameter m through a sequence of the period doubling bifurcations. Further there is appeared a global chaotic attractor after the merging individual chaotic attractors according a few complicated scenario.

References

1. Wiggins S. Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos.-N.-Y: Springer, 1997.-688 p.
2. Kuznetsov A. P., Kuznetsov S. P., Ryskin N. M., Isaeva O. B., Non-linearity: From oscillations to chaos.-M: NIS RHD.-2006.-184p.
3. Ott E., Chaos in dynamical systems.-Cambridge: Cambridge Univ.Press: 2002.- 490p.
4. Gallager R. G., Information theory and reliable communication, Wiley, New York.-1986.
5. Fischer I., Hess O., Elsaber W., Gobel E., High-dimensional chaotic dynamics of an external cavity semiconductor laser// Phys.Rev.Lett.-1994.-Vol.73.-P. 2188-2192.
6. Prepelitsa G. P., New nonlinear analysis, chaos theory and information technology approach to studying dynamics of the erbium one-ring fibre laser// Photoelectronics".-2015.-Vol.24.-P. 38-43.
7. Prepelitsa G. P., New chaos-geometric and information technology analysis of chaotic generation regime in a single-mode laser system with absorbing cell// International Scientific Journal «Proceedings of International Geometry Center».-2015.-Vol.8,N2.-P. 100-108.
8. Prepelitsa G. P., Glushkov A. V., Lepikh Ya. I., Buyadzhi V. V., Ternovsky V. B., Zaichko P. A., Chaotic dynamics of non-linear processes in atomic and molecular systems in electromagnetic field and semiconductor and fiber laser devices: New approaches, Uniformity and Charm of chaos// Sensors Electronics and Microsystems Technologies.-2014.-Vol.11,N4.-P.43-57.
9. Prepelitsa G. P., Nonlinear dynamics of quantum and laser systems with elements of a chaos//Photoelectronics.-2014.-Vol.23.-P. 96-106.
10. Glushkov A. V., Khetselius O. Yu., Prepelitsa G. P., Svinarenko A. A., Geometry of Chaos I: Theoretical basis's of a consistent combined approach // International Scientific Journal "Proceedings of International Geometry Center".-2013.-Vol.6,N1.-P.67-79.
11. Glushkov A. V., Prepelitsa G. P., Svinarenko A. A., Zaichko P. A. Studying interaction dynamics of the non-linear vibrational systems within non-linear prediction method (application to quantum autogenerators)// Dynamical Systems Theory, Eds. J. Awrejcewicz, M. Kazmierczak, P. Olejnik, J. Mrozowski (WSEAS, Lodz).-2013.-Vol.T1.-P.467-477.
12. Glushkov A. V., Svinarenko A. A.,

Buyadzhi V. V., Zaichko P. A., Ternovsky V. B., Chaos-geometric attractor and quantum neural networks approach to simulation chaotic evolutionary dynamics during perception process// Advances in Neural Networks, Fuzzy Systems and Artificial Intelligence, Series: Recent Advances in Computer Engineering, Ed. J.Balicki. (Gdansk, WSEAS Pub.).-2014.-Vol.21.-P.143-150.

13. Prepelitsa G. P., Buyadzhi V. V., Ternovsky V. B. Non-linear analysis of chaotic self-oscillations in backward-wave tube// Photoelectronics.-2013.-Vol.22.-P.103-107.
14. Glushkov A. V., Khokhlov V. N., Tsenenko I. A., Atmospheric teleconnection patterns and eddy kinetic energy content: wavelet analysis//Nonlinear Proc.in Geophys.-2004.-Vol.11.-P.285-293.
15. Packard N., Crutchfield J., Farmer J., Shaw R., Geometry from time series// Phys.Rev.Lett-1988.-Vol.45.-P.712–716.
16. Kennel M., Brown R., Abarbanel H., Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using geometrical construction//Phys. Rev.A.-1992.-Vol.45.-P.3403–3411.
17. Grassberger P., Procaccia I., Measuring the strangeness of strange attractors// Physica D.-1983.-Vol.9.-P.189–208.
18. Takens F., Detecting strange attractors in turbulence//Dynamical systems and turbulence Ed. Rand D., Young L. – N.-Y.: Springer, 1981.-P.366–381.
19. Havstad J. W., Ehlers C. L. Attractor dimension of nonstationary dynamical systems from small data sets // Phys. Rev. A. – 1989. – Vol. 39. – P. 845-853.
20. Kaplan J. L., Yorke J. A. Chaotic behavior of multidimensional difference equations // Functional differential equations and approximations of fixed points. Lecture Notes in Mathematics No. 730 / H.-O. Peitgen, H.-O. Walter (Eds.). – Berlin: Springer, 1979. – P. 204-227.
21. Sano M., Sawada Y. Measurement of the Lyapunov spectrum from a chaotic time series // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 55. – P. 1082-1085.

Стаття надійшла до редакції 25.07.2015 р.

PACS 42.55.Px, 42.65.Sf УДК (UDC) 539.184.27: 539.7

CHAOTIC DYNAMICS OF THE SEMICONDUCTOR GaAs / GaAlAs LASER WITHIN NONLINEAR CHAOS-GEOMETRIC INFORMATION ANALYSIS

G. P. Prepelitsa

Odessa State Environmental University, 15, Lvovskaya str., Odessa, Ukraine
e-mail: quantpre@mail.ru

Summary

Using universal chaos-geometric and multisystem approach it is studied chaotic dynamics of the nonlinear processes in low- and high dimensional dynamics of a chaos generation in the semiconductor GaAs / GaAlAs laser device with retarded feedback. In order to make modelling chaotic dynamics it has been constructed improved complex system (with chaos-geometric, neural-network, forecasting, etc. blocks) that includes a set of new quantum-dynamic models and partially improved nonlinear analysis methods including correlation (dimension D) integral, fractal analysis, method of the average mutual information, algorithm of the false nearest neighbours, Lyapunov exponents, scheme of computing the Kolmogorov entropy, analysis of the power spectrum, method of the surrogate data, method of nonlinear prediction (scheme of the predicted trajectories), neural network methods etc. There are theoretically studied scenarios of generating chaos, obtained complete quantitative data on the characteristics of chaotic dynamics and topological and dynamic invariants, including Lyapunov exponents, Kolmogorov entropy, the limit of predictability and others. It is shown that the firstly arising periodic states turns into individual chaotic states and then global chaotic attractor with scenario through period-doubling bifurcation, which then significantly modified. There are firstly presented original data on the Lyapunov exponents (+, +), correlation dimension (chaos – 2.2; hyperchaos – 7.4), embedding dimension , Kaplan-York dimension and Kolmogorov entropy.

Keywords: chaotic dynamics, semiconductor GaAs / GaAlAs laser, chaos-geometric approach

PACS 42.55.Px, 42.65.Sf УДК (UDC) 539.184.27: 539.7

ХАОТИЧНА ДИНАМІКА НАПІВПРОВІДНИКОВОГО GaAs / GaAlAs ЛАЗЕРА: НЕЛІНІЙНИЙ ХАОС-ГЕОМЕТРИЧНИЙ ІНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Г. П. Препелиця

Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна
e-mail: quantpre@mail.ru

Реферат

На основі універсального хаос-геометричного і мультисистемного підходу вивчається низько та високо- розмірна динаміка генерації хаосу в напівпровідниковому GaAs / GaAlAs лазерному пристрої з запізненим зворотнім зв'язком. Для того, щоб виконати ефективне моделювання хаотичної динаміки нелінійних процесів в напівпровідникових системах та приладах розроблено комп'ютерний комплекс (з хаос- геометричним, нейромережевим блоками, блоком прогнозування, і т.і.), який, зокрема, включає в себе низку нових квантово-динамічних моделей динаміки процесів і покращені або принципово нові процедури та алгоритми нелінійного аналізу такі як метод ефективного кореляційного інтегралу, фрактальний аналіз, алгоритми середньої взаємної інформації та хибних найближчих сусідів, підхід до аналізу на основі показників Ляпунова, ентропія Колмогорова, метод сурогатних даних, моделі нелінійного прогнозу, спектральні методи, нейромережеві алгоритми тощо. Теоретично виявлені сценарії генерації хаосу, отримані кількісні дані про характеристики хаотичної динаміки, топологічні і динамічні інваріанти, зокрема, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова, межа передбачуваності та інші. Показано, що, по-перше, що виникаючі періодичні стани перетворюється в окремі хаотичні стани, а потім у глобальний атрактор за хаотичним сценарієм через біфуркації подвоєння періоду, який приймає ускладнену форму. Представлені розраховані чисельні значення щодо параметрів динаміки системи, зокрема, по показникам Ляпунова (+, +), кореляційній розмірності (у режимі хаосу - 2,2; у режимі гіперхаосу - 7.4), вкладеній розмірності, розмірності Каплан-Йорка, енергії Колмогорова тощо.

Ключові слова: хаотична динаміка, напівпровідниковий GaAs / GaAlAs лазер, хаос-геометричний підхід

PHYSICAL SENSORS

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

UDC 535-7, 535.016, 53.043

APPLICATION OF TEMPERATURE SENSORS FOR IMPROVING THE DEVICE BASED ON THE PHENOMENON OF SURFACE PLASMON RESONANCE

Yu. V. Ushenin[1], G. V. Dorozinsky[1], V. P. Maslov[1], T. A. Turu[2], N. V. Kachur[1]

[1]V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
41, Prospekt Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine,
phone: +38(044)525-58-30, fax: +38(044)525-13-66, e-mail: vpmaslov@ukr.net

[2]National Technical University "Kyiv Politechnical Institute",
37, Prospekt Peremogy, 03056 Kyiv, Ukraine,
e-mail: kpi_naeps@ukr.net

APPLICATION OF TEMPERATURE SENSORS FOR IMPROVING THE DEVICE BASED ON THE PHENOMENON OF SURFACE PLASMON RESONANCE

Yu. V. Ushenin, G. V. Dorozinsky, V. P. Maslov, T. A. Turu, N. V. Kachur

Abstract. The device based on surface plasmon resonance (SPR) is used to determine the refraction index of liquids. At the same time, it is known that the value of this index depends on the temperature of this liquid. Therefore, this work was aimed at investigation of possibilities to enhance accuracy of such two-channel SPR devices by using the temperature sensors directly in each measuring cell. It has been experimentally proved that application of miniature temperature sensors (like to thermistors) in cells of both channels simultaneously enables to doubly reduce the error of refraction index measurements. In the case of multi-channel devices, it seams reasonable to use an array of semiconductor thin-film temperature sensors in the unit cell.

Keywords: surface plasmon resonance, temperature sensor, precision measurement of the refraction index

© Ю. В. Ушенін, Г. В. Дорожинський, В. П. Маслов, Т. А. Туру, Н. В. Качур, 2016

ВИКОРИСТАННЯ СЕНСОРІВ ТЕМПЕРАТУРИ ДЛЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРИЛАДУ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

Ю. В. Ушенін, Г. В. Дорожинський, В. П. Маслов, Т. А. Туру, Н. В. Качур

Анотація. Прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) використовують для визначення показника заломлення рідин. В той же час відомо, що цей показник залежить від температури цієї рідини. Метою роботи було дослідження можливості підвищення точності двоканального приладу на основі ППР за рахунок використання сенсорів температури для контролю температури безпосередньо в кожній вимірювальній кюветі. Експериментально доведено, що використання мініатюрних сенсорів температури (на прикладі терморезисторів) для вимірювання температури безпосередньо на кожному каналі кювети для вимірювання показника заломлення дозволяє зменшити похибку вимірювання майже вдвічі. Для багатоканальних приладів ППР перспективним є використання лінійки напівпровідникових плівкових сенсорів температури в кюветі приладу.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсори температури, точність вимірювання, показник заломлення

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕНСОРОВ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ АППАРАТА НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Ю. В. Ушенин, Г. В. Дорожинский, В. П. Маслов, Т. А. Туру, Н. В. Качур

Аннотация. Прибор на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР) используют для определения показателя преломления жидкостей. В то же время известно, что этот показатель зависит от температуры этой жидкости. Целью работы было исследование возможности повышения точности двухканального прибора на основе ППР за счет использования сенсоров температуры для контроля температуры непосредственно в каждой измерительной кювете. Экспериментально доказано, что использование миниатюрных сенсоров температуры (на примере терморезисторов) для измерения температуры непосредственно на каждом канале кюветы для измерения показателя преломления позволяет уменьшить погрешность измерения почти вдвое. Для многоканальных приборов ППР перспективным является использование линейки полупроводниковых пленочных сенсоров температуры в кювете прибора.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, сенсоры температуры, точность измерения, показатель преломления

Introduction

The leading tendencies in development of analytic devices require implementation of new physical methods for measurements that are based on up-to-date achievements in science and technique. The main requirements to these methods are as follows: enhancement of their accuracy and sensitivity, shortening the time for measurements, reduction of the volume of studied substances. It is known that optical methods possess a high operation speed and enable to reach high accuracy and sensitivity in measurements. One of the promising optical methods for analysis of various compounds and micro-objects as well as processes at the molecular level is the refractometric method based on surface plasmon resonance (SPR) phenomenon. The respective devices (SPR-devices) are mainly designed using chemical and biological sensors that consist of a sensitive element and some physical transducer. As compared with traditional measuring methods, the SPR-method provides possibility to study processes of molecular interaction in micrometer-thickness layers in the real-time scale; low value of the sample volume required for measurements (10 μl); the method does not require any markers or fluorescent labels for studying the substance (analyte).

The SPR-devices are widely used in scientific researches, in medicine and ecological monitoring [1-3], therefore, enhancement of accuracy inherent to these devices seems to be a topical task.

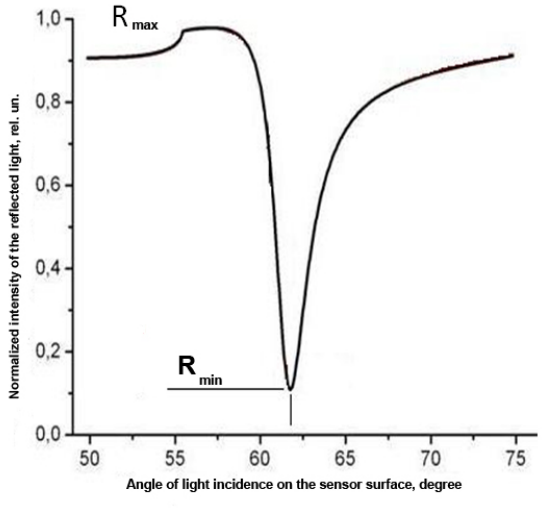
As shown in the previous works [4-6], account of the temperature factor is essential for enhancement accuracy of measurements when using the SPR-device.

This work is aimed at improvement of SPR-device accuracy due to use of temperature sensors.

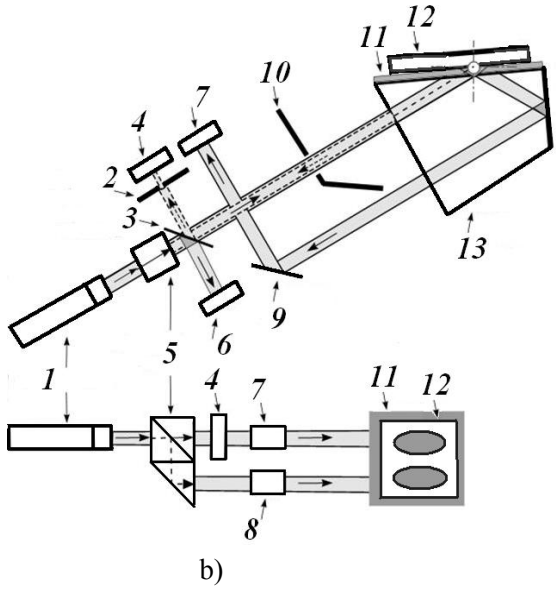
Devices and methods of investigation

Investigation of the temperature influence on accuracy of measurement results was performed using the SPR-device «Plasmon-71». The devices of "Plasmon" series are computer-controlled optoelectronic small-scale two-channel refractometers based on SPR for determination of the SPR curve shift inherent to the studied analyte. Operation surface of the "Plasmon" sensitive element is formed from a gold film with the thickness 48 to 52 nm. As a source for excitation, there used is *p*-polarized light from the semiconductor injection laser diode.

Necessary conditions for plasmon excitation are reached by changing the angle of incidence of *p*-polarized light on the surface of the sensitive element. The angular dependence of the intensity of light reflected from the surface of the sensitive element is the main output chacteristic in these measurements and is called as the SPR curve (Fig. 1a). The optical scheme of the device (Fig. 1b) corresponds to the Kretschmann geometry and consists of the laser diode 1, sensitive element 11, half-pentaprism 13, and two photodetectors 7 and 8.



a)



b)

Fig. 1. SPR curve (a) and optical scheme of the device «Plasmon-71» (b).

The laser diode 1 generates light with the wavelength 850 nm. This light passes through the half-pentaprism 13, is reflected from the surface of the sensitive element 11, from the mirror on the back face of the prism, from the additional mirror 9, and falls onto photodetector 7. The gold film is deposited onto a glass plate joined with the retroprism by using immerse liquid. Data for plotting the SPR curve are obtained by rotating the retroprism and simultaneous measuring the intensity of light reflected from the sensitive element. The channels are formed by the measuring cell 12 made of polymethylmetacrylate, which is mounted on the sensitive element via the silicone spacer. To excite surface plasmons in both channels, light from the laser diode is separated by two beams with the prism 5. Control and stabilization of the light intensity is provided with the photodetector 6 and the device electronics, respectively. Calibration of the absolute angle is performed with the photodetector 4 and diaphragm 2 (slot width is close to 100 μm) by measuring the intensity of light reflected from the prism front face. Measurements of the laser light intensity and calibration of the angle are provided with the separating plate 3 and diaphragm 10. Except prism, all the elements of this optical scheme, sensitive element and measuring cell form a separate assembly – the optical unit. Angular scanning and determining the minimum position of the SPR curve are provided within the range of angles 38 to 73 degrees for rotation of the half-pentaprism on the platform-holder with the step-motor and reducer.

To ascertain the influence of temperature directly in each channel, the authors mounted contact temperature sensors consisting of platinum temperature-sensitive elements in each measuring cell (Fig. 1b, pos. 12). Used here are temperature-sensitive elements M222Pt100 (Heraeus Sensor Technology, Germany) with dimensions 2×2×1.2 mm, linear temperature characteristic within the range from –203 up to +773 K and initial resistance 1 kOhm at the temperature 293 K (DIN EN6075 accordingly to IEC 751). These elements were fixed inside the case of measuring cells by using a compound in such a way that provided thermal contact with the studied liquid.

In these experiments, we used distilled de-mineralized water in accord with technical conditions ТУ У 24.1-31826636-004:2009 (ТДВ «Тхорівське», Ukraine). The refraction index and temperature coefficient of distilled water were studied in detail in [7]. This water was pumped through the two-channel cell. Temperature of water was measured separately in each measuring channel. First, our measurements were performed at room temperature (297 K). Then, the temperature was increased up to 309.6 K, using a resistive heater made of nichrome and installed into the cell.

To reduce the temperature influence on results of measuring the refraction index of the studied substance (analyte) with "Plasmon-71", we used mathematical processing the obtained results with the aim to compensate the temperature drift of the operation point (minimum of the SPR curve $R(\theta)$). Compensation of the temperature influence was reached by multiplication of the measured value of the angle corresponding to the SPR-minimum by the correcting coefficient K_t determined using the formula (1):

$$K_{ti} = [1+\gamma \cdot TK_n \cdot (T_i - T_0)], \qquad (1)$$

where K_{ti} is the correcting coefficient for the *i*-th measurement of the SPR minimum;

γ – feedback coefficient, its optimal value $\gamma = 0.55$ provides minimum overcorrection;

TKn – temperature coefficient of the distilled water refraction index;

TKn = $-1.15 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} (respective shift of the operation point is 34.5 ang. sec/K^{-1});

T_i – temperature of distilled water for the *i*-th measurement of the SPR minimum, K;

T_0 – temperature of distilled water before heating it, $T_0 = 297$ K.

Thus, the results of measurements provided two sets of data: without thermal compensation and with it, which enabled to determine the averaged value of the SPR minimum position.

Results of experiments and discussion

The results of experiments (Fig. 2) show that compensation of heating the distilled water when measuring the kinetics of the SPR minimum (operation point) shift with time (curve 2) essentially decreases its deviation as compared with that in the case when thermal compensation is absent (curve 1).

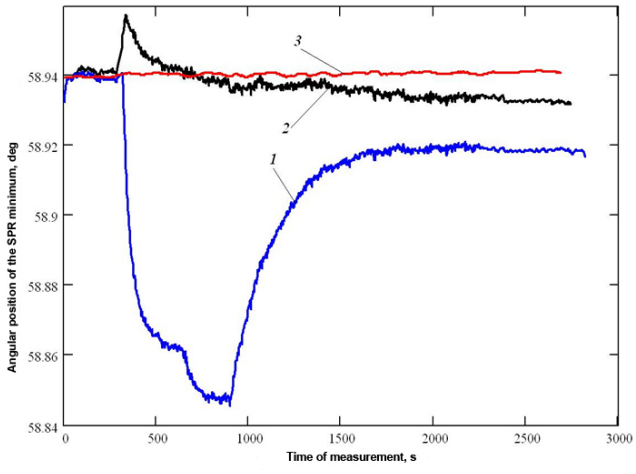


Fig. 2. Kinetics of the SPR minimum shift for the distilled water when its temperature changes from 297 K up to 309.6 K: (1) without thermal compensation; (2) with compensation and (3) the same with averaging by 10 measurements.

The jump of operational point at the initial part of the plot (2) is related with inertial character of processes of heat transfer from liquid to the thermal-sensitive element: the response of surface plasmons on the temperature change is faster than that of the thermal-sensitive element, which causes overcompensation. Elimination of this undesired phenimenon was reached using another (reference) channel in the measuring cell. We determined the difference signal between these two channels with additional averaging its value (by 10 consecutive values of measurements). This way not only eliminated overcompensation but, in addition, enabled to reduce the amplitude of the noise track by 12 times from $\delta_{NL} = 31.4 \cdot 10^{-5}$ down to $\delta_{NL} = 2.7 \cdot 10^{-5}$. In this case, the error of measurements without compensation reached the value $24 \cdot 10^{-4}$, while in the case of compensation it was equal to $8.7 \cdot 10^{-4}$ or even $2.1 \cdot 10^{-4}$ after compensation with averaging by 10 consecutive values of measurements.

The obtained experimental values for the temperature error are considerable as compared with the detection limit of "Plasmon-71" ($dN_{min} = 1.8 \cdot 10^{-5}$), which can be explained by a large change in temperature. In real conditions of experiments, such a change is impossible. Therefore, in addition we determined the temperature drift of the operation point in the Multiple regime for the period of measurements in conditions of thermal compensation without artificial heating the analyte. For water, the thermal drift of the operation point reached 40.64 ang. sec/K. The temporal drift of the refraction index was $-7.6 \cdot 10^{-5}$ min^{-1}. It enabled to determine the speed of changing the analyte temperature, namely: 0.182 K/min. For the time of one measurement, the temperature of distilled water changed by the value $\Delta T = 0.608$ K. The respective changes in the analyte temperature caused the absolute error in measurements of the SPR minimum shift for the distilled water $\delta_{NT} = 0.76 \cdot 10^{-5}$, which was considerably lower than the detection limit of SPR-device.

It means that thermal compensation reduces the error of measuring the refraction index at least by 3 times in the case of considerable changes in temperature of studied substance (12.6 K) and enables to enhance accuracy of measurements with "Plasmon-71".

When using the device with larger number of channels (from 8 to 32), it seems reasonable to apply an array of semiconductor thin-film temperature sensors instead of thermistors that have larger dimensions and dependence of thermal conductivity on design solution.

Conclusions

1. Developed in this work is the method that takes into account the temperature influence on the results of studying the substance refraction index on the example of distilled water.
2. It has been experimentally proved that application of a miniature temperature sensors like to thermistors for measuring the temperature in each channel of the measuring cell when determining the refraction index enables to doubly reduce the error of measurements.
3. In the case of multi-channel SPR-devices, it seems promising to use linear semiconductor thin-film temperature sensors in the measuring cell.

References

1. I. D. Voitovych, Sensors based on plasmon resonance: principles, technologies, applications / I. D. Voitovych, S. G. Korsunskyi. – Kyiv, "Stal'", 2011. - 534 p.
2. N. Gridina. Tumor-associated inflam-

mation and cerebral gliomas / N. Gridina, V. P. Maslov, Yu. V. Ushenin. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013. – 196 p. ISBN 978-3-659-36794-6

3. G. V. Dorozhinskyi. Detection of methanol vapors by using the method of surface plasmon resonance / G. V. Dorozhinskyi, M. V. Lobanov, V. P. Maslov // East-Europian Journal of Advanced Technologies. – 2015. – Vol. 4(76). – P. 4-7.
4. S. K. Özdemir. Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations for an Optical Temperature Sensor [Text] / S. K. Özdemir, G. Turhan-Sayan // Journal of light wave technology. – 2003. – V. 21(3). – P. 805-815.
5. K. Lin. Numerical and experimental investigations of temperature effects on the surface plasmon resonance sensor [Text] / K. Lin et al. // Chinese Optics Letters. – 2009. – V. 7(5). – P. 428-431.
6. G. Dorozinsky. Reducing measurement uncertainty of instruments based on the phenomenon of surface plasmon resonance [Text] / G. Dorozinsky, V. Maslov, A. Samoylov, Yu. Ushenin // American Journal of Optics and Photonics. – 2013. – Vol. 1, № 3. – P. 17-22.
7. S. Kedenburg. Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear liquids in the visible and near-infrared spectral region [Text] / S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, H. Giessen // Opt. Mat. Express. – 2012. – Vol. 2. – P. 1588 – 1611.

Стаття надійшла до редакції 23.02.2016 р.

UDC 535-7, 535.016, 53.043

APPLICATION OF TEMPERATURE SENSORS FOR IMPROVING THE DEVICE BASED ON THE PHENOMENON OF SURFACE PLASMON RESONANCE

Yu. V. Ushenin[1], G. V. Dorozinsky[1], V. P. Maslov[1], T. A. Turu[2], N. V. Kachur[1]

[1]V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
41, Prospekt Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine,
phone: +38(044)525-58-30, fax: +38(044)525-13-66, e-mail: vpmaslov@ukr.net

[2]National Technical University "Kyiv Politechnical Institute",
37, Prospekt Peremogy, 03056 Kyiv, Ukraine,
e-mail: kpi_naeps@ukr.net

Summary

The device based on surface plasmon resonance (SPR) is used to determine the refraction index of liquids. At the same time, it is known that the value of this index depends on the temperature of this liquid. Therefore, this work was aimed at investigation of possibilities to enhance accuracy of such two-channel SPR devices by using the temperature sensors directly in each measuring cell. To ascertain the influence of temperature directly in each channel, the authors mounted contact temperature sensors consisting of platinum temperature-sensitive elements in each measuring cell. Used here are temperature-sensitive elements M222Pt100 (Heraeus Sensor Technology, Germany) with dimensions 2×2×1.2 mm, linear temperature characteristic within the range from –203 up to +773 K and initial resistance 1 kOhm at the temperature 293 K (DIN EN6075 accordingly to IEC 751). These elements were fixed inside the case of measuring cells by using a compound in such a way that provided thermal contact with the studied liquid First, our measurements were performed at room temperature (297 K). Then, the temperature was increased up to 309.6 K, using a resistive heater made of nichrome and installed into the cell. Developed in this work is the method that takes into account the temperature influence on the results of studying the substance refraction index on the example of distilled water. It has been experimentally proved that application of a miniature temperature sensors like to thermistors for measuring the temperature in each channel of the measuring cell when determining the refraction index enables to doubly reduce the error of measurements. In the case of multi-channel SPR-devices, it seems promising to use linear semiconductor thin-film temperature sensors in the measuring cell.

Keywords: surface plasmon resonance, temperature sensor, precision measurement of the refraction index

УДК 535-7, 535.016, 53.043

ВИКОРИСТАННЯ СЕНСОРІВ ТЕМПЕРАТУРИ ДЛЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРИЛАДУ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

Ю. В. Ушенін[1], Г. В. Дорожинський[1], В. П. Маслов[1], Т. А. Туру[2], Н. В. Качур[1]

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03680,
пр.-т. Науки, 41, Київ, Україна, тел.: +38(044)525-58-30, факс: +38(044)525-13-66,
e-mail: vpmaslov@ukr.net
[2]Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 03056,
пр.-т. Перемоги, 37, Київ, Україна, тел.: +38(044) 204-85-03,
e-mail: kpi_naeps@ukr.net

Реферат

Прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу використовують для визначення показника заломлення рідин. В той же час відомо, що цей показник залежить від температури цієї рідини. Метою роботи було дослідження можливості підвищення точності двоканального приладу на основі ППР за рахунок використання сенсорів температури в вимірювальній кюветі. Для визначення впливу температури безпосередньо на кожному каналі нами були встановлені контактні сенсори температури на основі платинових термодатчиків на кожну вимірювальну кювету. Платинові термодатчики типу M222Pt100 (Heraeus Sensor Technology, Німеччина) габаритами 2×2×1.2 мм з лінійною температурною характеристикою від -203 К до 773 К та початковим опором 1 кОм при температурі 293 К (DIN EN6075 згідно IEC 751). Термодатчики фіксували у корпусі вимірювальної кювети компаундом таким чином, щоб забезпечити тепловий контакт з рідиною, що досліджували. Спочатку виконували вимірювання при кімнатній температурі (297 К), а потім резистивним нагрівачем, виконаним з ніхрому, вбудованим у кювету, виконували примусове нагрівання від 297 К до 309,6 К. Розроблено методику яка враховує вплив температури на результати дослідження показника заломлення на прикладі дистильованої води. Експериментально доведено, що використання мініатюрних сенсорів температури (на прикладі терморезисторів) для вимірювання температури безпосередньо на кожному каналі кювети для вимірювання показника заломлення дозволяє зменшити похибку вимірювання майже вдвічі. Для багатоканальних приладів ППР запропоновано використання лінійки напівпровідникових плівкових сенсорів температури в кюветі приладу.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсори температури, точність вимірювання, показник заломлення

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.315.592

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД-ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

О. В. Конорева[1], Є. В. Малий[1], Я. М. Оліх[2], І. В. Петренко[1], М. Б. Пінковська[1], О. І. Радкевич[3], В. П. Тартачник[1]

[1]Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна
e-mail: okskon@meta.ua, evgen.malyj@gmail.com, ipetrenko@ukr.net, myrglory@yahoo.com, barnos@ukr.net
[2]Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна
e-mail: jaroluk3@ukr.net
[3]ДП "НДІ Мікроприладів" НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Київ, Україна
e-mail: radkevich@imd.org.ua

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД-ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

О. В. Конорева, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич, В. П. Тартачник

Анотація. Досліджувалися спектри електролюмінесценції червоних фосфідо-галієвих світлодіодів. Окрім основної смуги випромінювання hν = 1,845 еВ, виявлено додаткову короткохвильову компоненту hν = 2,206 еВ, існування якої пов'язується з донорно-акцепторними переходами між парами Zn-Sn. Головна особливість цієї лінії – зростання інтенсивності при малих

© О. В. Конорева, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич... 2016

струмах (до ~ 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом, падіння – при великих (понад 90 мА). Обговорюється природа аномального розширення спектральних ліній.

Ключові слова: фосфід галію, GaP(Zn-O), світлодіод, електролюмінесценція, рекомбінація, спектр, екситон, свічення

EXCITON RADIATION PECULIARITIES OF RED GALLIUM-PHOSPHIDE LEDS

O. V. Konoreva, Ye. V. Malyi, Ya. M. Olikh, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, O. I. Radkevych, V. P. Tartachnyk

Abstract. Electroluminescence spectra of red GaP light-emitting diodes were investigated. Besides the main emission line hν = 1.845 eV, it was detected the additional short-wave component hν = 2.206 eV the existence of which is connected with donor-acceptor transitions between Zn-Sn pairs. It was observed intensity increase of this line at low currents (I < 50 mA) and fall for high currents (I > 90 mA) due to the thermal effect. The nature of the spectral lines anomalous broadening was discussed.

Keywords: gallium phosphide, GaP, light-emitting diode, LED, electroluminescence, EL, recombination, spectrum, exciton, light emission

ОСОБЕННОСТИ ЭКСИТОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРАСНЫХ ФОСФИД-ГАЛЛИЕВЫХ СВЕТОДИОДОВ

О. В. Конорева, Е. В. Малый, Я. М. Олих, И. В. Петренко, М. Б. Пинковская, А. И. Радкевич, В. П. Тартачник

Аннотация. Исследовались спектры электролюминесценции красных фосфид-галллиевых светодиодов. Кроме основной линии излучения hν = 1,845 эВ, обнаружено дополнительную коротковолновую компоненту hν = 2,206 эВ, существование которой связано с донорно-акцепторными переходами между парами Zn-Sn. Наблюдается возрастание интенсивности этой линии при малых токах (до ~ 50 мА) и падение – при больших (более 90 мА), обусловленное тепловым эффектом. Обсуждается природа аномального уширения спектральных линий.

Ключевые слова: фосфид галлия, GaP (Zn, O), светодиод, электролюминесценция, рекомбинация, спектр, экситон, свечение

Вступ

В основі принципу дії напівпровідникового пристрою з p-n-переходом лежить використання імпульсів, близьких за величиною до значення потенціального бар'єру на межі *p*- та *n*- областей. Застосування екситонних приладів дозволить зменшити цей поріг, принаймні, на порядок і, в перспективі, здійснити перехід на дискретні елементи електроніки нового покоління – екситонні транзистори, швидкодіючі комутатори, генератори та ін., які використовуватимуть значно менші потужності. На сьогодні сконструйовані і використовуються екситонні квантові генератори з коефіцієнтом корисної дії η = 30% [1].

Також стає можливим одержання екситонної речовини у трьох станах – газоподібному, рідкому і твердому з принципово іншими властивостями. Наприклад, якщо забезпечити умови, при яких носії струму стануть спареними, метал набуде властивостей діелектрика. Надтекучість екситонного газу зумовить відсутність опору при переміщенні екситонних пакетів і відповідне зменшення втрат потужності в процесі обробки та передачі інформаційних потоків.

Враховуючи, що у фосфіді галію реалізуються різні механізми випромінювальної рекомбінації, в т. ч. екситонний, – його можна вважати модельним напівпровідником. Саме тому він є зручним об'єктом для дослідження екситонних станів. У світлодіодах, виготовлених на основі GaP, реалізується механізм свічення екситонів, зв'язаних на ізоелектронних домішках [2,3], які, порівняно з вільними, володіють рядом особливостей. Окремі з них досліджувались у поданій роботі.

Експеримент

Об'єктами досліджень були червоні GaP-світлодіоди, вирощені на підкладинці, одержаній методом Чохральського шляхом подвійної рідинної епітаксії; *n*-область структури легувалась телуром і азотом, *p*-область – цинком та киснем. Вимірювання спектрів електролюмінесценції здійснювалося в інтервалі температур 77 ÷ 300 К спектрометром BLK-C (F1000-VIS NIR-1) виробництва Stellar Net Inc. для діапазону 190 ÷ 850 нм.

Результати

Червоний колір випромінювання фосфід-галієвих світлодіодів забезпечується легуванням p-області структури киснем і цинком одночасно. Обидва атоми, займаючи сусідні вузли у ґратці, утворюють глибоку пастку, на якій зв'язується екситон. Його рекомбінація при T = 300 К формує лінію hν = 1,797 еВ. При кімнатній температурі спектр діода GaP (Zn,O) має вигляд широкої асиметричної безструктурної смуги із максимумом hν=1.797 еВ (рис. 1).

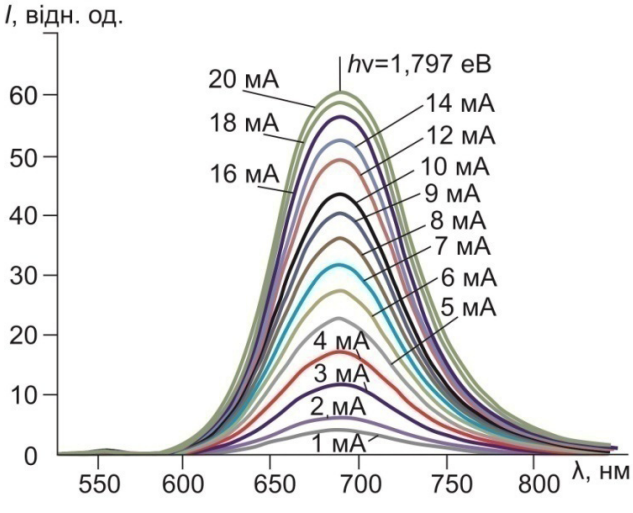


Рис. 1. Спектральний розподіл інтенсивності свічення червоного світлодіода при T = 300 К в діапазоні струмів I = 1,5 ÷ 20 мА.

На рис. 2 показані спектри свічення світлодіода GaP (Zn, O), зняті при T = 77 К і різних струмах через p-n-перехід (I=1 ÷ 20мА). Пунктирною лінією показані розподіл Гауса і розподіл Лоренца, розраховані за параметрами кривої I = 20 мА. Кожен спектр містить дві лінії з максимумами: основну $h\nu_1$ = 1,845еВ та додаткову $h\nu_2$ = 2,206 еВ.

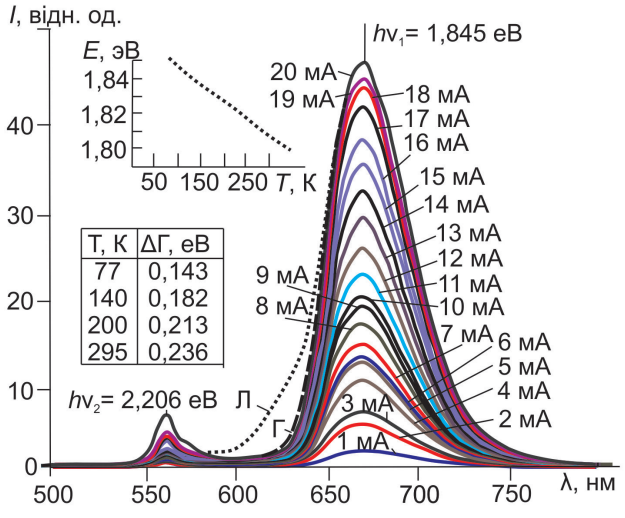


Рис. 2. Спектри випромінювання червоного світлодіода, зняті в діапазоні струмів I = 1 ÷ 20 мА при T = 77 K. Лінія Л – крива розподілу Лоренца, Г – Гауса для струму I = 20 мА. На вставці ліворуч вгорі – температурна залежність положення максимуму основної смуги випромінювання; ліворуч внизу – залежність ширини спектральної кривої ΔГ від температури зразка.

Головну смугу пов'язують із випромінюванням екситона, зв'язаного на комплексі Zn-O [2]. Її ширина при T = 77 K становить ΔГ = 0,143 eB. Оцінка рекомбінаційного часу життя, проведена згідно зі співвідношенням $\Delta\Gamma \cdot \Delta\tau \sim h$, дає результат $\tau_{екс}^{рек} \approx 3 \cdot 10^{-14}$ с, який, принаймні на чотири порядки менший від часу життя вільного екситона в напівпровідниках $\tau_{екс} = 10^{-4} \div 10^{-10}$ с [4,5]. При нагріванні зразка до кімнатної температури ширина лінії зростає, що тягне за собою зменшення часу життя до $1{,}7 \cdot 10^{-14}$ с.

Відомо, що на величину ΔГ впливає ряд факторів, серед яких – внутрішньокристалічні поля, створені флуктуаціями розподілу дефектів і домішок, дислокації, теплові коливання ґратки та ін. У нашому випадку її аномально велика ширина не може бути зумовленою лише тепловим ефектом – зміна температури від 77 K до 300 K змінює ΔГ лише в 1,7 рази.

Для порівняння відзначимо, що попередньо визначена нами ширина лінії екситона, зв'язаного на атомі азота в зеленому діоді GaP:N при 300 K становить 0,064 eB; у монокристаллах GaP – ΔГ = 0.013 eB [6]. Таке велике розширення екситонної смуги у діодах GaP (Zn, O) не може бути лише наслідком впливу поля p-n-переходу. В зеленому зразку вона значно менша [7]. Очевидно, що пояснення слід шукати в різній природі центрів локалізації екситона. Зупинимось детальніше на цьому питанні.

Атом азоту в GaP – ізовалентна домішка відносно фосфору, тому він із однаковою ймовірністю займає вузол P, як у n-, так і в p-області, а також у збідненій частині p-n-переходу; розподіл пар Zn-O принципово інший. Насамперед, вони формуються лише в p-області структури, позаяк цинк – основна акцепторна домішка цієї частини діода. Тому на межі із n-областю концентрація комплексів Zn-O зменшується до нуля, внаслідок чого формується їхній градієнт.

Другий важливий фактор, що ефективно впливає на ширину лінії екситона, зв'язаного на Zn-O, – це структура комплекса. Його можна розглядати як окрему електронну пастку і, водночас, як симетричну дипольну молекулу, утворену йонізованим донором O та акцептором Zn. Тому, коли у GaP (N) екситон локалізується лише на нейтральному центрі N, то у GaP (Zn, O) він утримується двома зарядженими атомами. Відтак в останньому випадку вноситься додаткова невизначеність у енергію зв'язку екситона, пов'язана з неоднаковими значеннями дипольних моментів. Дійсно, екситон, зв'язаний на двох найближчих атомах Zn та O, відстань між якими становить ¼ діагоналі куба, матиме більшу енергію зв'язку, ніж вона повинна бути для екситона на диполі з більшим плечем.

Суттєвий внесок у розширення лінії випромінювання повинні також давати коливання атомів Zn та O. Полярний комплекс Zn-O, на відміну від нейтрального N, у складі спектру фононних коливань, окрім акустичних гілок, повинен містити оптичні коливання значно вищих енергій, що зумовить ще один додатковий внесок за рахунок невизначеності оптичних частот і відповідне розширення лінії випромінювання.

Слід зазначити також, що в електричному полі p-n-переходу, окрім впливу ефекту Штарка, змінюється довжина плеча дипольної молекули Zn-O та відбувається модуляція коливальних частот. Дія обох факторів залежить від місця розташування диполя і є неоднаковою для різних відстаней від межі *p-n*-переходу. Ця обставина також створює невизначеність енергії екситона і відбивається на розширенні лінії випромінювання. Як видно з рис. 2, форма основної смуги випромінювання hν = 1,845 еВ узгоджується з розподілом Гауса, властивим системам, де розширення кривих зумовлене допплерівським зсувом частот рухомих випромінювачів

$$\Delta\nu_{Д} = \nu_0 \cdot \sqrt{2\ln 2\frac{KT}{M}},$$ де M – маса частинки

Коливання зв'язаного екситона відбувається разом з рухом квазімолекули Zn-O. Проте велике значення маси зумовлює малу величину відносного зсуву частот $\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 10^{-16}$ і ефект виявляється доволі слабким порівняно з експериментально визначеним нами ($\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 0{,}66$, рис. 2). Отже доплерівське розширення лінії, очевидно, істотно не впливає на ширину ліній.

У міру зниження температури зразка у короткохвильовій частині спектра інтенсивності електролюмінесценції червоного діода виникає додаткова смуга випромінювання $h\nu_2$ = 2,206 еВ (рис. 2). На рис. 3 показано її форму при різних значеннях струму через *p-n*-перехід (I = 50 ÷ 200 мА) та зміну положення максимуму випромінювання.

Видно, що зростання рівня інжекції супроводжується збільшенням інтенсивності свічення та зсувом $h\nu_{max}$ у бік більших енергій. При великих струмах (при I ≥ 90 мА) переважний вплив на випромінювання чинить нагрівання зразка. Для оцінки впливу нагрівання діода на положення ліній випромінювання скористаємось залежністю ширини забороненої зони від температури [8, 9]:

$$E_g = 2{,}925 \pm 0{,}003 - 1.17 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Одержуємо:

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{77K}^{GaP} = 1.8 \cdot 10^{-4}\ \frac{eB}{град}.$$

Згідно з нашими даними для основної лінії $h\nu_1$ = 1.845 еВ (рис. 2):

$$\frac{dE_{\max}}{dT} = 2{,}2 \cdot 10^{-4}\ \frac{eB}{град}$$

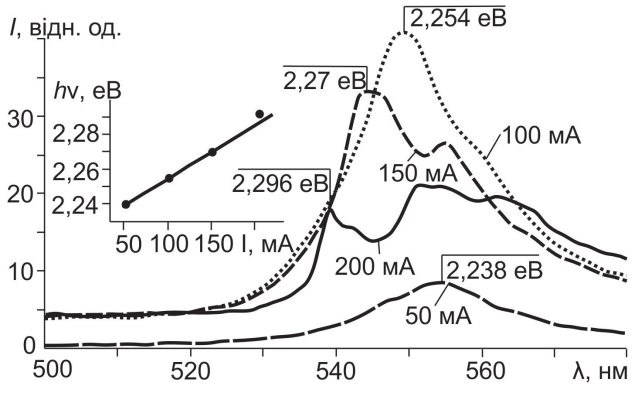


Рис. 3. Залежності інтенсивності випромінювання короткохвильової смуги червоного діода від довжини хвилі, отримані при різних рівнях інжекції (I = 50 ÷ 200 мА, T = 77 К). На вставці – залежність положення максимуму короткохвильової смуги від величини струму.

Зробити точніші оцінки температурного зсуву лінії $h\nu_2$ = 2,206 еВ виявилось неможливим внаслідок її малої інтенсивності та значної ширини максимуму. Проте зміщення у протилежний бік відносно зсуву основної лінії $h\nu_1$ = 1,845 еВ при зростанні струму до I = 90 мА дозволяє висунути одну з можливих версій її походження. Порівнюючи одержаний результат із даними робіт [9-11], в яких зміщення спектральних ліній кристалів GaAs та GaP зумовлене рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, можна припустити, що лінія $h\nu_2$ = 2.206 еВ, присутня у досліджуваних зразках, пов'язана з донорно-акцепторним механізмом рекомбінації. Найімовірнішими кандидатами для утворення такої пари можуть бути акцептор Zn (E_a = 61.7 еВ) та неконтрольований донор Sn ($E_д$ = 69меВ), який може проникати з приконтактної області приладу.

З погляду практичного використання діодів GaP, важливе значення може мати залежність

світлової ефективності від струму. Подібна залежність, знята при 300 К, має вигляд кривої з максимумом при I = 80 ÷ 90 мА (рис. 4).

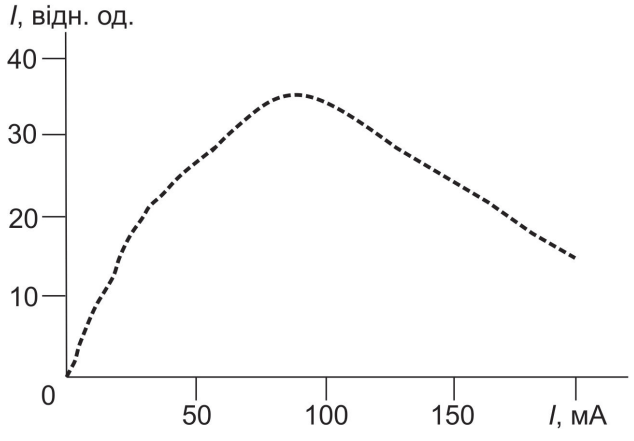


Рис. 4. Залежність інтенсивності випромінювання червоного діода GaP від рівня збудження.

Падіння інтенсивності свічення в області великих струмів зумовлене зростанням температури діода внаслідок виділення Лєнц-Джоулевого тепла. Зміна положення рівня Фермі зумовлює зміну зарядового стану пари Zn-O, а відтак і зменшення ймовірності зв'язування екситона на цьому комплексі.

Висновки

Основна смуга випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв'язується екситон. Енергія зв'язку екситона на диполях Zn-O з різними електричними моментами неоднакова. Додаткову невизначеність енергії ΔE вносить також різна орієнтація диполів у полі p-n-переходу.

Внаслідок одностороннього легування діода цинком та киснем у збідненій області p-n-структури невідворотно виникає градієнт розподілу пар Zn-O, що відіграє важливу роль у ефекті розширення спектральної лінії. Існування оптичної компоненти коливань полярної молекули Zn-O передбачає внесок у загальне розширення ліній при зміні коливальних параметрів пар, розташованих у різних точках p-n-переходу.

У червоних світлодіодах GaP (Zn,O) спектр випромінювання, окрім основної смуги $h\nu_1$ = 1.845 еВ, зумовленої рекомбінацією екситона, зв'язаного на парі Zn-O, містить короткохвильову компоненту $h\nu_2$ = 2.206 еВ, в основі механізму випромінювання якої можуть бути донорно-акцепторні переходи між основною домішкою легування Zn та неконтрольованим донором Sn. Головна особливість цієї лінії – зростання інтенсивності при малих струмах (до 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом, падіння – при великих ($I \geq 90$мА).

Список використаної літератури

[1] A. Armitage, T. A. Fisher, M. S. Skolnick, D. M. Whitaker, P. Kinsler and J. S. Roberts. Exciton polaritons in semiconductor quantum microcavities in a high magnetic field // Phys. Rev. B. 55 16395 (1997)

[2] A. Berg, P. Din. Svetodiody // Moskva, «Mir», s. 98 (1979)

[3] O. N. Yermakov, V. P. Sushkov. Poluprovodnikovie sinteziruyushchiye indicatory // «Radio i sviaz», M., s. 239, (1990)

[4] V. P. Kochereshko, Ye. L. Ivchenko, D. R. Yakovlev, F. Lavallar. Rezonansnaya opticheskaya orientatsiya I vystraivaniye eksitonov v sverkhreshetkakh // Fizika tverdogo tela 40 s. 2228-2235 (1998)

[5] S. V. Zaitsev, G. Shomich, A. Forkhel, G. Baher. Magnitooptika i dinamika magnitnogo poliarona v polumagnitnyh kvantovyh tochkah CdSe/ZnMgS // Pisma v ZhETF, 58, s. 402-406 (2007)

[6] I. A. Sukach. Radiation-induced transformation of radiative exiton complexes bound to nitrogen in GaP:N green light-emitting structures // Journal of Luminescence 85 121-128 (1999)

[7] O. M. Gontaruk, A. V. Kovalenko, O. V. Konoreva, E. V. Malyj, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk Electroluminescence of commercial GaP green light-emitting diodes // Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 80, No. 6, pp. 851-854 (2014)

[8] O. Madelung Fizika poluprovodnikovyh soedinenii elementov III I V grupp // Moskva, «Mir», s. 477 (1967)

[9] Zh. Pankov. Opticheskie protsessi v poluprovodnikakh // Moskva, «Mir» (1973)

[10] K. Maeda Temperature dependence of pair band luminescence in GaP // J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 595

[11] Natchan M. J., Morgan T. N. Exitation Dependence of Photoluminescence in n- and p-type Compensated GaAs. // Physics of Quantum Electronics. eds. Kelley P. L., Lax B. and Tannenwald P. E. Me Jraw-Hill., 478 (1966)

Стаття надійшла до редакції 19.01.2016 р.

УДК 621.315.592

FEATURES OF THE RED PHOSPHIDE GALLIUM LIGHT-EMITTING DIODES' EXCITON EMISSION

O. V. Konoreva[1], Ye. V. Malyi[1], Ya. M. Olikh[2], I. V. Petrenko[1], M. B. Pinkovska[1], O. I. Radkevych [3],V. P. Tartachnyk

[1]Institute for Nuclear Researches, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
[2] Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
[3]SE "RI of Microdevices" STC " Institute for Single Cristals" NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Summary

We studied electroluminescence spectra of GaP LEDs made by double liquid epitaxy on a substrate grown by Czochralski method. N-region of the junction was doped by nitrogen and tellurium atoms, and p-region – by zinc and oxygen. The experiment was carried out by the spectrometer BLK-C (F1000-VIS NIR-1) in 77 ÷ 300 K temperature interval. Simultaneous zinc and oxygen doping is known to provide red emission. Both atoms occupy neighboring nodes in the crystal lattice and create a deep trap which bounds an exciton. Its recombination at 300 K forms irradiation hν = 1.797 eV. At 77 K, except the main band hν = 1.845 eV, the additional short-wave band hν = 2.206 eV was found. It is connected with donor-acceptor transitions among Zn-Sn pairs. At low currents through the p-n-junction (< 50 mA) this band grows, when I ≥ 90мА emitting intensity drops.

The main luminescence band is anomalously wide and this might be connected with internal Zn-O trap structure on which an exciton is bounded, with unequal exciton bond energy on Zn-O dipoles with different electrical moments and with various dipole orientations in the field of p-n-junction. Due to the one-side zinc and oxygen doping, the gradient of Zn-O pair distribution appears in the depleting region, which influences on the spectral line broadening. Zn and O atoms vibrations are also essential. Polar Zn-O complex, except acoustic branches in phonon spectra, ought to possess optical oscillations with much higher energies and contributes to additional emitting broadening.

Keywords: gallium phosphide, GaP, light-emitting diode, LED, electroluminescence, EL, recombination, spectrum, exciton, light emission

УДК 621.315.592

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД-ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

О. В. Конорева[1], Є. В. Малий[1], Я. М. Оліх[2], І. В. Петренко[1], М. Б. Пінковська[1], О. І. Радкевич[3], В. П. Тартачник[1]

[1]Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна
[2]Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна
[3]ДП "НДІ Мікроприладів" НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Київ, Україна

Реферат

Досліджувалися спектри електролюмінесценції червоних GaP-світлодіодів, вирощених шляхом подвійної рідинної епітаксії на підкладинці, одержаній методом Чохральського; n-область структури легувалась телуром і азотом, p-область – цинком та киснем. Вимірювання здійснювалося в інтервалі температур 77 ÷ 300 К спектрометром BLK-C (F1000-VIS NIR-1).

Відомо, що червоний колір випромінювання GaP-світлодіодів забезпечується легуванням p-області структури киснем і цинком одночасно. Обидва атоми, займаючи сусідні вузли у ґратці, утворюють глибоку пастку, на якій зв'язується екситон. Його рекомбінація при T = 300 К формує випромінювання з hν = 1,797 еВ. При T = 77 К, окрім основної смуги $h\nu_1$ = 1,845 еВ, виявлено додаткову короткохвильову компоненту $h\nu_2$ = 2,206 еВ, існування якої пов'язується з донорно-акцепторними переходами між парами Zn-Sn. Виявлено, що при малих струмах через p-n-перехід (до 50 мА) вона зростає; при великих струмах (I ≥ 90мА) спостерігається падіння її інтенсивності.

Основна смуга випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв'язується екситон, неоднаковою енергією зв'язку екситона на диполях Zn-O з різними електричними моментами та різною орієнтацією диполів у полі p-n-переходу.

Внаслідок одностороннього легування діода цинком та киснем у збідненій області p-n-структури невідворотно виникає градієнт розподілу пар Zn-O, що також відіграє важливу роль у ефекті розширення спектральної лінії; суттєвий внесок повинні також давати коливання атомів Zn та O. Полярний комплекс Zn-O у спектрі фононних коливань, окрім акустичних гілок, повинен містити оптичні коливання значно вищих енергій, що зумовлює додатковий внесок у розширення лінії випромінювання.

Ключові слова: фосфід галію, GaP (Zn-O), світлодіод, електролюмінесценція, рекомбінація, спектр, екситон, свічення

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

PACS 73.40.Lq, 73.61.Ga

HgCdTe PHOTODIODES FOR INFRARED MID-WAVELENGTH REGION

F. Sizov, Z. Tsybrii, M. Vuichyk, K. Andreyeva, M. Apatska, S. Bunchuk, N. Dmytruk, M. Smolii

V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences
E-mail: tsybrii@isp.kiev.ua
sizov@isp.kiev.ua, tsybrii@isp.kiev.ua, vuychik@isp.kiev.ua, ev_andreeva@bk.ru, amv54@ukr.net, dmytruknd@gmail.com

HgCdTe PHOTODIODES FOR INFRARED MID-WAVELENGTH REGION

F. Sizov, Z. Tsybrii, M. Vuichyk, K. Andreyeva, M. Apatska, S. Bunchuk, N. Dmytruk, M. Smolii

Abstract. HgCdTe photodiodes of relatively large area (Ø = 0.5 mm) for mid-wave infrared region (MWIR) were fabricated on the base of liquid phase epitaxial layers. Characteristics of these photodiodes were estimated to be applicable as those working in background limited performance (BLIP) mode. It was shown that in spectral range of atmospheric transparency λ = 3 to 5 μm obtained dynamical resistance of HgCdTe photodiodes allow to realize their detectivity D* that are restricted by fluctuations of background radiation with specific power of photon fluxes $W_{eff} \approx 3.3 \cdot 10^{-4} - 4.4 \cdot 10^{-5}$ W/cm^2.

Keywords: photodiode, HgCdTe, infrared, BLIP mode

© Ф. Ф. Сизов, З. Ф. Цибрій, М. В. Вуйчик, К. В. Андрєєва, М. В. Апатська, С. Г. Бунчук....2016

ФОТОДІОДИ HgCdTe СЕРЕДНЬОХВИЛЬОВОГО ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРА

Ф. Ф. Сизов, З. Ф. Цибрій, М. В. Вуйчик, К. В. Андрєєва, М. В. Апатська, С. Г. Бунчук, Н. В. Дмитрук, М. І. Смолій

Анотація. Виготовлено фотодіоди HgCdTe середньохвильового інфрачервоного (ІЧ) діапазону спектра з великою площею чутливого елемента (Ø = 0.5 мм) з довгохвильовою межею фотовідгуку $\lambda_{co} \approx 5$ мкм та досліджено їхні характеристики на структурах, вирощених методом рідкофазної епітаксії. Оцінено характеристики таких фотодіодів, які необхідні для їх функціонування в режимах, обмежених флуктуаціями потоку фотонів фонового випромінювання (BLIP режим, BLIP - background limited performance).

Ключові слова: фотодіод, HgCdTe, інфрачервоний, BLIP режим

ФОТОДИОДЫ HgCdTe СРЕДНЕВОЛНОВОГО ИК ДИАПАЗОНА СПЕКТРА

Ф. Ф. Сизов, З. Ф. Цибрий, Н. В. Вуйчик, Е. В. Андреева, М. В. Апатская, С. Г. Бунчук, Н. В. Дмитрук, М. И. Смолий

Аннотация. Изготовлены фотодиоды HgCdTe средневолнового инфракрасного (ИК) диапазона спектра большой площади (Ø = 0.5 мм) с длинноволновой границей фотоответа $\lambda_{co} \approx 5$ мкм и исследованы их характеристики на структурах, выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Оценены характеристики таких фотодиодов, необходимые для их функционирования в режимах, ограниченных флуктуациями потока фотонов фонового излучения (BLIP режим, BLIP - background limited performance).

Ключевые слова: фотодиод, HgCdTe, инфракрасный, BLIP режим

1. Introduction

MWIR HgCdTe photodiodes (λ = 3-5 μm, T ≈ 80 K) together with InSb photodiodes (cut-off wavelength λ_{co} = 5.6 μm, T ≈ 80 K) are finding broad applications in systems of environment monitoring, fire safety, communication, space monitoring of the Earth surface, medical diagnostics, security and military applications (e.g. tracking and capture of targets) etc. (see e.g. [1-3]). IR MWIR photodiodes (on the base of HgCdTe and InSb) are basically used at matrix arrays formation with pixel dimensions up to 15×15 μm and photodiodes number in the array up to 2048×2048 (for Refs. see e.g. [3]). Along with small area detectors in a lot of applications are used large area photodiodes with dimensions Ø ≈ 1.25, 3.2×3.2 mm [4, 5].

Larger band gap in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x \approx 0.3$, λ_{co} = 5 μm at 80 K) compared with the band gap of InSb (λ_{co} = 5.6 μm) allows realize much lower dark currents in HgCdTe photodiodes. But technologies of getting high quality large area homogeneous layers give the opportunity to get InSb photodiodes that are restricted only by fundamental mechanisms of current transport. In HgCdTe large area photodiodes there exist some additional mechanisms of "fault" currents connected with structural and metallurgical defects in layers and depletion regions (e.g heterogeneities, Te inclusions and dislocation clusters) which limit obtaining small dark currents in them that in turn restrict the ultimate parameters of photodiodes on the base of this semiconductor. It concerns mainly long wavelength $Hg_{1-x}Cd_xTe$ photodiodes ($\lambda_{co} \approx 12$ μm) with chemical composition x ≈ 0.2.

The purpose of investigations of current-voltage characteristics, dynamical resistance and spectral dependencies of MWIR HgCdTe photodiodes performed was determination of the minimum values of parameter R_0A_d that basically defines the detectivity values of photodiodes operating in BLIP mode. Here R_0 is the dynamical resistance of diodes without bias, A_d is the photodiode sensitive area.

2. Experiment and estimations

Planar *n*-on -*p* HgCdTe photodiodes were fabricated by B^+ ion doping into epitaxial layers with thickness d ≈ 15 μm grown by liquid-phase epitaxy method on $Cd_{1-y}Zn_yTe$ (y ≈ 0.03 - 0.05) substrates. In this case, the lattice parameters are close to each other that allows obtaining structures with relatively low dislocation densities (< 10^5 cm^{-2}) at the metallurgical boundary of HgCdTe and CdZnTe. Those values of dislocation densities weakly influence on R_0A_d parameters and excess noises at typical photodiodes operation temperatures T ≈ 80 K [6].

With the assumption of photo-response spectral characteristics of ideal photodiode for current responsivity $S_{I,\lambda}$ it follows an expression [7, 8]

$$S_{I\lambda} = \eta \cdot q \cdot \lambda / h \cdot c = \eta \cdot q / h\nu = 0.806 \cdot \eta \cdot \lambda, \text{ A/W}, \quad (1)$$

where q is the electron charge, h is the Planck constant, ν and λ are the radiation frequency and wavelength, respectively.

For MWIR ideal photodiode with $\lambda_{co} = \lambda_{max}$ = 5 μm the maximum value of current responsivity with typical for HgCdTe photodiodes quantum efficiency $\eta = 0.5$ is $S_{I\lambda}^{max} \approx 2$ A/W. For ideal photodiode the spectral responsivity

$$S_I(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda_{max}} \cdot S_{I\lambda}^{max}. \quad (2)$$

Spectral responsivities of real photodiodes differ from those for ideal ones, due to dependence on the surface quality, the depth of depletion layer, the thickness of diode structures, etc. However, those differences are not very substantial and for estimations of upper limit performance of photodiodes detectivity one can use expressions that are valid for ideal photodiodes.

For single MWIR and LWIR (long wavelength IR) photodiodes the ultimate detectivity values

$$D^* = (A_d \cdot \Delta f)^{1/2}/NEP = S_I \cdot (A_d \cdot \Delta f)^{1/2}/I_{ph}, \quad (3)$$

are limited by background fluctuation noise [7,9]. Here Δf is the electronic bandwidth and noise equivalent power $NEP = I_{ph}/S_I$, the current value defined by the background fluctuation noise.

Other one of the important noise in IR photodiodes current is the thermal noise (Johnson-Nyquist noise) I_T that is defined by dynamical photodiode dark resistance $R_0 = -[dI/dU(I))]^{-1}_{U=0} = \beta k_B T/qI_0$, where U is the bias voltage, β is the non-ideality factor.

For these two noises the current noise is defined by

$$< I_{noise}^2 >= U_I \cdot \Delta f = 2 \cdot q \cdot (I_{ph} + I_T) \cdot \Delta f =$$

$$= (2 \cdot q^2 \cdot \eta \cdot N_{\lambda,T} \cdot A_d + 4k_B T / R_0) \cdot \Delta f \ . \quad (4)$$

Here k_B is the Boltzmann constant, noise current connected with the background fluctuations of the number photon fluxes $<I_\phi>^2 = 2 \cdot q^2 \cdot \eta \cdot A_d \cdot N_{\lambda,T} \cdot \Delta f$ and thermal noise $I_T = (4k_B T / R_0) \cdot \Delta f$, and the background number of photon fluxes (see e.g. [7,8])

$$N_\phi = \frac{\Omega_i}{\pi} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_{co}} \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda^4 \cdot [\exp(\frac{hc}{k_B T \cdot \lambda}) - 1]} \cdot d\lambda \ , \quad (5)$$

where c is the light speed, λ_{co} = 5 μm and λ_1 = 3 μm define the spectral range of photodiode sensitivity, the $\Omega_i = \pi \times \sin^2(\theta_i/2)$ is the (field of view (FOV) that is defined by cold diaphragm and θ_i is the plane angle of view. For Ω_i = 1.57 ($\theta_i = 90^0$) the background flux $N_{ph} \approx 6.5 \cdot 10^{15}$ $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ at background temperature (of the black body) T = 300 K, and for Ω_3 = 0.21 sr ($\theta_i = 30^0$) $N_{ph} \approx 8.8 \cdot 10^{14}$ $cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

For these two type of noises for ideal photodiode it follows

$$D^*_{\lambda_{co}} = \frac{\eta q \lambda_{co}}{hc} \cdot [\frac{4k_B T}{R_0 A_d} + 2q^2 \eta N_\phi]^{-1/2} \ . \quad (6)$$

For the angles of view pointed out the detectivity at λ_{co} = 5 μm is $D^*_{\lambda_{co}} \approx 1.5 \cdot 10^{11}$ $cm \cdot Hz^{1/2}/W$ $D^*_{\lambda_{co}} \approx 4.2 \cdot 10^{11}$ $cm \cdot Hz^{1/2}/W$, respectively, and specific detectivity for spectral region λ = 3-5 μm $D^* \approx 2 \cdot 10^{10}$ $cm \cdot Hz^{1/2}/W$ and $D^* \approx 5.5 \cdot 10^{10}$ $cm \cdot Hz^{1/2}/W$, respectively.

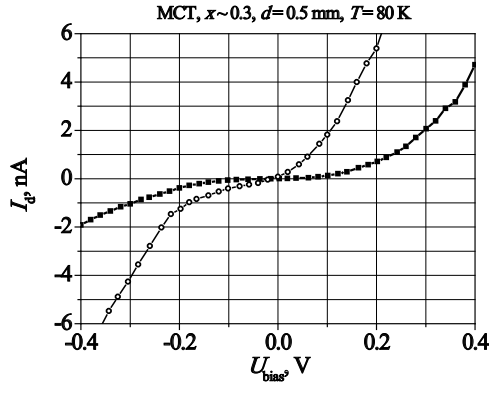


Fig. 1. Current-voltage characteristics of typical $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x ≈ 0.3, λ_{co} = 5 μm) photodiodes at T = 80 K. (Ø = 0.5 mm).

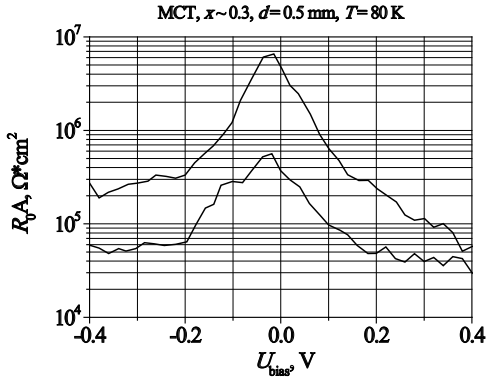


Fig. 2. Dynamical resistance of typical $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x ≈ 0.3, λ_{co} = 5 μm) photodiodes, T = 80 K, Ø = 0.5 mm.

At $\frac{4k_BT}{R_0A_d} << 2q^2\eta N_{ph}$ (the values of R_0A_d are large) $D^*_{\lambda_\omega}$ is defined by the second term in brackets of Exp. (6) and detector is operating in BLIP mode, that is conditioned by fluctuations in background photon fluxes.

At $\frac{4k_BT}{R_0A_d} >> 2q^2\eta N_{ph}$ (low values of R_0A_d or at conditions of low background photon fluxes, e.g. in astronomical applications) the photodiode operation is conditioned by its dynamic resistance and diode operation is defined by thermal noise (Johnson noise limited operation - JOLI). Also at low R_0A_d values, due to it poor quality, through the photodiode will flow large currents.

With estimations of photon fluxes made above $N_{ph} \approx 6.6\cdot10^{15}$ cm$^{-2}\cdot$s^{-1} (Ω_1 = 1.57 sr ($\theta_1 = 90^0$) and $N_{ph} \approx 8.8\cdot10^{14}$ cm$^{-2}\cdot$s^{-1}, (Ω_3 = 0.21 sr ($\theta_3 = 30^0$), T = 300 K) the effective background load is $W_{eff} \approx 3.3\cdot10^{-4}$ W/cm^2 and $4.4\cdot10^{-5}$ W/cm^2, respectively. For assurance MWIR photodiodes operation in BLIP mode for given FOVs from (6) it follows $R_0A_d \geq 5\cdot10^3$ Ω·cm^2.

In Fig. 1 are shown dark current-voltage characteristics for two investigated $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x ≈ 0.3, λ_{co} = 5 μm) photodiodes of relatively large area (Ø = 0.5 mm) and in Fig. 2 their dynamical resistance characteristics in dependence of bias. It is seen that without bias in these photodiodes $R_0A_d \approx 3.5\cdot10^6$ Ω·cm^2 and $2\cdot10^5$ Ω·cm^2 and these photodiodes can operate in BLIP mode.

In Fig. 3 are shown transmission spectra of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers at T = 300 K at different parts of the chip (middle and opposite corners of epitaxial structure on CdZnTe substrate). Such kind of spectra usually are used for determination of detector photo-response long-wavelength boundary λ_{co} manufactured from these layers at 50 % of transparency T_{max} [10].

Taking widely used expression for defining $Hg_{1-x}Cd_xTe$ band gap [11]

$$E_g(x,T) = -0.302 + 1.93x - 0.81x^2 + 0.832x^3 + \\ + 5.32\cdot10^{-4}\cdot(1-2x)\cdot\left[\frac{-1822+T^3}{255.2+T^2}\right], \quad (7)$$

one can determine chemical compositions in different points of the chip investigated. From the optical transmission data of the opposite curves it follows λ_{co} = 4.1 μm and λ_{co} = 4.17 μm that corresponds to $Hg_{1-x}Cd_xTe$ band gap E_g = 0.3025 eV (x = 0.3090) and E_g = 0.2973 eV (x = 0.3045), respectively.

At T = 80 K for these chemical compositions E_g = 0.2571 eV (λ_{co} = 4.82 μm, x = 0.3090) and E_g = 0.2500 eV (λ_{co} = 4.96 μm, x = 0.3045), respectively. It means that the spectral region of these epitaxial layers at T= 80 K corresponds to the atmosphere transparency region λ = 3 - 5 μm.

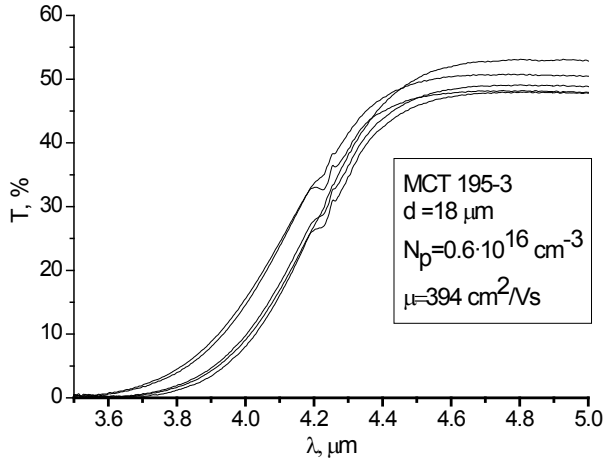


Fig. 3. Transmission spectra of one of the $Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-y}Zn_yTe$ epitaxial structures investigated, T = 300 K.

3. Conclusions

It is shown that $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x \approx 0.3$, $\lambda_{co} \approx 5$ μm at T = 80 K) photodiodes of relatively large area (Ø = 0.5 mm) that were obtained by B^+ ion doping into HgCdTe epitaxial layers on the $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($y \approx 0.03$-0.05) substrates can have characteristics that prove their operation in BLIP mode in λ = 3-5 μm atmospheric transparency region. In this spectral region obtained diode dynamical resistances allow realize their specific detectivities $D^* \geq 2\times10^{10}$ cm×Hz$^{1/2}$/W that are limited only by fluctuations in background photon fluxes at background loading $W_{eff} \approx 3.3\cdot10^{-4}$ - $4.4\cdot10^{-5}$ W/cm^2.

Authors are thankful to O. Golenkov for some estimations of diodes characteristics and Yu. Bessmolny for providing HgCdTe epitaxial layers.

4. References

1. M. Vuillermet, D. Billon-Lanfrey, Y. Reibel, A. Manissadjian, L. Mollard, N. Baierb O. Gravrand and G. Destéfanis, Status of MCT Focal Plane Arrays in France, Proc. SPIE, 8353, 83532K (2012).

2. N. Osia, T. Bourlai, Holistic and partial face recognition in the MWIR band using manual and automatic detection of face-based features, IEEE Int'l Conf. Technol. Homeland Security, p. 273-279 (2012), doi:10.1109/THS.2012.6459861.

3. F. Sizov, IR photoelectronics: Photon or thermal detectors? Outlooks, Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 12, 26-52 (2015) (in Russian).

4. J.T. Wimmers, D.S. Smith, "Characteristics of InSb photovoltaic detectors at 77 K and below", Proc. SPIE, 364, 123-131 (1983).

5. J.T. Wimmers, R.M. Davis, C.A. Niblack, D.S. Smith, «Indium antimonide detector technology at Cincinnati Electronics Corporation», Proc. SPIE, 930, 125-138 (1988).

6. S.M. Johnson, D.R. Rhiger, J.P. Rosbeck, J.M. Peterson, S.M. Taylor, M.E. Boyd, "Effect of dislocations on the electrical and optical properties of long-wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors", J. Vacuum Sci. Technol., B10, 1495-1506 (1992).

7. L.N. Kurbatov, Optoelectronics of visible and infrared spectral regions, Moscow, MFTI Publisher (1999) (in Russian).

8. F. Sizov, Photoelectronics for vision systems in invisible spectra regions, Kiev, Akademperiodika (2008) (in Russian).

9. G.C. Holst, «Electro-optica imaging systems performance", Bellingham, USA: SPIE Optical Eng. Press (2003).

10. J. Chu and A. Sher, Physics and properties of narrow-gap semiconductors, Springer, N.Y., (2008).

11. J.R. Lowney, D.G. Seiler, C.L. Littler, and I.T. Yoon, "Intrinsic Carrier Concentration of Narrow-Gap Mercury Cadmium Telluride", J. Appl. Phys., 71, 1253-1258 (1992).

Стаття надійшла до редакції 22.02.2016 р.

PACS 73.40.Lq, 73.61.Ga

HgCdTe PHOTODIODES FOR INFRARED MID-WAVELENGTH REGION

F. Sizov, Z. Tsybrii, M. Vuichyk, K. Andreyeva, M. Apatska, S. Bunchuk, N. Dmytruk, M. Smolii

V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences
E-mail: tsybrii@isp.kiev.ua

Summary

The aim of this work is to demonstrate the possibility of realization of the photodiodes with a big area of a sensitive element based on HgCdTe epitaxial layers for middle infrared spectral region with parameters better than minimum possible values of R_0A_d (R_0 – zero biased dynamic resistance, A_d – area of photosensitive part of the photodiode), that define value of photodiode specific detectivity D*.

In this article mid wave infrared HgCdTe photodiodes of the big area of a sensitive element (Ø = 0.5 mm) with long-wavelength cutoff $\lambda_{co} \approx 5$ μm were fabricated and their characteristics on the structures grown by liquid phase epitaxy method on $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($y \approx 0.03 - 0.05$) substrates were investigated. Analysis of dark current-voltage characteristics of HgCdTe photodiodes manufactured by B^+ ion implantation method showed values of $R_0A_d \approx 3.5 \cdot 10^6$ Ohm·cm^2 and $2 \cdot 10^5$ Ohm·cm^2 at zero bias. Such photodiode parameters provide their operation in background limited performance mode. From measured spectral dependencies of infrared transmission of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers it was found that spectral area of photosensitivity of these epitaxial layers with $x \approx 0.3$ at T = 80 K was in atmospheric spectral window λ = 3-5 μm.

Keywords: photodiode, HgCdTe, infrared, BLIP mode

УДК 621.383.522
PACS 73.40.Lq, 73.61.Ga

ФОТОДІОДИ HgCdTe СЕРЕДНЬОХВИЛЬОВОГО ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРА

Ф. Ф. Сизов, З. Ф. Цибрій, М. В. Вуйчик, К. В. Андрєєва, М. В. Апатська, С. Г. Бунчук, Н. В. Дмитрук, М. І. Смолій

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
E-mail: tsybrii@isp.kiev.ua

Реферат

Мета даної роботи полягає в тому, щоб показати можливість реалізації фотодіодів з великою площею чутливого елемента на основі епітаксійних шарів HgCdTe для середньохвильового спектрального діапазону з параметрами кращими, ніж мінімально необхідні значення R_0A_d (R_0 – динамічний опір діодів при нульовому зміщенні, A_d – площа фоточутливої частини фотодіода), які визначають значення питомої виявної здатності фотодіода D*.

В даній роботі виготовлено фотодіоди HgCdTe з великою площею чутливого елемента (Ø= 0.5 мм) з довгохвильовою межею фотовідгуку $\lambda_{co} \approx 5$ мкм та досліджено їхні характеристики на структурах, вирощених методом рідкофазної епітаксії на підкладках $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($y \approx 0.03 - 0.05$). Аналіз темнових вольт-амперних характеристик фотодіодів HgCdTe, сформованих методом іонної імплантації B^+, показав, що при відсутності напруги зміщення для таких фотодіодів значення $R_0A_d \approx 3.5 \cdot 10^6$ Ом·см^2 і $2 \cdot 10^5$ Ом·см^2. Такі параметри фотодіодів забезпечують їх функціонування в режимах, обмежених флуктуаціями потоку фотонів фонового випромінювання (BLIP режим, BLIP - background limited performance). Із виміряних спектральних залежностей оптичного пропускання в інфрачервоній ділянці спектра епітаксійних шарів $Hg_{1-x}Cd_xTe$, на основі яких виготовлялись фотодіоди, встановлено, що спектральна область фоточутливості цих епітаксійних шарів складу $x \approx 0.3$ при T = 80 K перебуває у вікні прозорості атмосфери λ = 3-5 мкм.

Ключові слова: фотодіод, HgCdTe, інфрачервоний, BLIP режим

ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

УДК 621.315.592.2, 534.27
PACS: 62;71;72:43.35.Ty

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТІКАННЯ СТРУМУ В НИЗЬКООМНИХ КРИСТАЛАХ CdTe:Cl

Я. М. Оліх[1], М .Д. Тимочко[1], М. І. Ілащук[2], О. А. Парфенюк[2], К. С. Ульяницький[2]

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки 41, Київ, Україна, 03028, тел. (044)525-62-56, e-mail: jaroluk3@ukr.net, tymochko@ukr.net
[2]Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна, 58012, e-mail: m.ilashchuk@chnu.edu.ua, o.parfenyuk@chnu.edu.ua

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТІКАННЯ СТРУМУ В НИЗЬКООМНИХ КРИСТАЛАХ CdTe:Cl

Я. М. Оліх, М .Д. Тимочко, М. І. Ілащук, О. А. Парфенюк, К. С. Ульяницький

Анотація. В низькоомних кристалах CdTe:Cl *n*-типу ($N_{Cl}\approx10^{24}$ m^{-3}) вперше спостережено динамічні (*in-situ*, повністю зворотні) акустостимульовані (АС) зміни провідності σ. Для визначення механізму АС явищ проведено дослідження температурних залежностей (77÷300 К) концентрації і рухливості електронів в умовах дії ультразвуку (УЗ) (f_{US}~10 MHz, $W_{US}\sim(0,1\div2,0)\cdot10^4$ Wt/m^2) та кінетики релаксації σ(t) при ввімкненні та вимкненні УЗ. Запропоновано акусто-дислокаційний механізм, який пов'язує: а) «миттєві» (t<1 sec) зміни σ (t) з додатковим розсіюванням носіїв заряду на дислокаціях та кластерах точкових дефектів, які коливаються в УЗ полі; б) довготривалі (50÷500) sec температурно-залежні релаксації σ(t) є результатом дифузійної перебудови точково-дефектної структури в об'ємі кластера, включаючи перетворення акцепторного комплексу $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ в нейтральний – $[(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}]$.

Ключові слова: ультразвук, дислокації, телурид кадмію, ефект Холла

© Я. М. Оліх, М .Д. Тимочко, М. І. Ілащук, О. А. Парфенюк, К. С. Ульяницький, 2016

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE CURRENT FLOW IN LOW-RESISTANCE CRYSTALS OF CdTe:Cl

Ya. M. Olikh, M. D. Tymochko, M. I. Ilashchuk, O. A. Parfenyuk and K. S. Ulyanytskiy

Abstract. The first this paper presents acousto-stimulated (AS) phenomena in low ohmic resistance n-type CdTe:Cl monocrystals ($N_{Cl}\approx10^{24}$ m^{-3}) in dynamic regime (*in-situ*, fully reverse). For identification of the nature of acoustically-active defects a temperature investigations (77÷300 K) of electron concentration and mobility under ultrasound (US) influence (f_{US}~10 MHz, W_{US}~$(0,1\div2,0)\cdot10^4$ Wt/m^2) and kinetics of relaxation σ(t) at US-on as well as at US-off have been carried out. There were proposed an acousto-dislocation mechanism that links: a) short-term (t<1 sec) changes σ(t) – with additional the charge carrier scattering on dislocations and clusters of point defects, that vibrate at US field; б) long-term (50÷500) sec temperature-dependent relaxations σ(t) are the result of diffusive process of the point-defect structure modification, including transformation an acceptor complex $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ into neutral one $[(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}]$.

Keywords: ultrasound, dislocations, CdTe monocrystals, Hall effect

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКА В НИЗКООМНЫХ КРИСТАЛЛАХ CdTe:Cl

Я. М. Олих, Н. Д. Тимочко, М. И. Илащук, О. А. Парфенюк, К. С. Ульяницкий

Аннотация. В низкоомных кристаллах CdTe:Cl *n*- типа ($N_{Cl}\approx10^{24}$ m^{-3}) впервые обнаружены динамические (полностью обратимые) акустостимулированные (АС) изменения проводимости σ. Для определения механизма АС явлений проведено исследование температурных зависимостей (77÷300 К) концентрации и подвижности электронов в условиях действия ультразвука (УЗ) (f_{US}~10 MHz, W_{US}~$(0,1\div2,0)\cdot10^4$ Wt/m^2) и кинетики релаксации σ(t) при включении и выключении УЗ. Предложен акусто-дислокационный механизм, который связывает: а) "мгновенные" (t<1 sec) изменения σ (t) с дополнительным рассеиванием носителей заряда на дислокациях и кластерах точечных дефектов, которые колеблются в УЗ поле; б) длинновременные (50÷500) sec температурно-зависимые релаксации σ(t) являются результатом диффузионной перестройки точечно-дефектной структуры внутри кластера, включая превращение акцепторного комплекса $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ в нейтральный – $[(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}]$.

Ключевые слова: ультразвук, дислокации, теллурид кадмия, эффект Холла

1. Вступ

Монокристали телуриду кадмію використовуються для виробництва неохолоджуваних детекторів X- та γ-випромінювання для радіаційного моніторингу навколишнього середовища. Цікавими для практичного застосування є кристали з домішкою хлору, яка може заміщати телур у вузлах гратки або в парі з вакансіями кадмію утворювати метастабільні комплекси [1,2]. Провідність у легованих кристалах CdTe:Cl визначається складними ефектами компенсації за участю як власних, так і введених дефектів та комплексів на їх основі.

Для покращення структурної якості кристалів A_2B_6 використовують різні фізичні обробки: γ-опромінення, термічний відпал, обробку у водні, НВЧ-опромінення, а також ультразвукову (УЗ) обробку [3,4]. Враховуючи велику густину дислокацій ($\rho_d \sim 10^{10} m^{-2}$) і високу ефективність акусто-дислокаційної взаємодії, УЗ виявляється найбільш простим із перелічених вище зовнішніх дій, і може призводити до трансформації домішково-дефектних комплексів та відповідної залишкової зміни електрофізичних параметрів напівпровідникових кристалів A_2B_6 (CdS, ZnS, CdTe, ZnCdTe, CdHgTe) [3]. Основною моделлю, яка пояснює ці зміни, є дислокаційна. Поширення інтенсивної УЗ хвилі викликає коливання дислокацій; причому, при інтенсивностях $W_{US} \sim 10^4$ Wt·m^{-2} и $\rho_{dis} \sim 10^{10}$ m^{-2} акустостимульована (АС) перебудова дефектів відбувається фактично у всьому об'ємі зразка. Вважається, що під дією УЗ хвилі відбувається «захоплення» чи «звільнення» електрично активних точкових дефектів з дислокацій, які є для них «стоками» [3,5]. Відмітимо, що, в залежності від стану домішково-дефектної структури (ДДС) і параметрів УЗ хвилі, на експерименті можуть реалізовуватися як залишкові зміни, так і тимчасові, які спостерігаються лише під час дії УЗ.

Особливістю досліджуваних низькоомних зразків CdTe:Cl з точки зору дії УЗ є не тільки висока ρ_{dis}, але й різноманітність дефектних комплексів, що містять домішку Cl. Відомо, що в кристалах з високою провідністю концентрація донорних центрів $Cl_{Te}^{+} > V_{Cd}^{2-}$. При цьому частина атомів Cl знаходиться на акцепторних $[(V_{Cd}^{2-} Cl_{Te}^{+})^{-}]$ та нейтральних $(V_{Cd}^{2-} 2Cl_{Te}^{+})^{0}$, $(V_{Cd}^{-} Cl_{Te}^{+})^{0}$ комплексах. Ще частина атомів Cl захоплена на обірвані зв'язки на дислокаціях. Отже, в умовах УЗ навантаження така складна ДДС кристала в результаті АС зростання коефіцієнта дифузії окремих точкових дефектів (можливе збільшення коефіцієнта дифузії майже у 10^3 раз [6]) може ставати суттєво лабільною навіть при низьких температурах (<300 К), що виглядає сприятливим для дослідження АС ефектів. В даній роботі основну увагу приділено динамічним АС змінам електрофізичних (ЕФ) властивостей зразків CdTe:Cl, механізм яких залишається маловивченим. Саме динамічний режим дії УЗ, коли має місце зворотній характер виявлених змін провідності, дозволяє методично відслідковувати перехідні процеси і кінетику релаксації [4].

2. Зразки та експеримент

У роботі досліджено вплив УЗ на електрофізичні характеристики об'ємних монокристалічних зразків (розмір ≈ 2x3x8 mm^3) CdTe:Cl. Кристали телуриду кадмію були отримані вертикальним методом Бріджмена при низьких значеннях тиску парів кадмію в ампулі [7]. Концентрація домішки хлору у розплаві складала $N_{Cl}^{0} \approx 10^{24} m^{-3}$. Формування омічних контактів здійснювалось методом термовакуумного напилення індію за температури 175°C. Для визначення ЕФ параметрів (концентрації n та рухливості μ носіїв струму) в діапазоні температур 77÷300 К використано метод Холла в режимі постійних електричного і магнітного полів. Для вимірювання ЕФ параметрів в умовах УЗ навантаження (метод акустохолла) використовувався азотний кріостат, обладнаний акустичними елементами. Це дозволяло послідовно проводити вимірювання на одному зразку з різним станом ДДС, як у вихідному, так і в акустично збуреному, відповідно [8]. Введення в зразок поздовжніх УЗ хвиль (частотою ~10 MHz, інтенсивністю до $2 \cdot 10^4$ Wt/m^2) здійснювалося через діелектричну буферну пластину за допомогою п'єзоелектричного перетворювача – пластини ніобата літію (Y+36°)-зрізу, на яку подавався синусоїдальний сигнал від ВЧ генератора (див. вставку на рис.1). Точність вимірювання електричних сигналів ~10^{-6} V, температури ~0,1 К.

Зміна температури зразка при вимірюваннях в умовах УЗ навантаження впродовж часу вимірювання окремої експериментальної точки не перевищувала 2÷3 К.

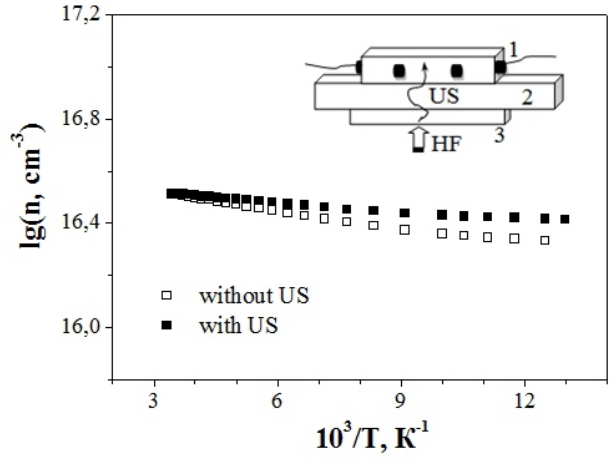


Рис. 1. CdTe:Cl. Температурні залежності концентрації носіїв заряду: світлі точки – без УЗ; затемнені точки – під дією УЗ навантаження W_{US}≈2·10^4 Wt/m^2. На вставці схема акустичного вузла: 1 – зразок; 2 – буферна пластина ; 3 – п'єзоелектричний перетворювач.

3. Результати та їх обговорення

Встановлено, що спостережувані АС зміни коефіцієнта Холла R_H та провідності σ зворотні. При ввімкненні УЗ та після припинення акустичної дії відбувається повільне (50÷500) sec, залежно від температури зразка та інтенсивності УЗ) встановлення параметрів зразка та їх повернення в початковий стан, відповідно. На рис.1-3 приведені вже рівноважні (зрелаксовані) значення параметрів.

3.1. Температурні залежності концентрації носіїв заряду

На рис. 1 представлено температурну залежність концентрації електронів *n*. Крива 1 відповідає вихідним характеристикам кристалу – без дії УЗ. При УЗ навантаженні (крива 2) концентрація електронів збільшується – при кімнатних температурах несуттєво, але при пониженні до азотних температур АС зміни сягають ~20%. Зауважимо, що $n(T)$ як у вихідному зразку, так і під дією УЗ навантаження у всій температурній області вимірювання слабо залежить від температури, що характерно для області виснаження домішкового донорного рівня, іонізація якого відповідає за утворення вільних електронів у зоні провідності CdTe [10]. Оскільки виснаження енергетичного рівня проявляється вже при низьких температурах (T≈77 К), то можна вважати, що глибина залягання мілкого донорного рівня у досліджуваних кристалах CdTe:Cl становить <0,01 eV. Згідно літературних даних такий енергетичний рівень відповідає ізольованому точковому дефекту Cl_{Te}^+ [9]. Незначні температурні зміни $n_e(T)$ та деяке зростання її величини в області низьких температур при дії УЗ можуть бути зумовлені як зміною значення холл-фактора внаслідок залежності його величини від механізму розсіювання [10], так і додатковим АС звільненням електронів з дислокацій та при трансформації метастабільних акцепторних дефектів в нейтральний стан (див. нижче).

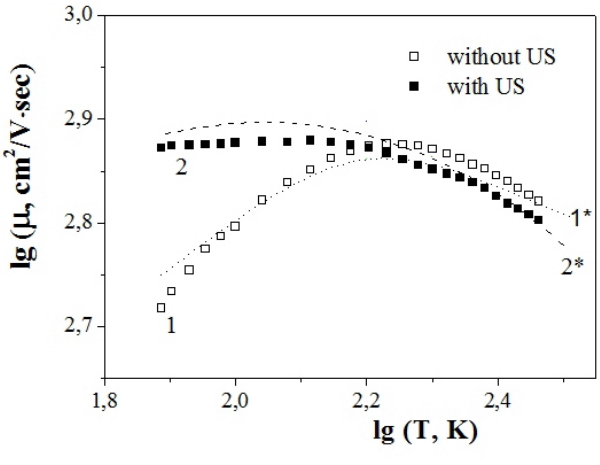


Рис. 2. CdTe:Cl. Температурні залежності холлівської рухливості носіїв заряду без (світлі точки 1) та при дії УЗ навантаження (затемнені точки 2). Крива 1* – розрахована з врахуванням розсіювання електронів на теплових коливаннях кристалічної гратки та іонізованих домішках (N_I = 7,6·10^{17}cm^{-3}); крива 2* – розрахована з врахуванням розсіювання електронів на теплових коливаннях кристалічної гратки, іонізованих домішках (N_I = 5,0·10^{17}cm^{-3}) та п'єзоелектричному потенціалі.

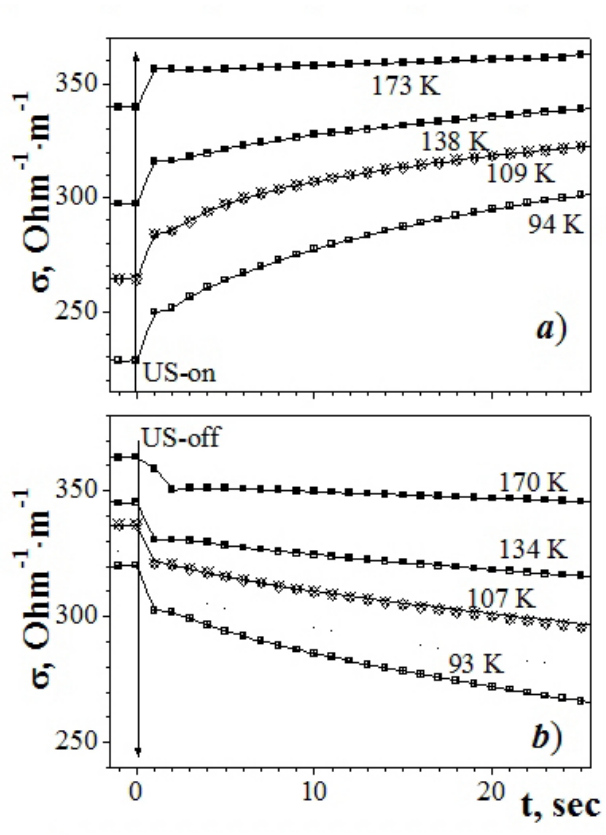


Рис. 3. CdTe:Cl. Часові залежності питомої електропровідності зразка CdTe:Cl при різних температурах при ввімкненні УЗ навантаження W_{US}≈2·10⁴ Wt/m², серія верхніх кривих(а) та при вимкненні, внизу (б), відповідно.

3.2. Температурні залежності рухливості носіїв заряду

На рис. 2 приведені температурні залежності рухливості електронів $\mu_H(T)$ як при відсутності УЗ (крива 1), так і під дією УЗ навантаження (крива 2). З рисунка видно, що поширення УЗ хвилі у кристалі істотно впливає на $\mu_H^{us}(T)$ в області низьких температур, приводячи до значного збільшення величини μ_H. Навпаки, в області температур близьких до кімнатної при дії УЗ спостерігається деяке зниження μ_H. Відзначимо, що приведені результати добре корелюють з даними досліджень впливу УЗ на $\mu_H(T)$ у кристалах $Cd_xHg_{1-x}Te$ [11,12].

Також необхідно підкреслити, що значення рухливості навіть при кімнатних температурах виявляються дещо низькими, що свідчить про значний вклад розсіювання носіїв заряду на неоднорідностях кристалу, обумовлених кластерами домішок в CdTe:Cl [13, 14]. Питання врахування такого розсіювання в наших зразках потребує додаткового дослідження. В даній роботі для якісних оцінок впливу УЗ на ДДС кристала формально використано класичну модель однорідного напівпровідника.

На експериментальній залежності 1 спостерігаються дві відмінні температурні ділянки $\mu_H(T)$, які загалом відповідають основним механізмам розсіювання носіїв заряду в напівпровідниках [10]. В області низьких температур (T<150 К) переважаючим є розсіювання на іонізованих домішках, а в області температур близьких до кімнатної (T>180К) – на теплових коливаннях кристалічної гратки. Дійсно, з урахуванням цих двох механізмів розсіювання вдається задовільно описати експеримент $\mu_H(T)$ (рис.2, крива 1*). Найкраще співпадіння експериментальної та розрахованої кривих 1 та 1* виходить при використаних значеннях n≈2,7·10²²m⁻³ та N_I^0≈7,6·10²³m⁻³ (N_I- концентрація іонізованих домішок в моделі Брукса-Херрінга). Крива 2, отримана при УЗ навантаженні. При високих температурах (T>150 К) характер зміни $\mu_H^{us}(T)$ не змінюється, лише спостерігається деяке зменшення величини $\mu_H^{us}(T)$. В той же час в області низьких температур (T<140 К) при дії УЗ спостерігається збільшення величини $\mu_H^{us}(T)$, яка стає практично незалежною від температури. Це означає, що при УЗ навантаженні відбувається певна зміна основних механізмів розсіювання носіїв заряду.

Для задовільного узгодження розрахованої кривої 2* з експериментальною залежністю 2 в області високих температур (T>200 К) проведений розрахунок $\mu_H^{us}(T)$ з формальним залученням додаткового розсіювання на п'єзоелектричному потенціалі ($\mu_{ph}=AT^{-1/2}$, де A–деякий ефективний коефіцієнт, який практично не залежить від температури, підбирається при розрахунку) дозволив отримати задовільне узгодження розрахованої кривої 2* з експериментальною залежністю 2. Зауважимо, що конкретний розрахунок A–коефіцієнта для випадку УЗ збуреної фононної системи кристала не представляється можливим. Для низькотемпературної області (T<150 К) вважається, що основним залишається розсіювання на іонізованих домішках і у випадку

дії УЗ. При цьому підібрана концентрація центрів розсіювання становила $N_I^{us}\approx 5{,}0\cdot 10^{23}$ m^{-3}. Порівнюючи підібрані значення концентрацій іонізованих домішок у вихідному зразку ($N_I\approx 7{,}6\cdot 10^{23}$ m^{-3}) та при УЗ навантаженні ($N_I^{us}\approx 5{,}0\cdot 10^{23}$ m^{-3}) можна допустити, що частина точкових дефектів ($\Delta N_I=N_I^0-N_I^{us}$) перебудовується. Правдоподібно вважати, що зменшення N_I^0, при збереженні майже постійного значення концентрації носіїв заряду (згідно рис.1 не перевищує $5\cdot 10^{21}$ m^{-3}), зумовлене головним чином утворенням при УЗ дії нейтральних комплексів за участю глибоких електрично-активних центрів донорного та акцепторного типу [15]. При цьому додаткове розсіювання на нейтральних комплексах, утворених при УЗ, не компенсує зміну ефективності розсіювання в результаті зменшення концентрації іонізованих домішок.

3.3. Релаксація провідності при ввімкненні та вимкненні ультразвуку

На рис.3 приведені часові зміни залежностей питомої електропровідності $\sigma\ (t)$ зразка для різних температур при ввімкненні УЗ навантаження (серія верхніх кривих) та при його вимкненні (внизу), відповідно. Характер релаксації $\sigma\ (t)$, як при ввімкненні УЗ, так і при його вимкненні має зворотний характер. Загальна тривалість релаксації дещо зростає зі зниженням температури зразка і свідчить про довготривалі механізми АС перебудови ДДС кристала. Причому, як вже відзначалося вище, навіть довгочасне УЗ навантаження зразка не призводить до залишкової зміни параметрів кристалу. При більш детальному розгляді видно, що АС релаксація $\sigma\ (t)$ загалом не являється монотонною, а відбувається, як мінімум, в дві стадії. Дійсно, в момент УЗ ввімкнення (вимкнення) спочатку відбувається стрибкоподібна зміна $\sigma\ (t)$, яка в подальшому переходить в довготривалу монотонну релаксацію. Наближені оцінки тривалості першої стадії дають значення $\tau_1<1{,}0$ sec. В той же час тривалість другої стадії τ_2 складає (50÷500) sec.

Аналіз початкових ділянок релаксаційних кривих на другій стадії $\sigma_2\ (t)$, отриманих при низьких температурах 79÷109 К, показав, що вони можуть бути описані експоненційною залежністю $\sigma\ (t)=\sigma_0\exp(-t/\tau)$ (рис. 4), де σ_0 –електропровідність зразка в рівноважних умовах, τ – час релаксації. Це дало змогу визначити значення τ при різних температурах. Побудована залежність $\lg\tau = f\ (10^3/T)$ (вставка на рис.4) є лінійною, що вказує на експоненційний характер зміни $\tau(T)=\tau_0\exp(W_p/kT)$, де W_p – енергія активації процесу. Визначена із вказаної залежності величина W_p виявилася приблизно рівною 0,02 eV. Двохстадійний характер АС змін ЕФ параметрів в CdTe:Cl говорить про два механізми перебудови ДДС кристала. Вважаємо, що за «миттєві» стрибкоподібні зміни $\sigma(t)$, на які припадає ~(10÷20)% загальних АС змін σ, відповідають акустоактивні метастабільні (при дії УЗ) кластери дефектів. В якості таких дефектів можуть бути дислокаційні кластери (неоднорідності), які в умовах УЗ навантаження змінюють як розмір, так і потенціал, а відповідно й ефективність розсіювання на них носіїв заряду. Можливо $W_p\approx 0{,}02$ eV – величина потенціального бар'єру, що характеризує неоднорідності.

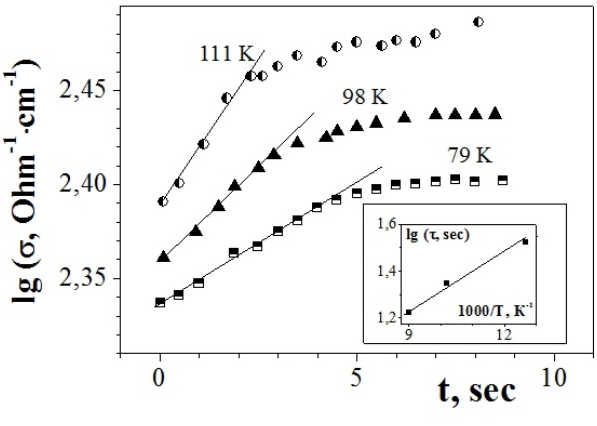


Рис. 4. CdTe:Cl. Початкові ділянки σ_2(t) при ввімкненні УЗ навантаження $W_{US}\approx 2\cdot 10^4$ Wt/m^2 за 79, 98 та 111 К, відповідно. На вставці температурна залежність характерної часової сталої τ_0.

В той же час за довготривалі релаксації $\sigma\ (t)$, на нашу думку, відповідають дифузійні АС процеси, в яких визначальна роль належить дислокаціям. Це можуть бути як процеси «захоплення» чи «звільнення» рухливих електрично-активних точкових дефектів з дислокацій [5,11,12]; можлива й прискорена дифузія окремих точкових дефектів вздовж (або в околі) дислокації, що інтенсивно коливається під

дією УЗ [6, 12]. Питання потребує додаткового вивчення. Проте приведені нижче числові оцінки на основі розрахунків ЕФ параметрів з наших експериментальних даних підтверджують цю модель. Нагадаємо, що загальна концентрація домішки хлору в розплаві складала $N_{Cl}^{0}\approx10^{24}$ m^{-3}. Вважаємо, що розподіл легованої домішки між дефектними комплексами, які містять атоми Cl, наступний*:* а) частина атомів Cl створює ізольований точковий дефект Cl_{Te}^{+}, який, в основному, визначає донорний рівень N_D (E_C –0,01 eV) [1,2]; б) частина атомів Cl знаходиться на акцепторних $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ та нейтральних $(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}$, $(V_{Cd}^{-}Cl_{Te}^{+})^{0}$ комплексах N_A; в) частина атомів Cl захоплена на обірвані зв'язки на дислокаціях N_{Cl}^{dis}. Тобто:

$$N_{Cl}^{0}\approx N_D+N_A+N_{Cl}^{dis} \qquad (1)$$

Вважаємо, що основним механізмом АС перебудови ДДС є приєднання атома Cl до акцепторного комплексу:

$$[(V_{Cd}^{2-}\,Cl_{Te}^{+})^{-}]+Cl^{+}\rightarrow[\,(V_{Cd}^{2-}\,2Cl_{Te}^{+})^{0}\,] \qquad (2)$$

В результаті цієї АС хімічної реакції концентрація іонізованих домішок зменшується, як було показано вище (див.п.3.2), на $\Delta N_I=N_I^0-N_I^{us}\approx 2{,}6\cdot10^{23}$ m^{-3}. При цьому для реалізації реакції (2) потрібно ще стільки ж атомів Cl. Оскільки n_e при УЗ навантаженні фактично не зменшується, а навіть дещо (на ~20%) зростає, необхідно шукати інші джерела цих атомів Cl. Приймаємо, що таким джерелом являються дислокації; отже можна вважати, що $N_{Cl}^{dis}=\Delta N_I\approx2{,}6\cdot10^{23}$m^{-3}. Далі, враховуючи що у вихідному зразку $N_I^0=n_e+2N_A=N_D+N_A\approx7{,}6\cdot10^{23}$m^{-3}, а $n_e=N_D-N_A\approx2{,}7\cdot10^{22}$ m^{-3}, знаходимо, що $N_D\approx3{,}9\cdot10^{23}$ m^{-3} та $N_A\approx3{,}7\cdot10^{23}$ m^{-3}. Таким чином, згідно (1) отримуємо: $N_{Cl}^{0}\approx3{,}9\cdot10^{23}+3{,}7\cdot10^{23}+2{,}6\cdot10^{23}\approx10{,}2\cdot10^{23}$ m^{-3}, що майже відповідає заданій вихідній концентрації легуючої домішки.

При вимкненні УЗ навантаження має спостерігатися зворотний процес, оскільки вірогідність утворення акцепторного комплексу $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ в рівноважному стані (без УЗ) значно більша чим $[(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}]$ [1,15].

4. Висновки

Виявлено довготривалі акустостимульовані зміни ЕФ параметрів кристалів CdTe:Cl, які проявляються тільки під час дії УЗ. Аналіз температурних характеристик концентрації та холлівської рухливості носіїв заряду показав, що основними механізмами розсіювання носіїв заряду у вихідних зразках є розсіювання на теплових коливаннях кристалічної гратки та іонізованих домішках. При УЗ навантаженні у кристалах CdTe:Cl згідно розрахунків зменшується розсіювання носіїв заряду на іонізованих домішках та стає вагомішим розсіювання на акустичних фононах збуреного кристалу. Двохстадійний характер АС змін ЕФ параметрів в CdTe:Cl свідчить про два механізми перебудови ДДС кристала. Причому за «миттєві» стрибкоподібні зміни $\sigma(t)$, на які припадає ~(10÷20)% загальних АС змін s, відповідають АС ефекти, пов'язані з розсіюванням на дислокаційних кластерах точкових дефектів, що збурюються в момент включення/вимкнення УЗ. В той же час за довготривалі релаксації $\sigma(t)$ відповідають дифузійні АС процеси в об'ємі кластерів, в результаті яких відбувається перерозподіл домішкових атомів Cl і трансформація заряджених акцепторних комплеків $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ в нейтральні $(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}$ [1,2].

5. Список використаної літератури

1. D. V. Korbutyak, S. V. Mel'nichuk, E. V. Korbut, and M. M. Borisyuk, Cadmium Telluride: Impurity Defect States and Detector Properties. Ivan Fedoriv, K. 198 s. (2000).
2. N. V. Agrinskaja and V. V. Shashkova. Metastabil'nye tsentry v nizkoomnyh kristallah CdTe:Cl n-tipa // Fiz. Tekh. Poluprov. 24(4), pp.697-701 (1990).
3. Ya. M. Olikh and O. Ya. Olikh. Active ultrasound effects and their future usage in sensor electronics // Sens. elektron. mikrosist. tehnol. №1, pp.19-29 (2004).
4. Ya. M. Olikh and M. D. Tymochko. In situ observation of the relaxation of conductivity in γ-irradiated n-type silicon under the action of ultrasound pulses // Tech. Phys. Lett. 37(1), pp. 37-40 (2011).
5. A. I. Vlasenko, Ya. M. Olikh, and

R. K. Savkina. Akustostimulirovannaya aktivatsiya svyazannyh defektov v tverdykh rastvorakh // Fiz. Tekh. Poluprov. 33(2), pp.410–414 (1999).
6. Ya. M. Olikh and Yu. I. Shavlyuk. Akustostimulirovannoe podavlenie shuma v kristallakh $Cd_XHg_{1-X}Te$ // Fiz. Tverd. Tela 38(11), pp.3365–3371 (1996).
7. M. I Ilashchuk, V. V. Matlak, O. A. Parfenyuk, A. V. Savits'ky, A. I. Skytsko. Vliyanie neodnorodnostej na elektrofizicheskie svojstva CdTe:Ge // Ukr. J. Phys. 31(1), pp.126-128 (1986).
8. Ya. M. Olikh and R. K. Savkina. Akustostymul'ovanyj zsuv temperatury inversiyi znaka koefitsiyenta Kholla u radiatsijno-legovanykh krystalakh germaniyu // Ukr. J. Phys. 42(11-12), pp.1385-1389 (1997).
9. O. A. Matveev and A. I. Terent'ev. Osnovnye printsipy poslerostovogo otzhiga CdTe:Cl dlya polucheniya poluizoliruyushchih kristallov // Fiz. Tekh. Poluprov. 34(11), pp. 1316 -1321 (2000).
10. Physics and Chemistry $A^{II}B^{VI}$ compounds: Trans. from English ed. S.A Medvedev. Mir, M. 624 s. (1970).
11. A. I. Vlasenko, Ya. M. Olikh, and R. K. Savkina. Podvizhnost' nositelej zaryada v kristallakh n-$Cd_xHg_{1-x}Te$ v usloviyah dinamicheskogo ul'trazvukovogo nagruzheniya // Fiz. Tekh. Poluprov. 34(6), pp. 670-676 (2000).
12. Ya. M. Olikh, S. E. Ostapov, and M. D. Tymochko. Influence of ultrasonic treatment on electrophysical properties of HgMnTe and HgCdMnTe single crystals // Ukr. J. Phys. 50(10), pp.1145-1152 (2005).
13. M. V. Alekseenko, E. N. Arkad'eva, and O. A. Matveev. O vliyanii neodnorodnostej na podvizhnost' elektronov v telluride kadmiya // Fiz. Tekh. Poluprov. 4(2), pp. 414-416 (1970).
14. O. A. Matveev and A. I. Terent'ev. Samokompensatsiya v CdTe<Cl> v usloviyah fazovogo ravnovesiya kristall-par kadmiya tellura // Fiz. Tekh. Poluprov. 32(2), pp.159-165 (1998).
15. Ya. M. Olikh, M. D. Tymochko, M.I Ilashchuk. Metastabil'nyy kharakter diyi akustychnoyi khvyli na elektrychnu providnist' CdTe:Cl // Tezy dopovidey 6-yi Mizhnarodnoyi naukovo-tekhnichnoyi konferentsiyi "Sensorna elektronika ta mikrosystemni tekhnologiji" (SEMST-6). Odesa, p. 99 (2014).

Стаття надійшла до редакції 29.12.2015 р.

PACS: 62;71;72:43.35.Ty
UDC 621.315.592.2, 534.27

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE CURRENT FLOW IN LOW-RESISTANCE CRYSTALS OF CdTe:Cl

Ya. M. Olikh[1], M. D. Tymochko[1], M. I. Ilashchuk[2], O. A. Parfenyuk[2] and K. S. Ulyanytskiy[2]

[1]V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, pr. Nauky 41, Kyiv, Ukraine, 03028. Phone: (044)525-62-56, e-mail: jaroluk3@ukr.net, tymochko@ukr.net.
[2]Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsjubyns'kogo st., 2, Chernivtsi, Ukraine, 58012, e-mail: m.ilashchuk@chnu.edu.ua, o.parfenyuk@chnu.edu.ua.

Summary

For the purpose of identification of the ultrasound (US) dynamic action on the electro-physical (EPh) parameters of semiconductor crystals CdTe:Cl *(N_{Cl}≈10^{18} cm^{-3})* the temperature investigations (77÷300 K) of Hall effect and relaxation processes of the conductivity $\sigma(t)$ at US switching-on as well as at US switching-off (f_{US}≈10 MHz, W_{US}~10^4 Wt/m^2) have been carried out. For the first time the long-term acousto-stimulated (AS) changes of the electron concentration and Hall mobility have been found out that can be seen only during the US influence. Analysis of temperature characteristics showed that the main mechanisms of carrier scattering in the initial samples are scattering on thermal vibrations of crystal lattice and ionized impurities. With ultrasound loading an additional carrier scattering on piezoelectric potential, US oscillating dislocations and point-defect clusters takes place. Two-stage nature of the AS changes $\sigma(t)$ indicates the two mechanisms of impurity-defect structure of the crystal rebuilding. Moreover, for "instantaneous" jump-like changes $\sigma(t)$, that account~(10÷20)% overall AS changes $\sigma(t)$ correspond to effects associated with scattering by dislocations. At the same time, diffusion AS processes inside of clusters are responsible for the long-term relaxation $\sigma(t)$, in the results of which a redistribution of impurity atoms Cl and a transformation of the charged acceptor complexes $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ into neutral $[(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}]$ take place.

Keywords: ultrasound, dislocations, CdTe monocrystals, Hall effect

УДК 621.315.592.2, 534.27
PACS: 62;71;72:43.35.Ty

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТІКАННЯ СТРУМУ В НИЗЬКООМНИХ КРИСТАЛАХ CdTe:Cl

Я. М. Оліх[1], *М. Д. Тимочко*[1], *М. І. Ілащук*[2], *О. А. Парфенюк*[2], *К. С. Ульяницький*[2]

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки 41, Київ, Україна, 03028, тел. (044)525-62-56, e-mail: jaroluk3@ukr.net, tymochko@ukr.net.
[2]Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна, 58012, e-mail: m.ilashchuk@chnu.edu.ua, o.parfenyuk@chnu.edu.ua.

Реферат

З метою вияснення механізму динамічної дії ультразвуку (УЗ) на електрофізичні параметри напівпровідникових кристалів CdTe:Cl *(N_{Cl}≈10^{18} cm^{-3})* проведено температурні (77÷300 К) дослідження ефекту Холла та кінетики релаксації електропровідності $\sigma(t)$ при ввімкненні та вимкненні УЗ (f_{US}≈10 MHz, W_{US}~10^4 Wt/m^2). Вперше виявлено довготривалі акустостимульовані (АС) зміни концентрації та холлівської рухливості носіїв заряду, які проявляються тільки під час УЗ дії. Аналіз температурних характеристик показав, що основними механізмами розсіювання носіїв заряду у вихідних зразках є розсіювання на теплових коливаннях кристалічної гратки та іонізованих домішках. При УЗ навантаженні виникає додаткове розсіювання носіїв заряду на п'єзоелектричному потенціалі, дислокаціях та кластерах точкових дефектів, які вимушено коливаються в УЗ полі. Двохстадійний характер АС зміни $\sigma(t)$ свідчить про два механізми перебудови домішково-дефектної структури кристала. Причому за «миттєві» стрибкоподібні зміни $\sigma(t)$, що становлять ~(10÷20)% всіх АС змін $\sigma(t)$ відповідають ефекти, пов'язані з розсіюванням на дислокаціях. В той же час за довготривалі релаксації $\sigma(t)$ відповідають дифузійні АС процеси в кластерів, в результаті яких відбувається перерозподіл домішкових атомів Cl і трансформація заряджених акцепторних комплексів $[(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^{+})^{-}]$ в нейтральні $(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^{+})^{0}$.

Ключові слова: ультразвук, дислокації, телурид кадмію, ефект Холла

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

УДК 577.15+66.097.8:543.554:004.942

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРУ НА ОСНОВІ ЗВОРОТНОГО ІНГІБУВАННЯ АЦЕТИЛХОЛІНЕСТЕРАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНУ В1

К. В. Степурська[1,2,3,] С. В. Дзядевич [1,2]

[1]Інститут високих технології КНУ ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01003, Україна,
[2] Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, Київ, 03143, Україна,
[3] Інститут аналітичних наук Університету Ліону ім. Клода Бернара, вул. Ля Дуа, 5, Віллербанн, 69100, Франція
e-mail авторів: stepurskaya@gmail.com, dzyad@yahoo.com

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРУ НА ОСНОВІ ЗВОРОТНОГО ІНГІБУВАННЯ АЦЕТИЛХОЛІНЕСТЕРАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНУ В1

К. В. Степурська, С. В. Дзядевич

Анотація. В даній роботі розроблено математичну модель потенціометричного біосенсору на основі зворотного інгібування ацетилхолінестерази для визначення афлатоксину В1. Для валідації моделі та порівняння використано існуючий потенціометричний біосенсор на основі іммобілізованої ацетилхолінестерази. Математична модель представлена системою диференційних рівнянь, які описують динаміку біохімічних реакцій, на яких ґрунтується робота біосенсору. Кожне рівняння описує концентрації ферменту, субстрату, інгібітору, продукту або концентрації фермент-субстратного, фермент-інгібіторного, фермент-субстрат-інгібіторного комплексів в залежності від часу. Система розв'язана чисельно за допомогою програмного забезпечення Wolfram Mathematica. Вхідними параметрами системи є початкові концентрації ферменту, субстрату та інгібітору (2×10^{-5} М ацетилхолінестерази, 4×10^{-3} М ацетилхолін хлориду та 0,2 мкг/мл афлатоксину В1 відповідно), які є експериментально розрахованими. Константи

© К. В. Степурська, С. В. Дзядевич, 2016

швидкостей ферментативних реакцій підібрані так, щоб моделювання відгуку біосенсору відповідало експерименту. Показано, що розроблена кінетична модель дозволяє адекватно описати роботу реального потенціометричного біосенсору .

Ключові слова: математична модель, біосенсор, ацетилхолінестераза, інгібіторний аналіз, ферментативна кінетика, афлатоксин В1

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL OF POTENTIOMETRIC BIOSENSOR BASED ON THE REVERSIBLE ACETYLCHOLINESTERASE INHIBITION FOR AFLATOXIN B1 DETERMINATION

K. Stepurska, S. Dzyadevych

Abstract. This work presents a mathematical model of a potentiometric biosensor based on the reversible acetylcholinesterase inhibition for aflatoxin B1 determination. An actual potentiometric biosensor based on immobilized acetylcholinesterase was used in this work for comparison with a mathematical model and validation. The mathematical model is described by a system of rate equations, presenting the dynamics of biochemical reactions in the biosensor. Each equation describes concentrations of the enzyme, substrate, inhibitor, product, or concentrations of enzyme-substrate, enzyme- inhibitor, enzyme-substrate- inhibitor complexes as a function of time. The system is solved numerically using Wolfram Mathematica software. Initial concentration of the enzyme, substrate and inhibitor act as boundary conditions for the system of rate equations. The concentrations have been calculated from the experimental conditions: 2×10^{-5} M acetylcholinesterase, 4×10^{-3} M acetylcholine chloride, and 0.2 mg / ml of aflatoxin B1 for the enzyme, substrate, and inhibitor respectively). The rate constants have been chosen to fit the experimental response. It is shown that the kinetic model developed allows to reproduce the performance of a real potentiometric biosensor.

Keywords: mathematical model, biosensor, inhibitory analysis, enzyme kinetics, aflatoxin B1

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО БИОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АФЛАТОКСИНА В1

Е. В. Степурская, С. В. Дзядевич

Аннотация. В данной роботе разработана математическая модель потенциометрического биосенсора на основе обратимого ингибирования ацетилхолинэстеразы для определения афлатоксина В1. Для валидации модели и сравнения использовано существующий биосенсор на основе иммобилизованной ацетилхолинэстеразы. Математическая модель представлена системой дифференциальных уравнений, которые описывают динамику биохимических реакций, на которых основывается работа биосенсора. Каждое уравнение описывает концентрации фермента, субстрата, ингибитора, продукта или концентрации фермент-субстратного, фермент-ингибиторного, фермент-субстрат-ингибиторного комплексов в зависимости от времени. Система решена численно при помощи программного обеспечения Wolfram Mathematica.

Входные параметры системы являются начальные концентрации фермента, субстрата и ингибитора. Они рассчитаны экспериментально и составляют 2×10^{-5} М ацетилхолинэстеразы, 4×10^{-3} М ацетилхолин хлорида и 0,2 мкг/мл афлатоксину В1 соответственно. Константы скоростей ферментативных реакций подобраны таким образом, чтобы моделирование отклика биосенсора соответствовало эксперименту. Показано, что разработанная кинетическая модель позволяет адекватно описать работу реального потенциометрического биосенсора.

Ключевые слова: математическая модель, биосенсор, ацетилхолинэстераза, ингибиторный анализ, ферментативная кинетика, афлатоксин В1

1. Вступ

Використання математичного моделювання може бути корисним інструментом для кращого розуміння біохімічних процесів та широко використовується для оптимізація аналітичних характеристик біосенсорів. Починаючі з сімдесятих років та до сьогодні, різні математичні моделі були розроблені та успішно застосовані для оптимізації роботи біосенсорів [1-3]. Так, наприклад, за останні п'ять років S. Loghambal, L. Rajendran та ін. запропонували декілька математичних моделей для амперметричного електрода з іммобілізованим ферментом на основі нелінійних диференційних рівнянь, які описують кінетику Міхаэліса-Ментена та дифузію [4-5], а також математичну модель амперометричного та потенціометричного біосенсорів [6]. В цих моделях використовують метод гомотопічних збурень для вирішення системи рівнянь в умовах стаціонарності. Ašeris і співавтори описали математичні моделі амперметричних біосенсорів [7-8], в яких змінюючи вхідні параметри (такі як концентрація реагентів, кінетичні константи та товщина мембрани), їм вдалось поліпшити чутливість розроблених біосенсорів. В цих моделях для вирішення системи рівнянь використовували метод кінцевих різниць при стаціонарних та нестаціонарних умовах. Переважна більшість розроблених математичних моделей описують ферментні біосенсори для прямого визначення субстрату. На ряду з цим, останні роки спостерігається тенденція росту розробок біосенсорів на основі інгібіторного аналізу [9-10]. Більшою мірою такі біосенсори використовуються в екологічному моніторингу для детектування токсичних речовин, таких як пестициди, іони важких металів, афлатоксини тощо [11-12]. На сьогодні розроблено зовсім незначну кількість математичних моделей роботи біосенсорів такого типу. З них можна виділити математичну модель роботи глюкозоксидазного біосенсора для визначення іонів ртуті [13]. В цій моделі система рівнянь, що описує дифузію та ферментативні нелінійні реакції зв'язані з кінетикою Михаеліса-Ментена, модифікована з урахуванням незворотного інгібування.

Дана робота присвячена розробці математичної моделі розробленого раніше ацетилхолінестеразного біосенсору на основі іон-селективних польових транзисторах (ІСПТ) для інгібіторного визначення афлатоксину В1 (АФВ1) [14]. Питання є вкрай актуальним, з огляду на те що АФВ1 є високотоксичною та канцерогенною для людини та тварини сполукою, яку продукують деякі плісняві гриби роду *Aspergillus.* Такі гриби інфікують широкий спектр продуктів харчування та кормів при невідповідних умовах їх зберігання (висока температура, підвищена вологість тощо). Застосування математичного моделювання для оптимізації аналітичних характеристик біосенсору в подальшому дасть змогу звести до мінімуму проведення лабораторних експериментів із токсичними речовинами для підбору оптимальних концентрацій компонентів.

2. Матеріали і методи

2.1. Потенціометричний біосенсор на основі ацетилхолінестерази

Для валідації математичної моделі у роботі використовували розроблений раніше біосенсор [14]. В якості біоселективного елементу біосенсору використовували фермент ацетилхолінестеразу (АцХЕ) із *Electrophorus electricus* (ЕС 3.1.1.7) актив-

ністю 518 од. акт./мг, іммобілізований на поверхню потенціометричного перетво-рювача поперечною зшивкою у насичених парах глутарового альдегіду. В якості потенціометричних перетворювачів використовували пару ідентичних іон-селективних польових транзисторів р-типу з чутливістю 35-40 мкА / рН розміщених на одному кристалі.

2.2. Математичне моделювання

Система диференційних рівнянь, яка описує математичну модель роботи розробленого біосенсору, розв'язувалась чисельно за допомогою програмного забезпечення Wolfram Mathematica 10. Також у цій програмі були побудовані модельні відгуки біосенсору, які порівняно із експериментальними даними.

3. Результати та обговорення

При інгібіторному визначені афлатоксину В1 за допомогою АцХЕ-біосенсору на основі іон-селективних польових транзисторів функціонування біосенсора умовно можна поділити на наступні етапи (рис. 1): отримання базової ліній (0), відгук на робочу концентрацію ацетилхолін хлориду (АцХХ) як субстрату (I), та відгук на афлатоксин В1 як інгібітора (II).

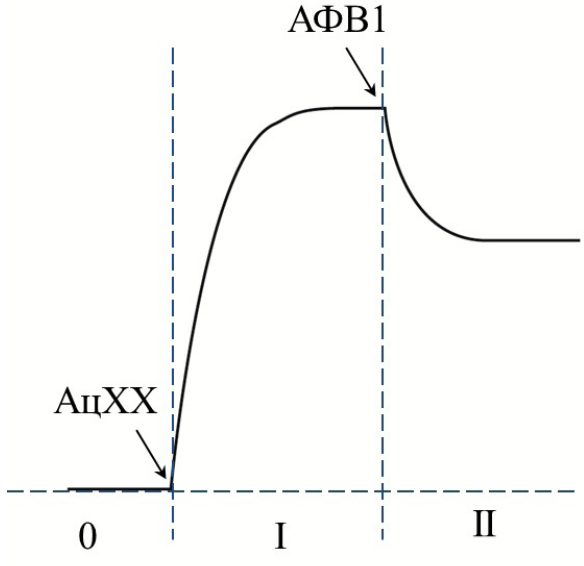
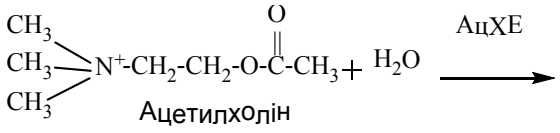
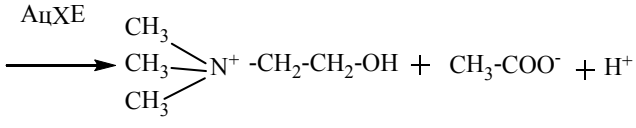


Рис. 1. Схематичне зображення роботи АцХЕ-біосенсору на основі ІСПТ при інгібіторному визначенні АФВ1.

Робота АцХЕ-біосенсора перш за все ґрунтується на наступній ферментативній реакції, яка протікає у біоселективній мембрані:



(*)



На нульовому етапі, коли біоселективна мембрана знаходиться в контакті тільки з робочим буфером, в мембрані не відбувається ніяких реакцій, а сигнал біосенсора відображає «базову лінію» (рис.1, етап 0). На першому етапі відбувається ферментативна реакція (*) за участю субстрата, який додають у робочу комірку. В результаті цієї реакції утворюється продукт (протон), в результаті чого змінюється локальна концентрація іонів в приелектродній області, що реєструється потенціометричним перетворювачем. Ця зміна візуалізується у вигляді відгуку на субстрат (рис.1, етап I). На другому етапі роботи біосенсору, при додаванні у вимірювальну комірку афлатоксину В1, який є зворотнім інгібітором АцХЕ, відбувається реакція інгібування ферменту. За літературними даними [15] механізм інгібування АцХЕ афлатоксином В1 відносять до змішаного типу інгібування, який можна схематично зобразити на Рис. 2:

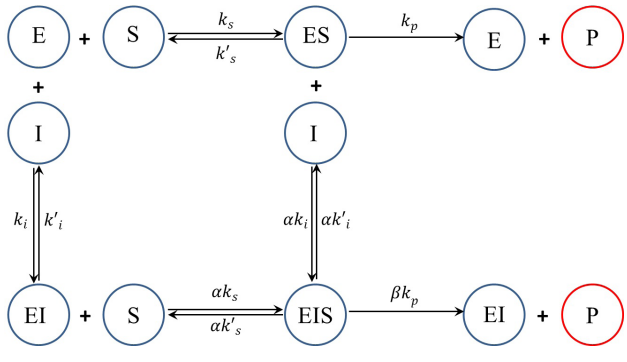


Рис. 2. Схематичне представлення проходження ферментативної реакції за участю ферменту (E), субстрату (S) та зворотного інгібітору (I) змішаного типу, яка використовується у потенціометричному біосенсорі на основі АцХЕ при інгібіторному визначенні АФВ1.

На Рис. 2 k_s та k'_s – константи швидкостей прямої та зворотної реакції утворення комплексу (ES), k_p – константа швидкості (V_p) утворення продукту (P), а k_i та k'_i – константи швидкостей прямої та зворотної реакції утворення комплексу (EI).

Цю систему можна описати наступною системою диференційних рівнянь:

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -k_s n_e(t) n_s(t) - k_i n_e(t) n_i(t) + k_{s'} n_{es}(t) + k_{i'} n_{ei}(t) + k_p n_{es} \quad (1.1)$$

$$\frac{dn_{es}(t)}{dt} = k_s n_e(t) n_s(t) - k_{s'} n_{es}(t) - \alpha k_i n_{es}(t) n_i(t) + \alpha k_{i'} n_{esi}(t) - k_p n_{es}(t) \quad (1.2)$$

$$\frac{dn_{ei}(t)}{dt} = k_i n_e(t) n_i(t) - k_{i'} n_{ei}(t) - \alpha k_s n_{ei}(t) n_s(t) + \alpha k_{s'} n_{esi}(t) + \beta k_p n_{eis}(t) \quad (1.3)$$

$$\frac{dn_{esi}(t)}{dt} = \alpha k_i n_{es}(t) n_i(t) - \alpha k_{i'} n_{esi}(t) + \alpha k_s n_{ei}(t) n_s(t) - \alpha k_{s'} n_{esi}(t) - \beta k_p n_{eis}(t) \quad (1.4)$$

$$\frac{dn_s(t)}{dt} = -k_s n_e(t) n_s(t) - \alpha k_s n_{ei}(t) n_s(t) + k_{s'} n_{es}(t) + \alpha k_{s'} n_{esi}(t) \quad (1.5)$$

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -k_i n_e(t) n_i(t) - \alpha k_i n_{es}(t) n_i(t) + k_{i'} n_{ei}(t) + \alpha k_{i'} n_{esi}(t) \quad (1.6)$$

$$\frac{dn_p(t)}{dt} = k_p n_{es}(t) + \beta k_p n_{esi}(t), \quad (1.7)$$

де k_s, $k_{s'}$, k_i, $k_{i'}$ та k_p – відповідні константи швидкості реакцій утворення комплексів, α и β – константи, чисельне значення яких визначає інгібування або активування ферменту;

n_e, n_s, n_i, n_p, n_{es}, n_{ei}, n_{esi} – концентрації ферменту, субстрату, інгібітору, продукту, а також фермент-субстратного, фермент-інгібіторного та фермент-субстрат-інгібіторного комплексів відповідно, які змінюються з часом. Зміна в часі концентрації продукту n_p прямо пропорційна відгуку біосенсору.

Враховується також, що в системі зберігається постійна загальна концентрація ферменту E_0, таким чином в будь-який момент часу сума концентрацій вільного (E) та зв'язаного (ES), (EI), (ESI) ферменту дорівнює (E) + (ES) + (EI) +(ESI) = E_0

На нульовому етапі моделювання задаються наступні початкові умови $n_s(0) = n_i(0) = n_p(0) = n_{es}(0) = n_{ei}(0) = n_{esi}(0) = 0$, тобто коли в системі немає субстрату та інгібітору, а лише вводиться початкова концентрація ферменту у робочій мембрані біосенсора. При заданих початкових умовах та заданих параметрах знаходяться розв'язки системи, та будується похідна n_p(t), що відповідатиме базовій лінії.

На першому етапі система розв'язується при початкових умовах, які задаються розв'язками системи нульового етапу, а також задається початкова концентрація субстрату, що додається у робочу комірку. Похідна розв'язку n_p(t) при таких умовах буде відповідати відгуку на субстрат.

Нарешті, на другому етапі моделюється відгук на інгібітор, при підстановці попередніх розв'язків та початкової концентрації інгібітору n_i(t), яка відома за умовами експерименту.

Для валідації розробленої моделі у систему рівнянь (1) були підставлені реальні параметри: робоча концентрація субстрату та концентрація інгібітору, а також концентрація ферменту в біоселективній мембрані. В реальному експерименті в якості робочої концентрації субстрату використовували 4×10^{-3} М АцХХ. Модельні концентрації інгібітору – АФВ1 складали 0,2 мкг/мл, 0,4 мкг/мл, 0,6 мкг/мл, 2 мкг/мл, 4 мкг/мл, 10 мкг/мл, 40 мкг/мл. Для нормалізації вхідних параметрів та приведенню до однакових одиниць вимірювання, ці концентрації були перераховані та складали $0{,}64\times10^{-6}$ М, $1{,}28\times10^{-6}$ М, $1{,}92\times10^{-6}$ М, $6{,}4\times10^{-6}$ М, $12{,}8\times10^{-6}$ М, $32{,}02\times10^{-6}$ М, $128{,}09\times10^{-6}$ М. Також була оцінена концентрація ферменту у біоселективній мембрані біосенсору. Об'єм однієї мембрани біосенсору становить приблизно 0,03 мкл, що відповідає 0,03 мг. Беручи до уваги той факт, що мембрана містить 1% АцХЕ, можна розрахувати масу ферменту у мембрані, яка становила $0{,}3\times10^{-6}$ г. Молярна маса АцХЕ відома та становить 280 кДа, або 280×10^3 г/моль (т.я. 1 Да = 1 г/моль). Знаючи масу та молярну масу ферменту, можна розрахувати кількість речовини ферменту, яка становить $1{,}0\times10^{-12}$ моль. Якщо поділити цю величину на відомий об'єм мембрани, матимемо молярну концентрацію, яку можна використовувати для моделювання. Таким чином, молярна концентрація ферменту в мембрані становить близько 2×10^{-5} М.

Біохімічні константи швидкості реакцій k важко отримати прямо з експерименту. В даному дослідженні ці константи були підібрані таким чином, щоб модельний відгук

співпадав із експериментальними відгуками (Рис. 3). Встановлено, що стабільна робота біосенсору (при даних концентрація ферменту, субстрату та інгібітора) досягається при обмеженому балансі між параметрами k. В нашому випадку $k_i = 100\ k_s$, тобто інгібітор у сто разів активніше взаємодіє з ферментом, ніж субстрат. $k_{i'} = 10^{-4}\ k_i$, $k_{s'} = 0.01\ k_s$ що означає незначні швидкості розпаду комплексів (EI) та (ES) відносно швидкості їх створення.

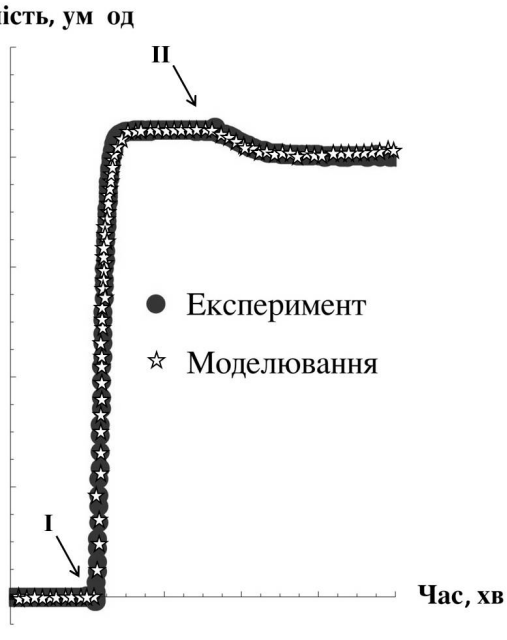


Рис. 3. Симуляція роботи потенціометричного біосенсору на основі АцХЕ методом кінетичних рівнянь з використанням системи диференційних рівнянь (1); I – додавання 4×10^{-3} М АцХХ, II – додавання 0,2 мкг/мл ($0{,}64\times10^{-6}$ М) АФВ1.

З Рис. 3 видно, що вибрані нами параметри для кінетичної моделі роботи біосенсору дозволяють отримати симуляцію відгуків на субстрат й інгібітор (рис. 3, сині точки) таким чином, щоб вона відповідала результатам реального експерименту (рис. 3, червоні точки).

4. Висновки та перспективи

В даному дослідженні розроблено математичну модель роботи потенціометричного біосенсору на основі зворотного інгібування ферменту АцХЕ, яка базується на принципах кінетики ферментативних реакцій, які відбуваються в мембрані біосенсора.

Обчислені початкові параметри (концентрації ферменту, субстрату та інгібітора), та проведена оцінка та підбір констант швидкості ферментативних реакцій. Розробка цієї моделі дає змогу краще зрозуміти ферментативні процеси, що лежать в основі роботи ферментного біосенсора. Розвитком даної роботи може бути врахування дифузійних процесів в біоселективній мембрані.

Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація».

Автори також вдячні Сергію Гридіну (Університет Уейк Форест, Вінстон-Салем, Північна Кароліна, США) за ідейне натхнення та підтримку.

Список використаної літератури

[1] L. D. Mell and J. T. Maloy, A model for the amperometric enzyme electrode obtained through digital simulation and applied to the immobilized glucose oxidase system // Anal. Chem., vol. 47, no. 2, pp. 299–307, 1975.

[2] N. Gajovic, A. Warsinke, T. Huang, T. Schulmeister, and F. W. Scheller, Characterization and Mathematical Modeling of a Bienzyme Electrode for l -Malate with Cofactor Recycling // Anal.Chem., vol. 71, no. 20, pp. 4657-4662, 1999.

[3] M. R. Romero, A. M. Baruzzi, and F. Garay, Mathematical modeling and experimental results of a sandwich-type amperometric biosensor // Sensors Actuators, B Chem., vol. 162, no. 1, pp. 284-291, 2012.

[4] S. Loghambal and L. Rajendran, Mathematical modeling of diffusion and kinetics in amperometric immobilized enzyme electrodes // Electrochim. Acta, vol. 55, no. 18, pp. 5230–5238, 2010.

[5] S. Loghambal and L. Rajendran, Mathematical modeling in amperometric oxidase enzyme-membrane electrodes // J. Memb. Sci., vol. 373, no. 1–2, pp. 20–28, 2011.

[6] A. Meena and L. Rajendran, Mathemati-

cal modeling of amperometric and potentiometric biosensors and system of non-linear equations - Homotopy perturbation approach // J. Electroanal. Chem., vol. 644, no. 1, pp. 50–59, 2010.

[7] V. Ašeris, E. Gaidamauskaitė, J. Kulys, and R. Baronas, Modelling glucose dehydrogenase-based amperometric biosensor utilizing synergistic substrates conversion // Electrochim. Acta, vol. 146, pp. 752–758, 2014.

[8] V. Ašeris, R. Baronas, and J. Kulys, Modelling the biosensor utilising parallel substrates conversion // J. Electroanal. Chem., vol. 685, pp. 63–71, 2012.

[9] F. Arduini and A. Amine, Biosensors Based on Enzyme Inhibition // Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., vol. 140, pp. 299–326, 2014.

[10] L. S. B. Upadhyay and N. Verma, Enzyme Inhibition Based Biosensors: A Review // Anal. Lett., vol. 46, no. June 2014, pp. 225–241, 2012.

[11] K. V. Stepurska, O. O. Soldatkin, I. S. Kucherenko, V. M. Arkhypova, S. V. Dzyadevych, and A. P. Soldatkin, Feasibility of application of conductometric biosensor based on acetylcholinesterase for the inhibitory analysis of toxic compounds of different nature // Anal. Chim. Acta, vol. 854, pp. 161–168, 2015.

[12] V. Dhull, A. Gahlaut, N. Dilbaghi, and V. Hooda, Acetylcholinesterase biosensors for electrochemical detection of organophosphorus compounds: A review // Biochem. Res. Int., vol. 2013, pp. 1–18, 2013.

[13] F. Achi, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, and a. Amine, Mathematical model and numerical simulation of inhibition based biosensor for the detection of Hg(II) // Sensors Actuators B Chem., vol. 207, pp. 413-423, 2015.

[14] K. V. Stepurska, O. O. Soldatkin, V. M. Arkhypova, a. P. Soldatkin, F. Lagarde, N. Jaffrezic-Renault, and S. V. Dzyadevych, Development of novel enzyme potentiometric biosensor based on pH-sensitive field-effect transistors for aflatoxin B1 analysis in real samples // Talanta, vol. 144, pp. 1079–1084, 2015.

[15] M. Pohanka, Spectrophotomeric Assay of Aflatoxin B1 Using Acetylcholinesterase Immobilized on Standard Microplates // Anal. Lett., vol. 46, no. 8, pp. 1306–1315, 2013.

Стаття надійшла до редакції 17.12.2015 р.

UDC 577.15:66.097.8:543.554:004.942

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL OF POTENTIOMETRIC BIOSENSOR BASED ON THE REVERSIBLE ACETYLCHOLINESTERASE INHIBITION FOR AFLATOXIN B1 DETERMINATION

K. Stepurska[1,2,3], S. Dzyadevych[1,2]

[1] Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska str., 01003, Kyiv, Ukraine
[2] Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, 150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine
[3] Institute of Analytical Sciences, UMR5280 CNRS/UCBL/ENS, 5 rue de la Doua, 69100, Villeurbanne, France

Summary

Mathematical modeling is widely used for optimization of the analytical characteristics of biosensors. Usage of the biosensors based on enzyme inhibition effect for environmental monitoring is the recent trend that makes their studies a very topical task. Aflatoxin B1 is a highly toxic and carcinogenic secondary metabolite of a fungus *Aspergillus*. It contaminates a wide range of foodstuff and poses a threat to human and animal health. Method of rate equations can be a powerful tool in this research.

The **aim of this study** is to develop a mathematical model of a potentiometric biosensor based on the reversible acetylcholinesterase inhibition for aflatoxin B1 determination.

Methods. Wolfram Mathematica software was used for a mathematical modeling. An actual potentiometric biosensor based on immobilized acetylcholinesterase was used in this work for a mathematical model validation.

Results. The mathematical model is described by a system of rate equations, presenting the dynamics of biochemical reactions in the biosensor. Each equation describes concentrations of the enzyme, substrate, inhibitor, product, or concentrations of enzyme-substrate, enzyme- inhibitor, enzyme-substrate-inhibitor complexes as a function of time. Initial concentration of the enzyme, substrate and inhibitor acts as boundary conditions for the system of rate equations. The concentrations have been calculated from the experimental conditions: 2×10^{-5} M acetylcholinesterase, 4×10^{-3} M acetylcholine chloride, and 0.2 mg/ml of aflatoxin B1 for the enzyme, substrate, and inhibitor respectively. The rate constants have been chosen to fit the experimental response.

Conclusions. It is shown that the results of modeling are in good correlation with the experimental data and the developed kinetic model allows to adequately describe the work of real potentiometric biosensor. For the future development of this work the diffusion processes in the bioselective membrane may be considered.

Keywords: mathematical model, biosensor, inhibitory analysis, enzyme kinetics, aflatoxin B1

УДК 577.15:66.097.8:543.554:004.942

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРУ НА ОСНОВІ ЗВОРОТНОГО ІНГІБУВАННЯ АЦЕТИЛХОЛІНЕСТЕРАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АФЛАТОКСИНУ В1

К. В. Степурська[1,2,3], С. В. Дзядевич[1,2]

[1]Інститут високих технології КНУ ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01003, Україна,
[2] Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, Київ, 03143, Україна,
[3] Інститут аналітичних наук Університету Ліону ім. Клода Бернара, вул. Ля Дуа, 5, Віллербанн, 69100, Франція

Реферат

Математичне моделювання широко використовується для оптимізації аналітичних характеристик біосенсорів. Останні тенденції у розробці ферментних біосенсорів на основі інгібіторного аналізу для моніторингу навколишнього середовища роблять це дослідження дуже актуальним. Афлатоксин В1 є високотоксичним та канцерогенним вторинним метаболітом пліснявого гриба роду *Aspergillus*. Він забруднює широкий спектр харчових продуктів та становить суттєву загрозу для здоров'я людини та тварини. Метод кінетичних рівнянь може бути потужним інструментом у цьому дослідженні.

Метою даного дослідження є розробка математичної моделі потенціометричного біосенсора на основі зворотного інгібування ацетилхолінестерази для визначення афлатоксину В1.

Методи дослідження**.** Для математичного моделювання використано програмне забезпечення Wolfram Mathematica. Для валідації моделі використано існуючий потенціометричний біосенсор на основі іммобілізованої ацетилхолінестерази.

Результати дослідження**.** Математична модель представлена системою диференційних рівнянь, які описують динаміку біохімічних реакцій, на яких ґрунтується робота біосенсору. Кожне рівняння описує концентрації ферменту, субстрату, інгібітору, продукту або концентрації фермент-субстратного, фермент-інгібіторного, фермент-субстрат-інгібіторного комплексів в залежності від часу. Вхідними параметрами системи є початкові концентрації ферменту, субстрату та інгібітору (2×10^{-5} М ацетилхолінестерази, 4×10^{-3} М ацетилхолін хлориду та 0,2 мкг/мл афлатоксину В1 відповідно), які є експериментально розрахованими. Константи швидкостей ферментативних реакцій підібрані так, щоб моделювання відгуку біосенсору відповідало експерименту.

Узагальнення та висновки**.** Показано, що результати моделювання знаходяться у хорошій кореляції з експериментальними даними, а розроблена кінетична модель дозволяє адекватно описати роботу реального потенціометричного біосенсору. Розвитком даної роботи може бути врахування дифузійних процесів в біоселективній мембрані.

Ключові слова: математична модель, біосенсор, ацетилхолінестераза, інгібіторний аналіз, ферментативна кінетика, афлатоксин В1

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

УДК 577.15.08

МУЛЬТИБИОСЕНСОРНАЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ РЕЖИМОМ ИЗМЕРЕНИЯ ТОКОВ

В. Г. Мельник[1], А. Д. Василенко[1], С. В. Дзядевич[2], Л. В. Шкотова[2], Л. Н. Семенычева[1]

[1] Институт электродинамики НАН Украины пр. Победы 56, г. Киев-57, 03680, Украина, E-mail: melnik@ied.org.ua
[2] Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины ул. акад. Заболотного 150, г. Киев - 143, Украина, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, тел.: +(380) 44 200 03 28, e-mail: dzyad@yahoo.com

МУЛЬТИБИОСЕНСОРНАЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ РЕЖИМОМ ИЗМЕРЕНИЯ ТОКОВ

В. Г. Мельник, А. Д. Василенко, С. В. Дзядевич, Л. В. Шкотова, Л. Н. Семенычева

Аннотация. В статье рассматривается возможность повышения чувствительности и помехоустойчивости амперометрических биосенсорных систем путем применения дифференциального метода измерений. Предложены структурные и алгоритмические решения для уменьшения влияния имеющихся в измерительном канале источников погрешностей. Разработан потенциостат мультибиосенсорной амперометрической системы с дифференциальным режимом измерения и автоматизированной настройкой. Экспериментально исследовано подавление синфазных помех на дифференциальном сенсоре.

Ключевые слова: мультибиосенсор, амперометрия, дифференциальные измерения, помехоустойчивость

© В. Г. Мельник, А. Д. Василенко, С. В. Дзядевич, Л. В. Шкотова, Л. Н. Семенычева, 2016

МУЛЬТИБІОСЕНСОРНА АМПЕРОМЕТРИЧНА СИСТЕМА З ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИМ РЕЖИМОМ ВИМІРЮВАННЯ СТРУМІВ

В. Г. Мельник, О. Д. Василенко, С. В. Дзядевич, Л. В. Шкотова, Л. М. Семеничева

Анотація. У статті розглядається можливість підвищення чутливості та завадостійкості амперометричних біосенсорних систем шляхом застосування диференціального методу вимірювань. Запропоновані структурні і алгоритмічні рішення для зменшення впливу наявних в вимірювальному каналі джерел похибок. Практичним результатом розробки є потенциостат для мультибіосенсорної амперометричної системи з диференціальним режимом вимірювання та автоматизованим налаштуванням. Експериментально досліджено придушення синфазних завад на диференціальному сенсорі.

Ключові слова: мультибіосенсор, амперометрія, диференційні вимірювання, завадостійкість

AMPEROMETRIC MULTIBIOSENSOR SYSTEM WITH DIFFERENTIAL MODE OF MEASUREMENT OF CURRENTS

V. G. Melnyk, A. D. Vasylenko, S. V. Dzyadevych, L. V. Shkotova, L. N. Semenycheva

Abstract. A possibilities of increasing the sensitivity and immunity amperometric biosensor systems by applying the differential method of measurement have been discussed. The structural and algorithmic solutions are proposed for reducing the impact of existing sources of errors in the measuring channel. The potentiostat for amperometric multibiosensor system with differential mode of measurement and automatized adjusting has been developed. The suppression of common mode noise on the differential sensor was experimentally investigated.

Keywords: multibiosensor, amperometry, differential measurements, noise immunity

Введение

В основе работы амперометрических ферментных биосенсоров лежит измерение концентрации естественных субстратов или продуктов ферментативной реакции, которые являются электроактивными частицами, и их концентрация может быть непосредственно измерена с помощью трехэлектродной электрохимической ячейки с амперометрическим преобразователем [1…4]. Основными проблемами использования амперометрических биосенсоров являются необходимость постоянной подкалибровки датчиков и коррекции информативного сигнала, а также учета влияния электроактивных интерферирующих частиц, таких как аскорбиновая кислота, мочевая кислота, глутатион и других, которые окисляются на поверхности преобразователя и дают дополнительный, не ферментативный отклик, искажающий, таким образом, полезный сигнал биосенсора [5].

Особенностью разработок биосенсорных систем электрохимического типа является необходимость достижения очень высоких чувствительностей электронного измерительного канала. При этом, кроме влияния интерферирующих частиц, на результатах измерений сказывается целый комплекс иных помех, вызванных как электромагнитными процессами в электрических цепях и электронных компонентах схемы (электрические шумы и наводки, дрейфы нулей и контактные потенциалы),

так и физико - химическими процессами в измерительной ячейке (изменение фоновой электропроводности растворов за счет изменения концентрации буферного раствора, pH и температуры, наличие неинформативных параметров системы электрод - раствор, влияющих на стабильность состояния поверхностей электродов [6]).

Решить данную проблему можно используя дифференциальный метод, при котором в электрохимической ячейке имеется пара рабочих электродов: активный и пассивный. В процессе измерения определяется разность токовых сигналов от активного электрода с ферментной мембраной и идентичного ему электрода с мембраной, не содержащей фермента, что позволяет отсечь неинформативные отклики на интерферирующие вещества и другие синфазные помехи. В последние годы такие методы были успешно применены в биосенсорных системах кондуктометрического типа. Что касается амперометрических систем, то применение в них дифференциальных методов измерений также возможно, если обеспечить идентичность преобразования одинаковых химических воздействий на двух рабочих электродах в одной электрохимической ячейке.

Целью этой работы является разработка структур амперометрических биосенсорных каналов, позволяющих решить некоторые специфические вопросы измерений дифференциальным методом, а также разработка амперометрического канала мультисенсорного анализатора для практического применения, имеющего режимы дифференциальных измерений с автоматической балансировкой синфазных сигналов.

Обеспечение дифференциальных измерений в амперометрическом канале

На Рис.1 приведена функциональная схема амперометрического канала с дифференциальным измерением токов двух рабочих электродов электрохимической ячейки (ЭХЯ). Эта схема основана на базовых принципах построения амперометрических систем и конкретных технических решениях, разработанных ранее [7, 8]. Ячейка состоит из кюветы с нормированным объемом буферного раствора, в которой расположена планарная электродная система с двумя рабочими (РЭ) и вспомогательным (ВЭ) электродами, а также электродом сравнения (ЭС). На один из рабочих электродов (РЭа) наносится активная биоселективная мембрана (АМ), а на другой (РЭп) - пассивная мембрана (ПМ). При подготовке биосенсорной системы к выполнению измерений устанавливается потенциал буферного раствора по отношению к рабочим электродам (в данной схеме потенциал последних равен 0), который обеспечивает некоторый фоновый ток через рабочие электроды. Задание и поддержание необходимого потенциала осуществляется потенциостатом П, который реализован на операционных усилителях ОУ4 и ОУ5. ОУ4 выполняет функцию повторителя напряжения с очень высоким входным сопро-

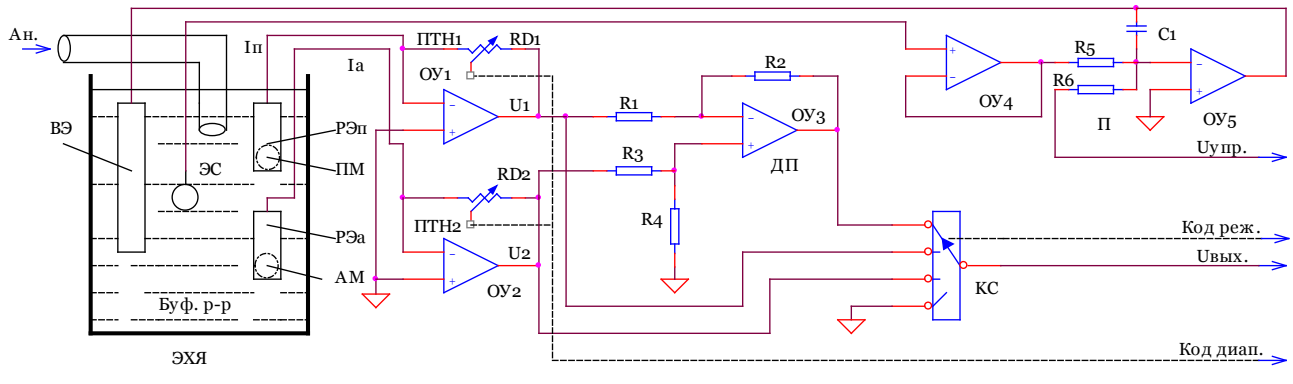


Рис. 1. Функциональная схема амперометрического канала с дифференциальным измерением токов двух рабочих электродов электрохимической ячейки.

тивлением, что обеспечивает неискаженную передачу потенциала раствора на схему сравнения, реализованную на резисторах R5, R6 и операционном усилителе ОУ5. В этой схеме потенциал раствора сравнивается с напряжением управления этим потенциалом $U_{УПР}$. К выходу усилителя ОУ5 подключен вспомогательный электрод ВЭ измерительной ячейки, который формирует потенциал раствора. Поддержание нужной величины этого потенциала проводится по цепи обратной связи, состоящей из ЭС и повторителя напряжения ОУ4.

В процессе измерений в кювету вводится нормированный объем аналита Ан., что вызывает биохимическую реакцию в активной мембране. Носители электрического заряда, появившиеся вблизи поверхности рабочего электрода в результате реакции, вызывают увеличение тока через этот электрод. Если при выполнении измерительных операций меняется температура, pH или действуют другие факторы, изменяющие токи через рабочие электроды независимо от продуктов реакции в активной мембране (синфазная помеха на рабочих электродах), то произойдет одинаковое изменение начального тока через оба рабочих электрода. Отметим, что это изменение будет одинаковым при условии, что рабочие электроды идентичны. Токи, протекающие через пассивный и активный рабочие электроды ЭХЯ, превращаются в напряжения (соответственно U1 и U2) с помощью преобразователей ток - напряжение ПТН1 и ПТН2 на операционных усилителях ОУ1 и ОУ2. Коэффициент преобразования определяется значениями сопротивлений R_{D1} и R_{D2} в цепях обратной связи усилителей. Эти сопротивления определяют диапазон измерения токов и могут согласованно переключаться коммутаторами под управлением кода диапазона (Код D). Для каждого диапазона $R_{D1} = R_{D2}$. При изменении диапазона коэффициенты преобразования изменяются в 10 раз. Выходные напряжения ПТН поступают на входы дифференциального преобразователя ДП (усилитель ОУ3), на выходе которого формируется сигнал $U_{ВЫХΔ}$, пропорциональный разности токов рабочих электродов. При равенстве этих токов (фоновых или вызванных синфазной помехой) $U_{ВЫХΔ} = 0$. Если пренебречь неидеальностью ОУ3, то его выходной сигнал определяется выражением:

$$U_{ВЫХΔ} = U_2 \frac{R_4}{R_3 + R_4}\left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) - U_1 \frac{R_2}{R_1}.$$

При условии R3 / R4 = R1 / R2 это выражение упрощается:

$$U_{ВЫХΔ} = (U_2 - U_1)\,\frac{R_2}{R_1}.$$

Входное сопротивление простого дифференциального преобразователя, представленного на этой схеме небольшое (определяется сопротивлениями резисторов), отчего его коэффициент преобразования $K_{ДП}$ и подавление синфазной помехи могут зависеть от выходных сопротивлений ПТН. Поскольку последние примерно равны между собой, то при коэффициенте преобразования равном 1, целесообразно выбирать R1 = R2 = R3 = R4, что делает такую зависимость минимальной.

На выход измерительного канала могут поступать напряжения U_1 и U_2 для регистрации абсолютных значений токов через рабочие электроды, разностный сигнал $U_{ВЫХΔ}$ или нулевое напряжение, что необходимо для точного определения смещений нуля указанных сигналов. Переключение выводимых сигналов осуществляется коммутатором КС, который управляется кодом режима измерения.

Экспериментальные исследования электрохимических ячеек с планарными электродными системами, изготовленными из различных материалов (золото, никель, углерод) и имеющими различную топологию, показали, что величины приростов токов через рабочие электроды при одинаковых изменениях состава буферного раствора могут существенно отличаться [6]. На токи электродов влияет и состояние их поверхностей (наличие загрязнений, оксидов). При измерениях в дифференциальном режиме изменение тока активного электрода определяется также выходом продуктов биохимической реакции в селективной мембране (АМ). Величина этого выхода (локальное изменение концентрации носителей заряда в буферном растворе) в свою очередь зависит от свойств конкретного образца мембраны и может изменяться во времени.

Указанные обстоятельства делают необходимыми калибровки величины дифферен-

циального отклика (чувствительности) измерительного канала. В схеме, представленной на Рис.2, для этого применен более сложный дифференциальный преобразователь (ДП) на операционных усилителях ОУ3 - ОУ5 с коэффициентом передачи $К_{ДП}$. При условии: R7/R6 = R5/R4 значение $К_{ДП}$ определяется из выражения:

$$K_{ДП} = \frac{U_{ВЫХ\Delta}}{U_2 - U_1} = \frac{R_5}{R_4}\left(\frac{R_2 + R_3}{R_1} + 1\right).$$

В качестве резисторов R2 и R1 могут использоваться соответственно постоянная проводимость Gc = 1/R2 перемножающего ЦАПа с матрицей R - 2R и его регулируемая проводимость Gv = 1/R1.

В этом случае приведенное выше выражение принимает вид:

$$K_{ДП} = \frac{R_5}{R_4}\left[\left(R_2 + R_3\right)G_V + 1\right].$$

Таким образом, $К_{ДП}$ может изменяться от 0 до 1 пропорционально отношению Gv/Gc. Требуемое отношение Gv/Gc устанавливается формированием соответствующего значения кода управления ЦАП. Если условия применения прибора не требуют частой регулировки коэффициента усиления преобразователя (РегУс), в качестве резистора R1 может применяться переменный резистор.

Еще одним преимуществом описанного дифференциального преобразователя является высокое входное сопротивление, что обеспечивает высокий коэффициент подавления синфазной помехи независимо от выходных сопротивлений ПТН.

Рассмотренные выше схемы амперометрических каналов могут обеспечить стабильную функцию преобразования и высокое подавление синфазных помех в дифференциальном режиме измерения только при достаточной идентичности функций преобразования концентрации носителей в токи для обоих рабочих электродов. Однако в реальных приборах, особенно с планарными электродными системами, это условие не всегда обеспечивается. Более того, в процессе эксплуатации сенсоров эти функции преобразования могут меняться [6]. В результате изменяются значения фоновых токов активного и пассивного электродов и величины откликов, получаемых при протекании биохимической реакции на активном рабочем электроде. Изменение фоновых токов приводит к дрейфам начальных значений напряжений U_1 и U_2 (до подачи аналита в ЭХЯ). К этим дрейфам добавляются и смещения нулей ОУ1 и ОУ2.

На Рис.3 представлена схема амперометрического канала, в котором кроме калибровки чувствительности может проводиться балансировка положения (совмещение) нулевых линий, отражающих изменения во времени начальных значений U_1 и U_2, а также балан-

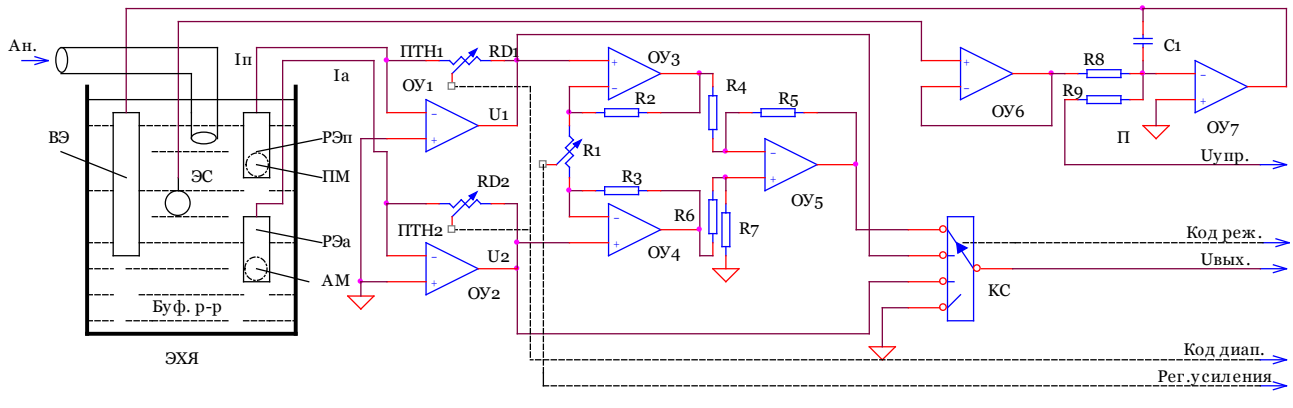


Рис. 2. Функциональная схема дифференциального амперометрического канала с калибровкой величины дифференциального отклика.

сировка величин откликов этих напряжений на одинаковое синфазное воздействие на электроды $РЭ_А$ и $РЭ_П$.

Для выполнения этих функций в схему введены инвертор напряжения на операционном усилителе ОУ4 с коэффициентом передачи «-1» и инвертор с регулируемым коэффициентом передачи от –(1 – К) до –(1 + К). Значение К определяется максимально возможным различием величин откликов от активного и пассивного электродов при одинаковых воздействиях. Регулируемый инвертор реализуется на основе умножающего ЦАП и операционного усилителя ОУ3. С помощью регулируемого делителя напряжения, состоящего из потенциометра Rb и резисторов R1, R3, осуществляется балансировка начальных значений U_1 и U_2. При этом коэффициент передачи регулируемого инвертора устанавливается равным 1. Этому состоянию может соответствовать код управления ЦАП с нулем в старшем разряде и единицами в других разрядах, если сопротивление дополнительного резистора Rk соответствует постоянному сопротивления ЦАП (1/Gc).

После балансировки начальных значений U_1 и U_2 в электрохимическую ячейку вводится некоторое количество вещества, которое вызывает одинаковые электрохимические процессы на обоих рабочих электродах. Таким веществом может быть, например, перекись водорода. После этого добиваются нулевого значения сигнала на выходе ДП регулировкой кода управления ЦАП («баланс откликов»). Узел дифференциального преобразователя в этой схеме может быть выполнен аналогично рассмотренному в схеме на Рис.2 или с использованием интегрального инструментального усилителя (ИУ). Регулировка усиления ДП осуществляется потенциометром R_y при калибровке измерительного канала по образцовым растворам. Для этого в ЭХЯ подают соответствующий аналит с известной концентрацией. При получении отклика регулируют величину $U_{ВЫХД}$ с помощью R_y до получения нормированного его значения, принятого соответствующим концентрации аналита.

В многоканальной амперометрической системе реализовать метод дифференциальной амперометрии возможно также алгоритмически. Для этого необходимо модифицировать программное обеспечение верхнего уровня, обеспечив в нем режим определения разности токов в двух произвольно выбранных каналах измерения (т.е. разности токов произвольной пары рабочих электродов). Например, используя амперометрическую ячейку с четырьмя рабочими электродами можно получить 2 дифференциальных канала.

Основной проблемой алгоритмической реализации дифференциальной амперометрии, так же, как и в случае ее аппаратной реализации, является неидентичность функций преобразования в каналах измерения токов рабочих электродов, образующих дифференциальную пару. Для решения этой проблемы программное обеспечение биосенсорной системы дополняется подпрограммами матема-

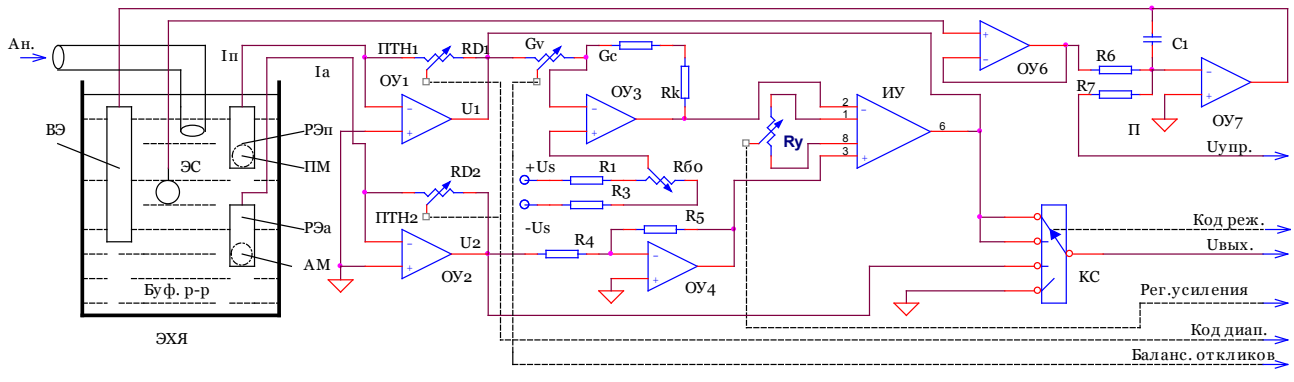


Рис. 3. Амперометрический канал с калибровкой величины дифференциального отклика, балансировкой положения нулевых линий и изменений токов рабочих электродов при воздействии синфазной помехи.

тической обработки данных, которые корректируют различия смещений нуля и крутизны характеристики в каналах преобразования токов электродов. Работа этих подпрограмм иллюстрируется на рис. 4.

В рабочем режиме эти подпрограммы осуществляют совмещение базовых линий при регистрации сигналов, поступающих с электродов дифференциальной пары, и балансировку отображаемых приращений этих сигналов при одинаковых воздействиях на эти электроды. Реализация алгоритмического метода дифференциальной амперометрии демонстрируется на рис. 5.

Недостатками алгоритмической реализации дифференциального метода являются: невозможность подавления динамических помех (например, импульсных электрических), что видно на рис. 5, поскольку аналого-цифровое преобразование сигналов от рабочих электродов в измерительном канале обычно (для упрощения устройства) происходит поочередно, со сдвигом во времени; и (что важнее) - невозможность дополнительного усиления дифференциального сигнала. Все преимущества этого метода при простоте аппаратуры измерительного канала можно получить, комбинируя аппаратные и программные способы балансировки сигналов от электродов дифференциальной пары.

Потенциостат для мультибиосенсорного амперометри-ческого анализатора с дифференциальным режимом измерений

Функциональная схема достаточно простого блока потенциостата для мультибиосенсорного амперометрического анализатора с автоматической балансировкой дифференциальных каналов, который рассчитан на практическое применение с унифицированным измерительно-управляющим базовым модулем [9, 10], представлена на рис. 6.

Электрохимическая ячейка (ЭХЯ) с четырьмя рабочими электродами управляется аналогично описанным выше схемам операционными усилителями ОУ1 и ОУ2. Показанная на этой схеме цепочка R1C2 служит для улучшения динамики регулирования напряжения в растворе при изменении управляющего напряжения потенциостата Uупр. Блок потенциостата содержит 2 идентичных канала дифференциальных измерений КДИ1 и КДИ2, которые включают: преобразователи (ОУ3,4) токов рабочих электродов РЭ1…4 в напряжения с переключением (кодовым сигналом DI) масштаба преобразования на поддиапазонах (R3, 4); 2 инвертора, нерегулируемый ОУ7 и регулируемый с помощью ЦАП ОУ6; инструментальный усилитель ОУ8 с дифференциальными входами и регулировкой усиления переменным резистором R8. На выходы КДИ поступают нормированные по поддиапазонам

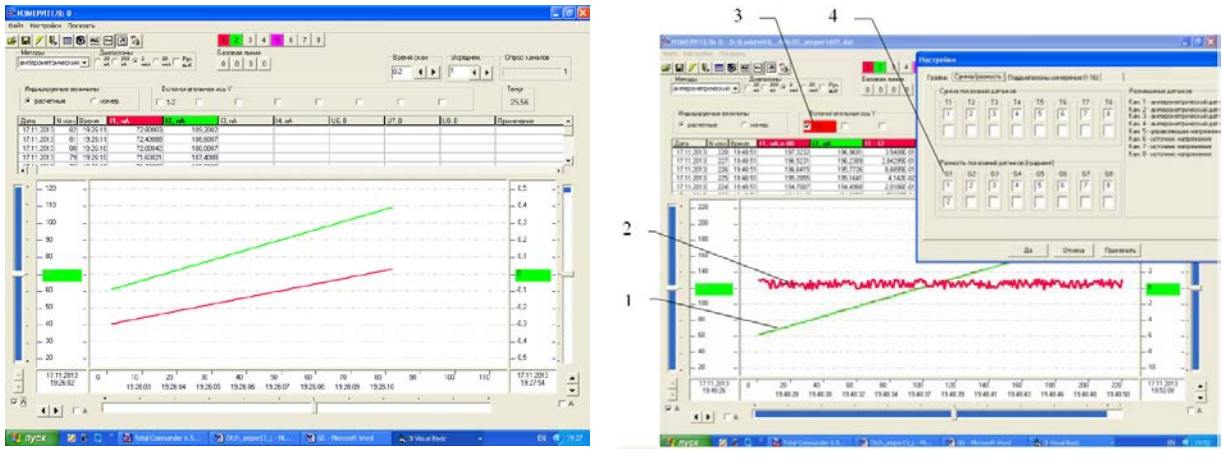


Рис. 4. Иллюстрация работы подпрограмм математической обработки данных, корректирующих различия смещений нуля и крутизны характеристик каналов преобразования токов рабочих электродов.

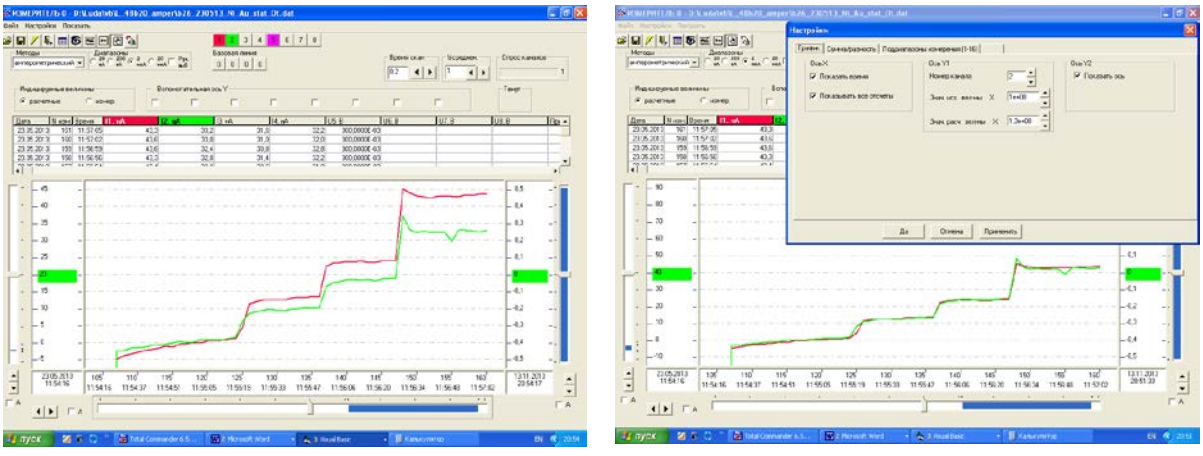


Рис. 5. Демонстрация реализации алгоритмического метода дифференциальной амперометрии.

напряжения, пропорциональные токам РЭ (I1…I4), а также напряжения, пропорциональные разницам токов пар рабочих электродов дифференциальных каналов (I2 – I1 и I4 – I3).

Балансировка дифференциального канала выполняется автоматически контроллером базового модуля путем регулирования проводимости ЦАП. Для записи в ЦАП управляющих кодов, которые поступают в виде байта данных DB при балансировке, на КДИ подаются сигналы CS «выбор кристалла» и WR «запись», которые формируются логическими элементами «2И-НЕ» из сигналов управления каналами измерения Ак, Вк, Ск, которые поступают на блок потенциостата от контроллера базового измерительного модуля. Выходной сигнал потенциостата Uвых получается селекцией выходных напряжений КДИ1,2 коммутатором К. Его первые 4 состояния позволяют получить абсолютные значения токов 1…4-го рабочих электродов соответственно, а 2 последующих – разницу токов 2-го и 1-го, 4-го и 3-го каналов.

При работе в дифференциальном режиме совмещение базовых линий отображения токов электродов дифференциальной пары производится алгоритмически, цифровой обработкой выходных сигналов блока потенциостата при равенстве коэффициентов преобразования инверторов ОУ6, 7. Балансировка амплитуд откликов при одинаковых электрохимических воздействиях на эти электроды производится аппаратным способом, автоматически, с помощью контроллера базового модуля, путем регулировки проводимости ЦАП. Установка нужной чувствительности дифференциального канала и калибровка (нормирование) амплитуд откликов по образцовым растворам осуществляется аппаратным способом – регулировкой R8 (грубо, при наладке прибора), и алгоритмически – умножением их на вычисленный коэффициент контроллером прибора или управляющим компьютером (точно, в процессе измерений). В целом процесс измерения осуществляется в полуавтоматическом режиме простыми командами оператора.

Следует отметить, что наличие автоматической цифровой балансировки дифференциальных каналов позволяет осуществлять диагностику состояния рабочих электродов электрохимической ячейки непосредственно в процессе измерений, что очень важно для обеспечения метрологической надежности амперометрической системы.

Оценка степени подавления неинформативных составляющих выходного сигнала дифференциального канала от синфазных воздействий исследовалась с помощью электрического эквивалента ЭХЯ, который может генерировать регулируемые токи рабочих электродов в диапазоне 0 ... 20 нА. В ходе тестирования на рабочие электроды, образующие дифференциальную пару, подавались токи I1

и I2, которые отличались на 30 - 40% для моделирования разницы чувствительностей каналов из-за неидентичности электродов или других элементов схемы. Фиксировались отклики по каналам определения абсолютных значений токов I1 и I2, а также разностный сигнал I2-I1. Коэффициент усиления разностного сигнала имел значение 5. При одновременном действии указанных токов этот сигнал приводили к нулевому значению элементом балансировки потенциостата.

После балансировки измерялся остаточный дифференциальный выходной сигнал и сигналы на выходе потенциостата при действии только одного из токов (I1 или I2). По результатам многократного выполнения указанных операций возможная степень подавления синфазной помехи оценивается примерно в 100 ... 200 раз (без учета действия помех). Диаграмма экспериментально полученных результатов при тестировании представлена на рис. 7. На ней в виде столбцов представлены 3 тройки

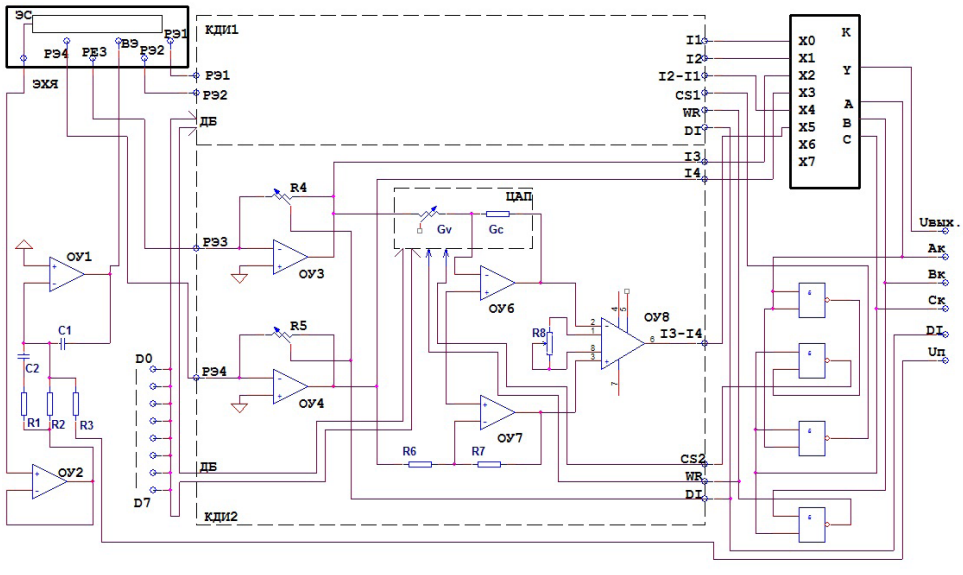


Рис. 6. Функциональная схема блока потенциостата для мультибиосенсорного амперометрического анализатора с автоматической балансировкой дифференциальных каналов.

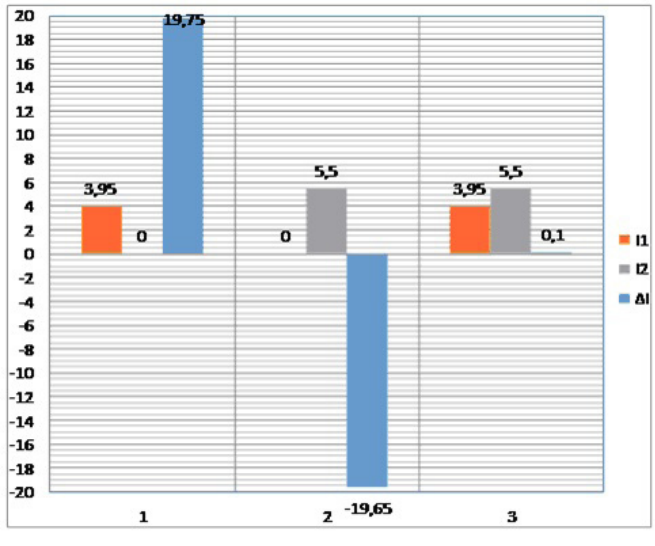


Рис. 7. Диаграмма экспериментально полученных результатов при тестировании дифференциального мультибиосенсорного амперометрического анализатора.

откликов, полученных с помощью эквивалента ЭХЯ. В каждой из них 1-й и 2-й столбцы (слева направо) соответствуют абсолютным значениям токов I1 и I2, а 3-й соответствует их разнице ΔI, усиленной в 5 раз. В первых 2-х тройках ток в одном из электродов отсутствовал. В 3-й тройке были поданы оба тока и, за счет балансировки дифференциального канала, сигнал на его выходе оказался близок к нулю. Величины измеренных откликов на рис.7 указаны в наноамперах.

Кроме экспериментальных исследований с эквивалентом ЭХЯ, было проведено тестирование дифференциальной амперометрической системы с реальной электрохимической ячейкой. Для создания синфазного неинформативного воздействия использовался образцовый раствор перекиси водорода. Результаты тестирования показали возможность подавления неинформативного сигнала в условиях реальных измерений более чем в 10 раз.

Выводы

Рассмотренные структурные и алгоритмические методы решения проблем, связанных с применением дифференциального амперометрического метода в биосенсорных системах, позволили оптимизировать структуру потенциостата и алгоритм выполнения измерений. Показано, что в дифференциальном режиме на 1 – 2 порядка снижается влияние помех от неинформативных параметров среды измерений и других синфазных помех, повышая тем самым реальную чувствительность и разрешающую способность прибора.

Разработан потенциостат мультисенсорного амперометрического анализатора, который обеспечивает 4 независимых канала измерений токов и 2 канала измерений разницы токов в двух парах рабочих электродов ЭХЯ. Показана возможность создания недорогого, серийнопригодного, мультибиосенсорного амперометрического анализатора, который по характеристикам превышает известные аналоги.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке НАН Украины в рамках комплексной научно – технической программы НАН Украины «Сенсорные приборы для медико–экологических и промышленно–технологических потребностей: метрологическое обеспечение и опытная эксплуатация».

Список использованной литературы

[1] Biosensory: Osnovy i prilozhenija / Pod red. Ternera A., Karube I., Uilsona Dzh.- M.:Mir, 1992.- 614 s.

[2] White S. F., Turner A. P. F. Mediated amperometric biosensors (Handbook of biosensors and electronic noses: medicine, food, and environment) Ed. by E. Kress-Rogers. - New York: CRC Press, 1997.- P. 227 –244.

[3] Rudolf Doelling. Potentiostats, 2nd revised edition. March 2000. Bank Elektronik Intelligent Controls GmBA. http://www.bank-ic.de/encms/downloads/potstae2.pdf

[4] Dzyadevych S. V., Soldatkin O. P. Naukovi ta tehnologichni zasady stvorennja miniatjurnyh elektrohimichnyh biosensoriv. K.: Naukova dumka, 2006 r.

[5] Goriushkina T. B., Soldatkin A. P., Dzyadevych S. V. Application of Amperometric Biosensors for Analysis of Ethanol, Glucose and Lactate in Wine. // Journal of Agricultural Chemistry. - 2009. - 57. - P. 6528-6535.

[6] Melnyk V. G., Semenycheva L. N., Ulianova V. A., Maksimchuk N. V., Shkotova L. V. Inspection Methods of the Metrological Characteristics of the Thin-film Electrochemical Transducers in Manufacturing and Use. ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY. Proceedings of the XXXII International Scientific Conference ELNANO 2012. April 10-12, 2012, Kyiv, Ukraine, p. 21, 22.

[7] A. D. Vasylenko, L. V. Shkotova, V. G. Melnyk, L. N. Semenycheva, S. V. Dzjadevich. Mnogokanal'nyj izmeritel'nyj kompleks dlja jelektrohimicheskih issledovanij. // Sensorna elektronika i mikrosistemni tehnologiï. - 2009. - № 1. - S. 64-75.

[8] S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, A. A. Soldatkin,V. N. Peshkova, A. D. Vasilenko, V. G. Melnik, A. A. Mikhal, L. N. Semenycheva, M. P. Rubanchuk. Four – channel biosensors analyzer of saccharides. Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 3/2009, - p. 47-53.

[9] V. G. Melnyk Razrabotka unificirovannyh impedansometricheskih sredstv dlja sensornyh sistem. V kn.: Praci Institutu elektrodinamiki Nacional'noï akademiï nauk Ukraïni. Zbirnik naukovih prac'. Vipusk 20, Kiyv, 2008r. S.82.

[10] Ljenkov S. V., Lepih Ja. I., Melnyk V. G., Romanov V. O., Procenko V. O. Intelektual'ni vymirjuval'ni kanaly sensornyh system. Nauka i oborona, №2, 2011 r., stor.36.

Стаття надійшла до редакції 13.01.2016 р.

UDC 577.15.08

AMPEROMETRIC MULTBIOSENSOR SYSTEM WITH DIFFERENTIAL MODE OF MEASUREMENT OF THE CURRENTS

V. G. Melnyk[1], A. D. Vasylenko[1], S. V. Dzyadevych[2], L.V. Shkotova[2], L. N. Semenycheva[1]

[1] Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Peremohy, 56, 03680, Kiev, Ukraine, tel .: + (380) 44 3662511, *e-mail*: melnik@ied.org.ua
[2] Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine, ul. Zabolotny, 150, 03680, Kiev, Ukraine, tel .: + (380) 44 200 03 28, *e-mail*: dzyad@yahoo.com

Summary

The aim of the work is development of the amperometric biosensor systems based on differential method of measurements of local differences of electrochemical processes in the two biochemical membranes: the working (active) and the reference (passive) ones. Structural and algorithmic methods to improve accuracy, functionality, and other technical, economic and operational characteristics of measuring instruments, and methods of physical modeling a process of measurement have been applied in the studies. A variants of the potentiostat for amperometric biosensor system of differential type with the sensor which is formed by the couple working electrodes of the electrochemical cell were presented. The possibilities of balancing of the measuring channel by using hardware and software are discussed. The consideration performed of the structure and algorithm of the multisensor analyzer that has multiple differential channels with automatic balancing, which allows diagnosing the usefulness of the sensors. The suppression of influence of the noninformative factors on the results of measurements difference of currents pair of working electrodes in differential mode have been improved and the ability provided to simultaneously receive the absolute values of these currents. The advantages and disadvantages of the presented technical solutions were analysed, given advice on their use depending on the characteristics of the studied biochemical reactions and other requirements for the measurement system. The experimental research results are given of the common-mode signal suppression degree on the differential input of the channel. The developed technical solutions are aimed to creation of the portable multibiosensor amperometric analyzers based on previously created standardized measurement modules, which will be suitable for mass production and practical application.

Keywords: multibiosensor, amperometry, differential measurements, noise immunity

УДК 577.15.08

МУЛЬТИБІОСЕНСОРНА АМПЕРОМЕТРИЧНА СИСТЕМА З ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИМ РЕЖИМОМ ВИМІРЮВАННЯ СТРУМІВ

В. Г. Мельник[1], О. Д. Василенко[1], С. В. Дзядевич[2], Л. В. Шкотова[2], Л. М. Семеничева[1]

[1]Інститут електродинаміки НАН України, просп. Перемоги, 56, 03680, м. Київ, Україна, тел.: +(380) 44 3662511, *e-mail*: melnik@ied.org.ua
[2]Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, тел.: +(380) 44 200 03 28, *e-mail*: dzyad@yahoo.com

Реферат

Метою роботи є розробка амперометричних біосенсорних систем, заснованих на диференціальному методі вимірів локальних відмінностей протікання електрохімічних процесів в двох біохімічних мембранах: робочій (активній) і референсній (пасивній). При дослідженнях застосовувалися структурні та алгоритмічні методи підвищення точності, розширення функціональних можливостей, поліпшення техніко-економічних та експлуатаційних характеристик засобів вимірювань, а також методи фізичного моделювання процесів вимірювання. Представлені варіанти побудови потенціостату біосенсорної системи амперометричного типу з диференціальним сенсором, що утворюється парою робочих електродів електрохімічної комірки. Розглянуто можливості балансування вимірювального каналу апаратними та програмними засобами. Розроблено структуру і алгоритм роботи мультисенсорного аналізатора, що має кілька диференціальних каналів з автоматичним балансуванням, в якому можливо одночасно проводити діагностику придатності сенсорів. Забезпечено покращене пригнічення впливів неінформативних чинників середовища на результати вимірювань різниці струмів пари робочих електродів в диференційному режимі і можливість одночасно отримувати абсолютні значення цих струмів. Проаналізовано переваги і недоліки представлених технічних рішень, дано рекомендації щодо їх використання в залежності від особливостей досліджуваних біохімічних реакцій та інших вимог до вимірювальної системи. Проведено експериментальні дослідження ступеня пригнічення синфазних завад на вході диференційного каналу. Технічні рішення, що розроблені, націлені на створення портативного мультибіосенсорного аналізатора амперометричного типу на основі раніше розроблених уніфікованих базових вимірювальних модулів, який буде придатний до серійного виробництва і практичного застосування.

Ключові слова: мультибіосенсор, амперометрія, диференційні вимірювання, завадостійкість

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

УДК 543.553+577.15+543.06

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ ЛАКТАТОКСИДАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЛАКТАТУ

Я. В. Топольнікова[1], І. С. Кучеренко[2], Л. В. Шкотова[1], І. І. Хоменко[1,3], С. В. Дзядевич[1,2], О. О. Солдаткін[1,2]

[1] Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, e-mail: topolnyk.ya@gmail.com
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна,
[3] Центр інтелектуальної власності та передачі технологій НАН України, вул. Володимирська, 54, 01601, м. Київ, Україна

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ ЛАКТАТОКСИДАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЛАКТАТУ

Я. В. Топольнікова, І. С. Кучеренко, Л. В. Шкотова, І. І. Хоменко, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін

Анотація. Було розроблено амперометричний біосенсор для визначення концентрації лактату. Як біоселективний елемент біосенсора виступав фермент лактатоксидаза, коіммобілізована з бичачим сироватковим альбуміном за допомогою ковалентної зшивки глутаральдегідом на поверхні амперометричного перетворювача. Як перетворювачі виступали платинові дискові електроди (d = 500 мкм). Розроблений біосенсор демонстрував високу чутливість до лактату, з мінімальною межею визначення - 3 мкМ. Лінійний діапазон роботи біосенсора становив від 5 мкМ до 300-350 мкМ лактату. Показано, що запропонований біосенсор характеризувався високою відтворюваністю відгуків протягом кількох годин безперервного вимірювання, з похибкою вимірювання RSD = 3.4%, та доброю операційною стабільністю протягом кількох днів. Проаналізовано та підібрано оптимальні умови зберігання лактатного біосенсора. Так, при зберіганні в буферному розчині при +4°С протягом місяця біосенсор втрачав менше 50% активності. Перевірено вплив характеристик буферного розчину (буферна ємність та іонна сила) на роботу розробленого біосенсора.

© Я. В. Топольнікова, І. С. Кучеренко, Л. В. Шкотова, І. І. Хоменко, С. В. Дзядевич, О. О. Солдаткін, 2016

Показано, що розроблений біосенсор на основі лактатоксидази можна з успіхом використовувати для аналізу лактату в реальних біологічних рідинах.

Ключові слова: лактат, амперометричний електрод, біосенсор, іммобілізовані ферменти, лактатоксидаза

DEVELOPMENT OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR BASED ON LACTATE OXIDASE FOR LACTATE DETERMINATION

Ya. V. Topolnikova, I. S. Kucherenko, L. V. Shkotova, I. I. Khomenko, S. V. Dzyadevych, O. O. Soldatkin

Abstract. The amperometric biosensor was developed for determination of lactate concentration. As a bioselective element we used the enzyme lactate oxidase, coimmobilized with bovine serum albumin on the surface of amperometric transducer by glutaraldehyde covalent crosslinking. The platinum disc electrodes (Ø = 500 μm) served as transducers. The developed biosensor was highly sensitive to lactate, with a minimum limit of determination of lactate concentrations 3 μM and linear range 5 μM to 300-350 mM. It was shown that the proposed biosensor was characterized by high response replicability during several hours of non-stop measurement (the accuracy of measurement RSD = 3.4%) and satisfactory operational stability for several days. Optimal conditions for biosensor storage were analyzed and defined. One-month storage in the buffer solution at + 4 °C resulted in less than 50% loss of the biosensor activity. The impact of parameters of buffer solution (capacity and ionic strength) on the biosensor operation was analyzed. It was shown that the developed biosensor based on lactateoxidase used can successfully be used for lactate analysis in real biological liquids.

Keywords: lactate, amperometric electrode, biosensor, immobilized enzymes, lactate oxidase

РАЗРАБОТКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО БИОСЕНСОРА НА ОСНОВАНИИ ЛАКТАТОКСИДАЗЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАКТАТА

Я. В. Топольникова, И. С. Кучеренко, Л. В. Шкотова, И. И. Хоменко, С. В. Дзядевич, А. А. Солдаткин

Аннотация. Был разработан амперометрический биосенсор для определения концентрации лактата. В качестве биоселективного элемента использовался фермент лактатоксидаза, коиммобилизированная с бычьим сывороточным альбумином с помощью ковалентного сшивания глутаральдегидом на поверхности амперометрического преобразователя. В качестве преобразователей выступали платиновые дискове электроды (d = 500 мкм). Разработанный биосенсор демонстрировал высокую чувствительность к лактату с минимальной границей определения – 3 мкМ. Линейный дипазон работы біосенсора составлял от 5 мкМ до 300-350 мкМ лактата. Показано, что предложенный биосенсор характеризовался высокой воспроизводимостью откликов на протяжении нескольких часов непрерывного измерения, с погрешностью измерения RSD = 3.4%, и хорошей операционной стабильностью на протяжении нескольких дней. Проанализированы и подобраны оптимальные условия хранения лактатного биосенсора. При

хранении в буферном растворе при +4°С на протяжении месяца биосенсор терял менее 50% активности. Изучено также влияние характеристик буферного раствора (буферная емкость и ионная сила) на работу данного биосенсора. Показано, что разработанный биосенсор на основе лактатоксидазы можно с успіхом использовать для анализа лактата в реальних биологических жидкостях.

Ключевые слова: лактат, амперометрический электрод, биосенсор, иммобилизированные ферменты, лактатоксидаза

1. Вступ

Лактат є важливим метаболітом перетворення глюкози, продуктом анаеробного гліколізу, та маркером гіпоксії в клітинах, тканинах та біологічних рідинах. Тривала гіпоксія спричиняє патологічні процеси на всіх рівнях функціонування біологічного організму, а гіпоксія мозку є остаточною причиною смерті.

Концентрація лактату в крові відображає баланс між його продукцією та виведенням. Продукція лактату зростає при станах, за яких збільшується інтенсивність анаеробного метаболізму внаслідок гіпоксії – наприклад геморагічному шоку, емболії, дихальних розладах.Лактатацидоз виникає також при порушенні роботи системи кліренсу лактату – розладів печінки, нирок, цукровому діабеті [1, 2] .

Тому визначення концентрації лактату в крові є важливої ознакою для діагностики та своєчасності оперативного втручання в клінічних умовах. Так, за даними реаніматології, рівень лактату в крові пацієнтів з політравмою корелює з імовірністю летального наслідку, а деякі дослідження демонструють дозозалежний взаємозв'язок між відсотком смертності та концентрацією лактату в крові[3-5]. Також лактатацидоз спостерігається в пухлинних клітинах і може слугувати індикатором їх виявлення[6]. Порівняно з вимірюванням pH, який також застосовується як маркер лактатацидозу, для аналізу лактату потрібен менший об'єм крові (0,7-4 мкл порівняно з 35-95 мкл), що особливо важливо для повторюваних вимірювань в клінічній практиці.

Іншою сферою, де є важливим вимірювання лактату, є спортивна медицина, де критичний рівень лактату в м'язах (так званий «лактатний поріг») визначає межу ефективності тренування [7]. Також контроль рівня лактату важливий для харчової промисловості, зокрема виробництва молочних продуктів та контролю якості молока, фруктів, вина [8]. Також лактат натрію використовується як харчова добавка стабілізатор та регулятор кислотності.

Сьогодні є багато методик аналізу концентрації лактату, але найбільшу точність забезпечують сенсорні технології. Наприклад, є сенсори для визначення лактату на основі амперометрії, флюорометрії, хемілюмінесценції спектрофотометрії та ін. Однак для клінічної діагностики необхідна висока селективність, швидкість, простота вимірювання та мінімальний час на підготовку проби. Цим умовам краще відповідають електрохімічні біосенсори. Під час патентно-інформаційного пошуку було встановлено, що запропонований в даній роботі біосенсор на дату проведення патентних досліджень був новим, мав винахідницький рівень і був промислово придатним, тобто відповідав критеріям правової охорони винаходів в Україні.

У амперметричному методі вимірюється зміна сили струму при прикладенні потенціалу між робочим та допоміжним електродами, яка залежить від концентрації електроактивних речовин на поверхні електрода. Безпосередньо на поверхні робочого електроду розташовується фермент, специфічний до досліджуваної речовини. В ході ферментативної реакції змінюється сила струму, яку ми і визначаємо за допомогою вимірювальних перетворень: струм – напруга – цифровий код і порівняння зі зразковим сигналом. Найпоширенішими ферментами, що використовуються в біосенсорних технологіях для розпізнавання лактату є лактатоксидаза та лактатдегідрогеназа. Також наявні дані про використання ферментів цитохрому b_2 та лактатмонооксигенази [8,9]. Для ефективної роботи біосенсора важливим

є збереження активності фермента тривалий час за умови його розташуванням в безпосередній близькості до поверхні електрода. Для іммобілізації ферментів часто використовують методи на основі ковалентного зшивання ферментів між собою, або з білковою основою, фізичне включення ферментів в провідні чи непровідні полімери або гідрогель, а також комбінацію цих методів.Також є повідомлення, що для підвищення стабільності ферменту використовували золоті наночастинки, які спільно з лактатоксидазою іммобілізували в тривимірному гелі [10]. Тіольні зв'язки забезпечили фіксацію ферменту на наночастинках золота, а збільшення площі поверхні призвело до збільшення кількості іммобілізованих молекул ферменту. Як правило, для збільшення поверхні електрода у біосенсориці використовуються карбонові нанотрубки [11], наночастинки золота [12], платини та оксидів металів [13].

Все частіше зустрічаються повідомлення про використання біосенсорів для визначення лактату в біологічних рідинах. Проводяться дослідження неінвазивних способів забору проби для вимірювання лактату, а саме вимірювання лактату в слині, поті, конденсаті видихуваного повітря та слізній рідині. Так, Thomas та колеги випустили електронну контактну лінзу для безперервного вимірювання лактату в сльозах, інтегрувавши амперометричний платиновий сенсор в прозорому полімері [14]. Yeo та колеги надрукували карбонові електроди на браслеті, що щільно прилягає до тіла, для аналізу біомаркерів у поті [15]. Ще одним сучасним напрямком розвитку біосенсорної діагностики є створення мультибіосенсорів та сенсорних масивів для одночасного визначення декількох аналітів.

Тому метою даної роботи була розробка та оптимізація амперометричного біосенсора на основі лактатоксидази для визначення лактату в біологічних рідинах, що має свою діагностичну значимість. Крім того, розроблений біосенсор буде використаний для включення до складу масивів біосенсорів для одночасного визначення лактату в комбінації з іншими біосенсорами для аналізу важливихметаболітів: перекис водню, аскорбінова кислота, глутамат, АТФ, глюкоза, холін, ацетилхолін та ін.

2. Матеріали і методи

Матеріали

В роботі використовували лактат оксидазу (ЛОД) із *Pedicoccussp.* (КФ 1.1.3.2), активність 35 од. акт. мг$^{-1}$, лактат натрію (субстрат для ЛОД), бичачий сироватковий альбумін, 50% водний розчин глутарового альдегіду таHEPES виробництва Sigma–AldrichChimie. Інші неорганічні сполуки, що використовувалися в роботі, були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти „х.ч." та „ч.д.а.".

Конструкція амперометричних перетворювачів

Платинові дискові електроди виготовлялись в нашій лабораторії за наступною технологією: шматочок платинового дроту діаметром 0,5 мм і довжиною 3 мм поміщався в звужений з одного боку скляний капіляр з зовнішнім діаметром 3,5 мм, після чого звужений кінець капіляру із платиною у середині герметизувався

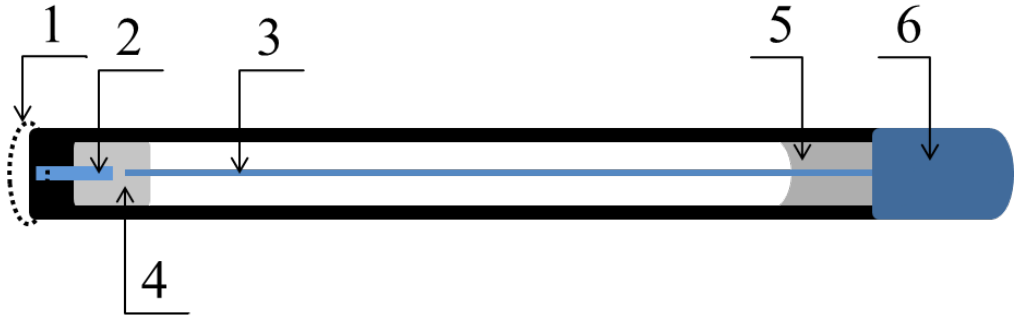


Рис. 1. Схематичний вигляд платинових дискових електродів. 1 – біоселективна мембрана, 2 – платиновий дріт, 3 – внутрішній провідник, 4 – сплав Вуда, 5 – епоксидна смола, 6 – контактна площадка.

запаюванням в полум'ї пальника. Електричне з'єднання платини з провідником у вигляді срібного дроту забезпечувалось низько температурним запаюванням за допомогою сплаву Вуда. Відкритий кінець електроду заповнювався епоксидною смолою, частина провідника знаходилась в середині капіляру, а частина залишалась ззовні, до нього в свою чергу припаювався мідний контакт необхідний для з'єднання з вимірювальною установкою. Перед першим використанням, робоча частина електроду зі впаяною платиною проходила механічну обробку на наждачному папері та за допомогою алюмінієвої пасти. При необхідності, робоча поверхня платинового електрода поновлювалася за допомогою повторного шліфування. Схематичне зображення структури електрода зображено на Рис. 1.

Виготовлення біоселективних елементів

Біоселективні елементи біосенсорів отримували шляхом ковалентної іммобілізації ферментів і допоміжних речовин на поверхню амперометричного перетворювача. Вихідний розчин містив 8 % (тут і далі – масова частка) ЛОД, 4 % БСА,10 % гліцеролу 100 мМ фосфатному буфері, pH 6,5. Гліцерол додавали, щоб стабілізувати ферменти впродовж їх іммобілізації та запобігти передчасному висиханню краплі і поліпшити адгезію мембрани до поверхні перетворювача. Перед нанесенням на поверхню перетворювачів цей розчин змішували з 1 % водним розчином глутарового альдегіду (зшиваючого агенту) у пропорції 1:1. Одразу після цього суміш наносили на робочі поверхні перетворювачів та висушували протягом 40 хв. на повітрі за кімнатної температури. Після іммобілізації, біосенсори відмивали в робочому буферному розчині від незв'язаних компонентів біоселективної мембрани та надлишку глутарового альдегіду.

Методика вимірювання

Використовувалась триелектродна схема амперометричного аналізу. Робочі амперометричні електроди на основі платинових дисків, допоміжний плати-новий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння(хлорсрібний) підключались до потенціостатуPalmSens (PalmInstruments BV, Нідерланди). 8-ми канальний пристрій (CH-8 multiplexer, PalmInstruments BV, Нідерланди), що підключався до потенціостату, дозволяв отримувати сигнали одночасно з 8 робочих електродів, проте зазвичай до нього були підключені 2-3 робочі електроди. Відстань між допоміжним платиновим електродом та усіма робочими біосенсорами в процесі вимірювання була однаковою і складала приблизно 5 мм. Виміри проводили за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці об'ємом 2 мл при постійному перемішуванні та при постійному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Ми використовували робочий буфер 10 мМ HEPES, pH 7,4. Усі дослідження проводились щонайменше у трьох повторностях.

3. Результати та їх обговорення

Принцип роботи біосенсора для визначення лактату

В основі роботи амперометричного біосенсора для визначення лактату лежить ензиматична реакція (1), яка відбувається в товщі біоселективної мембрани. Внаслідок реакції відбувається окиснення лактату до пірувату та утворення пероксиду водню, що є електрохімічно-активною речовиною. Прикладення позитивного потенціалу на електроді стимулює реакцію розкладу перекису водню (2) в результаті якої утворюються електрони, що безпосередньо реєструються амперометричним перетворювачем:

$$\text{Лактат} + O_2 \xrightarrow{\text{ЛОД}} \text{Піруват} + H_2O_2 \qquad (1)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{+0{,}6\ \text{В}} 2H^+ + O_2 + 2e^- \qquad (2)$$

Біосенсор заздалегідь під'єднаний до приладу для потенціометричних вимірювань поміщали до вимірювальної комірки 2 мл, заповненої 10 мМ буфером HEPES, pH 7,4, та витримували декілька хвилин для отримання стабільної базової лінії. Потім додавали певну аліквоту модельного розчину лактату, отримували сигнал. Сигнал від біосенсора автоматично обробляється комп'ютером і виводиться у

графічному вигляді на екран монітора. На Рис. 2 приведено типовий вигляд біосенсорного сигналу на лактат. В даному випадку спостерігається ефект насичення ензиму за умови високої концентрації субстрату. Шляхом додавання різної кількості певних аліквот модельних розчинів лактату було побудовано калібрувальну криву біосенсорного визначення концентрації лактату. Після отримання кожного відгуку біосенсор відмивали від продукту, змінюючи робочий буфер мінімум 3 рази.

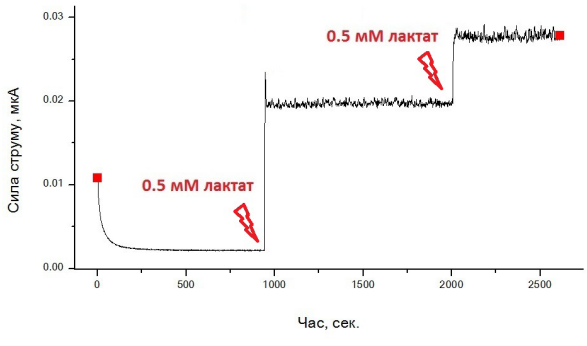


Рис. 2. Реальний вигляд відгуку амперометричного біосенсора на різні концентрації лактату.

Вплив характеристик буферного розчину на роботу біосенсора

Як відомо з літератури, робота біосенсора може залежати як від його власних характеристик, так і від характеристики робочого розчину, зокрема буферної ємності та іонної сили аналізованого розчину [7,8].

У реальних біологічних системах, зокрема в крові, наявна велика кількість іонів, зокрема K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, бікарбонат іон, іони органічних кислот та ін. Електролітний баланс в крові може варіювати внаслідок різних фізіологічних та особливо патологічних процесів. Тому нами було проведено дослідження стабільності відгуку біосенсора в умовах різної іонної сили розчину. Експеримент проводили додаванням робочого буферного розчину NaCl різної концентрації від 1 мМ до 50 мМ (Рис. 3). Концентрації NaCl вибирались з врахуванням можливих варіантів розведення реальних біологічних зразків та їх реальною іонною силою. Значної розбіжності відгуків біосенсора при різних концентраціях NaCl не спостерігалось. Це свідчить про можливість використання даного біосенсора для аналізу біологічних рідин, що характеризуються варіабельною іонною силою.

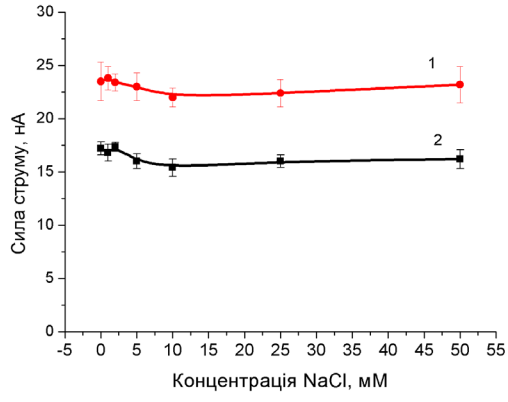


Рис. 3. Залежність величини відгуків лактатногобіосенсора від іонної сили розчину. Концентрації лактату – 1 мМ (1) та 0,5 мМ (2). Вимірювання проводились у 10 мМ HEPES буфері, pH 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Оскільки біологічним системам у важких патологічних станах властива зміна буферного балансу, а характеристики робочого розчину є одним з факторів, що можуть впливати на роботу біосенсора, то було вирішено дослідити також вплив концентрації буфера (буферної ємності) на величину відгуків біосенсора. Для цього був використаний буфер HEPES в діапазоні концентрації від 1 мМ до 25 мМ. Як бачимо, на Рис. 4 приведено результати проведеного експерименту. Величини відгуків біосенсора практично не змінювались зі збільшенням концентрації буферу, за винятком дуже малих концентрацій, що може бути пов'язано з недостатнім забезпеченням стабільності pH, а не властивостями самого буфера. Це дає можливість використовувати розроблений біосенсор для визначення лактату в біологічних зразках, що характеризуються різними буферними ємностями.

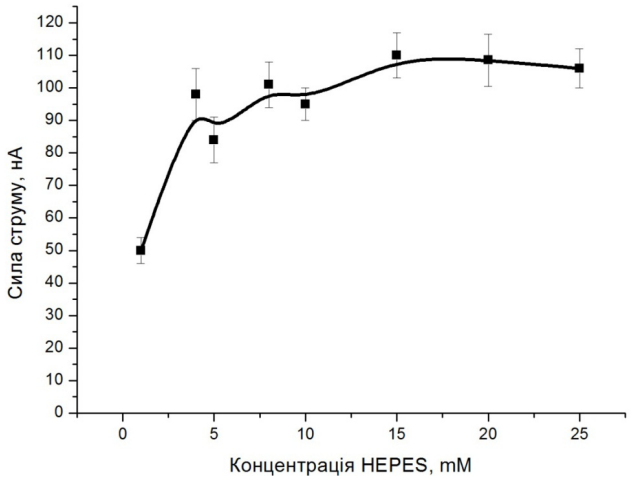


Рис. 4. Залежність величини відгуків біосенсора на основі лактат оксидази від буферної ємності розчину. Концентрація лактату – 0,5 мМ. Вимірювання проводились у HEPES буфері за різних концентрацій, pH 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Стабільність біосенсора при безперервній роботі та при зберіганні

Відтворюваність відгуків біосенсора протягом роботи є одним з основних показників якості його роботи. Особливо це важливо при вимірюванні малих концентрацій. Тому нами було досліджено відтворюваність відгуків біосенсорів впродовж кількох годин безперервної роботи. Одне вимірювання відгуку займало 10 хв, проміжок між ними – 4-5 хв., за цей час біосенсори відмивали від субстратів, кілька разів змінюючи робочий буфер. Результати дослідження відтворюваності відгуків біосенсорів на лактат представлено на Рис. 5.

Помітного падіння відгуків за 12 вимірювань не відбувалось; відносне середньоквадратичне відхилення відгуків на лактат в середньому становило 1,4 %.

Ще однією дуже важливою характеристикою біосенсора, є можливість його використання протягом тривалого часу. Однак в процесі використання внаслідок інтенсивного перемішування робочого буферу та інших чинників відбувається деяке вимивання іммобілізованих компонентів з біоселективної мембрани та інактивація самого ферменту. Тому наступним етапом нашої роботи стала перевірка стабільності відгуків біосенсора при його зберіганні протягом тривалого часу, а також вибір оптимальних умов зберігання.

Для цього біосенсори на основі ЛОД було вирішено зберігати в різних умовах: 1) +4°C, в сухому стані; 2) +4°C, в буферному розчині; 3) -18°C, в сухому стані; 4) +25°C, в буферному розчині; 5) +25°C, в сухому стані. Перевірка активності проводилась протягом 30 днів з моменту створення біосенсорів, з періодичністю в 3-4 дні, а саме було проведено вимірювання відгуків на ідентичну концентрацію лактату. Результати дослідження представлено на Рис. 6.

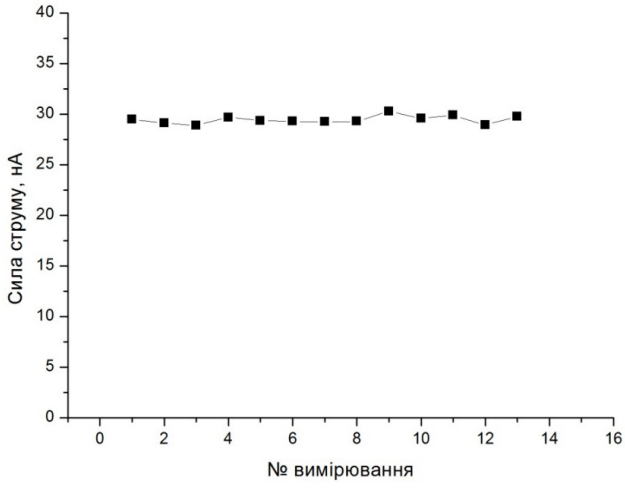


Рис. 5. Відтворюваність відгуків біосенсора на лактат при безперервній роботі. Концентрація лактату – 0,05 мМ. Вимірювання проводились у 10 мМ HEPES буфері, pH 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Так, при зберіганні в буферному розчині при +4°C біосенсори зберігали 79% та 58% своєї початкової активності на 12-йта 30-й день зберігання відповідно, тоді як зберігання за цієї ж температури у сухому стані залишало лише 49,9% та 39% активності, відповідно. Було встановлено, що оптимальними умовами для зберігання біосенсорів на основі лактатоксидази є -18°C в сухому стані та +4°C за умови зберігання в буферному розчині. Зберігання при +4°C в сухому стані є менш ефективним. Зберігання за кімнатної температури для даних біосенсорів на основі ЛОД є взагалі непридатним.

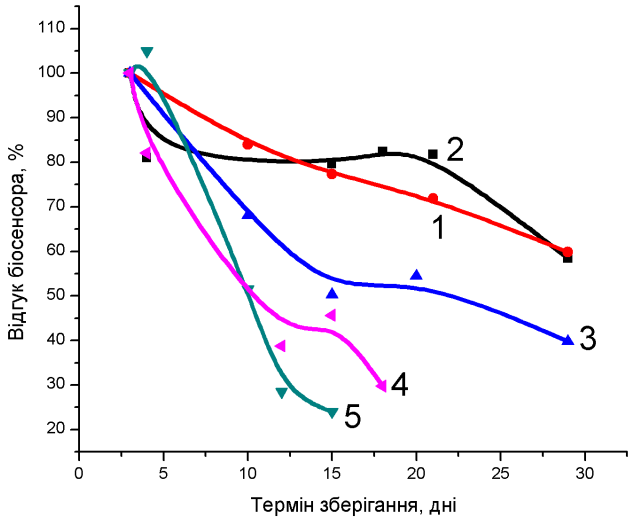


Рис. 6. Порівняльна динаміка відгуків біосенсорів на лактат за різних умов зберігання впродовж 30 днів: -18°С, в сухому стані (1); +4°С, в буферному розчині (2); +4°С, в сухому стані (3); +25°С, в сухому стані (4); +25°С, в буферному розчині (5). Дані нормалізовані, за 100% прийнято перше вимірювання. Експеримент проводився у 10 мМ HEPES буфері, pH 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Аналітичні характеристики біосенсора для визначення лактату

Після розробки та оптимізації роботи біосенсора на основі ЛОД для визначення концентрації лактату необхідно було визначити основні аналітичні характеристики запропонованого біосенсора. Показано, що при використанні 10 мМ HEPES буферу, pH 7,4, як робочого буфера, мінімальна межа вимірювання лактату, яка вимірювалась як концентрація лактату, що дає відгук в три рази більший за величину шуму базової лінії, становила 3-4 мкМ. Вона несуттєво змінювалась в залежності від конкретного біосенсора. Лінійний діапазон роботи був від 5 мкМ до 300-350 мкМ (залежно від конкретного біосенсора), чутливість до лактату становила 204 нА/мМ. Типова калібрувальна крива біосенсора для визначення лактату наведена на Рис. 7.

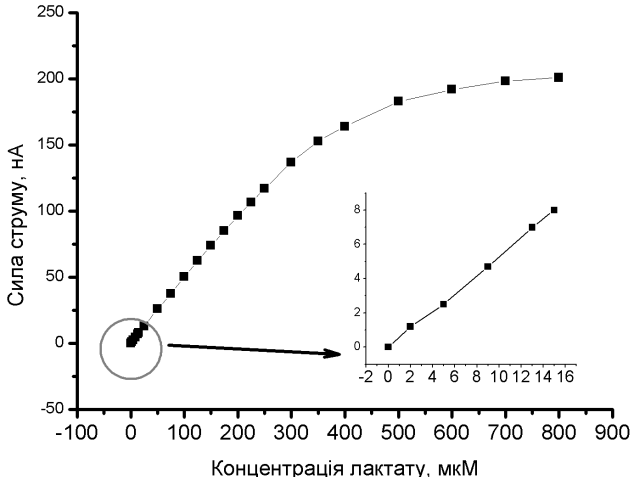


Рис. 7. Залежність величини відгуку біосенсора на основі ЛОД від концентрації лактату. Вимірювання проводились у 10 мМ HEPES буфері, pH 7,4; за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

4. Висновки

Було розроблено амперометричний біосенсор для визначення концентрації лактату в водних розчинах та визначено його основні аналітичні характеристики. Даний сенсор характеризувався хорошою відтворюваністю відгуків, також відносно незначним падінням активності під час тривалого зберігання. Оптимальними були умови зберігання біосенсора за температури 18°С в сухому стані та за +4°С при зберіганні в буферному розчині (10 мМ HEPES, pH 7,4,). Показано відсутність відчутного впливу зміни параметрів розчину (іонної сили в діапазоні 1-50 мМ NaCl та концентрації робочого буферу в діапазоні 2-25 мМ) на роботу біосенсора. Лінійний діапазон визначення лактату становить від 5 мкМ до 300-350 мкМ, з мінімальною границею визначення лактату – 3-4 мкМ.

Пропонований біосенсор в подальшому планується використати для вимірювання реальних зразків в біологічних рідинах та для подальшого включення його до складу масивів біосенсорів для одночасного визначення лактату в комбінації з іншими важливими біологічними речовинами: перекис водню, аскарбінова кислота, глутамат, АТФ, глюкоза, холін, ацетилхолін та ін.

Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація».

Список використаної літератури

[1] Scott E. Buchalter, Michael R. Crainand Robert Kreisberg, Regulation of lactate metabolism *in vivo*//Diabetes/Metabolism Reviews Volume 5, Issue 4, pages 379–391, June(1989)

[2] Jean-Sebastien Rachoin, Lawrence S. Weisberg, Christopher B. McFadden, Treatment of Lactic Acidosis: Appropriate Confusion//Journal of Hospital MedicineVol 5 №4 April(2010)

[3] Barfod C., Lundstrøm L. H., Lauritzen M. M., Danker J. K. , Sölétormos G., Forberg J. L., Berlac P. A., Lippert F. K., Antonsen K., Lange K. H., Peripheral venous lactate at admission is associated with in-hospital mortality, a prospective cohort study//ActaAnaesthesiol Scand. Apr, 59(4) P:514-23. (2015)

[4].Kruse O., Grunnet N., Barfod C., Blood lactate as a predictor for in-hospital mortality in patients admitted acutely to hospital: a systematic review.// Scand J Trauma ResuscEmerg Med. Dec 28;19:74(2011)

[5] 13. Zhang Z., Xu X/ Lactate clearance is a useful biomarker for the prediction of all-cause mortality in critically ill patients: a systematic review and meta-analysis/ Crit Care Med. Sep;42(9): P. 2118 - 2125(2014)

[6] Gardner A.J1, Griffiths J.// A case of type B lactic acidosis as a complication of chronic myelomonocyticleukaemia: a case report and review of the literature. J Med Case Rep. Jan 14; P. 9-16(2015)

[7] Nadia Nikolaus, Beate Strehlitz, Amperometric lactate biosensors and their application in (sports) medicine, for lifequality and wellbeing//MicrochimActa 160: 15-55 Chemistry.-1993.-Vol.65, №15.- P.2072-2077. (2008)

[8] Rassaei, L.; Olthuis, W.; Tsujimura, S.; Sudholter, E. J. R.; van den Berg, A. Lactate biosensors: current status and outlook//Anal. Bioanal. Chem., 406, pp123– 137(2014)

[9] Smutok O., Dmytruk K., Gonchar M., Sibirny A., SchuhmannW. Permeabilized cells of flavocytochromeb2over-producing recombinant yeast Hansenula polymorpha as biological recognition element in amperometric lactate biosensors// Biosens.Bioelectron. 23(5):599–605 (2007)

[10] Lin C. L., Shih C. L., Chau L. K. Amperometric L-lactate sensor based on sol–gel processing of an enzyme-linked silicon alkoxide//Anal Chem 79(10):3757–3763 (2007)

[11] Goran J. M., Lyon J. L., Stevenson K. J. Amperometric detection of L-lactate using nitrogen-doped carbon nanotubes modified with lactate oxidase. Anal Chem 83(21):8123–8129(2011)

[12] Gamero M., Pariente F., Lorenzo E., Alonso C. Nanostructured rough gold electrodes for the development of lactate oxidase-basedbiosensors. BiosensBioelectron 25(9):2038–2044 (2010)

[13] He X. R., Yu J. H., Ge S. G., Zhang X. M., Lin Q., Zhu H., Feng S., Yuan L.,Huang J. D. Amperometric L-lactate biosensor based on sol–gel film and multi-walled carbon nanotubes/platinum nanoparticles enhancement. Chin J Anal Chem 38(1):57–61(2010)

[14]Thomas N., Lahdesmaki I., Parviz B. A. A contact lens with anintegrated lactate sensor. Sensor Actuators B. Chem. 162(1):128-134 (2012)

[15] Yeo W. H., Kim Y. S., Lee J., Ameen A., Shi L., Li M., Wang S., Ma R., Jin S. H., Kang Z. Multifunctional epidermal electronics printed directly onto the skin. Adv Mater 25(20):2773-2778(2013)

Стаття надійшла до редакції 17.01.2016 р.

UCD 543.553+577.15+543.06

DEVELOPMENT OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR BASED ON LACTATE OXIDASE FOR LACTATE DETERMINATION

Ya. V. Topolnikova[1], I. S. Kucherenko[2], L. V. Shkotova[1], I. I. Khomenko[1,3], S. V. Dzyadevych[1,2], O. O. Soldatkin[1,2]

[1] Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, 150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine
[2] Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska str., 01003, Kyiv, Ukraine
[3] Center of intellectual property and technology transfer of NAS of Ukraine, 54 Volodymyrska str., 01601, Kyiv, Ukraine

Summary

Diagnosis of lactate level is important in clinical practice, particularly, in resuscitation, as well as in sports medicine and food industry. An elevated lactate level in blood (lactic acidosis) is a marker of tissue hypoxia, especially in all kinds of shock, CO poisoning, pulmonary edema, or in systemic liver and kidney diseases, and diabetes. Currently, there are numerous methods of determination of the lactate concentration; the most accurate results are provided by the biosensor technologies, which are characterized by high selectivity, the absence of requirement for sample pretreatment, the possibility of real-time measurements.

Aim. The development and optimization of the amperometric lactate oxidase (LOX)-based biosensor for lactate determination in biological fluids.

Methods. The amperometric method of analysis was used. Three-electrode circuit, consisting of disc amperometric electrode, auxiliary platinum electrode and Ag/AgCl reference electrode, was connected to the potentiostatPalmSens (Netherlands). LOX was immobilized on the surface of amperometric transducer using covalent cross-linking of the enzyme with BSA via glutaraldehyde.

Results. The developed biosensor was characterized by high reproducibility (RSD = 3.4%) and good operational stability over period of several days. It was shown that there was no significant impact of the changes in ion strength and capacity of the working buffer on the biosensor operation. The conditions of long-time storage of the biosensor were analyzed and optimized. The linear range of lactate determination was 5 μM to 300-350 μM, with a minimum limit - 3-4 μM.

Conclusions: The proposed biosensor was highly sensitive to lactate, insensitive to the variations in solution characteristics, and demonstrated good stability over the period of operation. Therefore, the developed LOX-based biosensor can be further used for lactate analysis in real biological fluids.

Keywords: lactate, amperometric electrode, biosensor, immobilized enzymes, lactate oxidase

УДК 543.553+577.15+543.06

РОЗРОБКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА НА ОСНОВІ ЛАКТАТОКСИДАЗИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЛАКТАТУ

Я. В. Топольнікова[1], І. С. Кучеренко[2], Л. В. Шкотова[1], І. І. Хоменко[1,3], С. В. Дзядевич[1,2], О. О. Солдаткін[1,2]

[1] Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, *e-mail*: topolnyk.ya@gmail.com
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна,
[3] Центр інтелектуальної власності та передачі технологій НАН України, вул. Володимирська, 54, 01601, м. Київ, Україна.

Реферат

Діагностика рівня лактату є важливою в клінічній практиці, зокрема реаніматології, а також спортивній медицині та харчовій промисловості. Підвищення рівня лактату в крові (лактатацидоз) є маркером гіпоксії тканин, зокрема при всіх видах шоку, отруєння CO, набряку легень, або при системних хворобах печінки, нирок, цукровому діабеті. На сьогоднішній день існує багато методик визначення концентрації лактату, однак найбільшу точність забезпечують біосенсорні технології, які характеризуютьсявисокою селективністю, не потребують попередньої підготовки проби, а також відображають результат вимірювання в режимі реального часу.

Метою даної роботи була розробка та оптимізація амперометричногобіосенсора на основі лактатоксидази для визначення лактату в біологічних рідинах.

Методи дослідження: В роботі використовували амперометричний метод аналізу. Амперометричні електроди на основі платинових дисків, допоміжний платиновий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння за триелектродною схемою вимірювання під'єднувались до потенціостатуPalmSens (Нідерланди). Іммобілізація лактат оксидази на поверхні амперометричного перетворювача здійснювалась за допомогою ковалентного зшивання ферменту з БСА за допомогою глутаральдегіду.

Результати дослідження: Розроблений біосенсор характеризувався високою відтворюваністю (RSD = 3.4%) та хорошою операційною стабільністю протягом кількох днів. Було показано відсутність суттєвого впливу на роботу біосенсора зміни таких параметрів буферного розчину як йонна сила та буферна ємність. Проаналізовано та підібрано оптимальні умови зберігання біосенсора протягом тривалого часу. Лінійний діапазон визначення лактату становив від 5 мкМ до 300-350 мкМ, з мінімальною границею визначення лактату – 3-4 мкМ.

Узагальнення та висновки: Запропонований в роботі біосенсормає високу чутливість до лактату, нечутливість до коливання параметрів розчину та був високо стабільним при роботі. Тому, розроблений біосенсор на основі лактатоксидази можна в подальшому використовувати для аналізу лактату в реальних біологічних рідинах.

Ключові слова: лактат, амперометричний електрод, біосенсор, іммобілізовані ферменти, лактатоксидаза

BIOSENSORS

БІОСЕНСОРИ

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

ОПТИМІЗАЦІЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ОЦІНКИ ШВИДКОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ГЛУТАМАТУ ІЗОЛЬОВАНИМИ НЕРВОВИМИ ТЕРМІНАЛЯМИ МОЗКУ

Д. Ю. Кучеренко[1,2], І. С. Кучеренко[1,2], Д. В. Седюко[3], Д. В. Книжникова[2], О. О. Солдаткін[1,2], А. А. Борисов[4], А. Г. Назарова[4], Н. В. Крисанова[4], Т. О. Борисова[4], О. П. Солдаткін[1,2]

[1] Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна
[3] Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1,
03680, м.Київ, Україна
[4] Інститут біохімії імені О. В. Палладіна НАН України,
вул. Леонтовича, 9, 01601, м. Київ, Україна

e-mail: didukh.d@gmail.com, kucherenko.i.s@gmail.com, dasha.sedyuko@mail.ru, melonika5@gmail.com, alex_sold@yahoo.com, arsenjkeee@ukr.net, srkr@ukr.net, nazaroshvily@ukr.net, tborisov@biochem.kiev.ua, a_soldatkin@yahoo.com

ОПТИМІЗАЦІЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ОЦІНКИ ШВИДКОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ГЛУТАМАТУ ІЗОЛЬОВАНИМИ НЕРВОВИМИ ТЕРМІНАЛЯМИ МОЗКУ

Д. Ю. Кучеренко, І. С. Кучеренко, Д. В. Седюко, Д. В. Книжникова, О. О. Солдаткін, А. А. Борисов, А. Г. Назарова, Н. В. Крисанова, Т. О. Борисова, О. П. Солдаткін

Анотація. Розроблено глутаматний біосенсор та адаптовано його для аналізу швидкості накопичення глутамату ізольованими нервовими терміналями головного мозку щурів. Для ство-

© Д. Ю. Кучеренко, І. С. Кучеренко, Д. В. Седюко, Д. В. Книжникова, О. О. Солдаткін, А. А. Борисов... 2016

рення біомембрани біосенсора використовували глутаматоксидазу, коіммобілізовану з бичачим сироватковим альбуміном за допомогою глутарового альдегіду на поверхню амперометричного дискового платинового електроду. Для покращення селективності біосенсора на поверхню електроду наносилась додаткова напівпроникна мембрана на основі поліфенілендіаміну. Проведено оптимізацію умов іммобілізації ферменту на поверхню робочого електроду (перевірено залежність роботи біосенсора від концентрації ферменту, глутарового альдегіду та часу іммобілізації). Досліджено вплив параметрів розчину (іонна сила, буферна ємність, pH) на роботу біосенсора. Лінійний діапазон роботи біосенсора був 2-600 мкМ глутамату, мінімальна межа визначення становила 0,5-2 мкМ, чутливість - 250-300 нА/мМ. Біосенсор характеризувався доброю відтворюваністю відгуків та операційною стабільністю.

З використанням біосенсора виявлено наявність ендогенного глутамату у препаратах ізольованих нервових терміналей головного мозку. Показано, що початкова швидкість Na-залежного накопичення глутамату та його акумуляція нервовими терміналями суттєво не відрізнялись від результатів, отриманих з використанням радіоактивно-міченого L-[^{14}C]глутамату.

Проведена робота дозволить широко використовувати розроблений біосенсор у медицині, а також у біохімічних та біотехнологічних дослідженнях.

Ключові слова: глутамат, біосенсор, глутаматоксидаза, активне накопичення глутамату, нервові терміналі головного мозку, m-фенілендіамін

OPTIMIZATION OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR EVALUATION OF RATE OF GLUTAMATE UPTAKE BY ISOLATED BRAIN NERVE TERMINALS

D. Yu. Kucherenko, I. S. Kucherenko, D. V. Siediuko, D. V. Knyzhnykova, O. O. Soldatkin, A. A. Borysov, A. G. Nazarova, N. V. Krisanova, T. O. Borisova, A. P. Soldatkin

Abstract. An amperometric glutamate biosensor was developed and adapted for analysis of velocity of glutamate uptake by isolated nerve terminals of rat's brain. Glutamate oxidase was used for creation of biomembrane of the biosensor; the enzyme was co-immobilized with bovine serum albumin via glutaraldehyde on the surface of platinum disc electrode. Additional semi-permeable membrane based on phenylenediamine was placed onto the surface of the electrode for improvement of selectivity of the biosensor. Conditions for the enzyme immobilization onto the surface of working electrode were optimized (dependence of the biosensor work on concentrations of the enzyme and glutaraldehyde, as well as immobilization time were studied). The influence of parameters of working buffer (ionic strength, buffer capacity, pH) on the biosensor work was investigated. Linear range of the biosensor was 2-600 μM of glutamate, limit of glutamate detection was 0.5-2 μM, sensitivity was 250-300 nA/mM. The biosensor was characterized by good reproducibility of responses and operational stability.

The presence of endogenous glutamate in preparations of isolated nerve terminals of brain was shown by using the biosensor. It was demonstrated that the initial rate of Na-dependent glutamate uptake and accumulation by the nerve terminals measured by the biosensor were not significantly different from the results obtained by using radioactive-labeled L-[^{14}C] glutamate.

The described work will allow wide usage of the developed biosensor in medicine, as well as in biotechnological and biochemical studies.

Keywords: glutamate, biosensor, glutamate oxidase, active glutamate uptake, brain nerve terminals, m-phenylenediamine

ОПТИМИЗАЦИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОЦЕНИВАНИЯ СКОРОСТИ ЗАХВАТА ГЛУТАМАТА ИЗОЛИРОВАННЫМИ НЕРВНЫМИ ТЕРМИНАЛЯМИ МОЗГА

Д. Ю. Кучеренко, И. С. Кучеренко, Д. В. Седюко, Д. В. Книжникова, А. А. Солдаткин, А. А. Борисов, А. Г. Назарова, Н. В. Крисанова, Т. А. Борисова, А. П. Солдаткин

Аннотация. Разработан глутаматный биосенсор и адаптирован для анализа скорости накопления глутамата изолированными нервными терминалями головного мозга крыс. Для создания биомембраны биосенсора использовали глутаматоксидазу, которая была коиммобилизирована с бычьим сывороточным альбумином с помощью глутарового альдегида на поверхность амперометрического дискового платинового электрода. Для улучшения селективности биосенсора на поверхность рабочего электрода наносилась дополнительная полупроницаемая мембрана на основе полифенилендиамина. Проведена оптимизация условий иммобилизации фермента на поверхность рабочего электрода (проверено зависимость работы биосенсора от концентрации фермента, глутарового альдегида и времени иммобилизации). Исследовано влияние параметров раствора (ионная сила, буферная емкость, pH) на работу биосенсораЛинейный диапазон работы биосенсора был 2-600 мкМ глутамата, минимальный предел определения составлял 0,5-2 мкМ, чувствительность – 250-300 нА/мМ. Биосенсор характеризовался хорошей воспроизводимостью откликов и операционной стабильностью.

С использованием биосенсора выявлено наличие эндогенного глутамата в препаратах изолированных нервных терминалей головного мозга. Показано, что начальная скорость Na-зависимого накопления глутамата и его аккумуляция нервными терминалями существенно не отличались от результатов, полученных с использованием радиоактивно-меченого L- [^{14}C] глутамата.

Проведенная работа позволит широко использовать этот биосенсор в медицине, а также в биохимических и биотехнологических исследованиях.

Ключевые слова: глутамат, биосенсор, глутамат оксидаза, активное накопление глутамата, нервные терминали головного мозга, m-фенилендиамин

1. Вступ

Глутамат у центральній нервовій системі ссавців є основним збуджуючим медіатором, який бере участь у здійсненні більшості функцій головного мозку, зокрема розпізнаванні, пам'яті, навчанні тощо. Порушення транспорту глутамату є характерною рисою патогенезу майже всіх нейрологічних захворювань [1]. Постійне зростання числа пацієнтів з такими розладами становить глобальну і дотепер невирішену проблему сучасного суспільства.

Передача нервового сигналу ініціюється деполяризацією плазматичної мембрани пресинаптичного нервового закінчення і призводить до вивільнення глутамату шляхом екзоцитозу в синаптичну щілину, його взаємодії з рецепторами постсинаптичної мембрани та активації сигнальних шляхів. У нормі, позаклітинна концентрація нейромедіатора між епізодами його вивільнення шляхом екзоцитозу зберігається на низькому рівні, тим самим запобігаючи постійній активації постсинаптичних іонотропних рецепторів глутамату. Підвищена позаклітинна концентрація глутамату призводить до розвитку глутаматної нейротоксичності, що виникає внаслідок надмірної стимуляції рецепторів та зумовлює загибель нейронів. В синаптичній щілині відсутні ферменти деградації глутамату, і єдиним шляхом для підтримання низької позаклітинної концентрації глутамату, є його транспорт за участі високоафінних Na^+-залежних транспортерів глутамату в нейронах

і гліальних клітинах. Ці транспортери використовують Na^+/K^+-електрохімічний градієнт на плазматичній мембрані в якості рушійної сили. Зміни в активності транспортерів глутамату є характерною рисою поширених нейрологічних і нейродегенеративних захворювань [2, 3].

Приймаючи до уваги цей факт, очевидно, що реєстрація змін у кінетичних характеристиках процесу накопичення глутамату нервовими терміналями головного мозку є надзвичайно важливим фізіологічним показником. Визначення кінетичних характеристик процесу високоафінного Na^+-залежного накопичення глутамату нервовими терміналями дасть можливість оцінити активність роботи глутаматних транспортерів та їх здатність підтримувати низький позаклітинний рівень глутамату.

Постійний контроль концентрації глутамату в біологічних зразках є необхідним для профілактики та лікування нейропатологій. Сучасні загальноприйняті методи високоточного визначення глутамату, такі як газова та рідинна хроматографії, спектрофотометрія, різноманітні хімічні та фізичні методи, потребують наявності кваліфікованого персоналу та складного і дорогого обладнання [4, 5]. Ще одним недоліком наведених методів аналізу є необхідність у складній попередній підготовці проб, що виливається у великі затрати часу та коштів. Тому сьогодні постає дуже актуальне питання створення більш зручного, точного, селективного, швидкого та дешевого методу визначення вмісту глутамату в біологічних зразках.

На даний момент в світі, дуже перспективним напрямком є розробка нових підходів до визначення концентрації глутамату за допомогою біосенсорів [6]. Інтерес до розробки біосенсорів обумовлений низкою їхніх потенційних переваг у порівнянні з загальноприйнятими методами: дешевизною, простотою використання, можливістю їхньої мініатюризації, експресністю аналізу, низькою собівартістю при масовому виробництві - і все це із забезпеченням необхідного рівня чутливості та селективності.

Найбільш перспективними і успішними серед електрохімічних біосенсорів вважаються амперометричні біосенсори. Саме вони найчастіше використовуються для визначення глутамату [4,7-9]. В більшості робіт з розробки глутамат-чутливих біосенсорів використовується фермент L-глутаматоксидаза, отримана з різних джерел [10-14]. При розробці біосенсорів для визначення глутамату використовують також ферменти глутаматдекарбоксилазу, глутаматдегідрогеназу і глутаматсинтетазу, але біосенсори на основі глутаматоксидази значно перевершують їх за характеристиками [4].

Метою даної роботи була розробка та оптимізація роботи амперометричного біосенсора на основі глутаматоксидази для визначення глутамату та адаптація його аналітичних характеристик для оцінки швидкості накопичення глутамату ізольованими нервовими терміналями мозку.

Розробка методології використання глутамат-чутливого біосенсора для аналізу активного транспорту глутамату в нервових терміналях головного мозку дозволить широко використовувати цей сенсор у медицині, а також у біохімічних та біотехнологічних дослідженнях. У цілому світі є значний інтерес до вирішення проблеми контролю нейрональної активності, профілактики та діагностики нейропатологій, ідентифікації тригерних факторів розвитку нейродегенеративних захворювань.

2. Матеріали і методи

2.1. Конструкція амперометричних перетворювачів

Як амперометричні перетворювачі в роботі використовували платинові дискові електроди (Рис. 1.). Платиновий дріт діаметром 0,4 мм і довжиною 3 мм запаювали в кінцевій частині скляного капіляра із зовнішнім діаметром 3,5 мм. Відкритий торець дроту був робочою поверхнею перетворювача. Платиновий дріт за допомогою легкоплавкого сплаву Вуда з'єднували з провідником, розміщеним всередині капіляра. На другому кінці провідника приєднували контактну площадку для підключення до вимірювальної установки. Робочу поверхню електродів отримували шліфуванням із використанням порошку оксиду алюмінію (розмір частинок 0.1 та 0.05 мкм) та обробляли спиртом перед іммобілізацією біоселективного елементу.

Періодично, для повторного використання, електродну поверхню поновлювали за допомогою такого ж шліфування.

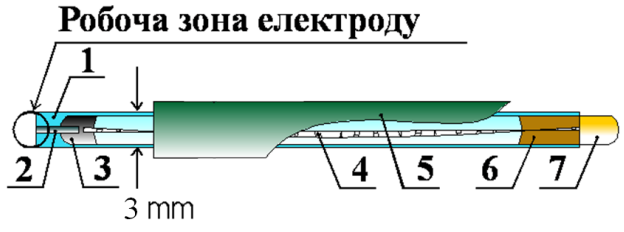


Рис. 1. Схематичний вигляд платинових дискових електродів. 1 – скляний корпус електроду; 2 – платиновий дріт; 3 – електричне з'єднання за допомогою легкоплавкого сплаву Вуда; 4 – внутрішній провідник; 5 – захисний чохол; 6 – епоксидна смола; 7 – контактна площадка

2.2. Використання поліфенілендіамінової мембрани для покращення селективності амперометричного перетворювача

Селективність біосенсора є важливим фактором при роботі з реальними біологічними рідинами, тому дослідження селективності біосенсора до можливих інтерферентів є майже обов'язковим етапом при розробці біосенсорів.

В даній роботі був використаний безмедіаторний біосенсор з відносно високим робочим потенціалом (+0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння), через що на поверхні електроду можливе окиснення ряду електроактивних сполук, що можуть бути наявні в аналізованому розчині та призводити до похибки у вимірюваннях. Одним з напрямків для запобігання окиснення інтерферуючих речовин є нанесення додаткових напівпроникних мембран, які селективно пропускають до електрода лише цільову речовину (в нашому випадку – перекис водню).

Як відомо з-поміж широкого класу оксита аміноароматичних речовин, які здатні до електрополімеризації, в біосенсорах найчастіше використовують ізомери фенілендіаміну [15-20]. Найкращою селективністю характеризуються перетворювачі, модифіковані полімерною плівкою на основі m-фенілендіаміну, який було використано нами як мономер для створення додаткової мембрани на поверхні платинового електроду за методикою, описаною в [20].

Ця мембрана утворює пори, розмір яких є достатнім для проходження перекису водню до поверхні електрода, та є недостатнім для проходження більших за розміром речовин. Для формування поліфенілендіамінової (ПФД) мембрани триелектродну систему з чистим робочим електродом занурювали у 5 мМ розчин m-фенілендіаміну та отримували 4-5 циклічних вольтамперограм. Після цього поверх ПФД мембрани іммобілізували біоселективну мембрану на основі ферменту ГлОД .

2.3. Виготовлення біоселективних елементів біосенсора

Біоселективні елементи біосенсорів отримували шляхом ковалентної іммобілізації ферментів і допоміжних речовин на поверхню амперометричного перетворювача. Вихідний розчин містив 8 % глутаматоксидази (ГлОД, ЕС 1.4.3.11 із *Streptomyces sp.* з активністю 7 од.акт.мг$^{-1}$ фірми Yamasa Corporation (Токіо, Японія)), 4 % бичачого сироваткового альбуміну (БСА, фракція V, Sigma-Aldrich Chemie (Німеччина)), 10 % гліцерину (Sigma-Aldrich Chemie (Німеччина)) у 100 мМ фосфатному буфері, pH 6,5. Перед нанесенням на поверхню перетворювачів цей розчин змішували з 0,8 % водним розчином глутарового альдегіду (зшиваючого агенту) (Sigma-Aldrich Chemie (Німеччина)) у пропорції 1:1. Одразу після цього суміш наносили на робочі поверхні перетворювачів та висушували протягом 40 хв. на повітрі за кімнатної температури. Після іммобілізації, біосенсори відмивали в робочому буферному розчині від незв'язаних компонентів біомембрани та надлишку глутарового альдегіду.

2.4. Методика вимірювання

Робочі амперометричні електроди, допоміжний платиновий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння підключались до потенціостату PalmSens (Palm Instruments BV, Нідерланди). 8-ми канальний пристрій (CH-8 multiplexer) того ж виробника, що підключався до потенціостату, дозволяв отримувати сигнали

одночасно з декількох робочих електродів, зазвичай до нього були підключені 2 – 3 робочі електроди. Виміри проводили за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці об'ємом 2 мл при постійному перемішуванні та при постійному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Робочим буфером виступав 25 мМ HEPES з pH 7,4. Концентрації субстрату в робочій комірці задавали додаванням аліквот концентрованих розчинів субстрату (1-50 мМ глутамату).

Дослідження проводили з використанням препарату ізольованих нервових терміналей (синаптосом). Синаптосоми є прекрасним адекватним інструментом для дослідження процесу синаптичної передачі, оскільки вони зберігають здатність накопичувати та вивільнювати нейромедіатори у відповідь на деполяризацію плазматичної мембрани, підтримувати протонний градієнт синаптичних везикул та мембранний потенціал.

Реєстрацію накопичення нейромедіатора традиційно проводять з використанням радіоактивно міченого L-[^{14}C]глутамату. Цей метод використовувався нами як контрольний, щоб оцінити точність вимірювання глутамату біосенсором.

При використанні біосенсорів час визначення концентрації глутамату в розчині складає приблизно 1-2 хвилини. Динаміка змін концентрації L-глутамату в нервових терміналях є досить швидкою, і не є можливим акуратно вимірювати концентрацію глутамату біосенсором безпосередньо у синаптосомальній суспензії, яка продовжує активно поглинати нейромедіатор. Тому у наших експериментах вимірювання проводилися у супернатанті після осадження та видалення активних синаптосом для попередження подальших неконтрольованих змін позаклітинної концентрації глутамату.

Вимірювання глутамату біосенсором в зразках з ізольованими нервовими терміналями проводилося за допомогою двох методів – використанням калібрувальної кривої та стандартних додавань [21].

2.5 Виділення препарату ізольованих нервових терміналей (синаптосом) з мозку щурів

Експерименти на тваринах (щурах-самцях лінії Вістар, 100-120г, з віварію ННЦ «Інститут кардіології імені М.Д. Стражеско» НАМН України) проводились у відповідності до європейських принципів і міжнародного законодавства. Після декапітації щурів головний мозок швидко видаляли, відділяли стовбурову частину та мозочок. Великі півкулі мозку повільно гомогенізували у скляному гомогенізаторі Поттера у середовищі виділення (охолоджена льодом 0,32 М сахароза, 5 мМ HEPES-NaOH, pH 7,4, 0,2 мМ ЕДТА (Sigma, U.S.A.)). Всі маніпуляції проводили при 4°C. Синаптосоми отримували після диференційного центрифугування та центрифугування в градієнті щільності фіколу за методом [22] з невеликими змінами. Препарати синаптосом використовувались в експериментах протягом 2-4 години після ізоляції. Стандартний сольовий розчин насичувався киснем і містив (у мМ): NaCl-126; KCl-5; $MgCl_2$-2,0; NaH_2PO_4-1,0 (всі солі з Reachim, Ukraine); HEPES (Sigma, U.S.A.); pH 7,4 і D-глюкозу (Sigma, U.S.A.). Ca^{2+}-вмісне середовище містило додатково 2 мМ $CaCl_2$ (Reachim, Ukraine). Концентрацію білка вимірювали згідно [23].

2.6 Визначення накопичення L-[^{14}C] глутамату синаптосомами

Реєстрацію накопичення нейромедіатору традиційно проводять з використанням радіоактивно міченого L-[^{14}C]глутамату. Вимірювання проводять наступним чином: проби синаптосом (250 мкл суспензії, 0,2 мг білка/мл) преінкубують в стандартному сольовому розчині при температурі 37°C протягом 10 хв. Поглинання ініціюють додаванням 10 мкМ L-глутамату (з 420 нМ L-[^{14}C] глутамату (0.1 мКі/мл), інкубують протягом різних часових інтервалів (1, 2, 10 хв.) при температурі 37°C. Аліквоти (250 мкл) фільтрують через скловолоконні фільтри Whatman GF/C, фільтри двічі швидко промивають охолодженим буфером. Радіоактивність, що залишається на фільтрі, визначають за допомогою стандартної методики з використанням сцинтиляційної рідини для аналізу безводних зразків OCS (1,5 мл) (Amersham-Biosciences).

Тобто, накопичення L-[^{14}C]глутамату нервовими терміналями визначали за збільшенням радіоактивності у осаді, який знаходиться на фільтрі. Для того щоб аналізувати зміни концентрації глутамату у рідкому зразку було розроблено новий методичний підхід, адекватність якого була доведена у паралельних експериментах з використанням L-[^{14}C] глутамату. У новому методичному підході реєстрацію накопичення L-[^{14}C] глутамату визначали не за допомогою фільтрування суспензії синаптосом та аналізу радіоактивності у осаді, а за аналізом радіоактивності у супернатанті після осадження аліквот на мікроцентрифузі (20 с при 10000 g). При цьому накопичення L-[^{14}C] глутамату нервовими терміналями розраховувалось як зменшення радіоактивності у супернатанті. Радіоактивність супернатанта визначали за допомогою стандартної методики з використанням сцинтиляційної рідини для аналізу водомістких зразків ACS (1,5 мл) (Amersham-Biosciences). Паралельне проведення експериментів показано ідентичність динаміки накопичення L-[^{14}C] глутамату двома методичними підходами.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Розробка та оптимізація роботи глутаматного біосенсора, перевірка його основних характеристик

В основі роботи амперометричного біосенсора для визначення глутамату лежить ферментативна реакція (1), що протікає в біоселективній мембрані. В результаті реакції відбувається окиснення глутамату і утворення електрохімічно-активного перекису водню. При прикладанні позитивного потенціалу на електроді відбувається реакція розкладу перекису водню (2), в результаті якої утворюються електрони, що безпосередньо реєструються амперометричним перетворювачем:

$$\text{Глутамат} + O_2 \xrightarrow{\text{ГлОД}} \alpha - \text{кетоглутарат} + NH_3 + H_2O_2 \quad (1)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{+0{,}6\ \text{В}} 2H^+ + O_2 + 2e^- \quad (2)$$

Для покращення селективності біосенсора при роботі з реальними зразками на поверхню робочого електроду було нанесено ПФД мембрану. Вона запобігає окисненню електроактивних речовин, розмір яких перевищує розмір пероксиду водню. Відгуки біосенсора на деякі інтерференти з мембраною та без показують, що селективність значно покращується при нанесенні ПФД мембрани (Табл. 1).

Таблиця 1

Селективність амперометричного перетворювача до та після нанесення ПФД мембрани

Електроактивні речовини	Відгук амперометричного перетворювача, нА	
	Електрод без ПФД мембрани	Електрод з ПФД мембраною
Перекис водню, 50 мкМ	34,7 ± 2,6	27,6 ± 0,8
Дофамін, 20 мкМ	14,8 ± 1,3	1,2 ± 0,3
Цистеїн, 100 мкМ	2,8 ± 0,4	0,02 ± 0,02
Парацетамол, 100 мкМ	7,3 ± 1,2	0
Сечова кислота, 100мкМ	10,6 ± 1,8	0
Аскорбінова кислота, 500 мкМ	33,2 ± 1,7	0,9 ± 0,5

На початку роботи було проведено оптимізацію умов іммобілізації ферменту на поверхню робочого електроду. Дослідження показали, що найкращі відгуки біосенсора на глутамат спостерігались при концентрації ферменту у мембрані 2 - 4% , а глутарового альдегіду 0,4 %. Було також проведено дослідження залежності роботи біосенсора від часу іммобілізації. Як бачимо з Табл. 2, найкращі результати спостерігались при іммобілізації протягом 30 хв.

Таблиця 2

Залежність відгуків біосенсора від часу іммобілізації фермента

Характеристики біосенсора	Тривалість іммобілізації		
	20 хв.	30 хв.	40 хв.
Відгук на 100 мкМ глутамату, нА	16,7 ± 1,2	21,1 ± 1,4	15,7 ± 0,9
Мінімільна межа вимірювання, мкМ	5,6 ± 1,1	3,8 ± 1,5	7,4 ± 1,2

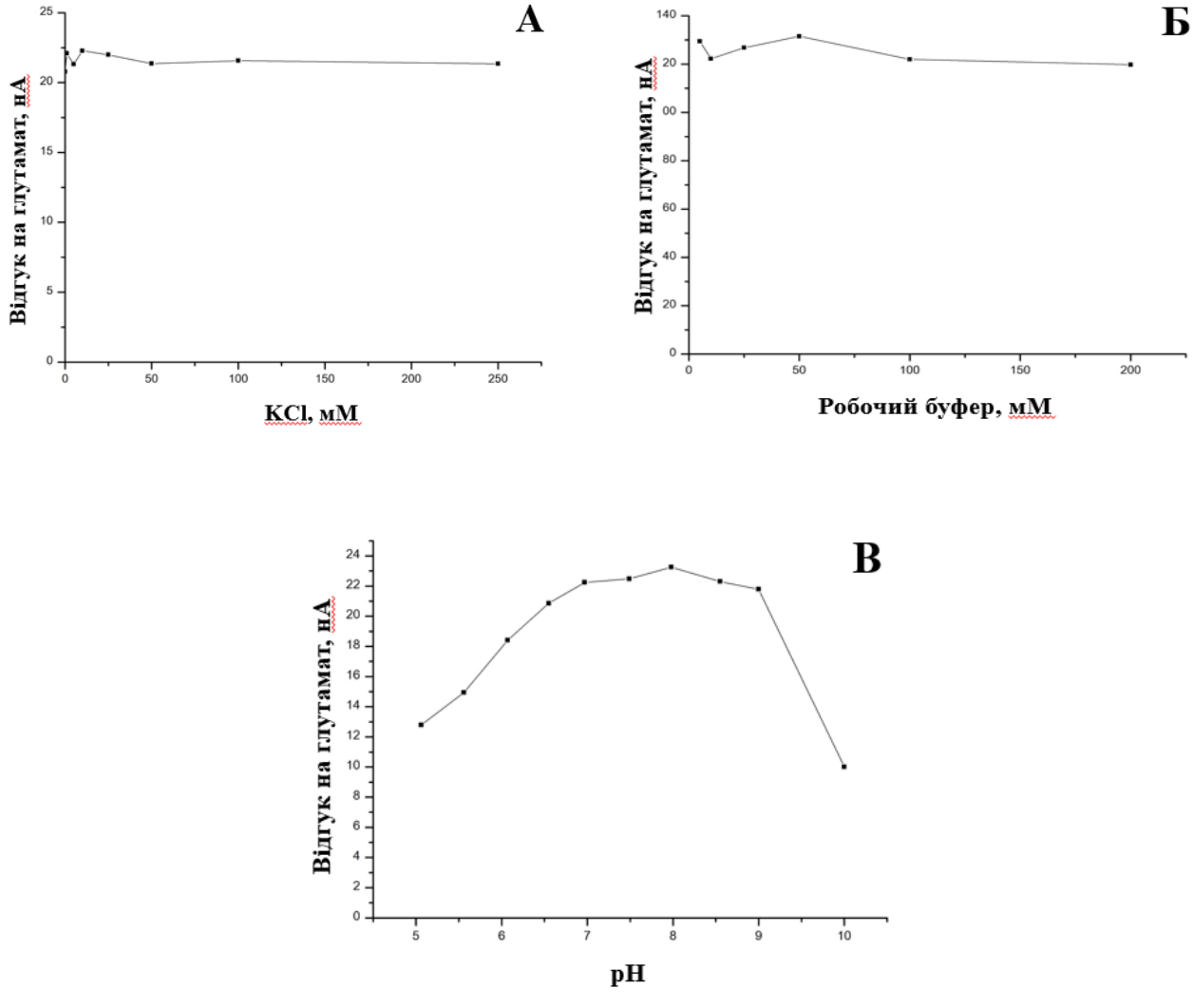


Рис. 2. Залежність величини відгуків біосенсора від параметрів розчину: іонної сили розчину (концентрація глутамату – 100 мкМ) (А), концентрації буферу (концентрація глутамату – 0,7 мМ) (Б) та pH (концентрація глутамату – 200 мкМ) (В). Вимірювання проводились у 25 мМ HEPES буфері, pH 7,4, та 10 мМ універсальному буфері за різних значень pH за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Як відомо, робота кожного біосенсора залежить як від його власних характеристик, так і від властивостей розчину, в якому виконують вимірювання. Реальні біологічні розчини, крім наявності в них різних електроактивних сполук, можуть характеризуватися значною іонною силою та різною буферною ємністю, що може впливати на роботу біосенсора. Тому ми вирішили дослідити залежність відгуків біосенсора від різних концентрацій KCl та буферу. Результати дослідження представлені на Рис. 2, А і Б відповідно. Як бачимо, величини відгуків біосенсора практично не змінювались зі збільшенням іонної сили та буферної ємності.

Внаслідок іммобілізації ферменту може змінюватись pH оптимум його роботи. Тому було проведено дослідження впливу pH буферу на роботу даного біосенсора. Для проведення експерименту було використано універсальний буфер (що містив тріс-HCl, KH_2PO_4, лимонну кислоту та тетраборат натрію в концентраціях 10мМ), який має однакову буферну ємність у широкому діапазоні значень pH. Результати дослідження наведено на Рис. 2, В. Як бачимо з рисунка, найкращі відгуки біосенсора спостерігались в діапазоні pH 7-8,5.

Можливість використання біосенсорів протягом тривалого часу для багатьох вимірювань є дуже важливою. Але в процесі роботи може відбуватися часткове вимивання компонентів з біологічної мембрани, чи певне зменшення активності ферменту в процесі зберігання. Все це може призводити до певного падіння відгуків біосенсорів в процесі роботи.

Тому було перевірено операційну стабільність біосенсора. Для цього впродовж дня отримували 8-12 відгуків на 50 мкМ концентрацію глутамату, після чого біосенсор зберігали в сухому вигляді за температури +4°C до наступного використання. Далі, через кілька діб, знову протягом кількох годин отримували відгуки біосенсора на ті самі концентрації глутамату. Сумарний термін зберігання та роботи біосенсорів становив 11 діб.

Результати дослідження представлено на Рис. 3. Як видно з рисунку, відгуки залишались стабільними протягом всього періоду вимірювань.

При зберіганні протягом двох місяців за температури -18°C у сухому вигляді біосенсори втратили 25 % активності.

Відтворюваність відгуків біосенсора є ще одним з показників якості його роботи. Для того, щоб мати змогу досить точно вимірювати концентрацію глутамату в розчині, відгуки біосенсора повинні бути практично однаковими. Тим більш це дуже важливо, коли потрібно вимірювати малі концентрації. Результати дослідження відтворюваності відгуків біосенсорів на глутамат представлено на Рис. 3.

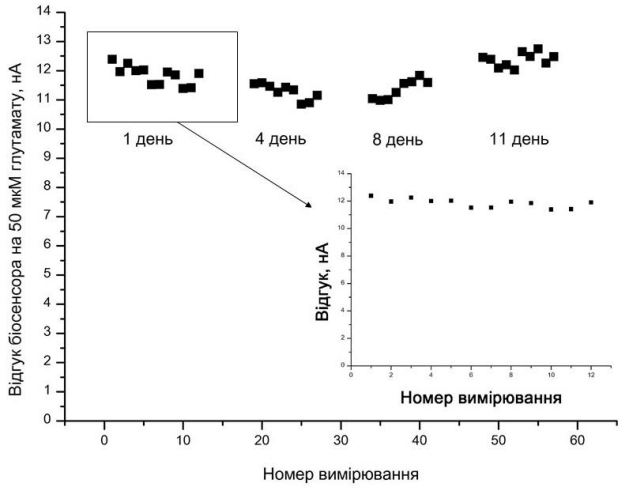


Рис. 3. Операційна стабільність та відтворюваність відгуків біосенсора на 50 мкМ глутамату. Вимірювання проводились у 25 мМ HEPES буфері, pH 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Типова калібрувальна крива біосенсора для визначення глутамату наведена на Рис. 4. Лінійна ділянка даної калібрувальної кривої описується рівнянням $I=315*C$ ($R^2=0,997$), де I – сила струму після виходу відгуку на плато (нА), C – концентрація глутамату (мМ).

Біосенсор характеризувався наступними аналітичними характеристиками. Мінімільна межа вимірювання глутамату, яка визначалась як концентрація глутамату, що дає відгук біосенсора в три рази більший за величину шуму базової лінії, становила 0,5-4 мкМ. Лінійний діапазон роботи був від 2-5 мкМ до 600-800 мкМ (залежно від конкретного біосенсора), чутливість до глутамату становила 250-300 нА/мМ.

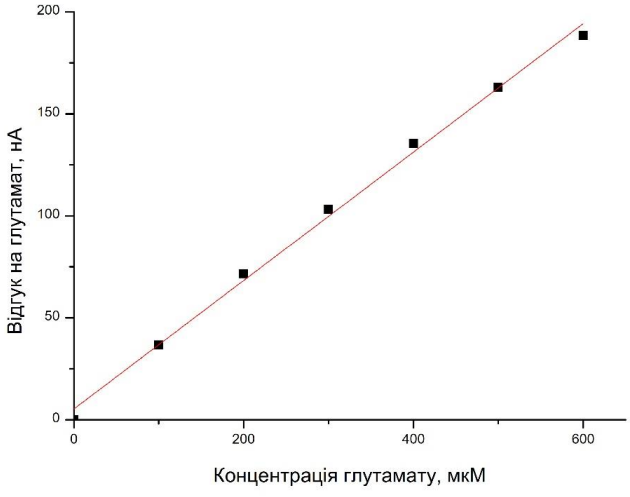


Рис. 4. Калібрувальна крива біосенсора на основі ГлОД для визначення глутамату. Вимірювання проводились у 25 мМ HEPES буфері, pH 7,4, за постійного потенціалу + 0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

3.2. Використання розробленного біосенсора для оцінки швидкості накопичення глутамату ізольованими нервовими терміналями мозку

Оскільки властивості розчину, в якому проводять вимірювання, впливають на роботу біосенсорів, то було перевірено, чи викликають безпосередньо компоненти середовища інкубації синаптосом відгук біосенсора. Показано, що стандартний сольовий розчин, який використовується при аналізі транспорту глутамату у нервових терміналях, не викликає відгуку біосенсору.

У наступній серії експериментів був виміряний відгук біосенсору у середовищі інкубації синаптосом, але до ініціювання процесу накопичення додаванням екзогенного нейромедіатору. Ця відповідь біосенсору є дуже важливим показником, оскільки відображає базовий рівень сигналу, який повинен бути врахований при дослідженні початкової швидкості накопичення та акумуляції глутамату нервовими терміналями. Було зареєстровано відповідь біосенсору на додавання супернатанту, отриманого після преінкубації синаптосом у стандартному сольовому розчині. Ця відповідь біосенсору була базовим сигналом, який відображав базальний (тонічний) рівень нейромедіатору в препараті синаптосом та у розрахунку на глутамат складав приблизно 9 мкМ. Однак, окрім глутамату, цей сигнал може бути зумовленим наявністю в середовищі таких речовин як сечовина, аскорбінова кислота, аспартат та інші сполуки.

Далі проводили аналіз швидкості Na^+-залежного накопичення і акумуляції глутамату в синаптосомах за допомогою глутаматного біосенсора. При розрахунках за 100% приймали початковий рівень базового сигналу відразу після додавання до синаптосом суміші 10 мкМ L-глутамату з 420 нМ L-[^{14}C] глутамату (0.1 мКі/мл) при використанні сцинтиляційного аналізу або 10мкМ неміченого глутамату при вимірюванні біосенсором. Показано, що на початкових часових інтервалах, що використовуються для визначення початкової швидкості накопичення глутамату синаптосомами, у разі використання біосенсору рівень відгуку складав 79% (калібрувальна крива) та 78 % (стандартні додавання) та 75 % при використанні L-[^{14}C] глутамату та сцинтиляційного методу (Табл. 3). Табл. 3 відображає зменшення концентрації глутамату або глутамату/L-[^{14}C] глутамату у суспензії синаптосом за 1 хв після ініціації процесу накопичення шляхом додавання у середовище інкубації 10 мкМ глутамату або глутамату/L-[^{14}C]глутамату. Тобто, 21%, 22 % та 25 % від доданого глутамату (глутамату/L-[^{14}C] глутамату) захоплювалось нервовими терміналями за 1 хв.

Аналогічні серії вимірювань були проведені на часових проміжках, що використовувались для розрахунку акумуляції глутамату у синаптосомах. Показано, що у разі використання біосенсору рівень відгуку складав 58 % (калібрувальна крива) та 56 % (стандартні додавання), а також 53 % при використанні глутамату/L-[^{14}C]глутамату та сцинтиляційного методу (Табл. 3). У таблиці відображено зменшення концентрації глутамату або глутамату/L-[^{14}C]глутамату у суспензії синаптосом за 10 хв після ініціації процесу накопичення шляхом додавання у середовище інкубації 10 мкМ глутамату або глутамату/L-[^{14}C] глутамату. Тобто, 42%, 44 % та 47 % від доданого глутамату (глутамату/L-[^{14}C] глутамату) акумулювалося нервовими терміналями за 10 хв.

Таблиця 3

Зменшення концентрації глутамату або глутамату/L-[^{14}C]глутамату у суспензії синаптосом за 1 хв та 10 хв після ініціації процесу накопичення шляхом додавання у середовище інкубації 10 мкМ глутамату або глутамату/L-[^{14}C]глутамату.

Метод вимірювання		Концентрація глутамату у супернатанті, мкМ	
		1 хв	10 хв
Біосенсор	Калібрувальна крива	7,9 ± 0,2	5,8 ± 0,2
	Стандартні додавання	7,8 ± 0,4	5,6 ± 0,3
Сцинтиляційний метод	L – [^{14}C]глутамат	7,5 ± 0,3	5,3 ± 0,2

Таким чином, було показано, що значення початкової швидкості накопичення і акумуляції глутамату нервовими закінченнями, виміряних за допомогою глутаматного біосенсора і L-[^{14}C] глутамату були майже однаковими (якщо брати до уваги рівень базового сигналу).

4. Висновки

В роботі було досліджено та проаналізовано аналітичні характеристики біосенсора при визначенні глутамату в модельних зразках, після чого проведено вимірювання вмісту глутамату у зразках з ізольованими нервовими терміналями.

Розроблено методичний підхід для аналізу динаміки накопичення глутамату в нервових терміналях головного мозку з використанням біосенсору.

З використанням глутамат-чутливого біосенсору показано наявність базового сигналу у препараті ізольованих нервових терміналей головного мозку за відсутності екзогенного глутамату.

Враховуючи базовий сигнал, показано, що початкова швидкість натрій – залежного накопичення глутамату та його акумуляція нервовими терміналями головного мозку, яка вимірювалася з використанням глутамат-чутливого біосенсору та радіоактивно-міченого L-[^{14}C]глутамату суттєво не відрізнялись.

Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» та проекту УНТЦ № 6055.

Список використаної літератури

[1]. G. B. Richerson, Y. Wu. The dynamic equilibrium of neurotransmitter transporters: not just for reuptake anymore. J. Neurophysiol., V. 90, P. 1363-1374 (2003).

[2]. Y. Zhou, N. C. Danbolt. GABA and Glutamate Transporters in Brain. Front Endocrinol.,4 (165), 1 - 14. doi:10. 3389/fendo. 2013. 00165 (2013).

[3]. T. Borisova, N. Krisanova. Presynaptic transporter-mediated release of glutamate evoked by the protonophore FCCP increases under altered gravity conditions. Adv. Space Res., V. 42, P. 1971-1979 (2008).

[4]. R. L. Villarta, D. D. Cunnigham, G. G. Guilbault. Amperometric enzyme electrodes for the determination of L-glutamate // Talanta, 38, pp. 49-55 (1991).

[5]. S. Ghobadi, E. Csoregi, G. Marko-Varga, L. Gorton. Bienzyme carbon paste electrodes for

L-glutamate determination // Curr. Sepr., 14, pp. 94-102 (1996).

[6]. S. V. Dzyadevych, O. P. Soldatkin. Naukovi ta tehnologichni zasady stvorennya miniat`urnih electrohimichnih biosensoriv. Naukova dumka, K. 256 s. (2006).

[7]. N. F. Almeida, A. K. Mulchandani. A mediated amperometric enzyme electrode using tetrathiafulvalene and L-glutamate oxidase for the determination of L-glutamic acid // Anal. Chim. Acta, 282, pp. 353-361 (1993).

[8]. W. Vahien, J. Bradley, U. Bilitewski, R. D. Schmid. Mediated enzyme electrode for the determination of L-glutamate // Anal. Lett., 24, pp. 1445-1452 (1991).

[9]. U. Wollenberger, F. W. Scheller, R. Hintsche, K. Bohm. Verfahren zur amperometrischen bestimmung von L-glutamat. Pat. DD 272 478 A1 (1989).

[10]. H. Y. Kusakabe, T. F. Midorikawa, A. Kuninaka, H. Yoshino. Purification and properties of a new enzyme, L-glutamate oxidase, from Streptomyces sp. X-119-6, grown on wheat brain. Agric Biol Chem; 47: 6: 1323-1328 (1983).

[11]. H. Y. Kusakabe, T. F. Midorikawa, T. Fujishima. Methods for determining L-glutamate in soy sauce with L-glutamate oxidase. Agric Biol Chem; 48: 1: 181-184 (1984).

[12]. U. Wollenberger, F. W. Scheller, R. Renneberg et al. Biosensor zur bestimmung von glutamat und substanzen die in glutamat umgewan-delt werden. Pat DD 257272 A1. (1988).

[13]. B. C. Ye, Q. Sh. Li, You-R . Li. et al. L-Glutamate biosensor using a novel L-glutamate oxidase and its application to flow injection analysis system. J Biotechnol; 42: 1: 45-52 (1995).

[14]. C. Y. Chen, Y. C. Su. Amperometric L-glutamate sensor using a novel L-glutamate oxidase from Streptomyces platensis NTU 304. Anal Chim Acta; 243: 9-15 (1991).

[15]. Y. Zhang, Y. Hu, G. S. Wilson, D. Moatti-Sirat, V. Poitout, G. Reach. Elimination of the acetaminophen interference in an implantable glucose sensor // Analytical Chemistry. Vol. 66, №7. - P. 1183-1188 (1994).

[16]. F. Moussy, D. J. Harrison, D. W. O'Brien, R. V. Rajotte. Performance of subcutaneously implanted needle-type glucose sensors employing a novel trilayer coating // Analytical Chemistry. Vol. 65, №15. - P. 2072-2077 (1993).

[17]. Q. Yang, P. Atanasov, E. Wilkins. Development of needle-type glucose sensor with high selectivity // Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 46, №3. - P. 249-256 (1998).

[18]. O. M. Schuvailo, O. O. Soldatkin, A. Lefebvre, R. Cespuglio, A. P. Soldatkin. Highly selective microbiosensors for in vivo measurement of glucose, lactate and glutamate // Analytica Chimika Acta. Vol. 573. -P. 110-116 (2006).

[19]. S. C. Kelly, P. J. O'Connell, C. K. O'Sullivan, G. G. Guilbault. Development of an interferent free amperometric biosensor for determination of L-lysine in food // Analytica Chimica Acta. Vol. 412, №1-2. - P. 111-119 (2000).

[20]. S. J. Killoran, R. D. O'Neill. Characterization of permselective coatings electrosynthesized on Pt–Ir from the three phenylenediamine isomers for biosensor applications // Electrochimica Acta. V. 53. – P. 7303–7312 (2008).

[21]. O. Soldatkin, A. Nazarova, N. Krisanova, A. Borysov, D. Kucherenko, I. Kucherenko, N. Pozdnyakova, A. Soldatkin., T. Borysova. Monitoring of the velocity of high-affinity glutamate uptake by isolated brain nerve terminals using amperometric glutamate biosensor. Talanta,, -Vol. 135, -P. 67-74 (2015).

[22]. C. W. Cotman. Isolation of synaptosomal and synaptic plasma membrane fractions // Meth. Enzymol, V. 31. - P. 445-452 (1974).

[23]. E. Larson, B. Howlett, A. Jagendorf. Artificial reductant enhancement of the Lowry method for protein determination // Anal. Biochem., V. 155. -P. 243-248 (1986).

Стаття надійшла до редакції 15.02.2016 р.

UDC: 543.06 + 577.15 + 543.553

OPTIMIZATION OF AMPEROMETRIC BIOSENSOR FOR EVALUATION OF RATE OF GLUTAMATE UPTAKE BY ISOLATED BRAIN NERVE TERMINALS

D. Yu. Kucherenko[1,2], I. S. Kucherenko[1,2], D. V. Siediuko[3], D. V. Knyzhnykova[2], O. O. Soldatkin[1,2], A. A. Borysov[4], A. G. Nazarova[4], N. V. Krisanova[4], T. O. Borisova[4], A. P. Soldatkin[1,2]

[1]Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine,
150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine
[2]Taras Shevchenko Kyiv National University, 64 Volodymyrska str., 01601, Kyiv, Ukraine
[3]National Aviation University, 1 Avenue Cosmonaut Komarov, 03680, Kyiv, Ukraine
[4]Palladin Institute of Biochemistry, NAS of Ukraine, 9 Leontovicha str., 01601, Kyiv, Ukraine

Summary

Glutamate is the major excitatory neurotransmitter in the mammalian central nervous system (CNS). The glutamate concentration in certain parts of the body may influence the development of heart attacks, strokes and various neuropathological states. Determination of glutamate is important in clinical biochemistry for the diagnosis of diseases associated with abrupt changes of glutamate level in the body. Continuous monitoring of glutamate concentrations in biological samples is necessary for the prevention and treatment of neuropathologies. Therefore, accurate and rapid methods of glutamate determination are required in neurophysiology and neuropathology, fundamental and clinical medicine, pharmaceutical industries as well as in analytical biochemistry and biotechnology. Today, there are numerous methods of glutamate measurement, the most promising of which are those based on biosensors. They are very accurate, rapid, highly selective, do not require sample pretreatment, allow real time measurements.

The aim of the study was the development and optimization of work of a glutamate-sensitive amperometric biosensor based on glutamate oxidase and adaptation of its analytical characteristics for evaluation of the rate of glutamate uptake by the isolated nerve terminals of rat brain.

Methods: The amperometric method of analysis was used. The platinum disc electrodes served as amperometric transducers. Working amperometric electrodes, auxiliary platinum electrode and Ag/AgCl reference electrode for measuring were connected by three-electrode scheme to the potentiostat PalmSens (Netherlands). Eight-channel device (CH-8 multiplexer) of the same manufacturer was connected to the potentiostat, which allowed simultaneous obtaining signals from several working electrodes. Glutamate oxidase was immobilized on the surface of amperometric transducer using covalent cross-linking of the enzyme with BSA via glutaraldehyde. The study was performed with the preparation of synaptosomes using two methods - calibration curves and standard additions.

Results: In the work a glutamate-sensitive biosensor was developed; its work was optimized for glutamate determination in biological samples, and afterwards glutamate was determined in samples of synaptosomes. The presence of a base signal in the synaptosome preparation was shown in the absence of exogenous glutamate. The rate of sodium-dependent uptake of glutamate and its accumulation by synaptosomes was determined.

Conclusions: Glutamate-sensitive amperometric biosensor based on glutamate oxidase was developed and optimized. The biosensor proposed is highly sensitive and selective to glutamate, characterized by good reproducibility and operational stability. Taking into account the base signal, it was shown

that there was no significant difference in the initial rate of sodium-dependent glutamate uptake and its accumulation by the brain synaptosomes whether it was measured using glutamate-sensitive biosensors or radioactively-labeled L-[^{14}C] glutamate.

Keywords: glutamate, biosensor, glutamate oxidase, active glutamate uptake, brain nerve terminal, m-phenylenediamine

УДК: 543.06 + 577.15 + 543.553

ОПТИМІЗАЦІЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ОЦІНКИ ШВИДКОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ГЛУТАМАТУ ІЗОЛЬОВАНИМИ НЕРВОВИМИ ТЕРМІНАЛЯМИ МОЗКУ

Д. Ю. Кучеренко[1,2], І. С. Кучеренко[1,2], Д. В. Седюко[3], Д. В. Книжникова[2], О. О. Солдаткін[1,2], А. А. Борисов[4], А. Г. Назарова[4], Н. В. Крисанова[4], Т. О. Борисова[4], О. П. Солдаткін[1,2]

[1] Інститут молекулярної біології та генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01003, м. Київ, Україна
[3]Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1,
03680, м.Київ, Україна
[4]Інститут біохімії імені О. В. Палладіна НАН України,
вул. Леонтовича, 9, 01601, м. Київ, Україна

Реферат

Глутамат є основним збуджуючим нейротрансмітером в ЦНС ссавців. Концентрація глутамату в окремих частинах організму може впливати на розвиток інфарктів, інсультів та різні нейропатологічні стани. Визначення глутамату займає важливе місце в клінічній біохімії при діагностиці захворювань, що пов'язані з різкими змінами рівня глутамату в організмі. Постійний контроль концентрації глутамату в біологічних зразках є необхідним для профілактики та лікування нейропатологій. Через це виникає потреба в методах точної та швидкої детекції глутамату для потреб нейрофізіології і нейропатології, фундаментальної та клінічної медицини, фармацевтичної промисловості, а також в аналітичній біохімії та біотехнології. На сьогоднішній день існує багато методик визначення концентрації глутамату, однак найбільш перспективним є використання біосенсорів, які є дуже точними, швидкими, характеризуються високою селективністю, не потребують попередньої підготовки проби, а також відображають результат вимірювання в режимі реального часу.

Метою даної роботи була розробка та оптимізація роботи амперометричного біосенсора на основі глутаматоксидази для визначення глутамату та адаптація його аналітичних характеристик для оцінки швидкості накопичення глутамату ізольованими нервовими терміналями мозку.

Методи дослідження: В роботі використовували амперометричний метод аналізу. Як амперометричні перетворювачі в роботі використовували платинові дискові електроди. Робочі амперометричні електроди, допоміжний платиновий електрод та Ag/AgCl електрод порівняння за триелектродною схемою вимірювання під'єднувались до потенціостату PalmSens (Нідерланди). 8-ми канальний пристрій (CH-8 multiplexer) того ж виробника, що підключався до потенціостату, дозволяв отримувати сигнали одночасно з декількох робочих електродів. Іммобілізація глутаматоксидази на поверхню амперометричного перетворювача здійснювалась за допомогою ковалентного зшивання ферменту з БСА за допомогою глутарового альдегіду. Дослідження проводили з використанням препарату синаптосом за допомогою двох методів – використанням калібрувальної кривої та стандартних додавань.

Результати дослідження: В роботі було розроблено глутамат-чутливий біосенсор та проведено оптимізацію його роботи для визначення глутамату в біологічних зразках, після чого проведено вимірювання вмісту глутамату у зразках синаптосомами. Показано наявність базового сигналу у препараті синаптосом за відсутності екзогенного глутамату. Визначено швидкість натрій-залежного накопичення та акумуляції глутамату синаптосомами.

Висновки: Розроблено глутамат-чутливий амперометричний біосенсор на основі глутаматоксидази та проведено оптимізацію його роботи. Запропонований в роботі біосенсор має високу чутливість та селективність до глутамату, характеризується гарною відтворюваністю та операційною стабільністю. Враховуючи базовий сигнал, показано, що початкова швидкість натрій-залежного накопичення глутамату та його акумуляція синаптосомами головного мозку, що вимірювалися з використанням глутамат-чутливого біосенсору та радіоактивно-міченого L-[^{14}C]глутамату суттєво не відрізнялись.

Ключові слова: глутамат, біосенсор, глутаматоксидаза, активне накопичення глутамату, нервові терміналі головного мозку, m-фенілендіамін

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА ТА МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ
SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES

Перше інформаційне повідомлення

Міністерство освіти і науки України, Державний фонд фундаментальних досліджень України, Відділення фізики і астрономії Національної академії наук України, Наукова рада з проблеми “Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої” Національної академії наук України, Українське фізичне товариство, Академія наук вищої школи України, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України

п р о в о д я т ь

7-му Міжнародну науково-технічну конференцію “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-7)

(з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів)

“СЕМСТ-7”, Україна, Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р.

Метою конференції та виставки є розгляд досягнень у цій галузі і широке обговорення сучасних проблем у різних напрямах сенсоріки

Голова конференції професор **Сминтина В.А.**(Одеса, Україна)
Заступник голови професор **Д’Аміко А.** (Рим, Італія)
Заступник голови член-кореспондент НАНУ **Бєляєв О.Є.** (Київ, Україна)
Заступник голови член-кореспондент НАНУ **Литовченко В.Г.** (Київ, Україна)
Учений секретар професор **Лепіх Я.І.** (Одеса, Україна)

Програмний комітет

Голова програмного комітету проф. Сминтина В.А.

Блонський І.В. чл.-кор. НАНУ (Київ, Україна)
Бойчук В.І. проф. (Дрогобич, Україна)
Бродин М.С. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Вербицький В.Г. проф. (Київ, Україна)
Вікулін І.М. проф. (Одеса, Україна)
Гриньов Б.В. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Ді Натале К. проф. (Рим, Італія)
Дмитрук М.Л. проф. (Київ, Україна)
Дружинін А.О. проф. (Львів, Україна)
Єльська Г.В. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Єременко В.В. акад. НАНУ (Харків, Україна)
Івасишин О.М. акад. НАНУ(Київ, Україна)
Ільченко М.Ю. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Калашников О.М. проф. (Ноттингем, Велика Британія)
Кияк Б. Р. проф. (Київ, Україна)
Кладько В.П., чл.-кор. НАНУ (Київ, Україна)
Коваленко О.В. проф. (Дніпропетровськ, Україна)
Корбутяк Д.В. проф. (Київ, Україна)
Локтєв В.М. акад. НАНУ(Київ, Україна)
Линючева О.В. проф. (Київ, Україна)
Моранте Дж. Р. проф. (Барселона, Іспанія)
Находкін М.Г. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Неізвестний І.Г. чл.-кор. РАН (Новосибірськ, Росія)
Прокопенко І.В. проф. (Київ, Україна)
Птащенко О.О. проф. (Одеса, Україна)
Рябченко С.М. чл.-кор.НАНУ (Київ, Україна)
Свєчников С.В. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Сизов Ф.Ф. чл.-кор. НАНУ (Київ, Україна)
Скришевський В.А. проф. (Київ, Україна)
Сліпченко М.І. проф. (Харків, Україна)
Стародуб М.Ф. проф. (Київ, Україна)
Стахіра Й.М. проф. (Львів, Україна)
Стогній В.С. к.т.н. (Київ, Україна)
Стріха М.В. проф. (Київ, Україна)
Стронський О.В., д.ф.-м.н. (Київ, Україна)
Таращенко Д.Т. к.ф.-м.н. (Київ, Україна)
Ткач М.В. проф. (Чернівці, Україна)
Третяк О.В. акад. АПНУ (Київ, Україна)
Хартнагель Х. Л. проф. (Дармштадт, Німеччина)
Чалліз Р. проф. (Ноттингем, Велика Британія)
Шерегій Є. проф. (Жешув, Польща)
Шовелон Ж-М. проф. (Цедекс, Франція)
Якименко Ю.І. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Яковенко В.М. акад. НАНУ (Харків, Україна)
Яхович Р.С. проф. (Варшава, Польща)
Яценко Л.П. акад. НАНУ (Київ, Україна)
Ящук В.М. проф. (Київ, Україна)

Організаційний комітет:

Лепіх Я.І. – голова
Борщак В.А. – секретар
Балабан А.П.
Британський Є В.
Бугайова Т.М.
Будіянська Л.М.
Ваксман Ю.Ф
Затовська Н.П.
Іванченко І.О.
Карпенко А.О.
Куталова М.І.
Лавренова Т.І.
Ніцук Ю.А.
Терещенко А.В.
Філевська Л.М.

Попередній список запрошених доповідачів

Бєляєв О.Є. (Київ, Україна)
Блонський І.В. (Київ, Україна)
Гордієнко Ю.О. (Харків, Україна)
Д’Аміко А. (Рим, Італія)
Дмитрук М.Л. (Київ, Україна)
Дружинін А.О.(Львів, Україна)
Єльська Г.В. (Київ, Україна)
Калашников О.М. (Ноттингем, Велика Британія)
Корбутяк Д.В. (Київ, Україна)
Лепіх Я.І. (Одеса, Україна)
Литовченко В.Г. (Київ, Україна)
Мельник Р. проф.(Ватерлоо, Канада)
Неізвестний І.Г. (Новосибірськ, Росія)
Сизов Ф.Ф. (Київ, Україна)
Скришевський В.А. (Київ, Україна)
Сминтина В.А (Одеса, Україна)
Стародуб М.Ф.(Київ, Україна)
Стахіра Й.М. (Львів, Україна)
Стріха М.В. (Київ, Україна)
Ткач М.В. (Черівці, Україна)
Третяк О.В. (Київ, Україна)
Шовелон Ж-М (Цедекс, Франция)
Шерегій Є. (Ржешув, Польща)
Шпилевський Є.М. (Мінськ, Україна)
Якименко Ю.І. (Київ, Україна)
Яхович Р.С. (Варшава, Польща)
Ящук В.М. (Київ, Україна)

Примітка. Список запрошених доповідачів може бути доповнений

Наукові напрями конференції:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування та математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Хімічні сенсори
5. Біосенсори
6. Радіаційні, оптичні та оптоелектронні сенсори
7. Акустоелектронні сенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Сенсори та інформаційні системи
10. Матеріали для сенсорів
11. Технологічні проблеми сенсорів
12. Мікросистемні технології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія та атестація сенсорів

Тези доповідей будуть видані перед початком роботи конференції.

Вимоги до тез

Обсяг тез: одна повна сторінка, запрошені доповіді – дві.

Тези рецензуються. В тезах мають бути показані актуальність задачі, отримані науково-технічні результати та їх новизна.

Текст набирати на аркуші формату А4 з полями: ліве – 3,0 см, решта по –2,5 см в редакторі WinWord шрифтом Times New Roman. Назва – **жирним шрифтом** 14 pt, прізвища авторів -12 pt, інформація, яка стосується місця роботи авторів і адреса – курсивом 12 pt, все по центру, текст – 12 pt. Між рядками один інтервал. Серед авторів підкреслити доповідача, бажано його поставити на перше місце, оскільки листування буде вестися з першим (або підкресленим) автором. Надсилати тези та реєстраційні форми на кожного співавтора електронною поштою на e-mail semst-7@onu.edu.ua. Формули набирати у редакторі формул MS Word Equation або MathType. Всі підписи всередині рисунків, а також формули повинні бути шрифтом величиною 12 pt.

Умови публікації тез, прийнятих Програмним комітетом:

- **сплата оргвнеску (одержане Оргкомітетом підтвердження із вказаним прізвищем учасника, доповідача) у визначений в інформаційному повідомленні термін;**
- **повна доповідь (відповідно прийнятим тезам).**

Від одного автора приймається не більше двох тез.

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА ТА МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ
SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES

Call for papers

Ministry of Education and Science of Ukraine, State fond of fundamental research of Ukraine, Department of physics and astronomy of the National academy of sciences of Ukraine, Scientific Council of NASU on the problem "Physics of Semiconductors and Semiconductor Devices", Ukrainian Physical Society, the Academy of sciences of the higher school of Ukraine, V.E. Lashkaryov Institute for Semiconductor Physics of NASU, Odessa I. I. Mechnikov National University, Interdepartmental scientific-educational physics and technical centre of MES and NAS of Ukraine

Hold

7th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-7)"

(with the Exhibition of sensor developments and industrial samples)

"SEMST-7", Ukraine, Odessa, May 30 – June 3, 2016

The aim of the conference and the exhibition is to review achievements in the field and to discuss modern problems in various branches of Sensorics.

Chairmen Prof. **V.A. Smyntyna** (Odessa, Ukraine)
Vice-chairmen Prof. **A.D'Amico** (Rome, Italy)
Vice-chairmen NASU corresponding member **A.E. Belyaev** (Kiev, Ukraine)
Vice-chairmen NASU corresponding member **V.G. Litovchenko** (Kiev, Ukraine)
Scientific secretary Prof. **Ya.I. Lepikh** (Odessa, Ukraine)

Program committee:

Chairmen of the Program committee Prof. **V.A. Smyntyna**

Blonsky I.V. NASU Cor. Memb. (Kiev, Ukraine)
Boichuk V.I. Prof. (Drogobych, Ukraine)
Brodin M.S. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Challis R. Prof. (Nottingham, United Kingdom)
Chovelon G.M. Prof. (Cedex, France)
Di Natale C. Prof. (Roma, Italy)
Dmitruk M.L. Prof. (Kiev, Ukraine)
Druzhynin A.O. Prof. (Lvov, Ukraine)
El'skaya A.V. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Eryomenko V.V. Acad. NASU (Kharkov, Ukraine)
Grynyov B.V. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Hartnagel H.L. Prof. (Darmstadt, Germany)
Il'chenko M.Yu. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Ivasyshin O.M. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Jachowicz R.S. Prof. (Warsaw, Poland)
Kalashnikov A.N. Prof. (Nottingham, United Kingdom)
Klad'ko V.P. NASU Cor. Memb. (Kiev, Ukraine)
Korbutyak D.V. Prof. (Kiev, Ukraine)
Kovalenko A.V. Prof. (Dnepropetrovsk, Ukraine)
Linyucheva O.V. Prof. (Kiev, Ukraine)
Loktev V.M. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Morante J.R. Prof. (Barcelona, Spain)
Nakhodkin M.G. Acad. (Kiev, Ukraine)
Neizvestniy I.G. RAS Cor. Memb. (Novosibirsk, Russia)
Prokopenko I.V. Prof. (Kiev, Ukraine)
Ptaschenko O.O. Prof. (Odessa, Ukraine)
Riabchenko S.M. NASU Cor. Memb. (Kiev, Ukraine)
Sizov F.F. NASU Cor. Memb. (Kiev, Ukraine)
Skrishevskiy V.A. Prof. (Kiev,Ukraine)
Slipchenko M.I. Prof. (Kharkov, Ukraine)
SheregiyE. Prof. (Rzeszow, Poland)
Starodub M.F. Prof. (Kiev, Ukraine)
Stakhira I.M. Prof. (Lvov, Ukraine)
Strikha M.V. Prof. (Kiev, Ukraine)
Stronskiy O.V. Dr.Sc. (Kiev, Ukraine)
Svechnikov S.V. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)
Taraschenko D.T. Ph.Dr. (Kiev, Ukraine)
Tkach M.V. Prof. (Chernivtsy, Ukraine)
Tretyak O.V. Acad. APSU (Kiev, Ukraine)
Verbitskiy V.G. Prof. (Kiev, Ukraine)
Vikulin I.M. Prof. (Odessa, Ukraine)
Yakimenko Yu.I. Acad. (Kiev,Ukraine)
Yakovenko V.M. Acad. NASU (Kharkov,Ukraine)
Yashchuk V.M. Prof. (Kiev, Ukraine)
Yatsenko L.P. Acad. NASU (Kiev, Ukraine)

Organizing committee

Lepikh Ya.I. – chairman
Borschak V.A. – secretary
Balaban A.P.
Britavskii E.V.
Budiyanskaya L.M.
Bugaiova T.M.
Filevskaya L.M.
Karpenko A.O.
Kutalova M.I.
Lavrenova T.I.
Nitsuk Yu.A.
Novoselova Yu. I.
Tereschenko A.V.
Vaksman Yu.F.
Zatovskaya N.P.

The preliminary list of invited speaker

Belyaev A.E. (Kiev, Ukraine)
Blonsky I.V. (Kiev, Ukraine)
Chovelon G.M. (Cedex, France)
D'Amico A. (Rome, Italy)
Dmytruk M.L. (Kiev, Ukraine
Druzhynin A.A. (Lvov, Ukraine)
El'skaya A.V. (Kiev, Ukraine)
Gordienko Yu.O. (Kharkov, Ukraine)
Kalashnikov O.M. (Nottingham United Kingdom)
Korbutyak D.V. (Kiev, Ukraine)
Lepikh Ya.I. (Odessa, Ukraine)
Litovchenko V.G. (Kiev, Ukraine)
Melnik R. (Waterloo, Kanada)
Neizvestnyi I.G. (Novosibirsk, Russia)
Sizov F.F. (Kiev, Ukraine)
Sheregiy E. (Rzeszow, Poland)
Shpilevskiy E.M. (Minsk, Belarus)
Skrishevskiy V.A. (Kiev, Ukraine)
Smyntyna V.A. (Odessa, Ukraine)
Stakhira I.M. (Lvov, Ukraine)
Strikha M.V. (Kiev, Ukraine)
Starodub M.F. (Kiev, Ukraine)
Tkach M.V. (Chernivtsi, Ukraine)
Tretyak O.V. (Kiev, Ukraine)
Jachowicz R.S. (Warsaw, Poland)
Yakimenko Yu.I. (Kiev, Ukraine)
Yashchuk V.M. (Kiev, Ukraine)

Comment. The list of invited speakers may be extended

Tentative key topics:

1. Physical, chemical and other phenomena, as foundations for sensor developments
2. Sensor design and mathematical modeling
3. Physical sensors
4. Chemical sensors
5. Biosensors
6. Radiation, optical and optoelectronics sensors
7. Acoustoelectronic sensors
8. Nanosensors (physics, materials, technologies)
9. Sensors and information systems
10. Sensor materials
11. Sensor technology problems
12. Microsystems technologies (MST, LIGA-technology and others)
13. Sensor degradation, metrology and certification

The Book of abstracts will be available at the conference registration.

The requirements to the abstracts

Absracts are reviewed. In abstracts the urgency of the problem, the received scientific and technical results and their novelty should be shown.

The one-full-page abstract (two-page for the invited authors only) should be printed in black print on white paper (format A4) and formatted as follows: the left margin 3 cm, others – 2,5cm. The recommended font is "Times New Roman". Center the title (capital letters, **bold**, 14 pt). One blank line. The authors' names (normal font, 12pt), their affiliation(s), postal address and e-mail address for the corresponding author (italic, 12 pt). Underline the speaker among the authors. Please mention the corresponding author first. Leave one line blank. The font size for the main text is 12 pt, single interval spacing. Please send your abstracts and pre-registration form for each author on e-mail - semst-7@onu.edu.ua. The preferred equation editor is MS Equation editor, 12 pts font size. The font size for figure captions is 12 pts.

Conditions for the publication of theses accepted by the Program committee:

- conference fee payment (received by the Organizing Committee confirmation with the indication of the participant or the lecturer surname) in the specified in this information term;
- full report (appropriate to the accepted theses).

No more than two abstracts will be accepted from one author.

The papers selected by the Program committee may be published in special issue of international scientific journals: "Sensor Electronics and Microsystem Technologies", "Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.", "Functional materials", "Photoelectronics".

Conference working languages are Ukrainian, English, Russian

Conference fee:

Participation in the Conference is subject to the payment of the following Conference fee:

For participants from Ukraine – 400 UAH ($ at the rate at date of calculation)
For participants from CIS – 600 UAH ($ at the rate at date of calculation)
For participants from another countries – 1000 UAH ($ at the rate at date of calculation)
For accompanying persons – 200 UAH ($ at the rate at date of calculation)

Conference fee includes VAT at 20%
Postgraduate students receive a 50% discount from the above fees.
Members of the Ukrainian Physical Society receive 10% discount from the above fees.

The Exhibition

Participation in the exhibition is free of charge. The application form for participation in an exhibition must be given till 30.03.16 and should contain the short description of exhibits and conditions necessary for exhibiting.

Important dates of the conference:

Deadline for Registration forms and abstracts……**30.03.16**
The 2-nd announcement **15.04.16**
Deadline for full papers……..…….**20.05.16**
Deadline for payment……..**15.05.16**
Participant registration and accommodation……..……**30.05.16**

The additional information

Odessa has direct connection with many cities:
- air traffic: Istanbul, Haifa, Vienna, Warsaw etc.
- the railway service: Berlin, Minsk, Warsaw etc.
- sea transportation: Istanbul, Haifa etc.
- bus traffic: Barcelona, Berlin, Dresden, Lyons, Lissabon, Madrid, Marseilles, Munich, Paris Prague ets.

The participant accommodation is planned in hotels, sanatorium and hostels of the University. It is warm and dry in Odessa at the time of the conference, the average air temperature is 23-27^{0}C. Beaches and recreation facilities are available at the seashore. Within the framework of the cultural program participants will be able to acquaint themselves with outstanding sights, monuments and museums of Odessa, and participate in a see trip and the other.

Conference Sponsors and organizational support

Sponsors from Ukraine and abroad are invited for financial support of the Conference. The sponsors will be acknowledged in a special way (by their request - with a trade mark or logotype) in information materials intended for distribution in many countries and specified on a conference site.

Please submit your proposals to the Conference Organizing Committee.

Address for correspondence:

ISEPTC, Organizing committee "SEMST-7",
Odessa I. I. Mechnikov National University.
2, Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine,
Phone/fax 38 (048)-723-34-61, Lepikh Yaroslav Illich
E-mail: semst-7@onu.edu.ua, ndl_lepikh@onu.edu.ua
In addition: the conference information is on
web-site: http://www.semst.onu.edu.ua/semst-7/

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування і математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
5. Акустоелектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

Журнал публікує також замовлені огляди з актуальних питань, що відповідають його тематиці, поточну інформацію – хроніку, персоналії, платні рекламні повідомлення, оголошення щодо конференцій.

Основний текст статті повинен відповідати вимогам Постанови Президії ВАК України від 15.01.2003 р. №7-05/1 (Бюлетень ВАК України 1, 2003 р.) і бути структурованим. Матеріали, що надсилаються до Редакції, повинні бути написані з максимальною ясністю і чіткістю викладу тексту. У поданому рукописі повинна бути обґрунтована актуальність розв'язуваної задачі, сформульована мета дослідження, міститися оригінальна частина і висновки, що забезпечують розуміння суті отриманих результатів і їх новизну. Автори повинні уникати необґрунтованого введення нових термінів і вузькопрофільних жаргонних висловів.

Редакція журналу просить авторів при направлені статей до друку керуватися наступними правилами:

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською, або російською, або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків на CD. Рукописи, які пропонуються авторами з України або країн СНД до видання англійською мовою обов'язково доповнюються україномовною або російськомовною версією. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.
2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc).
3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word 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 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 poluprovdnikah. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in The Infrared Handbook, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // Opt. Eng., 26(3), pp. 241-248 (1987).

11. Підписи до рисунків і таблиць повинні бути надруковані в рукописі з двома пробілами після списку літератури. Виносок, якщо можливо, бажано уникати.

Приймаються тільки високоякісні рисунки. Написи і символи повинні бути надруковані усередині рисунку. Негативи, слайди, і діапозитиви не приймаються.

Кожен рисунок повинен бути надрукований на окремому аркуші і мати розмір, що не перевищує 160х200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронумеровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т.д. Розміщення

номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються. Зі зворотної сторони, напишіть олівцем назву, прізвище(а) автора(-ів), номер малюнка і позначте верх стрілкою.

Фотографії повинні бути оригінальними. Кольоровий друк можливий, якщо його вартість сплачується авторами чи їх спонсорами.

12. Стаття має бути підписана автором (усіма авторами) з зазначенням дати на останній сторінці.

Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

13. Датою надходження статті вважається день, коли до редколегії надійшов остаточний варіант статті після рецензування.

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою або чорною ручкою неправильне закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

Підпис автора у кінці статті означає, що автор передає права на видання своєї статті редакції. Автор гарантує, що стаття оригінальна; ні стаття, ні рисунки до неї не були опубліковані в інших виданнях.

Відхилені статті не повертаються.

До уваги авторів

Міжнародна агенція ISSN встановила скорочену назву нашого журналу «**Sens. elektron. mikrosist. tehnol.**» Просимо Вас у своїх посиланнях і бібліографічних даних статей використовувати саме таку назву оскільки по ній буде здійснюватися посилання на Вашу статтю.

INFORMATION FOR AUTHORS
THE REQUIREMENTS ON PAPERS PREPARATION

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

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

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

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

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

1.Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian, English, or Russian, a hard copy and supplemented with a text file and figures on a CD. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine or CIS countries to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian or Russian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.

4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

Lepikh Yaroslav Illich, The Vice Editor, Odessa National I.I. Mechnikov University, ISEPTC (RL-3), str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65082, Ukraine.

Phone/fax +38(048) 723-34-61,

E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,

http://www.semst.onu.edu.ua

Manuscripts of articles anonymous reviewing is carried out

The manuscript preparation rules:

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

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

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

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

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

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

5. Abstract: up to 1000 characters.

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

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian, English and Russian languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian or Russian languages, items 2-5 may be presentd only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian and the English language are applied (each abstract on a separate sheet). The special attention should be given to the writing of the article summary in English. For this purpose it is expedient to use the qualified experts - linguists with the further scientific editing the text by the author (-s). Before the word "abstract" it is necessary to write the full article name by the appropriate language, UDC, surnames and the initials of the authors, names of affiliated institutions**.** The abstract in volume of 200-250 words must be structured: the purpose (precisely formulated), research methods and results (shortly), generalizations or conclusions. After the text of the abstract from the item key words are placed.

8. Article text should be printed 1,5-spaced on white paper A4 format with a 12pt, margins: left — 3sm, right — 1,5, upper and lower — 2,5sm. Titles of the sections if it is present should be typed bold, capitals.

Equations should be entered using MS Equation Editor or MathType. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when the first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate text formats (see above), or in the text format (with columns separated by interval, commas, or tabulation characters).

9. At the article text end one must indicate surnames, names and patronymics of all authors, the mail address, the phone, a fax, e-mail (for the correspondence).

10. List of references should be 1,5-spaced, with references numbered in order of their appearance in the text. The bibliography is printed only by the roman type (cyrillics represents in transliteration).

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for example:

[1]. I.M. Cidilkov skii. Elektrony i dyrki v poluprovdnikah. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in The Infrared Handbook, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // Opt. Eng., 26(3), pp. 241-248 (1987).

11. Figures and tables captions should be printed in the manuscript double-spaced after the list of references. Footnotes should be avoided if possible.

Only high-quality pictures can be accepted. Inscriptions and symbols should be printed inside picture. Negatives, and slides are not accepted.

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm. For text inside figures, use 10pt. Measurement

units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed. On the backside, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the topside with an arrow.

Photographs should be submitted as original prints. Color printing is possible if its cost is covered by the authors or their sponsors.

12. The article must be signed by author (all authors) with the date indication on the last page.

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

13. The date of article acceptance is that one when the final variant comes to the publisher after a prepublication review.

After obtaining the proof sheet the author should correct mistakes (clearly cancel incorrect variant with blue or black ink and put the correct variant on border) and send urgently the revised variant to the editor by e-mail.

Author's signature at the article end vouches that author grants a copyright to the publisher. Author vouches that the work has not been published elsewhere, either completely, or in part and has not been submitted to another journal.

Not accepted manuscripts will not be returned.

To author attention

International agency ISSN has established our Journal shortcut – «**Sens. elektron. mikrosist. tehnol.**» We ask you in your references and article bibliographic dates use such name as on it the reference to your article will be carried out.

Комп'ютерне верстання – О. І. Карлічук

Підп.до друку 30.03.2016. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 14,88. Тираж 300 пр.
Зам. № 1358.

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