

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

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE
Odesa I. I. Mechnykov National University

**СЕНСОРНА
ЕЛЕКТРОНІКА
І МІКРОСИСТЕМНІ
ТЕХНОЛОГІЇ
2022 – Т. 19, № 3**

**SENSOR
ELECTRONICS
AND MICROSYSTEM
TECHNOLOGIES
2022 – VOL. 19, No. 3**

Науково-технічний журнал

Scientific and Technical Journal

Заснований 13.11.2003 року
Виходить 4 рази на рік

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

УДК 681.586

UDC 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

Founded by Odesa I. I. Mechnykov
National University

За підтримки Українського фізичного
товариства

At support of the Ukrainian Physical
Society

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 8131

Certificate of State Registration
KB № 8131

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

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

Журнал реферується РЖ «Джерело»
включено в міжнародні бази
Index Copernicus, наукова електронна
бібліотека Cross Ref. Elibrary, Directory of
Research Journal Indexing, General Impact
Factor EBSCO

The Journal is reviewed by RJ “Djerele»
is included in the International Base Index
Copernicus, Cross Ref. Elibrary,
Directory of Research
Journal Indexing, General Impact Factor
EBSCO

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 1 від 27 вересня 2022 р.

Publishes on the resolution of Odesa
I. I. Mechnykov National University
Scientific Council
Transaction No. 1, 27.09.2022

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

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

Редакційна колегія

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

О. Є. Беляєв (Київ, Україна)
І. В. Блонський (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Джаффрезік Рене (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
О. В. Коваленко (Дніпро, Україна)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
С. В. Ленков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
А. Медвідь (Ріга, Латвія)
А. С. Опанасюк (Суми, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
В. А. Скришевський (Київ, Україна)
О. П. Солдаткін (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
М. В. Ткач (Чернівці, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)
Є. М. Шерегій (Жешув, Польща)

Editorial Board

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

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

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

ЗМІСТ CONTENTS

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

V. M. Loktev

AGAIN ABOUT THE ATTITUDE TO SCIENCE IN UKRAINE (based on the materials of the report at the general assembly of the department of physics and astronomy of the National Academy of Sciences of Ukraine held on June 14, 2022) 4

V. M. Loktev

ЗНОВУ ПРО ВІДНОШЕННЯ ДО НАУКИ В УКРАЇНІ (за матеріалами звітної доповіді на загальних зборах відділення фізики і астрономії НАН України, що відбулися 14 червня 2022 року)

M. V. Strikha, A. M. Goriachko

A THEORETICAL MODEL FOR DESCRIPTION OF WORK FUNCTION LOWERING FOR SEMICONDUCTOR / INSULATOR UNDER THE INFLUENCE OF THE CHARGED BILAYER IN THE SURFACE REGION 23

M. V. Strikha, A. M. Goriachko

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

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

S. I. Kuryshchuk, A. I. Mostovyi, I. P. Koziarskyi, M. M. Solovan

INFLUENCE OF GRAPHITE FILM THICKNESS ON ELECTRICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF GRAPHITE/n-Si SCHOTTKY-TYPE HETEROJUNCTION 30

S. I. Kuryshchuk, A. I. Mostovyi, I. P. Koziarskyi, M. M. Solovan

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛІВКИ ГРАФІТУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ТИПУ ДІОДІВ ШОТТКІ ГРАФІТ/n-Si

Біосенсори Biosensors

V. G. Melnyk, P. I. Borshchov, O. D. Vasylenko, O. L. Lameko, S. V. Dzyadevyc

DETERMINATION OF FARADAY IMPEDANCE PARAMETERS TO INCREASE ACCURACY IN CONDUCTOMETRY AND OBTAIN ADDITIONAL DATA 38

V. G. Melnyk, P. I. Borshchov, O. D. Vasylenko, O. L. Lameko, S. V. Dzyadevyc

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТрії І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

Інформація для авторів. Вимоги до оформлення статей у журнал..... 53

Information for authors. The requirements on papers preparation 56

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

УДК 53, 52

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265291

ЗНОВУ ПРО ВІДНОШЕННЯ ДО НАУКИ В УКРАЇНІ (за матеріалами звітної доповіді на Загальних зборах Відділення фізики і астрономії НАН України, що відбулися 14 червня 2022 року)

В. М. Локтєв

НАН України, вул. Володимирська, 64, 01601, Київ, vloktev@bitp.kiev.ua



Вадим Локтєв
доктор фіз.-мат. наук,
академік НАН України,
академік-секретар
Відділення фізики
і астрономії НАН
України, м. Київ

Від редакції. Вже стало традицією публікувати у нашому журналі статті за матеріалами звітної доповіді за минулий рік академіка-секретаря відділення фізики і астрономії Національної академії наук України академіка Вадима Михайловича Локтєва, на що він люб'язно погодився за нашим проханням. Впевнений, що і цього разу наші автори і читачі з інтересом її читатимуть.

Справжня честь – це готовність у будь-яких обставинах робити те, що корисно людям.

Бенджамін Франклін

ЗНОВУ ПРО ВІДНОШЕННЯ ДО НАУКИ В УКРАЇНІ (за матеріалами звітної доповіді на Загальних зборах Відділення фізики і астрономії НАН України, що відбулися 14 червня 2022 року)

В. М. Локтєв

Анотація. Особливістю даної статті, в якій аналізуються різні аспекти наукової діяльності інститутів відділення фізики і астрономії НАН України, НАН в цілому є те, що в ній, обговорюються питання умов в яких приходиться працювати за звітний період і найближчій перспективі, а саме в умовах повномасштабної війни з Московією за свою незалежність.

Ключові слова: наука, фізика, академія, війна, аналітика досягнень і перспектив.

**AGAIN ABOUT THE ATTITUDE TO SCIENCE IN UKRAINE
(based on the materials of the report at the General Assembly of the Department
of Physics and Astronomy of the National Academy of Sciences of Ukraine
held on June 14, 2022)**

V. M. Loktev

Abstract. The peculiarity of this article, which analyzes various aspects of the scientific activity of the institutes of the Department of Physics and Astronomy of the National Academy of Sciences of Ukraine, the National Academy of Sciences as a whole, is that it discusses the conditions under which it is necessary to work during the reporting period and in the near future, namely, in the conditions of a full-scale war with Moscow for its independence.

Keywords: science, physics, academy, war, analysis of achievements and prospects.

Вступ

14–15 червня пройшли сесії загальних зборів Національної Академії наук – спочатку відділень, зокрема Відділення фізики і астрономії НАН України, а потім – самої Національної академії, які вперше в академічній історії (а їй вже понад 100 років) припали на час воєнного стану, запровадженого в нашій країні через неоголошену, але повномасштабну війну з Московією.

Коли я почав готуватись до звіту, відчув дискомфорт: мої незламні співвітчизники вже не перший місяць день і ніч боронять країну, віддаючи всі сили і навіть своє життя запеклій боротьбі з підступним ворогом, а ми продовжуємо своє звичайне існування, наче нічого не сталося.

Після 24 лютого все стало незвичним, насамперед – бентежна ситуація в країні, що заважала сконцентруватись на змісті доповіді. Неможливо було думати про неї, оскільки, як, напевно, у кожного з нас дець виникали думки, що наразі головне не це і не поточна робота, якою повсякденно відповідально займався і напіврефлекторно намагався робити все, що необхідно, а в підсвідомості весь час роїлися запитання про обстановку на фронтах, позиції українського війська, воєнний стан, мета *руZZких* яструбів, які прилетіли нас «визволяти», про що їх ніхто не просив, про колосальні наші втрати – і людські, і матеріальні, – які ще вимагають точного визначення, і, мабуть, чи не найголовніше, про те, що нас чекає після війни.

Прошло вже майже 5 місяців цієї кривавої бійні, яка далеко ще не завершилась, а кінець її ми абсолютно не уявляємо.

Втім чесність вимагає говорити про 3000 днів, оскільки війна точиться 9-й рік – від 2014 року, а це більш ніж *удвічі(!)* довше, ніж продовжувалася Друга світова, якщо мати на увазі територію України. Та й як не замислитись, адже невідомими є відповіді на кожне з кричущих критичних питань: з якою кількістю громадян (і конкретно – науковців) ми закінчимо війну, в яких кордонах, у якому економічному стані, з якими гарантіями безпеки... Тим паче, що війна давно планувалася нашим північним «сусідом» і стала лише для нас несподіваною, хоча тямущі люди вважають її війною відкладеною – війною за Україну, яка раніше чи пізніше, але все одно почалася б – не могла не початись.

Немає сумнівів, що наша армія героїчно робить свою роботу, але вона обов'язково має бути на щось спрямована – маю на увазі кінцевий результат. Він же, будучи зашифрованим у гордому слові «перемога», є по суті розмитим, адже дотепер ніхто не дав чіткої відповіді на головне запитання – а що вона, тобто *наша* перемога над ворогом, готовим на будь-які злочини, означає для України, яким умовам має задовольняти і яким нашим подальшим цілям сприяти.

Таке запитання небезпідставне, оскільки я не раз з подивом чув, що перемогою для України навіть серйозні люди називають повернення до кордонів на 23 лютого 2022 року, тобто без ЛДНР і окупованого Криму. Отже,

опирались, вмирали, отримали вщент знищені міста і села, пройшли всі кола пекла і – «повернулися» у вихідну точку! Це було б вкрай несправедливо і жорстоко. Я ж (добре усвідомлюючи, що можу багато чого не знати) перемогою назвав би лише **повне звільнення всіх загарбаних територій і одночасний вступ до НАТО**, а не до якихось штучних союзів з країнами, які нам «віддано» гарантуватимуть (яким чином?) захист.

Ми всі є свідками, як за час війни вже не один раз отримавши жорстких ляпасів від українського війська – слава йому і його героям! – РФ ні на йоту не змінила своїх сформульованих завчасно намірів і нехай з величезними (а для будь-якої нормальної країни смертельними) втратами людей і зброї захопила і утримує більше територій, ніж відкрито оголошувала наперед, і різним чином продовжує злодійську політику русифікації захоплених територій з наступним приєднанням їх до себе, щоб пізніше зі зброєю «по-миролюбному» пояснювати світовому співтовариству, що захищає *свої* землі або що для отримання плеканого Україною «миру» вона (Україна) має «лише» визнати ці території російськими. У цьому є не тільки відкритий сенс, а й закритий – цілеспрямоване втілення у свідомість переважно неосвіченого населення Московії інформації про начебто «*віднімання свого*» сильно підвищує його патріотичні настрої, а вони їй потрібні, бо війну з Україною наразі не можна назвати там популярною, хоча за «опитуваннями» її підтримують майже всі – 88%.

В те, що орки на чомусь зупиняться, як нас намагаються цинічно переконати деякі західні політики, котрі бачать вихід у припиненні вогню і мирних перемовинах, повірити неможливо, бо це (чого вони, скоріше за все не знають) суперечить багатовіковій історії Росії – віроломне захоплення з наступним жорстким примусом стати залежними від себе і виховання на захоплених територіях цілих поколінь манкуртів.

А якщо ж говорити про них – цих політиків – правду, то більшість із них налаштована не на перемогу України, а на повернення еко-

номічно вигідних для них стосунків з РФ і проплаченої нею дружби, а отже, мовляв, не гоже її принижувати, а слід, навпаки, дати шанс «зберегти обличчя», що взагалі виглядає жорстоким знущенням над нами. Я щось не можу пригадати, аби *Рузвельт*, *Сталін* і *Черчіль* хоч якось піклувалися про репутацію *Гітлера*.

Маячню ж щодо бліц-кригу не коментуватиму – це була помилка Московії, але в деякій мірі вона оговталася за рахунок величезних гір «м'яса» і страхітливої кількості начиненого вибухівкою заліза і тепер, не маючи перспектив, принаймні зараз, щодо окупації всієї України, робитиме все можливе, щоб перевести україно-російське протистояння у затяжне, що для нашого економічного зростання, на яке спирається і наука, є, образно кажучи, удавкою на шії. Керівництво РФ має на меті не мир, а тримання нас у напрузі, на що ресурсів у них вистачить. Водночас спостерігаю зміну наративів ворожої пропаганди щодо причин і задач рашистської навали: на самому початку ми чули про вимушений для РФ прихід в Україну з метою рятувати «братів і сестер», що супроводжувалося суцільною, але прийнятою за правду населенням Ерефії брехнею щодо їхнього пригнічення «нацистською верхівкою» і припинення внутрішнього кровопролиття на Донбасі. Тепер же завдяки нашому патріотичному опору чуємо зовсім інше – необхідність боротьби з ворожим українським народом аж до його цілковитого винищення. І на всіх етапах це супроводжується цілеспрямованим використанням філософії *віктімблеймінга*, або перекладання власної провини на жертву: мовляв, українці самі спровокували росіян на божевільне руйнування всього живого і неживого, на вбивства, гвалтування і бандитські грабежі.

Це те, що тривожить. Але сталися й надзвичайно приємні відкриття – рідкісна національна єдність, яку демонстрували українці, особливо у перші тижні війни. По суті таке єднання українців, якого (якщо бути чесними) майже ніхто не очікував, змінило ставлення до України в усьому світі, стало натхненням для справді значної і різнопланової допомоги. З іншого боку, політичний клас Укра-

їни – від популістів до націонал-патріотів – теж об'єднався для протидії агресору. Далі більше – змінили свою позицію (а деякі навіть вибачились(!) за помилки) явні й скриті агенти «руZZкого міра». Всі разом включилися в боротьбу проти окупантів, які якщо й мають перевагу, то лише завдяки грубій силі, а по суті, як і в Криму, – силі зброї і підступності. На жаль, спостерігаю, як не завжди доречні політичні суперечки потроху відновлюються, що для нас є дуже небезпечним ризиком, оскільки і в майбутньому Ерефія знову може користуватися внутрішніми міжусобицями в Україні, як це успішно робила не одне десятиліття, опираючись на так звану «п'яту колону». Мене, зізнаюсь, це засмучує, оскільки війна нікуди не ділася і нічого подібного не можна допустити й після неї.

Не скрию, що радість від нашого єднання зміщується зі (як прийнято говорити) «сльозами на очах», оскільки, давайте визнаємо, ми відносно спокійно, без всенародного обурення перенесли неприховане від світу і нахабне для нас відлучення Криму, яке не спричинило всенародного обурення, і нам знадобився набагато сильніший – *повномасштабний* – подразник, аби зрозуміти силу рашистської ненависті до нас і об'єднатися проти неї. Чи всі поголовно це усвідомили, сказати важко, але зрозуміло, що наша єдність є необхідною умовою перемоги, як і зброя, без якої про перемогу годі й мріяти. І треба тверезо оцінювати, чим цю агресію проти нас можна зупинити.

Як фізику мені ясно, що зброї і живої сили у орків набагато більше і що методом «життя проти життя» чи «танк проти танка» ми їх не подолаємо. Це фактично Жуковська переможна практика, коли одна одній протистоять дві армії – велика і маленька, що керуються з центра. А мені здається, що як у науці академічна свобода є запорукою творчих успіхів, так і певна, виключена у радянській доктрині і притаманна європейській, військова свобода, могла б стати тією «інновацією», яка дозволила б командирам на місцях при чітко сформульованій командувавцем загальній меті, самим розбиратися, як її досягти.

Тому не можу не зазначити, що ми всі маємо нарешті змінити розуміння шляхів зростання нашої самосвідомості як народ, як науковці, як, зрештою, вільні люди. Якщо певний час після набуття незалежності я (і не тільки я) думав, що ми можемо набирати очки, лише коли, так би мовити, наближаємось до такої «Джомолунгми», як Росія, то після 2010 року, коли президентом України була обрана абсолютно недостойна персона і майже одночасно проросійськими силами проштовхнуті антиукраїнські Харківські угоди, я абсолютно чітко і остаточно усвідомив, що зростати і самовдосконалюватись ми можемо, тільки віддаляючись від неї і перетворюючись на справді самодостатніх і свободомислячих представників великого народу – української нації. Здається, це гарний привід для роздумів.

Вибачаюсь, що дозволив собі говорити про те, що хвилює мене найбільше, а не про звіт, в якому мав виголосити більш-менш звичайні речі. Втім ще раз акцентую: довести, що саме тепер він є важливим, не вдалося, бо впевнений, що дата 24 лютого ц.р. провела червону лінію між минулим і майбутнім, оскільки життя *до і після війни* ніколи не буває однаковим – це загальний принцип і він є глобальним. Перетнувши лінію війни, життя на планеті Земля (а отже і наше з вами) зміниться, та й нашої Академії, впевнений, змін теж не уникнути. Їхнім змістом опікується багато офіційних і неофіційних організацій, а також персон, може навіть занадто багато, але спільно підготовленого, або фінального, списку реформ, наскільки відомо, немає. Немає навіть їхнього проекту, якщо під таким мати на увазі не гасла. Останніх, насправді, достатньо, але вони є не реформами, а скоріше, намірами. Проте ми не маємо права прогавити шанс зробити Академію більш потужною і ефективною, історія нам такої нашої поведінки не пробачить.

Я не буду на цьому зупинятися і стосовно нашої Академії лише скажу: мабуть, найголовніше тут – зрозуміти, що можна з минулого в ній зберегти, а чого треба якомога рішуче позбутися, що можна удосконалити, а що виправити вже неможливо. При цьому

ми, на жаль, не знаємо, чого очікує або хоче від нас українське суспільство, що, до речі, ще не досягло 100%-ної ментальної українізації і, боюсь, само погано уявляє, в якому стані перебуватиме після закінчення воєнних дій і чи продовжуватиме РФ у повоєнний час наносити по ньому удари – вже зсередини. Немає також чіткого уявлення, яку модель для свого розвитку обере наша країна. Мушу про це відверто говорити, оскільки майбутнє науково-освітньої галузі в цілому і Національної академії зокрема навряд чи можна серйозно планувати за відсутності ключової інформації, без якої конкретика «домашнього завдання» теж сформульованою бути не може.

Наведу такий свіжий приклад: через brutальне блокування Московією вивозу нашого зерна багато хто говорить про небезпеку світового голоду, оцінки якої мені здаються дещо завищеними. Так, його обсяги, мабуть, помітні на світових ринках, але не віриться, що 10–12% українського експорту товарного зерна можуть бути фатальними, навіть локально у двох-трьох африканських, як натякають, країнах. Проте з'являється багато коментаторів, що твердять про наш обов'язок негайно скористатися цим, щоб увійти до кола головних аграрних держав світу, і що останнє має бути стратегічним вибором майбутнього для України.

На це зауважу, що в Європі немає жодної країни, яка була б лише аграрною. Натомість, коли щось подібне стане умовою для, скажімо, нашого остаточного переходу від проголошеного днями надання нам статусу кандидата в члени до повноправного членства в ЄС, не можу передбачити, який напрямок розвитку – промисловий чи аграрний, хоча другий теж може бути високотехнологічним – вибере влада. Очевидно, від цього залежатимуть і позиції загальнонаукового, включаючи освітній, сектору.

Іншою мовою, я лише хотів підкреслити, що ми – науковці – можемо пропонувати що завгодно, але без узгодження відповідних пропозицій з офіційно прийнятим планом економічного розвитку країни, де роль науки є вирішальною, успіху ми навряд чи

досягнемо. Такі ж думки мають поділяти і люди з владних кабінетів, які вибудовують для України її довгостроковий курс. На мене глибоке переконання, без цього ми нічого не доб'ємось, навіть якщо припустити, що академія зможе самореформуватися до найоптимальнішого для України і найсучаснішого свого вигляду.

Як наразі виглядає наша Академія

Повертаючись власне до звіту про минулорічну роботу фізиків і астрономів, хотів би зазначити, що на потребу часу вона також не могла бути стандартною і стосуватись не лише результатів за звітний період, а так чи інакше зачепити науковий стан «вчора», «сьогодні» і «завтра». Звісно, подібний аналіз вимагає значної аналітичної роботи і навряд чи його можливо зробити в одній публікації. Тому все, що буде викладено нижче, є лише його дайджестом – журнальна стаття теж має розумний обсяг.

Починаючи з «вчора», мушу нагадати, що зміни в нашій роботі почалися у 2020-му році, але з інших – пандемічних – причин, і що 2021 рік, про роботу в якому йтиметься, виявився сильно відмінними від усіх попередніх. Справа в тім, що значна частина роботи проводилася у віддаленому режимі. Можливо, її якість чи повнота обміну інформацією не змінилися, але вони інші. І хоча були зекономлені, що позитивно, кошти на відрядження, пропали наші теплі посиденьки з деколи беззмістовними балачками, яких теж бракує, бо наше очне спілкування – це, як відомо, «розкіш, що збагачує».

Чому я про це згадав? Тому що сьогодні, як нас запевняють, ковід, якщо й не здався, то дещо відступив, і ми могли б собі дозволити повернутися до традиційної форми проведення загальних зборів, аби обговорити нашу роботу, обмінятися думками щодо проблем та пропозицій нашого відділення загальним зборам Національної академії. Але прийшла ще страшніша біда – безжалісна війна за нашу незалежність, через яку ми знову не можемо зібратися в одному місці, куди прибули б усі

члени відділення, делегати від установ і гості. Тому, як уже згадувалося, був прийнятий єдино можливий змішаний режим, коли частина, принаймні кияни, приймають участь у зборах безпосередньо в залі, а решта – за вибором і можливістю.

Продовжуючи роздуми про попередній період – що собою являє українська наука – мені здалося, що в даний час і в даній ситуації доречніше у відповідності до сказаного вище придивитись, як наразі виглядає наша Академія.

Для цього я скористався зручною інформаційно-аналітичною системою «Бібліометрика української науки» (БУН), створеною Службою інформаційного забезпечення органів державної влади Національної бібліотеки України ім. В. І. Вернадського (БУН детально викладена в статті *Л. Й. Костенка* «Оцінки ефективності та орієнтири розвитку вітчизняної науки й освіти» (<http://nbuviar.gov.ua/vrpu/>), звідки взяті деякі ілюстрації).

Для українського наукового сектору, тобто можна сказати для нас, ця служба періодично оприлюднює узагальнені нею за спеціальною методикою консолідовані дані кількох відомих баз даних (БД), а саме: *Web of Science*, *Scopus*, *SCImago*, найбільш доступної *Google Scholar*, а також деяких інших, які при значному взаємному перекритті охоплюваних ними видань покривають десятки тисяч найменувань журналів загалом. При цьому на *Web of Science* припадає десь 12 000 видань світового наукового асортимету, які розглядаються як

найбільш престижні, на *Scopus* – 22 500, а на *Google Scholar* – біля 200 000, бо ця платформа індексує практично всі, як прийнято вважати, наукові публікації включно з менш якісними. Проте коли придивитися уважніше, не важко впевнитися, що дані різних БД за окремими винятками не суперечать одне одному, і хоча абсолютні цифри різняться (деколи суттєво), відносні переважно співпадають. Тобто коли складаються рейтинги чи то установ, чи то персоналій, у більшості випадків вони виявляються подібними, якою б БД не користуватися.

Наразі система БУН містить профілі понад 55 000 вітчизняних вчених, серед яких президенти державних академій наук, ректори майже всіх університетів, засновники або лідери наукових шкіл, а також, що важливо, кілька десятків тисяч молодих дослідників-початківців. У цілому слід констатувати, що наявні в БУН дані допомагають прозорому оцінюванню результативності дослідницької діяльності і налагодженню діалогу між науковою спільнотою, керівництвом наукою і суспільством. Втім знову хотів би застерегти від зведення остаточних висновків до цифр – останні важливі лише як зручне інформаційне джерело, але не можуть оцінити результат творчої роботи в принципі, для якої оціночна система ще не розроблена і навряд чи її взагалі можна створити.

На рис. 1 для порівняння показано розподіл науковців України за відомствами працівників у різних відомствах. Він свідчить, що найбільша їхня кількість – 63% – перебуває

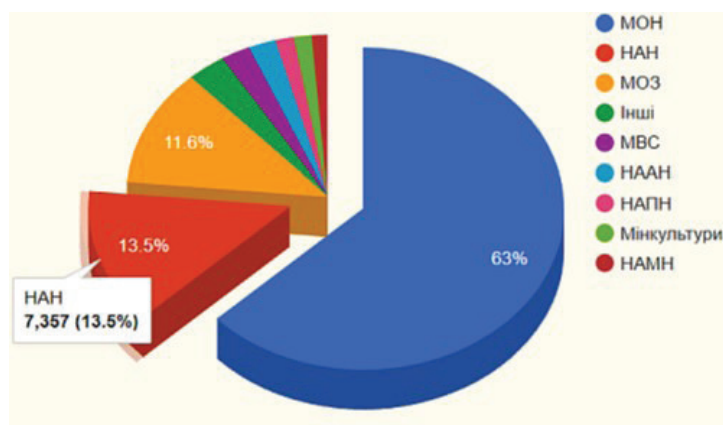


Рис. 1. Відсоток науковців України за відомствами

в установах МОН (переважно університетах), в НАН України – майже в п'ять разів менше – 13,5%; в учбових закладах та установах МОЗ і НАМН разом приблизно стільки ж, а на решту відомств припадає більше 14,5%. Якщо ж взяти всіх науково-педагогічних працівників, то їхнє сумарне число практично вчетверо переважає число науковців Академії.

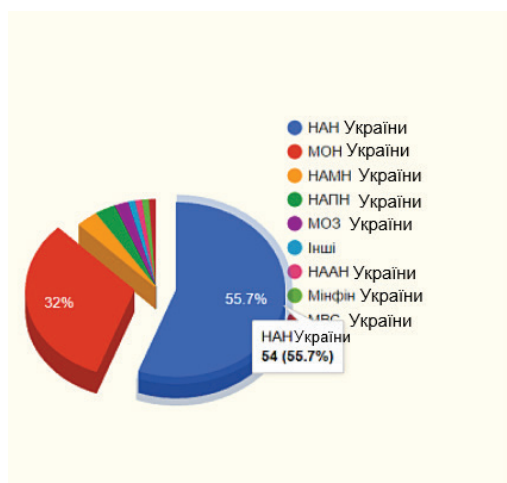


Рис. 2. Рейтинг відомств і установ за кількістю науковців, індекс Гірша яких більший за 40+

всі вони, як випливає і з діаграми, і з таблиці, працюють лише в Національній академії наук України.

У принципі, наведені результати є природними, оскільки у вищих навчальних закладах переважну частину зайнятості забирає викладацька робота, коли науковій (особливо при нашому педагогічному навантаженні, яке залишається на рівні радянських часів) багато уваги приділяти не виходить. І більше того – дотепер остання традиційно не вважається основною або хоча б рівнозначною. Отже, наукометричні індекси викладацького корпусу не можуть бути надто високими, тим більше переважати ті, що характерні для академії, але і для них тотожності немає – державних академії багато, а перед веде Національна, причому з досить великим відривом.

Якщо ж оцінювати абсолютні цифри, то за даними БУН у списку 100 найбільш цитованих українських вчених 80 є працівники академічних установ, біля 15% – установ МОН і тільки від 4 до 5% представляють організації інших відомств.

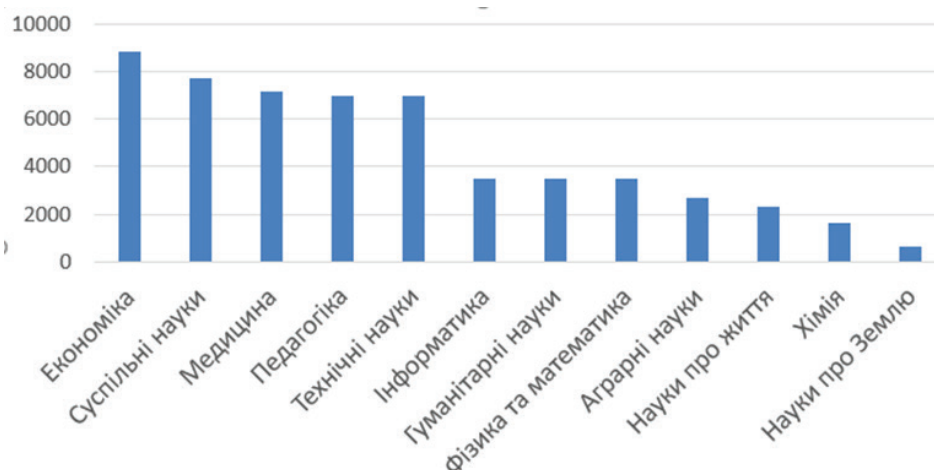
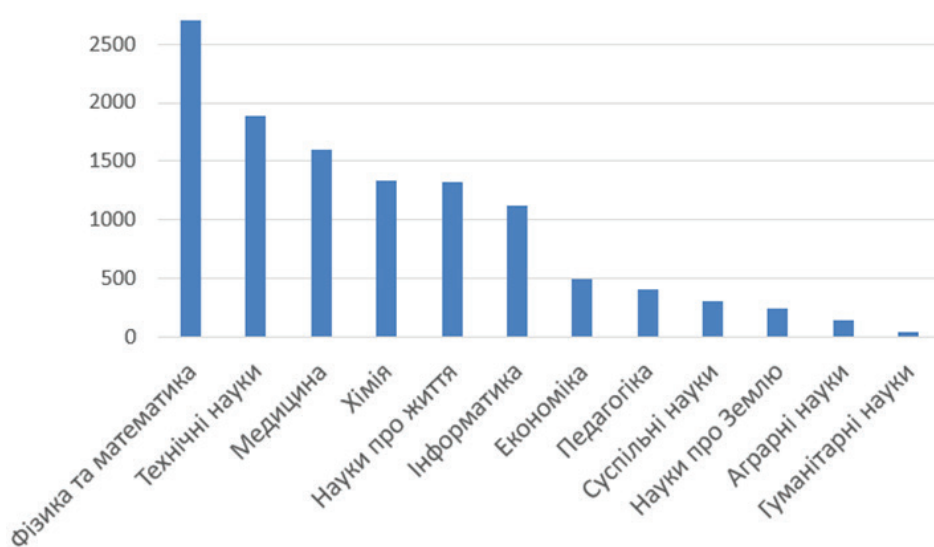
Зверніть увагу (рис. 2) на розподіл по відомствах найбільш цитованих науковців. Тут, можна засвідчити, картина має прямо протилежний характер, і майже усі вони представляють установи різних академії.

Якщо ж порахувати тих вітчизняних вчених, які мають індекс Гірша $h > 40$, що в світовій науці вважається дуже пристойним, то

№ п/п	Топ-10 установ	Відомство	Кількість вчених
1	Інститут теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова	НАН	9
2	Інститут молекулярної біології і генетики	НАН	6
3	Інститут ядерних досліджень	НАН	4
4	Інститут металофізики ім.Г.В.Курдюмова	НАН	3

Цікавою і показовою (рис. 3) є діаграма, яка яскраво підкреслює перекис, або, краще сказати, аномалію, вітчизняної науки – настільки наявне значне перевиробництво дипломованих гуманітаріїв (магістрів, докторів філософії, докторів наук), що наразі чисельність лише економістів більша, ніж з природничих і технічних наук разом узятих. А якщо ж додати решту не виробничих спеціальностей, то легко порахувати, що ненормальність розподілу стане ще більш разючою. Причини відомі і не про них мова, це лише факт, але він насторожує. Очевидно, що переважна частина таких новоспечених «менеджерів» або педагогів, управлінців просто не знайдуть роботи за отриманим фахом, і задача МОН колись зайнятися цією проблемою.

Практично те ж саме за висновками, але протилежного змісту випливає з ще однієї діаграми (рис. 4), на якій показано, скільки науковців різних наук мають профілі у БД Scopus. Тут, навпаки, попереду природничі і технічні науки. Не маю на меті когось образити, але скажу – з діаграм випливає, в яких

Рис. 3. Розподіл науковців України, які мають бібліометричні профілі в БД *Google Scholar*Рис. 4. Розподіл науковців України, які мають бібліометричні профілі в БД *Scopus*

науках працюють справжні вчені, а в яких переважно їхні, вибачте, ерзаці.

Наступний графік (рис. 5), напевно, всі бачили, оскільки на минулих, а може, й позаминулих зборах він демонструвався. Пройшло 1–2 роки, проте практично нічого не змінилося і графік знову відображає спадання кількості науковців в залежності від значення їхнього індексу Гірша. Повторно навожу криву, оскільки нещодавно дізнався, що її поведінку чомусь описують або намагаються зв'язати з функцією $N(h) = N(1)/h^2$, де h – індекс Гірша, а $N(1)$ – число науковців з $h = 1$. Її у 1926 році запропонував американський математик і фізико-хімік *Альфред Джеймс Лотка* (1880 р., Львів, Австро-Угорщина –

1949 р., Нью-Йорк, США), щоб визначити кількість науковців, які мають певну публікаційну активність, що ототожнювалася з кількістю друкованих статей на рік. Тепер вона носить назву «закон Лотки». У вихідному законі Лотки під змінною h розумілась публікаційна активність науковців, а тепер замість неї використовують індекс Гірша. Звісно, Лотка нічого не знав і не міг знати про різні індекси, тому для підрахунків брав публікаційну активність, що мені здається не дуже надійно, бо вона не є постійною, непередбачувано змінюючись з роками. У цьому сенсі індекс Гірша є більш зручним параметром, оскільки є сталою на досить великих часах величиною.

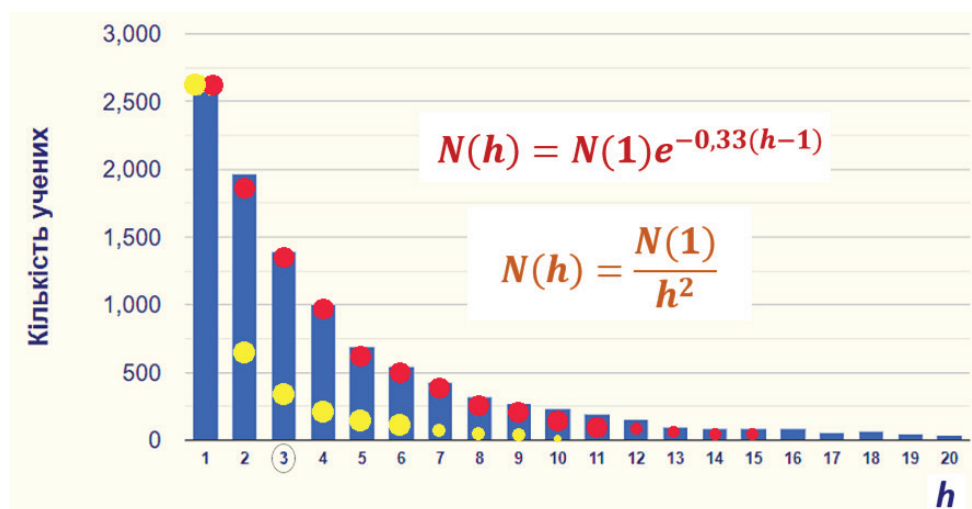


Рис. 5. Розподіл українських учених за індексом Гірша в БД *Scopus*

Тому виникло бажання перевірити, як формула (або закон) Лотки описує чисельності українських науковців відповідно до їхніх індексів Гірша від 1 до 20 за БД *Scopus*. На рис. 5 сині стовпчики – це вирахована Л. Й. Костенком кількість науковців України з відповідним індексом Гірша, а жовті кружечки – числа, які дає формула Лотки. Видно, що вона дає цифри, які значно – у рази – менші за реальну кількість науковців з відповідним h , тобто фактично наші вчені працюють набагато краще, ніж передбачав Лотка або дає його закон.

Але будь-який неупереджений фізик легко углядить у виявленому розрахунками спаданні експоненту. І справді, найпростіша однопараметрична підгоночна формула, для визначення якої досить вміти рахувати логарифми, показана на цьому ж рисунку червоним. Числа, які отримуються від її застосування і показані червоними кружками, зримо демонструють, прямо скажу, непогане (навіть гарне) узгодження з «експериментом».

Здавалося б треба радіти, що спадання є повільнішим, ніж передбачає часто застосований у бібліометриці закон Лотки, але є й дещо гнітючий момент: оскільки експоненціальна залежність дуже проста і працює в цілому точно, з її допомогою дуже легко через умову рівності площі під цією функцією і площі прямокутника зі сторонами $N(1)$ і h знайти середній індекс Гірша всієї наукової спільноти

України, який виявляється рівним усього 3, що мене спочатку вразило. Проте все ж таки йдеться про всіх науковців, а не фізиків, хіміків чи біологів. До значень $h \sim 10+$ у них я звик, тому, як сказав класик, що вже пішов від нас у світ інший, «маємо те, що маємо».

Нарешті, хочу показати одну таблицю (рис. 6), але у так би мовити різних варіантах. Верхній рейтинг країни за кількістю публікацій, а нижній – за їхньою середньою цитованістю. Якщо у верхній частині таблиці Україна виявляється третьою, то в нижній частині таблиці – останньою! При цьому показані країни, які є нашими сусідами і близькі до нас за науковим потенціалом.

Видно, що коли за кількістю статей, індексованих у БД *Scopus*, ми виглядаємо відносно непогано, то ситуацію з їхньою якістю (цитованістю) не можна визнати благополучною (рис. 6). Так, угорські вчені мають середню цитованість майже втричі, а молдавські – вдвічі більшу за нашу. Тому здається, що тим самим другим показником повинен мати в оцінюванні перевагу, аби стимулювати науковців не гнатися за кількістю публікацій, а намагатися підвищувати їхню якість.

Во істину – краще менше, та краще. Тим більше, що зрештою саме цитованість – сумарна чи парціальна, тобто по науках, – характеризує або загальний рівень науки в тій чи іншій державі, або рівень розвитку в ній якоїсь окремої науки. Знову повторюсь, що

Позиція в рейтингу	Країна	Публікаційна активність	Кількість цитувань	Середня цитованість
1.	Польща	710420	7885879	11.10
2.	Румунія	217898	1742275	8.00
3.	Україна	207386	1419614	6.85
4.	Угорщина	205953	3430746	16.66
5.	Словаччина	120871	1284697	10.63
6.	Білорусь	41360	401105	9.70
7.	Молдова	8362	102896	12.31
1.	Угорщина	205953	3430746	16.66
2.	Молдова	8362	102896	12.31
3.	Польща	710420	7885879	11.10
4.	Словаччина	120871	1284697	10.63
5.	Білорусь	41360	401105	9.70
6.	Румунія	217898	1742275	8.00
7.	Україна	207386	1419614	6.85

Рис. 6. Варіанти порівняння наукометричних рейтингів України і країн-сусідів за БД *Scopus* (1997–2020 рр.). Верхня частина таблиці рейтингує країни за кількістю публікацій, а нижня частина таблиці – за їхньою середньою цитованістю

показані цифри об'єктивні і, безумовно, є інформацією до аналізу, але спиратися лише на них було б неправильним.

Фізика в Україні та наука в світі у 2021 році

Отже, на тлі наукометричних уявлень, що відносяться до «вчора», можна отримати певні уявлення про стан науки в Україні, а також Національної академії в останні передвоєнні роки. Якщо говорити про відносні

показники, то для останньої вони всередині країни непогані, а от що стосується сьогодні і, так би мовити, всесвітнього виміру, то багато приводів для задоволення навряд чи можна знайти. Втім наука в Україні живе і працює навіть краще, ніж умови, в яких знаходиться вже не одне десятиліття.

Гадаю, не варто перераховувати всі результати фізиків і астрофізиків, які згадувалися на звітному зібранні. Можна лише навести кілька прикладів, найбільш вагомих.

Безумовно, до них слід віднести створення в *Інституті фізики* технологію керованого створення поверхонь різних функціональних матеріалів, які використовуються в нано- і мікроелектроніці, а також при створенні оборонної техніки (рис. 7).

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова може по праву пишатися розробкою привабливого методу синтезу нанокристалів чотирикомпонентних халькогенідів, які можуть прийти у фотовольтаїку на заміну кремнієвих сполук (рис. 8).

Привабливість нових матеріалів є безпосереднім наслідком прямозонної структури електронного спектру халькогенідів на відміну від непрямозонного кремнію, що набагато підвищує їхню ефективність у сонячних батареях.

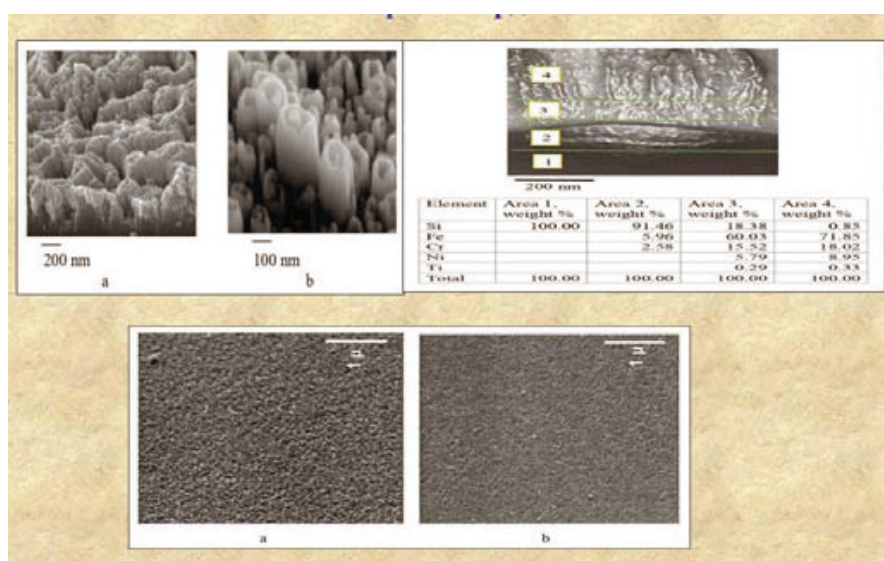


Рис. 7. Керовані ієрархічні нано- і мікроструктури на поверхні твердих тіл (Інститут фізики НАН України)

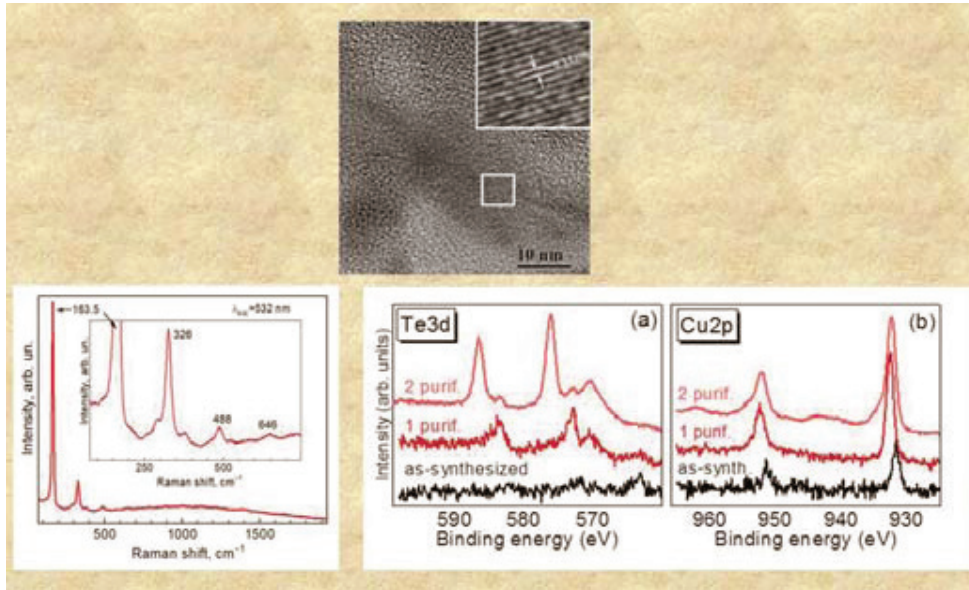


Рис. 8. Нанокристали $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ для інфрачервоної фотоелектроніки (Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України)

У Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова вдалося просунути у розумінні такого складного явища, як водневе окрихнення аустенітних сталей і сформулювати рекомендації для контролю поведінки стопів (тобто сплавів) у насичених воднем середовищах під час холодної пластичної де-

формації перлітних сталей і глибокого криогенного оброблення інструментальних сталей (рис. 9). Все це важливо при створенні нових конструкційних матеріалів.

У Головній астрономічній обсерваторії здійснена повна модифікація телескопа ТПЛ-1 (рис. 10), який є складовою частиною лазер-

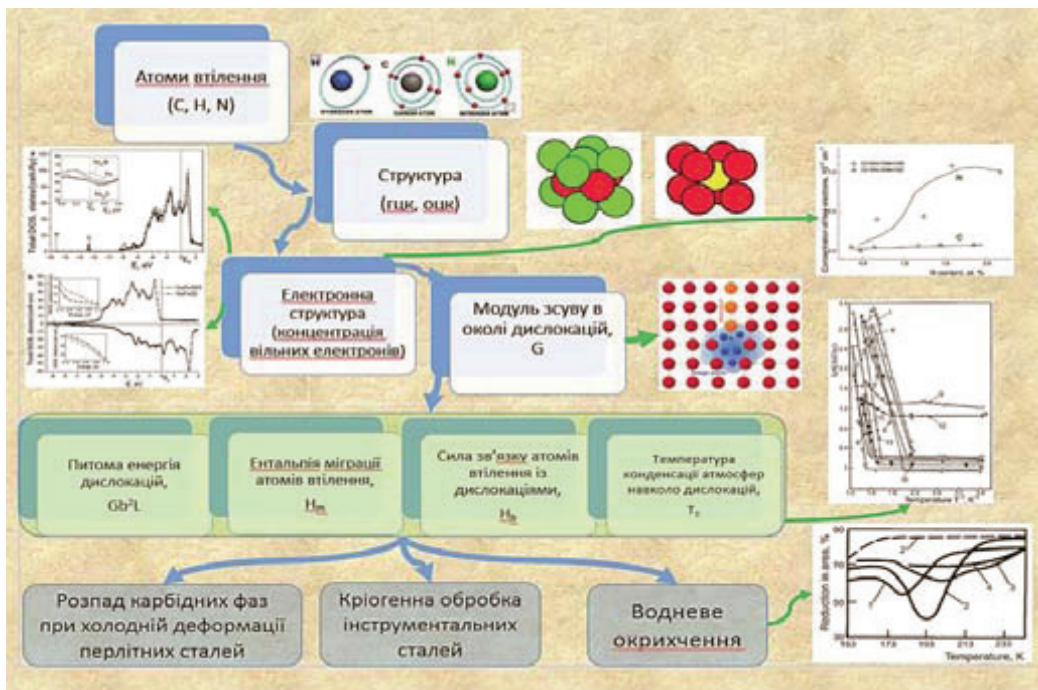


Рис. 9. Вплив атомів втілення на властивості стопів на основі заліза (Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України)

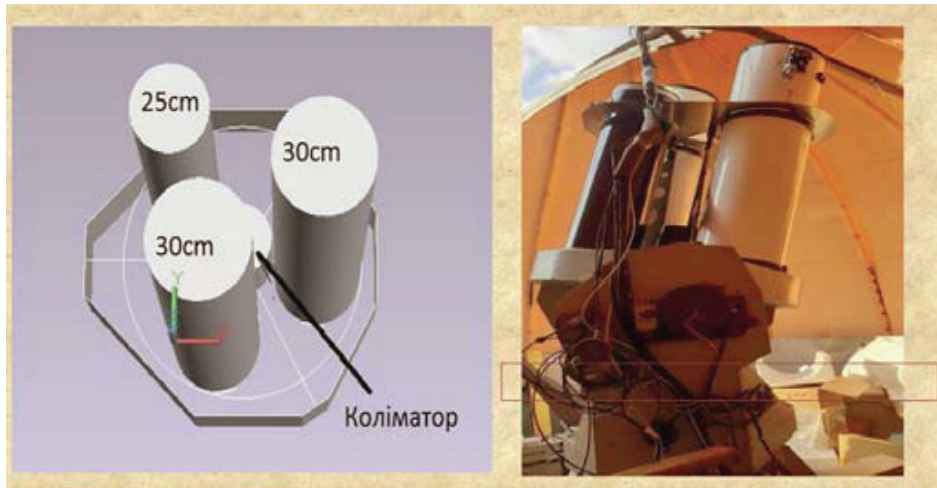


Рис. 10. Модифікований телескоп станції лазерних спостережень штучних супутників Землі (Головна астрономічна обсерваторія НАН України)

ного супутникового віддалеміра, який входить до міжнародної мережі лазерних станцій ILRS. Протягом вересня 2021р. були проведені роботи, результатом яких стало встановлення на своє місце головного дзеркала та трьох завершених телескопів меншого діаметра. Наразі можливості телескопа значно розширилися – зростає, наприклад, точність вимірюваних даних. Перші проведені дослідження довели, що все, чого хотіли від модернізації її виконавці, досягнуто.

Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова представив результат в області, яка вважалася вже повністю дослідженою, а саме: знайдено точні розв’язки рівняння Дірака для атому водню (гідрогену), що вперше дозволило визначити розподіли електронної густини і напрямків спіну у кожному квантовому атомному стані в залежності від того, який інваріант (а їх три) формує систему власних функцій гамільтоніану Дірака (рис. 11).

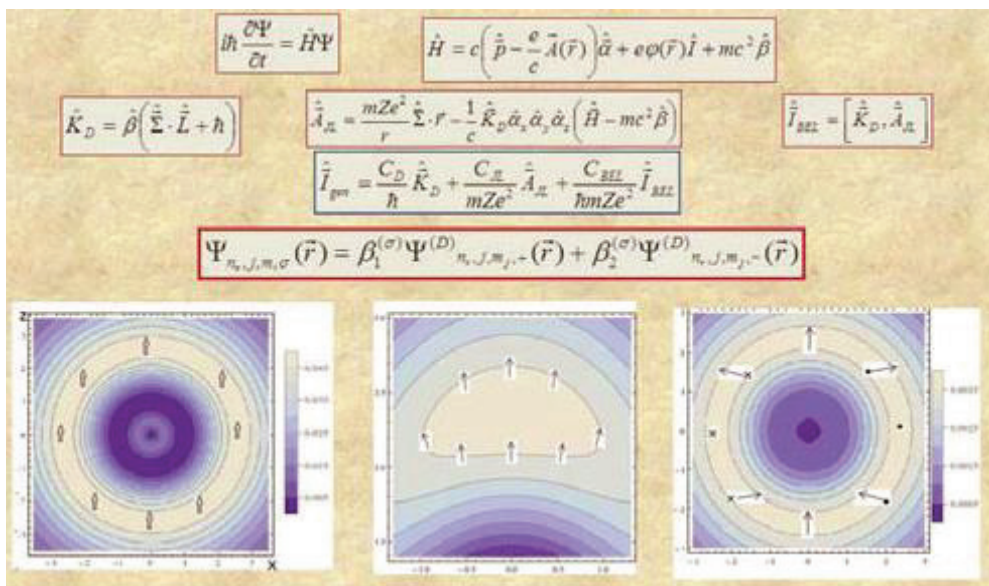


Рис. 11. Загальний розв’язок рівняння Дірака з кулонівським потенціалом. На нижній панелі показано розподіл густини заряду та орієнтація спінів у станах, що відповідають різним інваріантам, з квантовими числами $n=2, j=1/2, m=1/2, \sigma=+$ (Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України)

Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна продовжив дослідження у традиційній і створеній у ньому методиці мікроконтактної спектроскопії і в контактах Янсона вперше зафіксував ефект резистивного перемикавання (рис. 12), яке від-

носиться до нелінійних явищ. Це відкриває шлях до застосування цього ефекту у наноелектроніці для вдосконалення, наприклад, енергозалежної резистивної пам'яті.

Фахівцями з *Радіоастрономічного інституту* вдалося вперше задетектувати ви-

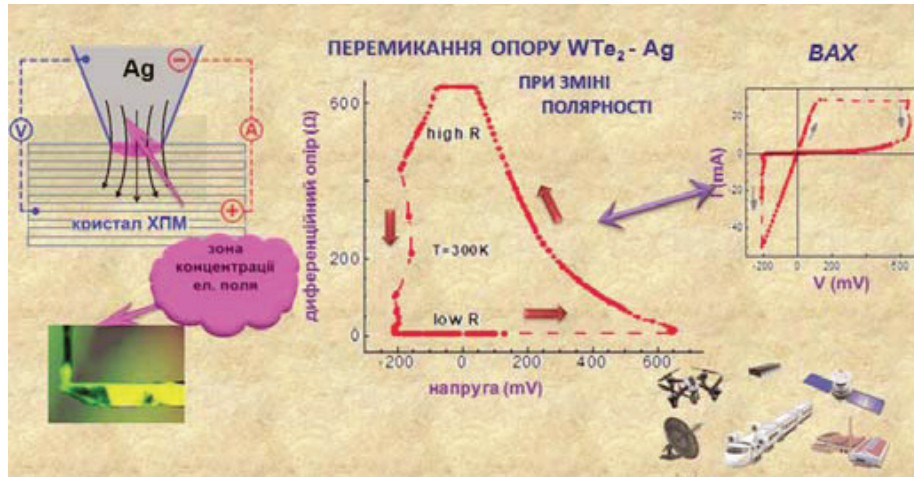


Рис. 12. Керовані електронапругою резистивні стани у халькогенідах перехідних металів (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України)

промінювання пульсарів у декаметровому діапазоні довжин хвиль (рис. 13). У підсумку, завдяки відкриттю цього випромінювання можна вивчати не лише властивості випромінювання конкретного пульсару, але й уточнювати параметри та структуру Галактики.

У цілому ж завершений у 2021 році огляд неба допоміг виявити декаметрове випромінювання від 20 пульсарів.

У *Інституті фізики конденсованих систем* шляхом комп'ютерного моделювання і експериментальних вимірювань, що ви-

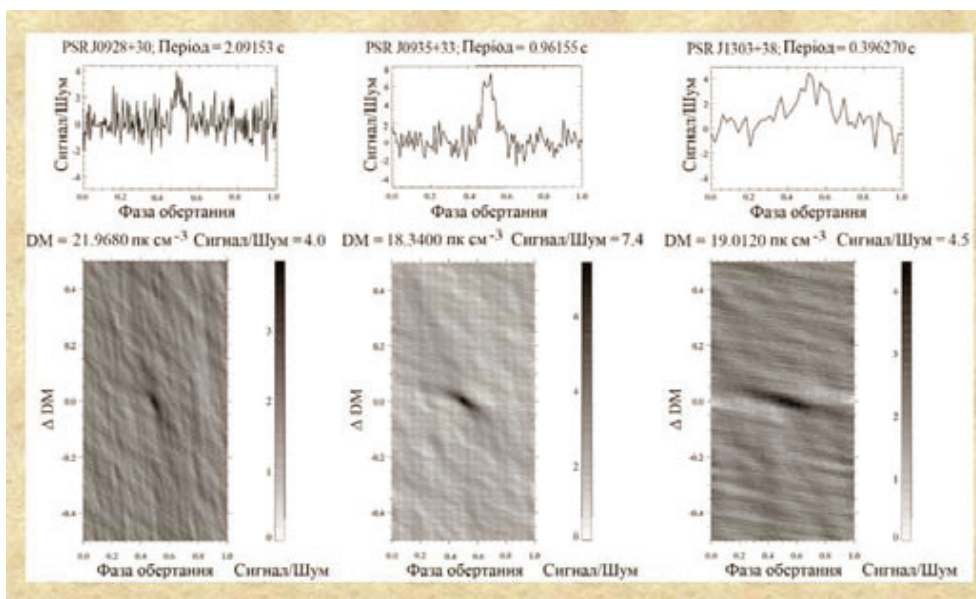


Рис. 13. Нові для діапазону декаметрових хвиль пульсари (Радіоастрономічний інститут НАН України)

конувались за кордоном, отримано важливий для фізики м'якої речовини результат: вивчені ті особливості формування мультиферментних комплексів, що сприяють підвищенню ефективності гідролізу найпоширенішого природного полімеру на Землі – целюлози, яка є основною компонентою при виробництві

біопалива (наприклад, біоетанолу). Зокрема, запропоновано штучні структури ферментно-полімерних комплексів, адсорбованих на поверхні целюлози (рис. 14), що викликають відчутне зростання популяції визначених послідовностей ферментів і прискорюють її гідроліз.

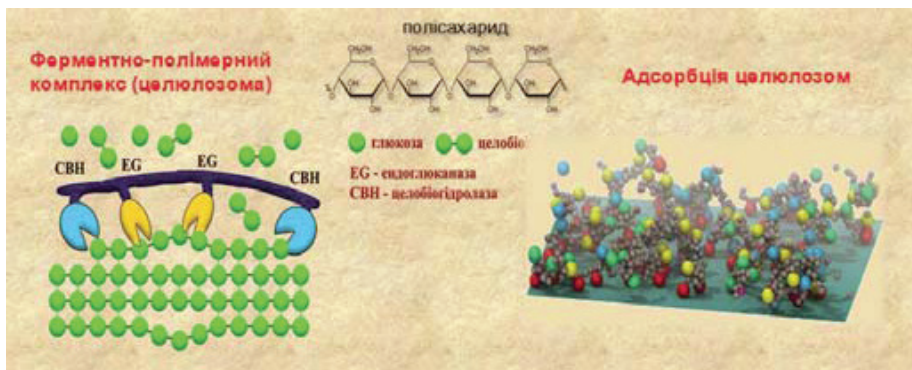


Рис. 14. Мультиферментні комплекси на полімерних каркасах для покращення ефективності гідролізу целюлози у виробництві біопалива. За допомогою комп'ютерного моделювання встановлено адсорбцію сформованих целюлозом на поверхні, а для випадкових комплексів отримано популяції сформованих послідовностей ферментів (EG, СВН), які сприяють підвищенню ефективності гідролізу целюлози (Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Нарешті, наведу ще один результат, отриманий в *Інституті електронної фізики*, де вперше проведено вимірювання енергетичної залежності емісійних перерізів електронного збудження такої складної багатоелектронної системи, як іон Pb^{+} (рис. 15).

Цікаво, що отримані дані можуть застосовуватися для моделювання астрофізичної плазми, оскільки спектральні лінії свинцю спостерігалися у декількох зірках нашої Галактики, а також у міжзоряному просторі.

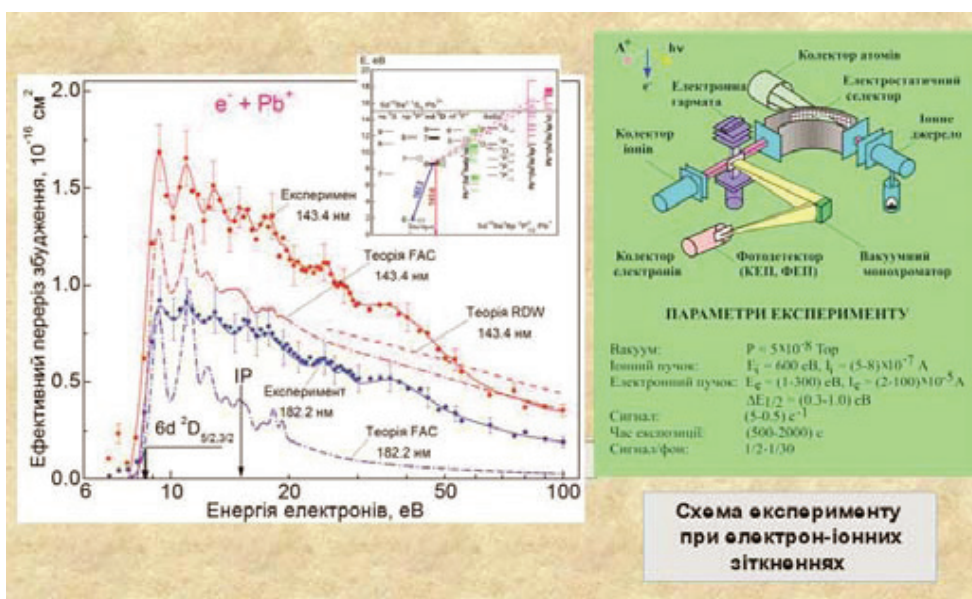


Рис. 15. Резонансне збудження спектральних переходів іона Pb^{+} електронним ударом (Інститут електронної фізики НАН України)

За традицією і для певного порівняння варто згадати, а що ж у світовій науці визнано кращим у 2021 році. Тут тенденція останніх років зберігається і перед ведуть науки про життя. Їх мені навіть термінологічно висвітлювати складно, тому з багатьох я вибрав кілька, що тим чи іншим чином можна віднести до природничих.

Першим названо *створення вакцини проти вірусу імунодефіциту людини (ВІЛ)*, відомого як СНІД), яку сконструювала компанія Moderna за технологією мРНК, що чудово проявила себе у боротьбі з коронавірусом. Вона не унікальна, але в 2021 році про неї заговорили як про *революційну*, оскільки вона стає не цільовою для одного типу вірусів, а багатовірусною.

Надзвичайно важливим визначено фізичний, а скоріше – фізико-технічний результат, за яким ученим Ліверморської національної лабораторії США вперше під час реакції керованого термоядерного синтезу вдалося згенерувати більше енергії, ніж її було спожито. Цей результат наразі перевіряється.

Гадаю, не треба нікого переконувати, наскільки саме цей, хотілося б думати, історичний результат є для енергетики важливим. Отримано рекордний вихід енергії – 1,3 мегаджоуля. На рис. 16 зліва видно так званий

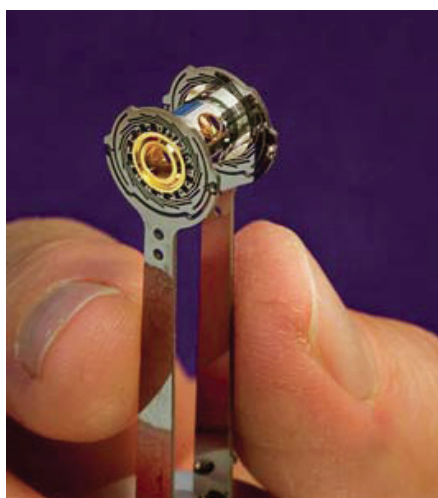


Рис. 16. Хольраум – головна частина енергогенеруючого термоядерного реактору, якою лазерним випромінюванням підпалюється керована реакція синтезу

хольраум, який можна тримати двома пальцями. Це золота камера, в яку поміщають капсулу з паливом, або важкими ізотопами водню – дейтерію і тритію – для створення в ній маленького Сонця. Потім на хольраум спрямовують 192 потужні лазерні промені. Лазерну частину установки не тільки пальцями, а й руками не піднімеш – це величезна інженерна споруда (рис. 17). Фактично загоряється маленька зірка, яка є джерелом «безкоштовної» енергії. Звісно, це іронія: Сонце, справді, безкоштовне, а земна енергія чогось вартує.

Третім за світовим рейтингом визнано розмноження так званих *ксеноботів* – спроектованих *штучним інтелектом* та зібраних *вручну* живих істот з ембріональних клітин жаби, яких навчили спонтанно себе відтворювати.

Вперше ксеноботи (рис. 18) були створені у США у 2020 році. Для цього були використані стовбурові клітини з ембріонів південноафриканської жаби *Xenopus laevis*. Автори навчили ксеноботів створювати собі подібних. Це абсолютно новий спосіб розмноження: «дорослі» ксеноботи збирають клітини, і через кілька днів «малюки» перетворюються на повноцінних ксеноботів. Уже доведено, що нові ксеноботи відтворюються протягом кількох поколінь.

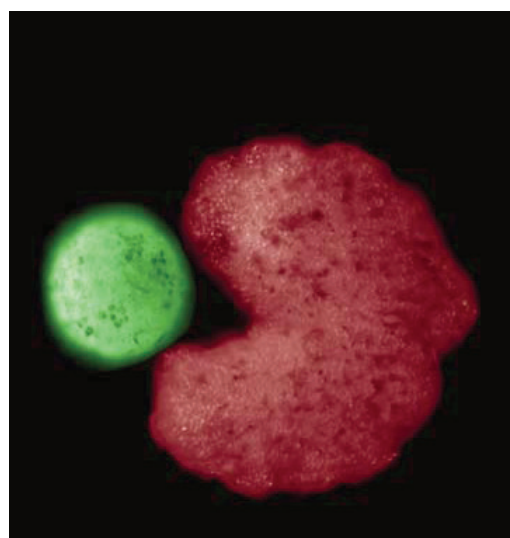


Рис. 18. Розмноження живих роботів – збирання зрілим ксеноботом (він червоний) собі подібного (зелений)



Рис. 17. Інженерна споруда зі 192-х лазерних установок термоядерного реактору

Далі знову йде медицина, яка стосується лікування раку молочної залози. Я відібрав цей результат, оскільки до цієї проблеми має відношення Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна, де був розроблений мамограф, але то був діагностичний прилад. А наразі йдеться про ліки, безпрецедентне клінічне випробовування яких почалося у клініці Клівленда (США). Там створена вакцина, що запобігає розвитку тричі негативного раку молочної залози – найагресивнішого різновиду цього захворювання.

Наші можливості

Неупереджене порівняння свідчить, що досягнення вітчизняних вчених (а я говорив лише про фізичні), справді, справляють непогане враження і, в принципі, опубліковані в гарних журналах 1-го або 2-го квартіля, що є характерною ознакою вимог, які ставляться до академії з боку керівних органів, а також переважною частиною платників податків, які хотіли б від наукової сфери лише застосувань, а про основоположні питання науки, які є предметом фундаментальних досліджень, або «*basic research*», як вони зветься на Заході, ніхто дбати не хоче. Вузькоутилітарне

бачення ролі наук притаманне не тільки нашій країні, але в розвинених країнах відповідні обмеження не носять тоталітарного характеру, і в цілому суспільство довіряє вченому люду. Тому там *чиста наука*, як інколи називають фундаментальну науку, має і повагу, і підтримку, і єдина вимога для занять нею – працювати на світовому рівні.

Те, що Україна не Росія, тобто Схід, ми давно знаємо, але в питаннях ставлення до фундаментальної науки вона і не Захід (або Європа), де фундаментальна наука є поважною і підтримуваною саме державами. При цьому, сподіваюсь, читачі знають, скільки зусиль я витратив на численні заклики до тих, кого це стосується, що без фундаментальних досліджень нема і не може бути розвитку. Звісно, це робив не тільки я, а й багато колег, які чітко це уявляють.

Але думаючи про «завтра», я хіба що не вперше хочу змінити акценти, на що, крім усього іншого, мене надихнули слова американського вченого і політичного діяча *Б. Франкліна*, винесені в епіграф. Справа в тім, що під час війни, а особливо опісля нам усім треба буде стати людьми честі і переорієнтуватися. Може, не всім, і не знаю точно,

скільки, проте, мабуть, переважній більшості працівників Академії прийдеться свідомо залишити фундаментальні пошуки і направити свої сили та знання на прикладні, корисні, в першу чергу для України, роботи, оскільки відновлення надзвичайно сильно і незрозуміло за що зруйнованої держави вимагатиме зусиль саме у царині застосувань.

Не думаю, що вироблення відповідної стратегії є метою цієї публікації, але подібні розмови вже почали точитися в нашому середовищі. Цього ж чекають від нас влада і суспільство. Єдине, чого не вистачає, – чіткого розуміння, на що мають звернути увагу і чим зайнятися фізики, переважна більшість яких, припускаю, мають необхідні компетенції для вирішення багатьох проблем, але не поінформовані про їх конкретний зміст.

До речі, прикладну або близьку до неї спрямованість мають кілька представлених вище результатів установ. Оригінальні ідеї організаційного характеру мають з цього приводу члени-кореспонденти НАН України *С. М. Рябченко* і *А. М. Негрійко*, академіки НАН України *Я. С. Яцків* і *І. М. Мриглюд*, напевно, є й інші, і обмін думками на шпальтах того ж «Світогляду» був би як мало коли доречним. Дискусія могла б виявитися тим більше цікавою і корисною, позаяк Національна академія теж має наміри змінити напрямки роботи, а для того, щоб вона (робота) не була марною, варто знати і наші можливості, і державну позицію, хоча б у особі МОН України.

Можна також згадати наше недалеке минуле і те, що візитівкою Національної академії багато років були саме прикладні дослідження, якими вона, будьмо чесними, завоювала авторитет і, принаймні в радянські часи, була помітна на фоні союзної і решти республіканських академій. Маю на увазі, що Академія має відповідний досвід, але чи є він позитивним для нинішніх «капіталістичних» часів і обставин, однозначно сказати не можу. Якщо ні, то, як кажуть, треба діяти «*від противного*». Ні на чому не наполягаю, але ще раз наголошую, що відверта розмова з будь-яким результатом була б дуже бажаною. Не треба, та й небезпечно, коли все визначається

у владних кабінетах. Навіть за умови, що в них сидять тямущі люди, все одно нас вони не представляють і суті наукової роботи, нехай і прикладної, гадаю, не розуміють. Принаймні, на такому рівні, як розуміємо її ми – науковці.

Завдання на «завтра»

Завершуватиму тезою, що дуже важко прогнозувати, чого чекати від «завтра». Натомість не покидає відчуття, що без певної модернізації НАН України, оновлення її структури, напрямів діяльності, які більше би відповідали потребам сучасності та суспільства, відслідковували б русла світових тенденцій, не обійтись. Мені важко сформулювати дорожню карту – це промисел президента, крім того, мене легко звинуватити у певному популізмі, але я б остерігався змін, які нам можуть бути нав'язані зверху або які накреслить Наукова рада, якою керує сам прем'єр-міністр.

Нам треба діяти на випередження або в парі з Науковим комітетом Національної ради України, якому довіри більше. Якщо послухати його членів, то щось робиться, але в наукових установах його дії поки що не відчуваються. Єдине, що всі оцінили, – це створення Національного фонду фундаментальних досліджень. Обидві структури очолюють фізики і на них теж багато надій. Отже, не можна казати, що все завмерло і що частина активних науковців нічого не робить. Однак більшість учених та й чиновників визнають, що сучасний рівень української науки є недостатньо високим, а тому пошуки чи розроблення варіантів Стратегії наукового розвитку країни не припиняються. А було б добре, якби саме НАН України очолила цей процес. Про можливі повоєнні зміни я говорив на початку.

Наша парафія – наука і її модель, адекватна загальнодержавному розвитку, але і тут, наскільки мені відомо, можна назвати три складові: наука академічна, вузівська і галузева, але в якому обсязі існує остання? Працюючий раніше трикутник зруйновано, а от чи можна один із кутів відновити – питання неоднозначне. Скажу більше: нема якогось

законодавчого документу, який би не на словах, а з цифровими показниками формулював мету наукового розвитку країни, чого від нас очікують, що на нас покладають. Тому, як зазначалося, важко розробляти парціальну стратегію, не маючи загальної державної, яка містила б, наприклад, мету щодо створення дослідницької інфраструктури, на основі чого можна було б прямо ставити вимогу про корінне оновлення прикладної бази всієї країни, сприяння співпраці з закордонними лабораторіями і таке інше.

Безумовно, це може забрати колосальні ресурси, яких на всіх не вистачить. Але ми весь час говоримо про підтримку найкращих, про використання усього можливого заради основних пріоритетів.

Не обійтися і без перетворення наукової сфери на привабливу для молоді, яка має щось змінити тут, а не прагнути покинути країну чи працювати на інших поприщах. Заохотити молодь можна, насамперед, цікавою роботою, яка за рівнем відповідає світовій.

На цьому мають зосереджуватись наші зусилля. Враховуючи при цьому демографічні тенденції та глобальну боротьбу за таланти, а тепер і війну, зробити це дуже важко, проте іншого, на мою думку, не дано. Інакше кажучи, розробляючи стратегію навіть для Академії, ми маємо знати, на що розраховувати: хочемо ми бути серед розвинених країн або тільки тримати рівень, не плануючи бути на передньому краю і користуючись чужими досягненнями – таке теж не виключено. Або спиратися лише на себе.

З другого боку, розвиткові сприяють амбіційні задачі міжнародного рівня, які треба формулювати, створюючи відповідні умови для роботи. Як науковець я відчуваю, що для дослідника участь у розв'язанні великих проблем є первинним. Другим є можливість проведення досліджень на сучасних інструментах, відкритість, мобільність, а вже потім – рівень соціального забезпечення. Але він не може бути ганебним, бо тоді нікого не утримаєш. Будь-який науковець, особливо молодий, має отримувати достойну зарплатню,

бути впевненим у своєму і своїй сім'ї благополучному сьогодні та майбутньому.

А яке майбутнє у самої науки? Ніхто не знає, але тенденції примушують думати, що у найближчі 20–30 років сформується інтелектуальні технології, потенціал яких є величезним, проте й багато невизначеності. Зрозуміло, продовжуватиметься зменшення розмірів мікросхем, елементами яких стануть молекули, в результаті чого може втратити чинність закон Мура (Moore), оскільки буде досягнута фізична границя для роботи певних пристроїв. Ми маємо стати свідками проривів у генних розробках, які і тепер вражають своїми можливостями. У хімії нас чекають зустрічі з матеріалами, які ніколи раніше не існували, а штучний інтелект знайде широке застосування в ім'я прогресу.

Напевно, приголомшуючими будуть відкриття на стику наук. Вочевидь, стануть буденними квантові обчислення, спроможні швидко працювати з колосальними обсягами даних, але прогнозувати їхнє використання мені не під силу, бо залишається невідомим, як їх зберігати і направляти без спотворень.

Нарешті, ми уявляємо майбутню структуру суспільства з великими особистою свободою, демократією, толерантністю, верховенством права і гарантіями безпеки як персональної, так і колективної.

Тут ключовим має стати пошук і розвиток найрізноманітніших талантів, коли весь світ має спільними зусиллями підтримувати освіту, повсюдно створюючи середовище, що забезпечує академічну свободу і всляк заохочує свободу думок.

Можливо, такі міркування дехто розцінить як пустопорожню балаканину. Але вони спричинені тим, що навколишній світ дуже стрімко мчить вперед, а ми – вибачте за мою щирість – затримуємось з розвитком і перебуваємо ще у далекому минулому.

Таке враження, що треба щось змінювати, причому швидко, тому що маємо не тільки реагувати на зміни, а й хоч інколи їх випереджати. На жаль, усвідомлення подібного стану речей приходить з великим запізненням.

Тому я й звертаюся до читачів, інтелектуальні можливості яких набагато більші, а розуміння проблем, безумовно, глибші. Як на мене, починати щось робити серйозне треба саме тепер, коли присутня навіть деяка символіка – для Академії почалося нове століття, а країна ментально, сподіваюсь, відроджуватиметься після жорстоких ударів долі, які нас роблять сильнішими. Жодного з нас не може не хвилювати майбутнє України, про яку ми маємо думати в першу чергу.

Із початком війни ми разом з Академією переживаємо скрутні часи. При цьому у такій несприятливій для творчої роботи ситуації Академії належить більша частина робіт високого рівня, які виконуються в Україні. Але щороку, зважаючи на світові досягнення, відчуваєш, що цього критично мало. Ми практично не відчуваємо, що держава дбає про нас, оскільки її підтримка не витримує жодної критики.

Ну, не можна десятиліттями кидати нам кістки, а питати, як з ситих і гарно живущих. Це аморально!

Сьогоднішнє фінансування, за яке ми маємо бути ще й вдячні, не може забезпечити оновлення Академії, а тим більше прогресу

в її теперішньому складі. Отже, не виключено, що треба буде думати і про її скорочення.

Водночас необхідно стукати в усі двері, щоб домогтися не тільки розширення грантової підтримки із збереженням базової, а й суттєвого збільшення самих грантів. Проте як попередня експертиза, так і заключна мають бути незалежними і професійно досконалыми. Такий підхід має бути застосовним і для випадку прикладних досліджень, які з неминучістю мають в Академії вийти на пріоритетні позиції.

Важко знайти підстав для оптимізму. І все таки ми надіємось, що вистоїмо, збережемо Академію і доведемо нашим урядовцям, депутатам різного рівня, а також пересічним громадянам, що без дбайливого захисту нашої праці щасливого майбутнього для України немає. За втратою науки неминуче йде вмирання освіти, якісної медицини, оборонної могутності.

Треба всіляко намагатися донести до свідомості всіх громадян, що наука вимагає свободи, довіри і підтримки не лише тому, що несе світло добра, знань, доброчесності та порядності, а й через її прикладні можливості, які зрештою і змінюють світ.

Слава Україні!

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265293

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

М. В. Стріха^{1,2}, А. М. Горячко¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна.

E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

М. В. Стріха, А. М. Горячко

Анотація. У роботі розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду, які разом утворюють подвійний заряджений шар на поверхні. Модель дає змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу.

Ключові слова: польова емісія, робота виходу, електронна спорідненість, катод

A THEORETICAL MODEL FOR DESCRIPTION OF WORK FUNCTION LOWERING FOR SEMICONDUCTOR / INSULATOR UNDER THE INFLUENCE OF THE CHARGED BILAYER IN THE SURFACE REGION

M. V. Strikha, A. M. Goriachko

Abstract. We develop a simple theoretical model, connecting a lowering of the electron affinity of a semiconductor (or insulator) with such parameters as the density of surface charge, localized on surface states or adsorbed atoms, and the volume density of charge within the space charge region, both of which form a charged bilayer on the surface. Our model allows to estimate the perspectiveness of various materials as films for creating modern photocathodes or effective field emission cathodes with substantially lowered or zero work function.

Keywords: field emission, work function, affinity, cathode

Від’ємне значення електронної спорідненості в кристалах GaAs з поверхнею, вкритою моношаром Cs, було вперше виявлено в 1965 році (див. [1] і посилання в цій роботі). Водночас польова емісія електронів, для якої бажане якнайнижче значення роботи виходу катода, далі є предметом інтенсивних досліджень з огляду на численні застосування, як от при створенні плоских панелей дисплеїв, електронних мікроскопів, у вакуумній мікроелектроніці, джерелах X-променів, у потужних джерелах та підсилювачах мікрохвильового випромінювання, і в катодах високого струму. Це зумовлено тим, що польова емісія дозволяє забезпечити високу ефективність і яскравість, поєднану з мініатюрними розмірами пристрою (див. напр. [2, 3] і посилання там). Зниження роботи виходу катода (а в ідеалі – перехід до випадку негативної спорідненості для діелектричних та напівпровідникових катодів) дозволяє очікувати суттєвого покращення характеристик таких пристроїв.

Водночас і сьогодні відсутня проста теоретична модель, яка дозволяла б оцінити використання тих або інших матеріалів як катодів з низькою чи нульовою роботою виходу. Метою цієї роботи є створення такої моделі та оцінка на її основі перспективності різних напівпровідників та діелектриків для створення

сучасних високоефективних катодів для польової емісії.

Фізичну причину появи негативної спорідненості зрозуміти просто: вона зумовлена наявністю подвійного зарядженого шару біля поверхні напівпровідника. Проте механізм формування такого шару може бути різним.

Розгляньмо спершу напівпровідник чи діелектрик із забороненою зоною E_g і спорідненістю X_0 . На рис. 1А зображено ідеалізований випадок без поверхневих рівнів. Однак коли такі рівні наявні (а вони є на всіх реальних межах поділу тверде тіло-вакуум [4, 5]), біля поверхні формується область просторового заряду, з якою пов’язаний вигин зон. У напівпровіднику n -типу встановлення рівноваги між об’ємом і поверхневими станами призводить до появи вигину зон угору (бар’єр перешкоджає захопленню нових електронів з об’єму на ці стани). Тому значення спорідненості до вакууму X у цих матеріалах перевищує X_0 (рис. 1Б).

Натомість у матеріалі p -типу захоплення дірок з об’єму призводить до появи вигину зон униз (бар’єр так само перешкоджає рухові нових дірок з об’єму на домішкові стани). Це, однак, призводить до зменшення значення спорідненості: $X < X_0$ (рис. 1В). Фізичною причиною цього зниження є подвійний заря-

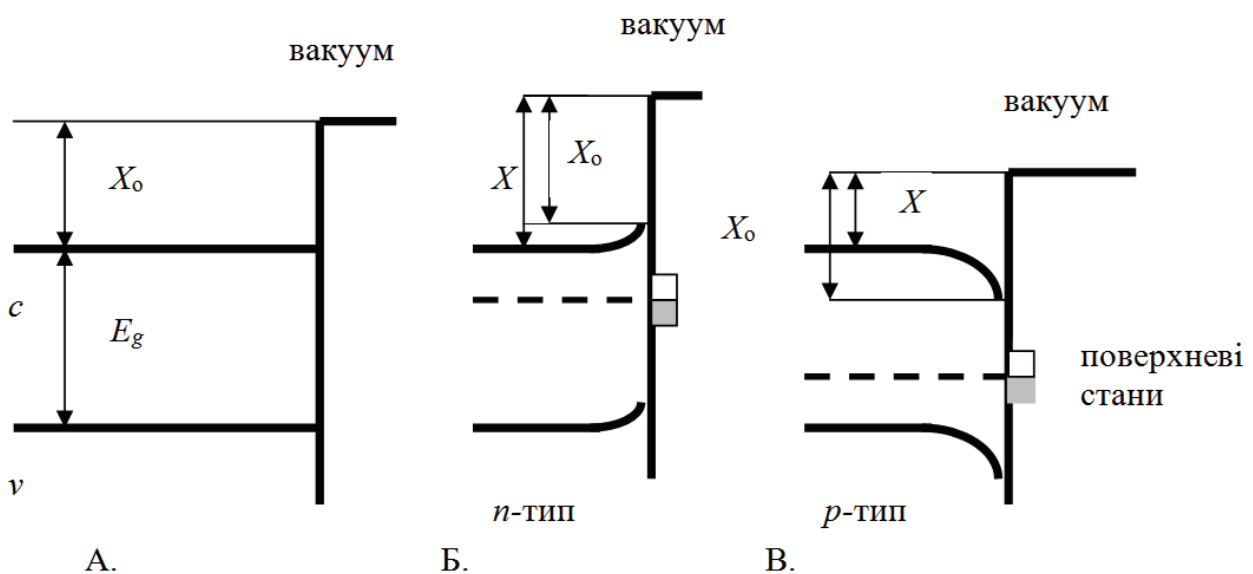


Рис. 1. Вплив поверхневих станів на значення спорідненості електрона до вакууму: в матеріалі n -типу (Б) вона збільшується порівняно з ідеалізованим випадком без поверхневих станів (А), $X > X_0$; а в матеріалі p -типу зменшується, $X < X_0$.

джений шар: локалізовані позитивні заряди безпосередньо на поверхні, і негативні заряди (локалізовані та рухливі) під нею.

Коли вигин зон униз є достатньо великим, можна отримати ситуацію негативної спорідненості (рис. 2). Справді, поверхневий вигин зон $e\Phi_s$ пов'язано з енергією поверхневих станів E_{ts} і рівнем Фермі в напівпровіднику E_F (нулем відліку енергій вважаємо дно зони провідності, додатну вісь енергій на рис. 2 спрямовано вниз) очевидним співвідношенням:

$$e\Phi_s = E_F - E_{ts}. \quad (1)$$

З іншого боку, для спорідненості X справедливий вираз:

$$X = X_o - e\Phi_s. \quad (2)$$

З (2) видно, що, коли поверхневий вигин зон $e\Phi_s$ перевищує значення X_o , спорідненість робиться від'ємною (рис. 2).

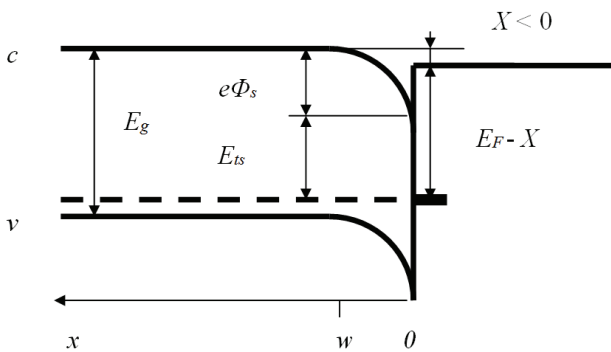


Рис. 2. Виникнення від'ємної спорідненості $X < 0$.

Поки ми розглядаємо ідеалізований випадок поверхневих станів, яким відповідає один рівень енергії E_{ts} . Зазвичай поверхневі стани на тлі спектру енергій забороненої зони напівпровідника є більш або менш «розмитими» і описуються певною енергетичною густиною станів $D(E)$. За таких умов E_{ts} у (1) є розв'язком інтегрального рівняння, що впливає з вимоги напівзаповненості поверхневих станів:

$$\int_0^{E_{ts}} D(E) dE = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(E) dE. \quad (3)$$

Рівняння (3) (записане так для однозарядних центрів) може бути розв'язане лише в рамках певних модельних наближень. Тому надалі без втрати загальності ми розглядатимемо однорівневий випадок $D(E) = \delta(E - E_{ts})$.

Вигин зон (1) через рівняння Пуассона можна зв'язати з концентрацією об'ємного заряду в напівпровіднику ρ (вимірюється в $\text{К}/\text{м}^3$) та густиною поверхневого заряду eN_s , що має вимірність $\text{К}/\text{м}^2$:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_o\epsilon_s}, \quad (4)$$

де ϵ_o – діелектрична стала вакууму, ϵ_s – діелектрична проникність напівпровідника. До рівняння (4) можна поставити очевидні крайові умови рівності нулю потенціалу і першої похідної від нього на межі області просторового заряду w :

$$\Phi(w) = 0, \quad \left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_{x=w} = 0. \quad (5)$$

Рівняння (4) з такими крайовими умовами може бути розв'язане аналітично в наближенні виснаження, коли вигин зон такий, що основних носіїв-дірок в області просторового заряду вже немає, а електронів ще немає, і весь заряд тут обумовлено виключно різницею локалізованих зарядів іонізованих акцепторів та донорів:

$$\rho(x) = \begin{cases} e(N_a - N_d); & 0 < x < w; \\ 0; & x \geq w. \end{cases} \quad (6)$$

Після підстановки (6) до (4) це рівняння легко інтегрується і з урахуванням (5) приводить до відомого результату для $\Phi_s \equiv \Phi(0)$:

$$\Phi_s = \frac{e(N_a - N_d)w^2}{2\epsilon_o\epsilon_s}. \quad (7)$$

Ширину області просторового заряду знаходимо з умови рівності заряду, локалізованого в об'ємі, та заряду на поверхневих станах:

$$e(N_a - N_d)w = eN_s. \quad (8)$$

Підставляючи (8) у (7), остаточно одержуємо:

$$\Phi_s = \frac{eN_s^2}{2(N_a - N_d)\epsilon_o\epsilon_s}. \quad (9)$$

З урахуванням межі Вейца, згідно з якою лише 1 на 100 чи 1000 атомів поверхневого моношару може перебувати в зарядженому стані [5], для стандартної для напівпровідника діелектричної проникності 10 і помірного рівня легування $N_a - N_d = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ одержуємо згідно з (9) величину поверхневого вигину зон порядку 2eВ, яка, згідно з (2), може суттєво знизити значення спорідненості.

Звернімо, однак, увагу на те, що застосовність формули (9) обмежена випадком порівняно невеликих вигинів зон (до приблизно половини значення ширини забороненої зони E_g). Більші вигини зон відповідають інверсії провідності, коли в об'ємі біля поверхні з'являється значна кількість вільних електронів, і наближення виснаження (6) уже не застосовне. Однак якісно це не порушуватиме загальності наших висновків.

Можливий також інший механізм формування подвійного зарядженого шару, що може реалізовуватися так само і в діелектриках та слабо легуваних напівпровідниках (рис. 3). Нехай безпосередньо на поверхні формується шар негативно зарядженого кисню, а вже на ньому – шар позитивно зарядженого лужного чи рідкісноземельного металу (напр., цезію, церію тощо). На рис. 3 зображено ідеалізовану картину, коли густина поверхневого заряду в обох цих шарах однакова і дорівнює за

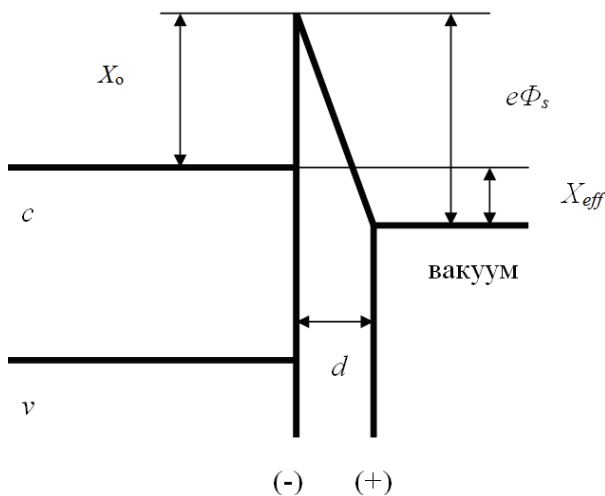


Рис. 3. Зниження електронної спорідненості подвійним зарядовим шаром, сформованим двома площинами різнойменно заряджених адсорбованих атомів.

модулем eN_s (у загальному випадку це, звісно, не так, і утворюється так само і вигин зон в об'ємі, аналогічний до розглянутого вище, що компенсує різницю заряду площин; цим вигином ми в першому наближенні нехтуємо).

Оскільки тонкий зазор між різнойменно зарядженими атомними шарами d є порядку міжатомної відстані, він є тунельно прозорим для теплових електронів біля дна зони провідності (довжина хвилі яких на порядок більша), які, отже, вільно тунелюють у вакуум. Тому ефективна електронна спорідненість для такого випадку дорівнює:

$$X_{eff} = X_o - e\Phi_s. \quad (10)$$

Останній доданок у правій частині (10) легко оцінити з формули плоского конденсатора:

$$\Phi_s = \frac{eN_s d}{\epsilon_o \epsilon}, \quad (11)$$

де ϵ – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Вважаючи $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, покладаючи $\epsilon \sim 5$ і $d \sim 2 \times 10^{-10} \text{ м}$, одержуємо $\Phi_s \sim 3\text{В}$. Таким чином, зазначений механізм формування подвійного зарядженого шару так само може призвести до суттєвого зниження роботи виходу, або й до реалізації від'ємної електронної спорідненості. Важливо зазначити, що такий механізм може знижувати спорідненість за будь-якого типу об'ємної провідності (електронної, діркової чи власної), а не лише в матеріалі p -типу, як механізм, зображений на рис. 2.

З (1), (2) випливає, що найлегше від'ємна електронна спорідненість реалізується в матеріалах із $E_g > X_o$. З цього погляду зрозуміло, що добрим кандидатом на створення ефективного фотокатоду є алмаз С ($E_g = 5,5\text{eВ}$, $X_o = 0,5\text{eВ}$). Як показано в багатьох роботах (див., зокрема, [6]), поверхня алмазу (001) та (110), покрита атомарним воднем, має від'ємну електронну спорідненість. Водночас ці ж атомарно чисті поверхні алмазу мають спорідненість порядку 0,6 eВ, а покриті атомарним киснем – порядку 1,5 eВ. Досягнення від'ємної спорідненості

знижує для алмазного катоду поріг польової емісії приблизно втричі: від приблизно 80 В/мкм до 25 В/мкм.

З цього ж погляду можна очікувати появи ефективних пристроїв на карбіді кремнію β -SiC ($E_g = 2,5\text{eV}$, $X_o = 2\text{eV}$), для якого вже повідомлено про створення перспективних катодів для польової емісії [7].

Проте від'ємну спорідненість може бути реалізовано не лише в діелектриках та широкозонних напівпровідниках, але й у GaAs, вкритому моношаром Cs, що дозволяє забезпечити високий локалізований поверхневий заряд і, відповідно, великий вигин зон (11), який компенсує високе значення $X_o = 4,5\text{eV}$ (див. [1] і посилання там). З цього погляду перспективним є і створення сучасних катодів на основі адсорбції лужних та рідкісноземельних металів (Ce, Gd, Eu) та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge, та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, де так само можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу (див. рис. 3).

Так, у [8] показано, що внаслідок ряду циклів адсорбції атомів Gd та атомарного кисню при кімнатній температурі на поверхню Si(100)- 2×1 та відпалу отриманої структури при $\approx 600^\circ\text{C}$ робота виходу поверхні зменшується від 4,8 еВ до значень, менших від 1 еВ. В іншій роботі [9] показано, що присутність субмоношарових кількостей церію та кисню на поверхні Mo(112) знижує роботу виходу цієї поверхні на величину до 2.2 еВ, в залежності від конкретного типу впорядкування адсорбату.

На завершення відзначмо: в цій роботі нами розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду. Модель дає змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу.

Цю роботу було підтримано Київським національним університетом імені Тараса Шевченка та Міністерством освіти і науки України (тема № 21БП052–02).

Список використаної літератури

[1]. W. E. Spicer and A. Herrera-Gomes. Modern theory and applications of photocathodes. Proc. SPIE2022, Photodetectors and Power Meters (15 October 1993); <https://doi.org/10.1117/12.158575>

[2]. Anatoliy Evtukh, Hans Hartnagel, Oktay Yilmazoglu, Hidenori Mimura and Dimitris Pavlidis. *Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel Electron Sources and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. (2015).

[3]. Yang Zhou and Peng Zhang. Theory of field emission from dielectric coated surfaces. Phys. Rev. Research **2**, 043439 (2020); DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.043439

[4]. Н. П. Пєка, В. І. Стриха. Поверхневі та контактні явища в напівпровідниках. К.: Lybid (1992). (in Ukrainian).

[5]. V. A. Smytyna. *Fyzyko-khimichni yavyscha na poverkhni tverdykh til*. Odesa: Astroprint (2009). (in Ukrainian).

[6]. R. J. Nemanich, P. K. Baumann, M. C. Benjamin, O.-H. Nam, A. T. Sowers, B. L. Ward, H. Ade, R. F. Davis. Electron emission properties of crystalline diamond and III-nitride surfaces. Applied Surface Science **130–132**, 694–703 (1998).

[7]. A. M. Goriachko, M. V. Strikha. Nanostructured SiC as a promising material for the cold electron emitters. Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, **24**, 355–361 (2021).

[8]. М. Н. Накходкін, М. І. Федорченко. Vzaiemodiiia kysniu ta hadoliniu z Si(100)- 2×1 . Utvorennia systemy z robotoiu vykhodu 1 eV. UJP, **60**, 97–103 (2015). (in Ukrainian).

[9]. T. V. Afanasieva, A. G. Fedorus, A. M. Goriachko et al. Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo(112). Surface Science, **705**, 121766 (2021).

Стаття надійшла до редакції 05.09.2022 р.

A THEORETICAL MODEL FOR DESCRIPTION OF WORK FUNCTION LOWERING FOR SEMICONDUCTOR / INSULATOR UNDER THE INFLUENCE OF THE CHARGED BILAYER IN THE SURFACE REGION

M. V. Strikha^{1,2}, A. M. Goriachko¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, pr. Akademika Hlushkova 4g, 03022 Kyiv, Ukraine

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauky 41, 03028 Kyiv, Ukraine

Summary

We develop a simple theoretical model, connecting a lowering of the electron affinity of a semiconductor (or insulator) with such parameters as the density of surface charge, localized on surface states or adsorbed atoms, and the volume density of charge within the space charge region, both of which form a charged bilayer on the surface. Our model allows to estimate the perspectiveness of various materials as films for creating modern photocathodes or effective field emission cathodes with substantially lowered or zero work function. Also, it makes a perfect tool for teaching the corresponding sections of the solid state physics course for undergraduate university students.

The first case of our model deals with a situation when the positive charge of the bilayer is concentrated on the surface states and the negative charge is constituted by immobile ionized acceptors and donors within the near-surface region. An important reservation of this case is the absence of any mobile charges within the bilayer, meaning that the corresponding region of the semiconductor is already depleted but not yet inverted. The surface states being considered are all having the same energy within the band gap of the semiconductor, however a generalization of the model will be possible, should there be a continuous distribution of the surface states energies. Solving the Poisson equation and applying the Weiz limit, we arrive at the realistic estimate of the band bending up to 2 eV in magnitude, which can lead to corresponding lowering of the work function and even to negative electron affinity. This scenario requires the *p*-type semiconductor as the electron emitting surface.

The second case of our model is realized when two types of atomic species are adsorbed on the surface one layer after another and when a charge transfer between the two layers leaves the outermost layer positively charged, while the inner layer is negatively charged. The presence of electric field inside of the resulting bilayer lowers the vacuum level outside of the solid, while the bilayer is essentially of atomic thickness, therefore, constituting a tunneling barrier of sufficient transparency for impinging electrons. This also creates a possibility for electrons to be emitted into vacuum and for the negative electron affinity to emerge or at least for the work function to be lowered substantially (estimated lowering up to 3 eV in magnitude). The second case of our model can be relevant for any type of the semiconductor material: *p*, *n* and intrinsic.

Finally, we discuss the application of the developed model for real material systems, which were reported in the literature, in terms of their perspective applications as highly effective cathodes. These systems include the rare earth elements (Ce, Gd, Eu) coadsorbed with oxygen on semiconductor (Si, Ge) or metal (Mo) substrates, which is rather feasible from the technological standpoint.

Keywords: field emission, work function, affinity, cathode.

PACS85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265293

ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ЗНИЖЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ НАПІВПРОВІДНИКА/ДІЕЛЕКТРИКА ПІД ВПЛИВОМ ПОВЕРХНЕВОГО ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ

М. В. Стріха^{1,2}, А. М. Горячко¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна.
E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Реферат

У роботі розвинуто просту теоретичну модель, яка пов'язує зменшення електронної спорідненості напівпровідника (чи діелектрика) з такими параметрами, як поверхнева густина заряду, локалізованого на поверхневих станах чи адсорбованих атомах, та об'ємна густина заряду в області просторового заряду, які разом утворюють подвійний заряджений шар на поверхні. Модель дає змогу оцінити перспективність різних матеріалів і покриттів для створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою чи нульовою роботою виходу. Вона так само може бути корисною при викладанні відповідних розділів фізики твердого тіла студентам старших курсів.

Спочатку стаття розглядає випадок, коли позитивний заряд зосереджено на поверхневих станах, а негативний – на іонізованих донорах та акцепторах під поверхнею. При цьому модель побудовано в рамках наближення виснаження, коли рухомі заряди в області просторового заряду відсутні. Розглянуто випадок, коли всі поверхневі стани характеризуються одним рівнем енергії в межах забороненої зони напівпровідника, однак можливе узагальнення моделі на випадок, коли рівні характеризуються густиною станів у межах певного енергетичного проміжку. Розв'язуючи рівняння Пуассона й беручи до уваги межу Вейца, ми одержуємо реалістичне значення вигину зон порядку 2 eV, що може призвести до зниження роботи виходу, і навіть до від'ємної електронної спорідненості. Але такий випадок потребує для створення ефективного катода лише напівпровідника *p*-типу.

Далі розглянуто випадок, коли на поверхню нанесено один по одному два шари двох сторонніх атомів, один з яких (безпосередньо на поверхні) виявляється внаслідок перерозподілу заряду негативно зарядженим, а другий (зовнішній) – позитивно зарядженим. Наявність електричного поля в міжшаровому проміжку призводить до зниження рівня вакууму поза твердим тілом. Водночас подвійний шар має товщину порядку міжатомної відстані і тому створений ним бар'єр є тунельно прозорим для електронів, які виходять назовні. Це створює для електронів можливість виходити в вакуум за зниженої роботи виходу, або навіть за від'ємної спорідненості (оцінене зниження рівня вакууму складає порядку 3 eV). У цьому випадку наша модель застосовна до будь-якого типу провідності: електронної, діркової чи власної.

Насамкінець ми обговорюємо застосування розвинутої моделі до систем реальних матеріалів, описаних у літературі, з огляду на перспективність створення нових ефективних катодів. Ці системи включають рідкісноземельні елементи (Ce, Gd, Eu), коадсорбовані разом з киснем на поверхнях напівпровідників Si, Ge та металу Mo, що мають переваги з технологічного погляду.

Ключові слова: польова емісія, робота виходу, електронна спорідненість, катод

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

PACS: 68.55.Ln, 71.55.Ak, 68.37.Hk, 68.37.–d, 78.20.Ci, 72.20.–i; УДК 539.216:621.383.51
DOI: 10.18524/1815–7459.2022.3.265294

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛІВКИ ГРАФІТУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ТИПУ ДІОДІВ ШОТТКІ ГРАФІТ/N-SI

С. І. Курищук, А. І. Мостовий, І. П. Козярський, М. М. Солован

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
58012 Чернівці, Україна
E-mail: kuryshchuk.serhii@chnu.edu.ua

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛІВКИ ГРАФІТУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ТИПУ ДІОДІВ ШОТТКІ ГРАФІТ/N-SI

С. І. Курищук, А. І. Мостовий, І. П. Козярський, М. М. Солован

Анотація. Виготовлено діоди Шотткі графіт/n-Si методом електронно-променевого випаровування графіту на підкладки кремнію n-типу провідності. Досліджено вплив товщини плівок графіту на фотоелектричні та електричні властивості даних діодів. Визначено, що виготовлені діоди Шотткі можна буде використовувати у якості фотодіодів та сонячних елементів. Також було досліджено температурні залежності шунтуючого та послідовного опорів діодів.

При прямому та зворотному зміщенні були визначені домінуючі механізми струмопереносу через досліджувані діоди. Також було обчислено чутливість та детективність виготовлених діодів Шотткі графіт/n-Si.

Досліджувані гетеропереходи володіють яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіцієнтом випрямлення для структури із тоншою плівкою $RR \approx 5 \cdot 10^2$, а для структури із товстішою плівкою $RR \approx 10^2$.

Ключові слова: графіт, діод Шотткі, Si, коефіцієнт випрямлення

INFLUENCE OF GRAPHITE FILM THICKNESS ON ELECTRICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF GRAPHITE/N-SI SCHOTTKY-TYPE HETEROJUNCTION

S. I. Kuryshchuk, A. I. Mostovyi, I. P. Koziarskyi, M. M. Solovan

Abstract. Graphite /n-Si Schottky diodes were fabricated by electron beam evaporation of graphite thin films on n-type silicon substrates. The influence of the thickness of graphite films on the photoelectric and electrical properties of these diodes has been studied. It is determined that our Schottky diodes can be used as photodiodes and solar cells. The temperature dependences of shunt and series resistances of diodes were also investigated.

In the case of forward and reverse bias, the dominant mechanisms of current transfer through the studied diodes were determined. The responsivity and detectivity of graphite/n-Si Schottky diodes were also calculated.

The studied heterojunctions have pronounced diode characteristics with a rectification coefficient for a structure with a thinner film $RR \approx 5 \cdot 10^2$, and for a structure with a thicker film $RR \approx 10^2$.

Keywords: graphite, Schottky diode, Si, rectification coefficient

ВСТУП

Розробка нових оптоелектронних приладів на основі вуглецевих матеріалів є актуальною науково-технічною задачею. Одним із найпоширеніших елементів у всесвіті по масі після водню, гелію і кисню являється вуглець. Атоми вуглецю володіють властивістю гібридизації своїх електронних орбіталей при формуванні хімічних зв'язків, що приводить до існування різних алотропних форм. Найпоширеніші з них є графіт та алмаз, які володіють кардинально різними фізичними властивостями. Однак найбільш широке застосування в електроніці та оптоелектроніці вуглецевих та вуглецевмісних матеріалів бере свій початок після того як було відкрито сімейство вуглецевих наноматеріалів: вуглецеві нанотрубки, фуллерени та графен [1–5]. У 2010р. за вивчення властивостей матеріалу «графен» була присвоєна Нобелівська премія з фізики. Її отримали Андре Гейм і Костянтин Новосьолов.

На сьогодні кремній вважається основним матеріалом для сучасної напівпровідникової електроніки, тому є актуальним завдання створити діоди Шотткі графіт/n-Si та дослідити вплив товщини плівок графіту на електричні та фотоелектричні властивості створених діодів [6–8].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для виготовлення діодів Шотткі використовували монокристалічний кремній із n-типом провідності та з орієнтацією поверхні (100) товщина – 330 мкм. Концентрація носіїв заряду та питомий опір даних кристалів при кімнатній температурі (295 К) мали такі значення: $n = 7.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ $\rho = 6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ відповідно. Глибина залягання рівня Фермі E_F для базового матеріалу визначалась із виразу для концентрації рівноважних електронів: $n = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2} \exp(-(E_C - E_F)/kT)$ і була рівна $E_F = 0,27 \text{ еВ}$. Для того, щоб зменшити рекомбінацію на тилловій стороні n-кремнію, використовувались підкладки, які вже мали тилловий контакт із вбудованим внутрішнім полем. Тилловий контакт виготовляли шляхом напилення шару власного гідрогенізованого аморфного кремнію (a-Si: H) товщиною ~10 нм для пасивації поверхні підкладки. Наступний шар сильно легованого гідрогенізованого аморфного кремнію фосфором n^+ (a-Si: H) товщина ~20 нм для створення ізотипного переходу, висота бар'єру ~ 0,1 еВ на тилловій стороні Si, і вкінці наносили шар алюмінію за допомогою методу термічного випаровування.

Виготовлення діодів Шотткі графіт/n-Si проводилося методом осадження тонких графітових плівок на підкладку Si (100) розміром 5x5x0,33 мм за допомогою універсальної

вакуумної установки Leybold-Heraeus L560 за рахунок випаровування чистого масивного полікристалічного графіту електронним пучком. Контроль швидкості осадження, товщини плівки та інтенсивності пучка виконувався за допомогою INFICON ХТС контролера осадження. Залишковий тиск у вакуумній камері за час процесу осадження, становив близько 5×10^{-5} мбар. Процес осадження для структури № 1 відбувався 1,5 хв при середній швидкості осадження 0,27 нм/с (товщина плівки d дорівнює близько 25 нм) при температурі підкладки 450 °С, а для структури № 2 процес осадження тривав 2,5 хв (товщина плівки d рівна 40 нм) при тій же температурі.

ВАХ наших діодів Шотткі вимірялись стандартною методикою із використанням Keysight B2985A – фемто/піко амперметра із вбудованим джерелом ($\pm 10^3$ В), а вольтметром слугував Agilent 34410A.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження електричних властивостей діодів Шотткі графіт/n-Si

На рисунку 1 показано темнову вольт-амперну характеристику діодів Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною графітових плівок (25 нм та 40 нм). Із рисунка видно, що зі збільшенням товщини плівки пряма гілка ВАХ діода Шотткі графіт/n-Si стає майже паралельною вісі струмів, що свідчить про формування хорошої гетероструктури з мінімальним послідовним опором.

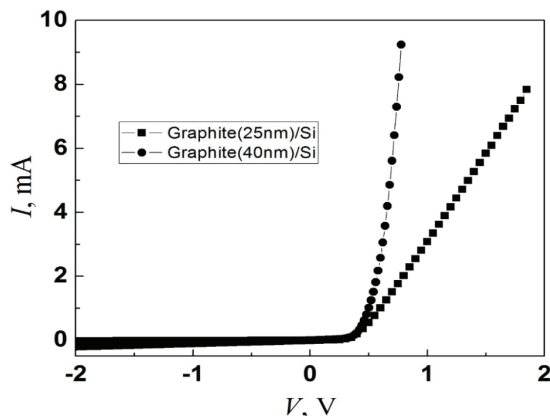


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики діодів Шотткі графіт/n-Si виміряні при кімнатній температурі з різною товщиною плівки графіту.

На рисунку 2 зображено темнові ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si із різною товщиною плівки графіту: а) $d = 25$ нм, б) $d = 40$ нм. Із рисунка визначили коефіцієнт випрямлення для обох структур. Для структури із тоншою плівкою коефіцієнт випрямлення рівний $RR \approx 5 \cdot 10^2$, а для структури із товстішою плівкою $RR \approx 10^2$.

Шляхом екстраполяції прямолінійної ділянки ВАХ до перетину з віссю напруг було визначено висоту потенціального бар'єру для двох структур: структура № 1 при $d = 25$ нм $\phi_0 = 0,46$ еВ (де $\phi_0 = eV_{bi}$, а V_{bi} – контактна різниця потенціалів), структура № 2 при $d = 40$ нм $\phi_0 = 0,56$ еВ. Температурні залежності ВАХ не наводились у роботі, тому що у діапазоні температур від 294 К до 328 К спостерігалась мала зміна значення висоти потенціального бар'єру для обох структур. Дана інформація свідчить про хорошу температурну стабільність діодів Шотткі графіт/n-Si, які ми виготовили.

Величину шунтуючого R_{sh} та послідовного R_s опорів діодів Шотткі визначали із залежності диференційного опору R_{dif} від напруги U (рис. 3) [9]. Із рисунка видно, що в області напруг, які більші за висоту потенціального бар'єру, криві $R_{dif}(V)$ виходять на насичення. Це вказує на те, що бар'єр вже відкритий, а струм через діод Шотткі обмежується лише його послідовним опором R_s . Екстраполяцією із областей насичення до перетину із віссю диференційного опору визначили величину послідовного опору (рис. 3) [10].

Задля встановлення домінуючих механізмів струмопереносу в даних діодах Шотткі графіт/n-Si були проаналізовані температурні залежності вольт-амперних характеристик (вставка до рис. 2). Аналізуючи прямі гілки вольт-амперних характеристик наших діодів Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною графітових плівок, побудованих в напівлогарифмічному масштабі, визначили, що на залежності $\ln I = f(V)$ присутні прямолінійні ділянки, а це свідчить про експоненціальну залежність струму від напруги.

В цьому випадку виміряні вольт-амперні характеристики описуються за допомогою формули:

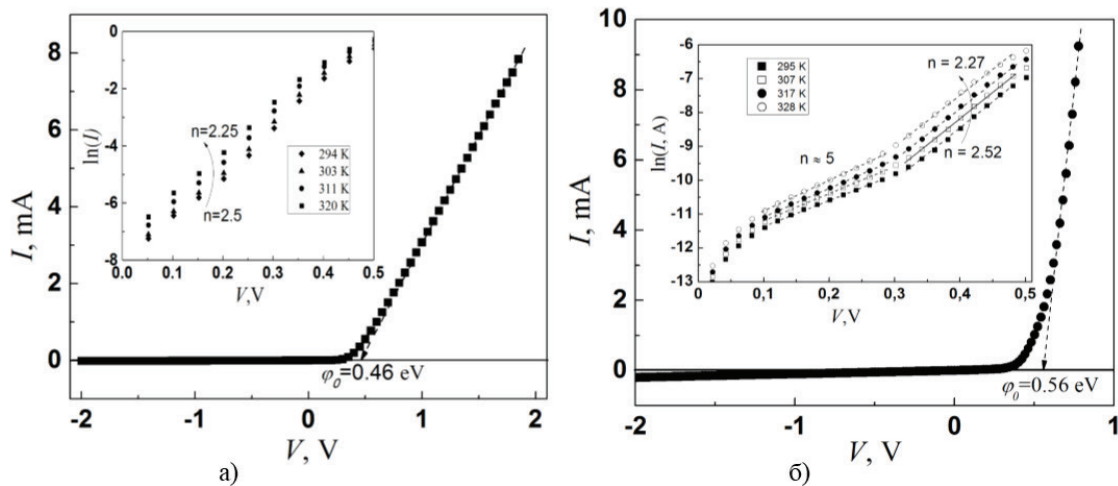


Рис. 2. ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною плівки графіту: а) $d = 25$ нм; б) $d = 40$ нм. На вставці – прямі гілки ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si у напівлогарифмічному масштабі.

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

де, I_0 – струм насичення, n – коефіцієнт неідеальності, T – абсолютна температура, k – постійна Больцмана.

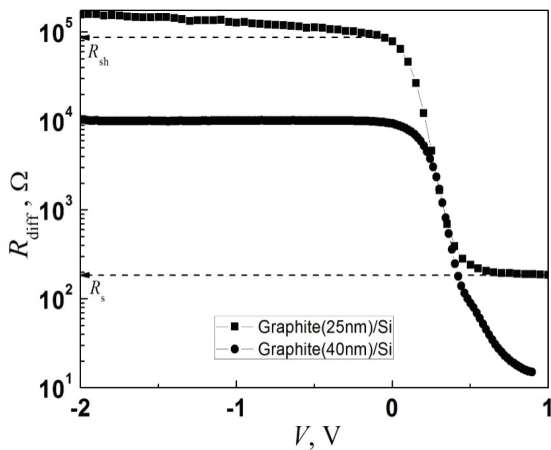


Рис. 3. Залежність диференційного опору гетеропереходів графіт/n-Si від напруги.

Із рівняння (1) були отримані значення показника неідеальності n ($\Delta \ln(I)/\Delta(V) = e/nkT$) для обох структур. Для структури № 1 із товщиною графітової плівки $d = 25$ нм показник неідеальності змінюється від 2,5 до 2,25 ($3kT/e < V < 0,5$ В) із підвищенням температури в інтервалі 294–320 К. А для структури № 2 із товщиною плівки графіту $d = 40$ нм значення показника неідеальності змінюється від 2.52

до 2.27 із підвищенням температури в межах від 295 К до 328 К.

Вищі значення показника неідеальності, але близькі до 2, а також зменшення його при зростанні температури свідчать про те, що у нашому випадку домінуючим механізмом струмопереносу є генераційно-рекомбінаційні процеси в ОПЗ за участі електрично активних поверхневих станів, які розташовані на металургійній межі розділу наших досліджуваних діодів [11].

Зворотні гілки вольт-амперних характеристик діодів Шотткі графіт/n-Si у напівлогарифмічному масштабі в межах температури від 295 до 328 К для структури № 2 із товщиною плівки $d = 40$ нм зображено на рис. 4. На вставці до рис. 4 зображено залежності в інтервалі температур 294–320 К для структури № 1 при товщині графітової плівки $d = 25$ нм. Прямі лінії зображені на рисунку 4 свідчать про те, що в обох структурах наявне тунелювання носіїв заряду крізь потенціальний бар'єр.

Дослідження фотоелектричних властивостей діодів Шотткі

На рис. 5 зображено темнові та світлові (при інтенсивності освітлення 80 мВт/см²) ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si. Із дослідження вольт-амперних характеристик при освітленні показано, що виготовлені діоди Шотткі є фоточутливими, як видно з рис. 5. У випадку

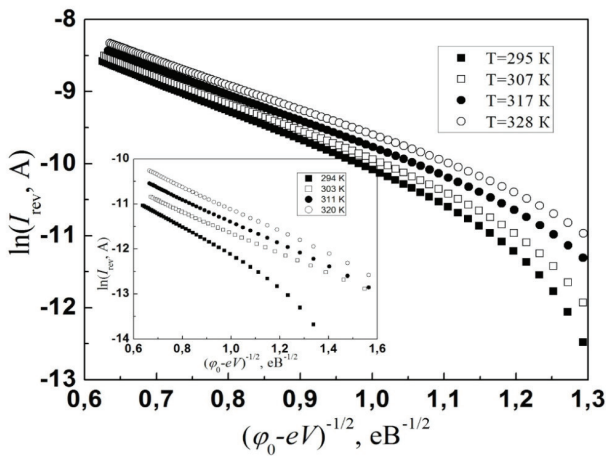


Рис. 4. Зворотні гілки вольт-амперних характеристик діодів Шотткі графіт/n-Si у напівлогарифмічному масштабі для структури № 2 при $d = 40$ нм. На вставці для структури № 1 при $d = 25$ нм.

графітової плівки товщиною 25 нм при освітленні зразка білим світлом, яке має інтенсивність 80 мВт/см^2 , зворотний струм I_{light} збільшується в порівнянні з його величиною у темряві I_{dark} практично на два порядки, тоді як для плівки з товщиною 40 нм зворотний струм I_{light} збільшується в порівнянні з його величиною у темряві I_{dark} тільки на один порядок.

Щоб оцінити фотоприймач та його продуктивність більш кількісно можна визначити його значення чутливості (R) та детективності (D^*), які будуть показувати чутливість фотоприймача до падаючого випромінювання [12,13]:

$$R = (I_{light} - I_{dark}) / P_{opt}, \quad (2)$$

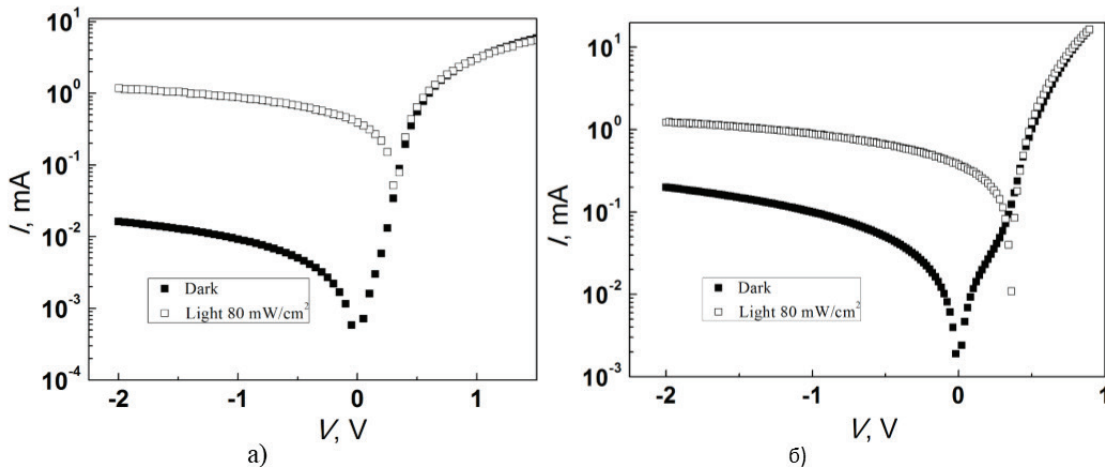


Рис. 5. Темнові та при інтенсивності освітлення 80 мВт/см^2 ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si: а) $d = 25$ нм; б) $d = 40$ нм.

$$D^* = \sqrt{\frac{A}{2qI_{dark}}} R, \quad (3)$$

де A – це активна площа фотоприймача.

На рис. 6 (а) приведено залежності чутливості від напруги зворотнього зміщення $R=f(V_{rev})$ для діодів Шотткі графіт/n-Si, а на рис. 6 (б) зображено залежності детективності від напруги зворотнього зміщення для вищезгаданих діодів Шотткі $D^*=f(V_{rev})$.

Із залежностей видно, що при збільшенні зворотнього зміщення V_{rev} чутливість (R) плавно

збільшується, що зумовлено розширенням ОПЗ (збільшення висоти потенціального бар'єру), унаслідок чого і зростає ефективність розділення фотогенерованих електрон-діркових пар. Детективність (D^*) в свою чергу, яка відповідає за нормовану потужність опромінення, необхідну для отримання сигналу від фотоприймача на рівні шуму, стає меншою, що обумовлено причиною зростання темного зворотного струму I_{dark} , який у даному випадку виступає як електричний шум. Значення детективності для тоншої плівки є вищими на відміну від товстішої плівки.

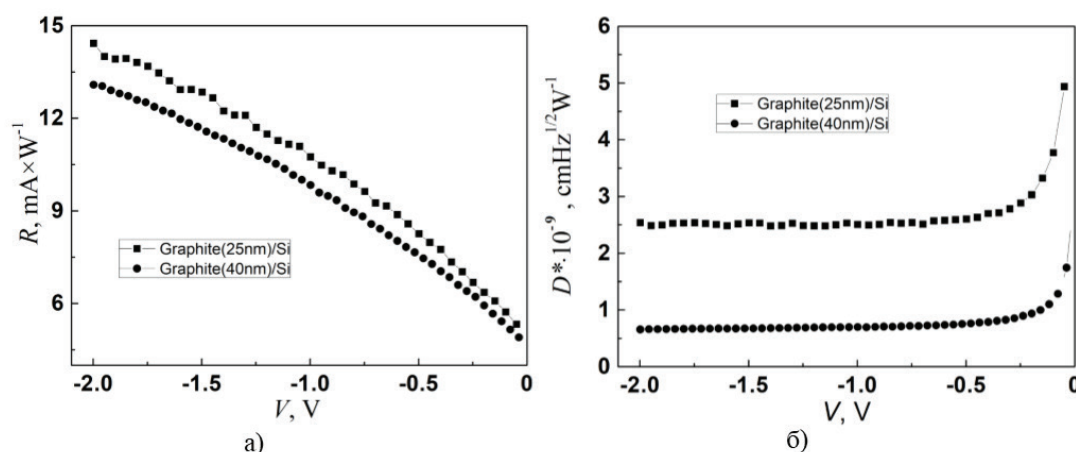


Рис. 6. Залежність чутливості (R) (а) та детективності (D^*) (б) від напруги зворотного зміщення для діодів Шоттки графіт/n-Si.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою методу електронно-променевого випаровування виготовлено фоточутливі діоди Шоттки графіт/n-Si із різною товщиною плівок графіту: структура № 1 $d = 25$ нм, структура № 2 $d = 40$ нм.

2. Встановлено, що виготовлені діоди Шоттки графіт/n-Si володіють висотою потенціального бар'єру: для структури № 1 $\phi_0 = 0,46$ еВ, для структури № 2 $\phi_0 = 0,56$ еВ. При прямих зміщеннях домінуючі механізми струмопереносу гарно описуються в рамках генераційно-рекомбінаційної моделі.

3. Із досліджень освітлених ВАХ показано, що такі діоди Шоттки є фоточутливими. При освітленні на зразок білим світлом з інтенсивністю 80 мВт/см^2 , зворотний струм I_{light} більший від величини струму у темряві I_{dark} практично на два порядки для структури із меншою товщиною плівки, а для структури із більшою товщиною плівки – збільшується тільки на один порядок.

Список використаної літератури

[1]. S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. D. Adhikari, G. Nayak. Magical allotropes of carbon: prospects and applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **41** (4), pp. 257–317 (2016).

[2]. L. Liao, H. Peng, Z. Liu. Chemistry makes graphene beyond graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (35), pp. 12194–12200 (2014).

[3]. Y. Peng, Z. Wang, K. Zou. Friction and wear properties of different types of graphene nanosheets as effective solid lubricants. *Langmuir*, **31** (28), pp. 7782–7791 (2015).

[4]. B. Mi. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving. *Science*, **343** (6172), pp. 740–742 (2014).

[5]. J. Poon, C. Batchelor-McAuley, K. Tschulik, R. G. Compton. Single graphene nanoplatelets: capacitance, potential of zero charge and diffusion coefficient. *Chem. Sci.*, **6** (5), pp. 2869–2876 (2015).

[6]. X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, and D. Wu. Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. *Adv. Mater.*, **22**, pp. 2743–2748 (2010).

[7]. V. V. Brus, P. D. Maryanchuk. Photosensitive Schottky-type heterojunctions prepared by the drawing of graphite films. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, pp. 173501 (2014).

[8]. S. Tongay, T. Schumann, A. F. Hebard. Graphite based Schottky diodes formed on Si, GaAs, and 4H-SiC substrates. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, pp. 222103 (2009).

[9]. L. Lancellotti, N. Lisi, P. Delli Veneri, E. Bobeico, I. Maticena, P. Guerriero. Graphene-on-Silicon solar cells with graphite contacts. *IEEE*, **106**, pp. 19118483 (2019).

[10]. A. I. Mostovyi, S. I. Kuryshchuk, T. T. Kovaliuk, I. P. Koziarskyi, M. M. Solovan. Fabrication and investigation photosensitive of Graphite/PEDOT: PSS/n-CdZnTe organic-

inorganic heterojunction. SPIE Proceedings, **12126**, (2021).

[11]. A. Belaidi, R. Bayon, L. Dloczik, K. Ernst, M. Ch. Lux-Steiner, R. Konenkamp. Comparison of different thin film absorbers used in eta-solar cells. *This Solid Films*, **431–432**, pp. 488–491 (2003).

[12]. H. P. Parkhomenko, M. N. Solovan, P. D. Maryanchuk. Electrical properties of p-NiO/

n-Si heterostructures based on nanostructured silicon. *Semiconductors*, **52** (7), pp. 859–863 (2018).

[13]. S. N. Moger, M. G. Mahesha. Investigation on ZnTe/Cd_xZn_{1-x}Te heterostructure for photodetector applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, **315**, pp. 112294 (2020).

Стаття надійшла до редакції 05.07.2022 р.

PACS: 68.55.Ln, 71.55.Ak, 68.37.Hk, 68.37.–d, 78.20.Ci, 72.20.–i; UDC539.216:621.383.51

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265294

INFLUENCE OF GRAPHITE FILM THICKNESS ON ELECTRICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF GRAPHITE / N-SI SCHOTTKY-TYPE HETEROJUNCTION

S. I. Kuryshchuk, A. I. Mostovyi, I. P. Kozziarskyi, M. M. Solovan

Chernivtsi National University, Department of Electronics and Energy Engineering,
2 Kotsyubynsky str., 58012 Chernivtsi, Ukraine
E-mail: kuryshchuk.serhii@chnu.edu.ua

Summary

Graphite/n-Si Schottky diodes were fabricated by electron beam evaporation of graphite on n-type silicon substrates. The influence of the thickness of graphite films on the photoelectric and electrical properties of these diodes has been studied. It is determined that our Schottky diodes can be used in the form of photodiodes and solar cells. The temperature dependences of shunt and series resistances of diodes were also investigated.

In the case of forward and reverse bias, the dominant mechanisms of current transfer through the studied diodes were determined. The responsivity and detectivity of our Schottky graphite/n-Si diodes were also calculated.

The studied heterojunctions have pronounced diode characteristics with a rectification coefficient for a structure with a thinner film $RR \approx 5 \cdot 10^2$, and for a structure with a thicker film $RR \approx 10^2$.

Schottky graphite/n-Si photosensitive diodes with different thicknesses of graphite films were fabricated using the electron beam evaporation method: structure № 1 $d = 25$ nm, structure № 2 $d = 40$ nm. It was established that the Schottky graphite/n-Si diodes produced have a potential barrier height: for structure № 1 $\varphi_0 = 0,46$ eV, for structure № 2 $\varphi_0 = 0,56$ eV. In direct displacements, the dominant mechanisms of current transfer are well described within the framework of the generation-recombination model. Research has shown that such Schottky diodes are photosensitive. When the sample is illuminated by white light with an intensity of 80 mW/cm², the reverse current I_{light} is greater than the current in the dark I_{dark} by almost two orders of magnitude for a structure with a smaller film thickness, and for a structure with a larger film thickness, it increases by only one order of magnitude.

Keywords: graphite, Schottky diode, Si, rectification coefficient

PACS: 68.55.Ln, 71.55.Ak, 68.37.Hk, 68.37.– d, 78.20.Ci, 72.20.–i; УДК 539.216:621.383.51
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265294

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛІВКИ ГРАФІТУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ТИПУ ДІОДІВ ШОТТКІ ГРАФІТ/N-SI

С. І. Курищук, А. І. Мостовий, І. П. Козярський, М. М. Солован

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
58012 Чернівці, Україна
E-mail: kuryshchuk.serhii@chnu.edu.ua

Реферат

Було виготовлено діоди Шотткі графіт/n-Si методом електронно-променевого випаровування графіту на підкладки кремнію n-типу провідності. Досліджено вплив товщини плівок графіту на фотоелектричні та електричні властивості даних діодів. Визначено, що виготовлені діоди Шотткі можна буде використовувати у вигляді фотодіодів та сонячних елементів. Також було досліджено температурні залежності шунтуючого та послідовного опорів діодів.

При прямому та зворотному зміщенні були визначені домінуючі механізми струмопереносу через досліджувані діоди. Також було обчислено чутливість та детективність виготовлених нами діодів Шотткі графіт/n-Si.

Досліджувані гетеропереходи володіють яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіцієнтом випрямлення для структури із тоншою плівкою $RR \approx 5 \cdot 10^2$, а для структури із товстішою плівкою $RR \approx 10^2$.

Отримали фоточутливі діоди Шотткі графіт/n-Si із різною товщиною плівок графіту: структура № 1 $d = 25$ нм, структура № 2 $d = 40$ нм. Встановлено, що виготовлені діоди Шотткі графіт/n-Si володіють висотою потенціального бар'єру: для структури № 1 $\phi_0 = 0,46$ еВ, для структури № 2 $\phi_0 = 0,56$ еВ. При прямих зміщеннях домінуючі механізми струмопереносу гарно описуються в рамках генераційно-рекомбінаційної моделі. Із досліджень показано, що такі діоди Шотткі є фоточутливими. При освітленні білим світлом з інтенсивністю 80 мВт/см², зворотний струм I_{light} більший від величини струму у темряві I_{dark} практично на два порядки для структури із меншою товщиною плівки, а для структури із більшою товщиною плівки – збільшується тільки на один порядок.

Ключові слова: графіт, діод Шотткі, Si, коефіцієнт випрямлення

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 681.2.08

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265297

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТРІЇ І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

В. Г. Мельник¹, П. І. Борщов¹, О. Д. Василенко¹, О. Л. Ламеко¹, С. В. Дзядевич²

¹Інститут електродинаміки НАН України, пр. Перемоги 56, м. Київ-57, 03057, Україна.
E-mail: melnik@ied.org.ua

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680,
м. Київ, Україна, E-mail: dzyad@yahoo.com

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТРІЇ І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

В. Г. Мельник, П. І. Борщов, О. Д. Василенко, О. Л. Ламеко, С. В. Дзядевич

Анотація. Запропоновано простий алгоритм визначення сукупності параметрів еквівалентних схем імпедансу планарного кондуктометричного перетворювача з зустрічно-гребінчастою топологією, що складається з міжелектродного та фарадеївського імпедансів. Досліджено частотні характеристики параметрів імпедансу зразків перетворювачів та електричного еквівалента з усередненими значеннями параметрів. Розроблена та перевірена на серії зразків перетворювачів методика визначення параметрів трьохелементної еквівалентної схеми, що включає опір розчину, ємність подвійного шару та опір переносу заряду. Визначено оптимальні робочі частоти імпедансометричного каналу, розроблено його схеми. Демонструється методика оцінки параметрів імпедансу Варбурга зразків перетворювачів. Отримані в роботі результати дозволяють визначати оптимальний робочий діапазон частот біосенсорних систем, та зменшити похибки від впливу фарадеївського імпедансу. Показана можливість розширення функцій таких перетворювачів за рахунок використання параметрів імпедансу приелектродного шару в якості інформативних.

Ключові слова: сенсор, кондуктометрія, двохелектродний електрохімічний перетворювач, подвійний шар, імпеданс

DETERMINATION OF FARADAY IMPEDANCE PARAMETERS TO INCREASE ACCURACY IN CONDUCTOMETRY AND OBTAIN ADDITIONAL DATA

V. G. Melnyk, P. I. Borshchov, O. D. Vasylenko, O. L. Lameko, S. V. Dzyadevyc

Abstract. A simple algorithm for determining the set of parameters of the equivalent circuits of the impedance of a planar conductometric transducer with an interdigital comb topology, consisting of interelectrode and Faraday impedances is proposed. The frequency characteristics of the impedance parameters of the transducer samples and the electrical equivalent with averaged values of the parameters have been studied. A technique for determining the parameters of a three-element equivalent circuit, including solution resistance, double layer capacitance, and charge transfer resistance, has been developed and tested on a series of transducer samples. The optimal operating frequencies of the impedance-measuring channel are determined, and its schemes are developed. A technique for estimating the parameters of the Warburg impedance of transducer samples is demonstrated. The results obtained in the work make it possible to determine the optimal operating frequency range of biosensor systems and reduce errors from the influence of the Faraday impedance. The possibility of extending the functions of such transducers by using the near-electrode layer impedance parameters as informative ones is shown.

Keywords: sensor, conductometry, two-electrode electrochemical transducer, double layer, impedance

Вступ

Планарні імпедансні перетворювачі з двома зустрічно-гребінцевими електродами успішно застосовують в кондуктометричних біосенсорних системах, де інформативним параметром є локальна (в межах біоселективного елемента, нанесеного на перетворювач) зміна

електропровідності ΔG_s буферного розчину між електродами. На рис. 1 представлено конструкцію диференційного кондуктометричного біосенсора і еквівалентну схему його перетворювача [1, 2]. На рис. 1б зображено повну схему з еквівалентами приелектродних шарів обох електродів, а на рис. 1в – схема

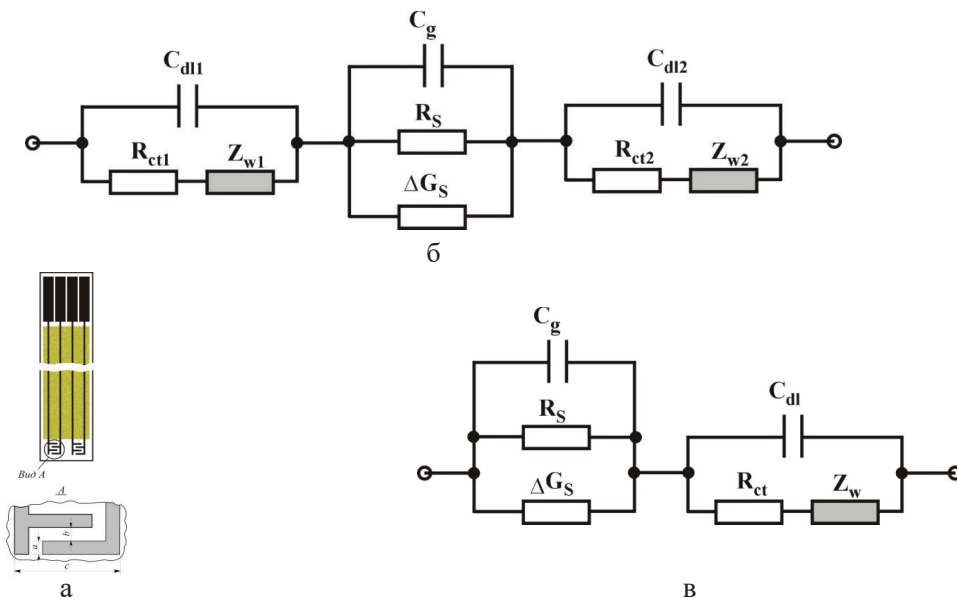


Рис. 1. Диференційний кондуктометричний сенсор (а) та еквівалентні схеми перетворювачів: повна і з об'єднанням приелектродних параметрів (б, в).

з об'єднанням відповідних параметрів фарадівських імпедансів обох електродів, що має місце при їх вимірюванні.

ΔG_s є складовою всієї активної провідності області розчину, яка відповідає опорі R_s в еквівалентній схемі перетворювача. Цей опір шунтується міжелектродною ємністю C_g . Зміну ΔG_s визначають диференціальним методом за допомогою мостового кола змінного струму, в яке включають диференційний сенсор з двома такими перетворювачами: селективним робочим і референсним, що не має біоселективного елемента [2, 3]. В такому пристрої неінформативні приелектродні складові їх повного імпедансу (ємність подвійного шару C_{dl} , опір переносу заряду R_{ct} , імпеданс Варбурга Z_w), а також міжелектродна ємність C_g і постійна частина R_s взаємно компенсуються в функції перетворення моста, якщо ці параметри перетворювачів ідентичні. В реальних сенсорах повну ідентичність приелектродних параметрів важко забезпечити. Тому неможливо в повній мірі реалізувати перевагу диференційного сенсора – глибоке придушення синфазної завади від змін фонових параметрів, зокрема, змін електропровідності буферного розчину. Це викликає появу похибки вимірювання. Для зменшення похибок, пов'язаних з різницею неінформативних параметрів сенсорів, мостове коло балансують тим чи іншим методом.

При виконанні кондуктометричних вимірювань введення в розчин досліджуваної речовини викликає біохімічну реакцію в мембрані на робочому перетворювачі, що локально змінює електропровідність розчину на ΔG_s . При цьому на виході мостового кола змінюється (пропорційно до ΔG_s) складова залишкового сигналу нерівноваги, що синфазна з напругою на R_s . Калібрування цієї зміни досягається при балансуванні моста шляхом нормування параметрів тестового сигналу на опорі R_s .

Крім кондуктометричних біосенсорів, що базуються на генерації носіїв заряду в міжелектродному просторі, розроблено біосенсори на основі фізико-хімічних ефектів, які змінюють компоненти C_{dl} і R_{ct} еквівалентної схеми перетворювача [4–8]. Принципи побудови кондуктометричної біосенсорної системи можуть

бути застосовані для визначення інформативних змін також і цих параметрів. Відмінність полягає в тому, що при балансуванні мостового кола необхідно нормувати тестовий сигнал на приелектродних елементах еквівалентної схеми.

Якщо інформативною є зміна C_{dl} , то під дією аналізу змінюється квадратурна до тестової напруги складова сигналу нерівноваги мосту. Якщо інформативним є елемент R_{ct} , то, відповідно, при зміні провідності ΔG_{ct} пропорційно змінюється синфазна складова сигналу нерівноваги мосту. Імпедансні вимірювання виконуються за 2^x -елементною еквівалентною схемою перетворювача, імпеданс якої представляється послідовно з'єднаними активним опором R_E та опором ємності C_E . Для отримання хорошої чутливості мостової схеми, інформативний параметр повної еквівалентної схеми повинен вносити переважний вклад в один з цих параметрів 2^x -елементної схеми. Це вимагає оптимізації параметрів перетворювачів, робочої частоти, концентрації і рН буферного розчину відповідно до завдання вимірювань. Для достатньо точного визначення C_{dl} і R_{ct} може бути необхідна відповідна корекція топології і матеріалів електродів, зокрема для зниження впливу імпедансу Варбурга. Досягнення значного перевищення вкладу значення R_{ct} над вкладом R_s в еквівалентному активному опорі R_E не завжди можливе. При цьому необхідна корекція відгуку вимірювального каналу по співвідношенню їх значень в повній еквівалентній схемі перетворювача.

Метою роботи є підвищення точності кондуктометричних вимірювань за рахунок зменшення і врахування впливу параметрів приелектродного шару та визначення можливості їх використання для отримання додаткової інформації.

Нижче розглядається простий алгоритм визначення R_{ct} , C_{dl} і R_s , а також оцінка параметрів Z_w розрахунковим шляхом. Представлені схеми вимірювальних засобів, що дозволяють отримувати вихідні дані для таких розрахунків – параметри 2^x -елементної схеми заміщення двохелектродного імпедансного перетворювача на двох частотах, що значно

відрізняються. Визначається оптимальний частотний діапазон для досягнення максимальної точності вимірювань.

1. Визначення параметрів еквівалентної схеми заміщення планарних імпедансометричних перетворювачів із зустрічно-гребінцевою топологією

Дослідження характеристик імпедансних перетворювачів, що використовуються в кондуктометричних біосенсорних системах

Вимірювати параметри двохелементної еквівалентної схеми об'єкта з комплексним опором можна на одній частоті тестового сигналу, розділивши вихідний сигнал вимірювального кола на дві складові: синфазну і квадратурну з тестовим сигналом. Первинні дані вимірювань відповідають послідовній або паралельній еквівалентній схемі, в залежності від використовуваного метода перетворення параметрів комплексного опору і, відповідно, схеми та алгоритму роботи вимірювального каналу. Шляхом обчислень ці дані можуть перераховуватись від одної еквівалентної схеми до іншої. Для того, щоб визначити конфігурацію реальної еквівалентної схеми об'єкта, потрібно виміряти параметри її імпедансу на двох частотах. При послідовній еквівалентній схемі тангенс фазового кута $\text{tg}\varphi$ дорівнює $1/R\omega C$ і зменшується пропорційно частоті, а при паралельній еквівалентній схемі він дорівнює $R\omega C$ і зростає пропорційно зростанню частоти. Для еквівалентних схем, що містять більше двох компонентів, зазначена пропорційність порушується. Для визначення вказаних параметрів необхідно мати результати вимірювань на більшій кількості частот. Зокрема, цьому присвячена робота [9]. Значення цих параметрів можуть бути отримані шляхом вирішення системи рівнянь [10]. Можливий і інший шлях – побудова моста змінного струму з числом зразкових мір більше двох і зі складним алгоритмом врівноваження, наприклад [10–12]. Однак, обидва зазначені методи занадто складні для застосування в біосенсорних сис-

темах. Крім того, вони непридатні, якщо в реальній схемі заміщення об'єкта присутні частотозалежні компоненти. В електрохімічних об'єктах такою компонентою є імпеданс Варбурга.

Для більш широкого застосування двохелектродних імпедансних перетворювачів були визначені параметри їх реальної еквівалентної схеми за результатами вимірювань параметрів послідовної двоелементної схеми в широкому діапазоні частот, що включає оптимальні робочі частоти кондуктометричних систем. Використовувались перетворювачі з золотими електродами, що мають зустрічно-гребінчасту топологію з розмірами електродної решітки 1,5 x 2 мм при параметрах гребінки 20 x 20 мкм. Дослідження проводилися за допомогою моста змінного струму P5083 на частотах 1, 3, 10, 30, 70, 100 кГц з декількома екземплярами перетворювачів у фосфатному буферному розчині з концентраціями 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 мМ при робочих напругах не вище 0,05 В (значимого впливу варіацій цієї напруги на результати вимірювань не було зафіксовано).

Отримані результати вимірювань абсолютних (R , C) і відносного ($\text{tg}\varphi$) параметрів імпедансних перетворювачів послужили основою для оцінки значень параметрів багатоеlementної схеми заміщення, яка включає опір розчину, міжелектродну ємність, ємність подвійного приелектродного шару, опір перенесення зарядів і імпеданс Варбурга.

Розрахунок параметрів еквівалентної схеми імпедансометричного перетворювача

Типова повна еквівалентна схема використовуваних в кондуктометрії гребінчастих двохелектродних імпедансних перетворювачів добре відома, як і значення її основного для кондуктометрії параметра – опору розчину. Але для наших досліджень необхідно знати також його співвідношення з іншими параметрами цієї схеми. Це потрібно для створення електричного еквівалента перетворювача, частотна характеристика якого в області використовуваних робочих частот (30–100 кГц) близька до усереднених частотних характеристик реальних перетворювачів біосенсорів. Такий електричний еквівалент був створений раніше

шляхом експериментального підбирання значень елементів. Її схема і частотні характеристики разом з характеристиками кількох типів імпедансних перетворювачів показані на рис. 2. На цьому рисунку і далі по тексту

параметри компонентів схеми еквівалента, що відповідають параметрам приелектродного імпедансу R_{ct} , C_{dl} та опору розчину R_s і міжелектродної ємності C_g , позначаються як R_n , C_n , R_p і C_g відповідно.

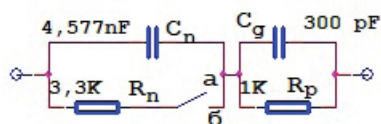


Рис. 2а

Рис. 2. Схема електричного еквівалента кондуктометричного перетворювача та частотні характеристики планарних перетворювачів кондуктометричних біосенсорів.

В наведеній схемі є дві послідовно включені частини з паралельно з'єднаними конденсатором і резистором. Перша з них C_n , R_n моделює імпеданс приелектродних шарів перетворювача, а друга – імпеданс розчину в міжелектродному просторі. Значення параметрів цієї 4-елементної схеми вказані на рис. 2а. Зна-

чення параметрів загального імпедансу R_E і C_E екземпляру такого еквіваленту, що використовувався і цих дослідженнях, які були отримані вимірюваннями за послідовною 2^x-елементною схемою заміщення в широкому діапазоні частот при відключеному і підключеному R_n , показані в Таблиці 1. (а і б відповідно).

Таблиця 1
Параметри електричного еквіваленту кондуктометричного перетворювача з відключеним (а) та підключеним (б) еквівалентом опору переносу заряду.

Таблиця 1а

Робоча частота	1 кГц	3 кГц	10 кГц	30 кГц	100 кГц
R_E , kOhm	1,004	1,0022	1,0028	1,0019	0,976
C_E , nF	4,577	4,574	4,548	4,358	3,016
tgφ	34,67	11,57	3,489	1,215	0,540

Таблиця 1б.

Робоча частота	1 кГц	3 кГц	10 кГц	30 кГц	70 кГц	100 кГц
R_E , kOhm	4,302	4,078	2,741	1,362	1,063	1,011
C_E , nF	500,9	59,7	9,465	4,865	3,7	3,046
tgφ	0,074	0,218	0,613	0,800	0,578	0,517

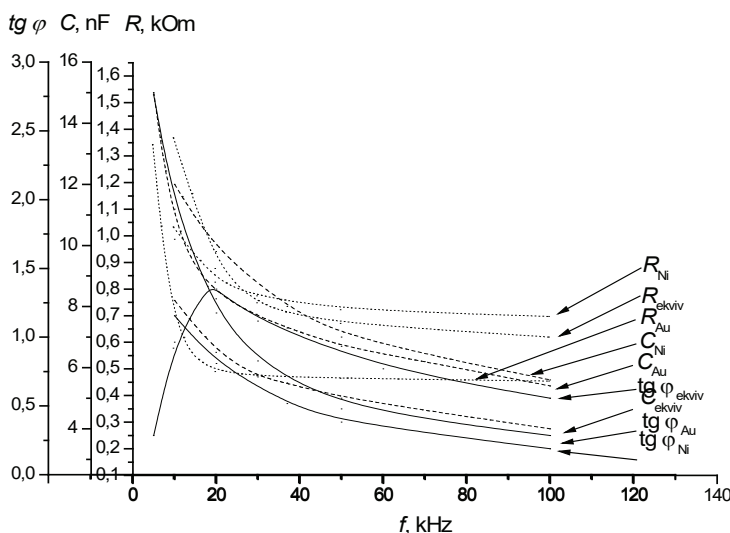


Рис. 2б

Аналіз зміни $\text{tg}\phi$ з ростом частоти в таблиці 1б показує, що двохелементна схема заміщення чотирьох-елементного еквівалента ближче до паралельної в діапазоні 1–10 кГц (за рахунок малого вкладу R_p і C_g в загальний імпеданс), в діапазоні 30–70 кГц вона ближче до послідовної RC схеми (за рахунок відносного зменшення в ньому частки R_n). При збільшенні частоти вище 70 кГц помітно зростає вплив міжелектродної ємності C_g , тому вона знову поступово наближається до переважно паралельної (за рахунок зниження вкладу C_n , і R_n в загальний імпеданс).

Оскільки вимірювання проводилися за послідовною схемою заміщення об'єкта вимірювання, дві зазначені вище складові частини його імпедансу з паралельним з'єднанням RC-елементів перетворюються при цьому в їх еквівалентні (на частоті вимірювання) послідовні RC-ланцюжки. Далі вони будуть позначатися C_{noc} , R_{ne} , C_{ge} , R_{pe} . Вирази для такого перетворення широко відомі:

$$R_{noc} = \frac{R_{nap}}{1 + (\omega C_{nap} R_{nap})^2}; C_{noc} = C_{nap} \left[1 + \frac{1}{(\omega C_{nap} R_{nap})^2} \right] \quad (1)$$

Для перерахунку параметрів послідовного RC-з'єднання в еквівалентне на тій же частоті паралельне з'єднання таких елементів можуть використовуватись вирази:

$$R_{nap} = R_{noc} \left[1 + \frac{1}{(\omega C_{noc} R_{noc})^2} \right]; C_{nap} = \frac{C_{noc}}{1 + (\omega C_{noc} R_{noc})^2} \quad (2)$$

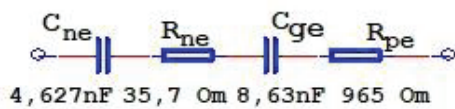


Рис. 3а

Частота	R_{pe} (к)	R_{ne} (к)	C_{ge} (нФ)	C_{ne} (нФ)
30 кГц	0,997	0,357	92,6	5,13
10 кГц	1,000	1,722	230	9,57

Рис. 3б

Рис. 3. Результат перетворення параметрів схеми електричного еквівалента в еквівалентний послідовний ланцюжок для частоти 100 кГц (а) та 30 і 10 кГц (б).

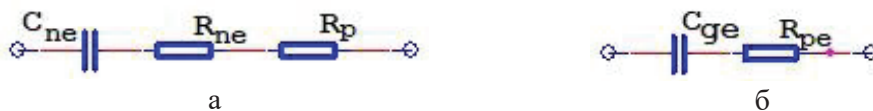


Рис. 4. Спрощені схеми електричного еквіваленту.

Результат перетворення параметрів схеми на рис. 2а в еквівалентний послідовний ланцюжок для частоти 100 кГц показані на рис. 3а. На рис. 3б дано результати розрахунків на частотах 30 і 10 кГц.

Ці розрахункові значення параметрів добре узгоджуються з експериментальними даними в таблиці 1б.

На частотах близько 30 кГц і вище схема на рис. 3а може бути спрощена до показаної на рис. 4а, а на частотах вище 100 кГц – до показаної на рис. 4б. На частотах значно вище 100 кГц значення C_{ge} буде визначатись головним чином ємністю C_g , а також паразитними реактивностями конструкції та ліній підключення перетворювача.

Показане спрощення пов'язане з тим, що на частотах близько 30 кГц $C_{ge} \gg C_{ne}$, але R_{ne} має велике значення, а на частотах вище 100кГц, $R_{ne} \ll R_p$, а C_{ge} має порівняні значення з C_{ne} . Тенденція збільшення $\text{tg}\phi$ з частотою для даної схеми починається зі 120 кГц. На цій частоті приелектродна ємність C_n перерахована з послідовного з'єднання з R_p в паралельне, стає рівною C_g , і з подальшим зростанням частоти швидко зменшується у порівнянні з C_g . Це означає, що реальна еквівалентна схема еквівалента перетворювача наближається до паралельного з'єднання C_g і R_p ($C_{ge} < C_{ne}$).

Визначення параметрів трьохелементної еквівалентної схеми кондуктометричного перетворювача біосенсорного аналізатора

Аналіз частотних характеристик реальних кондуктометричних перетворювачів та їх

електричного еквівалента за чотирьохелементною схемою заміщення показує, що ці характеристики різко розходяться нижче 30 кГц. Це пояснюється зростанням впливу імпедансу Варбурга при зниженні частоти тестового сигналу [1]. Тому використовувати в кондуктометричному аналізі частоти нижче 30 кГц не раціонально також і з цієї причини, а не тільки через зростання $\tan\phi$ і пов'язаних з цим погіршенням метрологічних характеристик вимірювального каналу, як вказувалось в [3, 13]. Вище 100 кГц еквівалентна схема перетворювача спрощується до двохелементної, але різко зростають проблеми, пов'язані з фазовими похибками у вимірювальному каналі і іншим впливом нестабільних паразитних реактивностей. Погіршується технологічність і значно зростає вартість апаратури. Тому діапазон частот 30–100 кГц є найбільш придатним для кондуктометрії.

Якщо частота тестових сигналів в режимі кондуктометричних вимірювань не перевищує 70 кГц, вплив міжелектродної ємності C_g перетворювача на визначення опору переносу заряду не перевищує 5% і ним можна знехтувати. При цьому схема заміщення на цих частотах з високою достовірністю може вважатись трьохелементною.

В той же час, як показано вище (таблиця 1б, рис. 3б та 4а), опір переносу заряду на цих частотах може змінювати результати перетворення параметрів імпедансу за двохелементною схемою на помітну величину, що залежить від кількох чинників. В зв'язку з цим, питання визначення цього (третього) параметра імпедансу перетворювача є дуже актуальним для підвищення точності і достовірності кондуктометричних вимірювань з двохелектродними перетворювачами. Розглянемо детальніше це питання.

З Таблиці 1б видно, що різниця вимірюваного загального активного опору R_E електричного еквівалента кондуктометричного перетворювача на частотах 100 і 30 кГц складає близько 350 Ом. Таке ж значення для R_{nc} на частоті 30 кГц, яке наведено на рис. 3б, отримано розрахунковим шляхом, використовуючи значення R_n та C_n у формулі (1).

Аналогічним шляхом, визначивши різницю R_E реального кондуктометричного перетворювача на цих частотах (його R_{cte}), можна отримати значення R_{ct} для трьохелементної еквівалентної схеми зображеної на рис. 5.

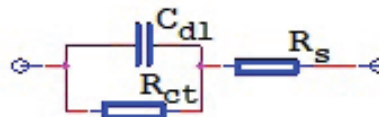


Рис. 5. Трьохелементна еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача.

Для цих вимірювань необхідні прилади, що мають робочі частоти 30 кГц, 50–70 кГц (оптимальні для кондуктометричних вимірювань) і 100 кГц.

З використанням даних визначення концентраційних характеристик декількох перетворювачів були розраховані значення R_{ct} (рис. 5) при концентраціях буферного розчину 3, 5, 10, 15, 20 мМ на робочій частоті 30 кГц. Отримані результати представлені в табл. 2. Для цих розрахунків використана спрощена формула перетворення:

$$R_{ct} = \frac{1}{R_{cte} \omega^2 C_E^2}, \quad (3)$$

яка в даному випадку забезпечує достатню точність обчислень і простіше для їх реалізації в апаратурі аналізатора.

Таблиця 2.

Значення опору переносу заряду перетворювачів з золотими електродами

Конц. розчину	опір переносу зарядів R_{ct} (в кОм), розрахований для семи перетворювачів:							
	2(пр)	2(лів)	5(пр)	5(лів)	7(пр)	7(лів)	8(пр)	8(лів)
3мМ	2,94	5	7	н/д	5	6,7	8,2	8,2
5 мМ	4,7	н/д	7,3	7,1	6,5	7,8	8,1	8,1
10 мМ	6,2	н/д	7,1	7,1	6	5,9	7,1	7,6
15 мМ	5	н/д	н/д	6,1	5,5	5,5	н/д	5,5
20 мМ	3,5	н/д	4,1	н/д	4,35	н/д	4,3	4,3

Отримання комплексу досить точних концентраційних характеристик кількох пар перетворювачів є складним за процедурою і тривалим у часі процесом, що критичний до змін температури, коливань концентрації та забруднення розчину та електродів перетворювачів. Тому деякі дані в цій таблиці відсутні або є сумнівними. Довіри заслуговують значення, що близькі для лівого і правого перетворювачів одної диференційної пари та схожі для різних пар. Зокрема, це пари № 5 і № 8, а також частина даних для пари № 7.

Наведені в табл. 2 дані можуть бути використані для розрахунків параметрів інших елементів еквівалентної схеми кондуктометричних перетворювачів в діапазоні можливих робочих частот. Це дозволяє оцінити похибки, що вносяться до результату вимірювання інформативних параметрів імпедансу перетворювача і розробити методи їхньої корекції. Наведені дані також показують, що при використанні біоселективного елемента, який змінює параметр R_{ct} перетворювача, принципово можлива кількісна оцінка виходу біохімічної реакції, в тому числі диференційним методом. Аналогічним чином можуть бути отримані значення параметра C_{dl} – приелектродної ємності подвійного шару. Однак значення цього параметру повної еквівалентної схеми імпедансних перетворювачів на їх робочих частотах є близьким до вимірюваних значень C_E , тому доцільно по такій самій методиці визначати еквівалентне значення C_{ge} міжелектродної єм-

ності і коректувати використовуючи отримані значення C_E як послідовного з'єднання C_{dl} і C_{ge} :

$$C_{dl} = \frac{C_E C_{ge}}{C_{ge} - C_E}$$

Вимірювальні схеми для визначення параметрів імпедансних перетворювачів

На рис. 6 представлена схема запропонованого вимірювального каналу, що дозволяє визначати зміни локальної провідності розчину в робочому (біоселективному) перетворювачі S_x диференціального біосенсора або зміни його приелектродної ємності по відношенню до цих параметрів референсного перетворювача S_o . Схема базується на застосуванні мостового кола з порівнянням струмів на його виході за допомогою перетворювача струм/напруга I/U, синхронного детектора SD та вольтметра V. До складу моста входять два ідентичних електрохімічних перетворювача S_x та S_o , суматор Σ та інвертор «-1», масштабний перетворювач K, перемикач SW1 вимірюваного параметра ΔG_x або ΔC_x , фазообертач на 90° « $\pi/2$ ». Міст живиться синусоїдальною напругою U_G , генератора G, який також виробляє синфазну і квадратурну до U_G напруги U_{IF} і U_{QF} . Мостова схема балансується шляхом компенсації падіння напруги на одному із елементів послідовної схеми заміщення робочого перетворювача S_x (другий перетворювач при цій операції відключається). У випадку кондуктометричної комірки це стабілізує тестову напругу на ак-

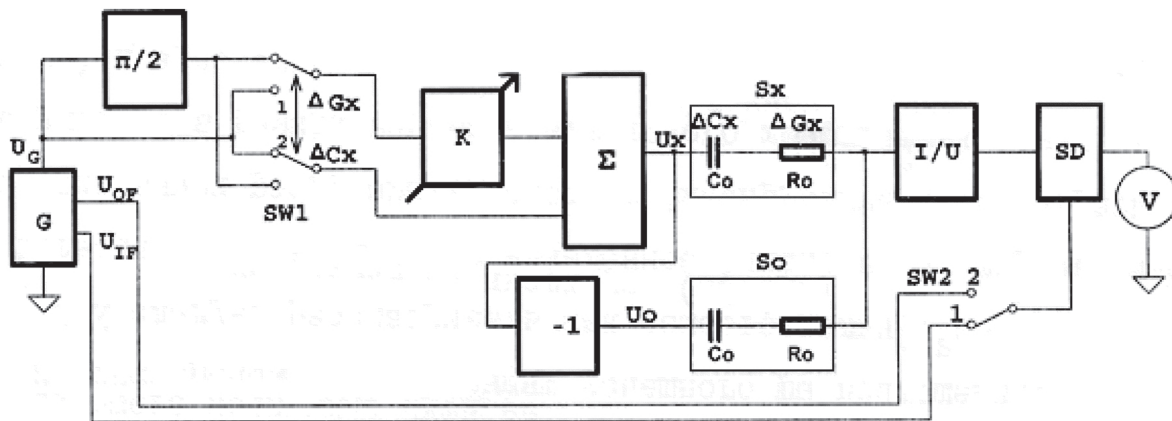


Рис. 6. Вимірювальний канал для визначення зміни локальної провідності розчину в біоселективному перетворювачі або зміни його приелектродної ємності.

тивному опорі перетворювача (вона при цьому дорівнює U_G) і дозволяє точно визначити його зміни, тобто локальні зміни електропровідності розчину в робочому перетворювачі [13]. При підключеному референсному перетворювачі досягається точне визначення цієї локальної зміни в умовах зміни фонові електропровідності в комірці. Компенсація напруги на ємності здійснюється формуванням напруги U_x шляхом додавання до напруги U_G квадратурної до неї складової, що регулюється масштабним перетворювачем К. При досягненні балансу схеми значення К дорівнює тангенсу фазового кута перетворювача.

Якщо інформативним сигналом є зміна приелектродної ємності C_{dl} робочого перетворювача, аналогічним чином стабілізується тестова напруга на приелектродному шарі розчину в обох перетворювачах, що забезпечує точне визначення вказаної зміни ємності. Також при цьому можливо визначати зміни R_{ct} робочого перетворювача, якщо вони є інформативними. Вибір реактивного чи активного опору приелектродного шару в якості інформативного параметру здійснюється переключенням опорної напруги синхронного детектора SD (відповідно U_{QF} або U_{IF}) перемикачем SW2.

Для вимірювання як R_s , так і C_{dl} або R_{ct} в якості інформативного параметра може використовуватись уніфікований базовий модуль МХР-3 [14] з новим вимірювальним блоком, розрахованим на роботу з гребінчастими ім-

педансними перетворювачами. Його мостове вимірювальне коло представлено на рис. 7.

До складу схеми входять:

- інтегратор INT з перемиканням постійної часу інтегрування, який виконує функцію фазообертача на 90° на двох частотах, на яких можуть проводитися вимірювання. Перемикання інтегратора при зміні робочої частоти проводиться ключем К1;

- суматор S1 напруги генератора тестових сигналів U_{sin} і вихідної напруги інтегратора, яка змінюється по амплітуді цифро-аналоговим перетворювачем базового модуля, який підключається через зв'язки, позначені InC (його вхід) і Out1 (вихід);

- суматор S2 3-х напруг: інвертованої інвертором базового модуля (вхід In21, вихід Out2) і неінвертованої напруги інтегратора з вихідною напругою суматора S1; до складу цього суматора входить ЦАП балансування моста (ЦАП-Б), який налаштований таким чином, щоб регулювання складової вихідного сигналу S2, яка квадратурна до напруги генератора, могло б виконуватися як на її збільшення, так і на зменшення;

- ключі К2 і К3 для підключення відповідно робочого (C_{sa} , R_{sa}) і референсного (C_{sp} , R_{sp}) перетворювачів диференціального сенсора;

- перетворювач струм-напруга (ПЧН), який виконує функцію формувача вихідного сигналу моста, що подається на входи синхронного детектора базового модуля (Vx1 і Vx2);

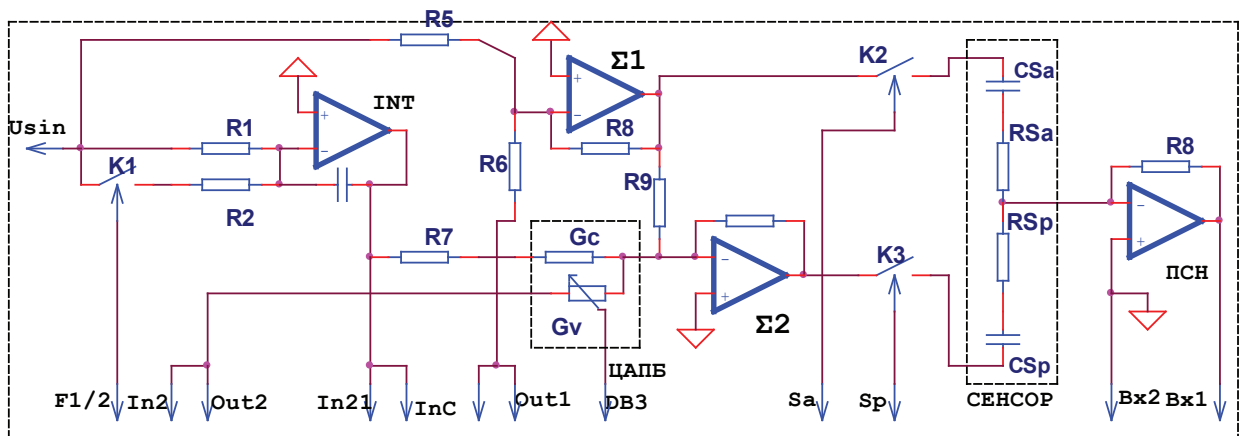


Рис. 7. Вимірювальний блок з гребінчастими кондуктометричними перетворювачами для використання з уніфікованим імпедансометричним модулем.

– для управління ключами і цифро-аналоговим перетворювачем на входи описаної схеми з базового модуля подаються сигнали управління F1/2, Sa, Sp, DB3.

Розроблене вимірювальне коло дозволяє визначати окремо дійсні ReZs і уявні ImZs складові імпедансу робочого і референсного перетворювачів (активний опір і ємність) на двох частотах. Шляхом компенсації квадратурної до Usin складової вихідного сигналу моста цифро-аналоговим перетворювачем базового модуля можуть бути визначені тангенси фазових кутів перетворювачів. Ці вимірювання можуть виконуватися прямим перетворенням вихідного сигналу моста при підключенні відповідного перетворювача. Шляхом додаткового балансування моста за допомогою ЦАП-Б (при підключенні обох перетворювачів) після вищезазначеної компенсації квадратурної складової вихідного сигналу при підключеному робочому перетворювачі може бути визначена з високою точністю різниця ємностей робочого і референсного перетворювачів, що дозволяє отримувати додаткову інформацію про процеси в біосенсорі.

Важливою особливістю цього вимірювального кола є можливість проводити всі перераховані види вимірювань на двох частотах. Ця функція дозволяє обчислити ще один параметр еквівалентної схеми перетворювача – R_{ct} , тобто визначити її параметри за трьох-елементною схемою заміщення. Це забезпечує розширення функціональних можливостей та підвищення точності вимірювань (особливо при високих концентраціях досліджуваних розчинів).

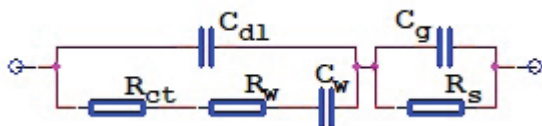


Рис. 8а

2. Оцінка значень параметрів імпедансу Варбурга в кондуктометричних перетворювачах з планарними зустрічно-гребінчастими електродами

Крім чотирьох елементів розглянутої вище еквівалентної схеми, що застосовується в біосенсорах кондуктометричних перетворювачів, загальноприйнята [1, 8, 15] повна схема електрохімічної комірки містить імпеданс Варбурга, який відображає відносно повільні процеси дифузії електроактивних частинок. У спрощеному вигляді цей імпеданс представляють послідовним з'єднанням активного опору і ємності, значення яких залежать від частоти. Цей ланцюжок в еквівалентній схемі перетворювача включений послідовно з опором R_{ct} . Імпеданс Варбурга в ідеальному випадку визначається як:

$$Z_w(j\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \cdot (1 - j), \quad (4)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга.

Його вплив проявляється на низьких частотах, зокрема, в характеристиках, які використовуються в біосенсорах (рис. 2). Це швидке зростання R , C і $\text{tg}\phi$ при зменшенні частоти нижче 30 кГц. Еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача, що включає імпеданс Варбурга, представлена на рис. 8. Отримані при вимірах параметри представляються схемою на рис. 8б (див. також рис. 3).

Вище була розглянута методика переходу від вимірювань на частотах 100 і 30 кГц

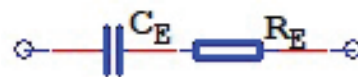


Рис. 8б

Рис. 8. Еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача, що включає імпеданс Варбурга; повна (а) і еквівалентна при вимірюваннях за двохелементною схемою (б).

параметрів двоелементної послідовної еквівалентної схеми імпедансного перетворювача до його трьохелементної або чотирьохелементної схеми (рис. 5 і 2). Маючи отримане при цьому значення R_{ct} можна зробити зворотний перехід від параметрів схеми на рис. 8б до параметрів схеми на рис. 8а. Для цього можуть використовуватися вирази (1) і (2). Послідовність таких перетворень показано на рис 9.

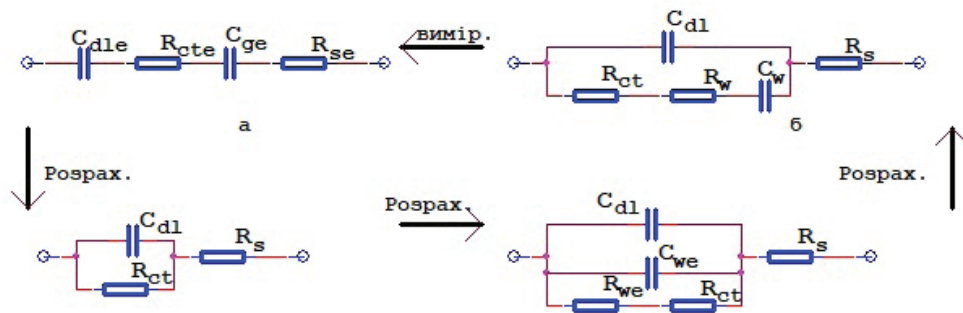


Рис. 9. Послідовність перетворень для визначення параметрів імпедансу Фарадея.

лені в табл. 3. Їх вимірювання проводилося в фосфатному буферному розчині з концентрацією 5 мМ.

Таблиця 3

Параметри кондуктометричного перетворювача в діапазоні частот

Ч-та, кГц парам.	1	3	10	30	70	100
R_E , кОм	7,48	4,01	1,78	1,186	1,054	1,026
C_E , нФ	10,05	7,13	5,24	4,5	3,95	3,65
tgφ	2,12	1,86	1,71	0,99	0,545	0,426

За результатами вимірювань на частотах 100 і 30 кГц було визначено значення R_{cte} , R_s і C_E (рис. 10а). Використовуючи вираз (2), були отримані значення параметрів в схемі рис. 10б на частоті 30 кГц (було прийнято, що імпеданс Варбурга на частотах 30 кГц і вище

Від схеми на рис. 3 та на рис. 9а через схему на рис. 5 (для частоти 30 кГц), з урахуванням імпедансу Варбурга можна перейти до схеми на рис. 9б (об'єкт, що вимірюється).

Для прикладу розрахунків із серії досліджених сенсорів був обраний правий кондуктометричний перетворювач диференціального датчика № 8 (таблиця 2). Значення його параметрів в діапазоні частот 1–100 кГц представ-

можна не враховувати). Розрахунок параметрів імпедансу Варбурга проводився з використанням даних на частотах 10 та 100 кГц, що наведені в таблиці 3. Спочатку, за алгоритмом, показаним на рис. 9, з використанням формул перерахунку послідовного з'єднання в паралельне, був здійснений перехід від схеми на рис. 11а (відповідає частоті 10 кГц) до схеми на рис. 11б. При цьому також визначалась різниця значень R_{ct} та C_{dl} на частотах 10 та 100 кГц для визначення C_{we} та R_{we} .

Значення еквівалентних для цієї схеми параметрів імпедансу Варбурга C_{WE} і R_{WE} отримуємо з виразів (2):

$$C_{WE} + C_{dl} = \frac{C_E}{1 + \omega^2 C_E^2 R_{cte}^2}; R_{WE} + R = R_{cte} + \frac{R_{cte}}{\omega^2 C_E^2 R_{cte}^2}.$$

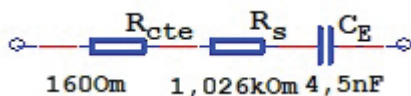


Рис. 10а

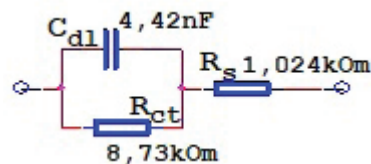


Рис. 10б

Рис. 10. Перетворення еквівалентних схем при визначенні параметрів R_{cte} , R_s і C_E .

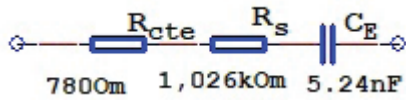


Рис. 11а

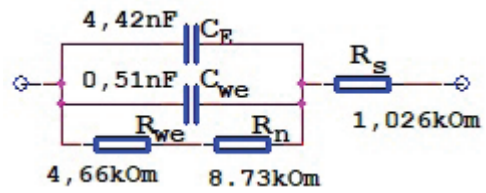


Рис. 11б

Рис. 11. Перетворення еквівалентних схем при визначенні параметрів Z_w .

Перехід від схеми на рис. 11б до реальної еквівалентної схеми кондуктометричного перетворювача з параметрами імпедансу Варбурга (рис. 12) здійснюється перетворенням паралельного з'єднання C_{we} з послідовно з'єднаними R_{ct} і R_{we} в їх послідовне з'єднання з використанням виразів (1):

$$C_W = C_{WE} + \frac{C_{WE}}{\omega^2 C_{WE}^2 (R_{WE} + R_{ct})^2}; R_W + R_{ct} = \frac{R_{WE} + R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{WE}^2 + R_{ct}^2}$$

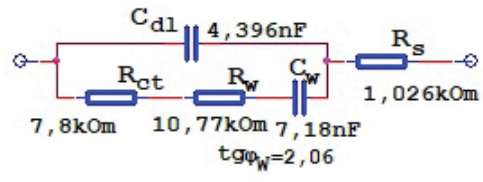
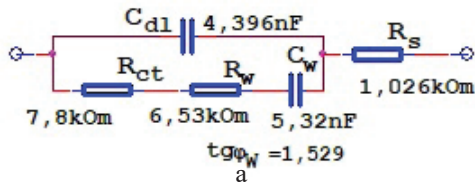
Тангенс фазового кута імпедансу Варбурга при отриманих його значеннях визначається виразом $tg\varphi_W = \frac{1}{\omega C} R_W$ і в даному випадку він

дорівнює 1,14, що близько до його очікуваного значення.



Рис. 12. Реальна еквівалентна схеми кондуктометричного перетворювача з параметрами імпедансу Варбурга на частоті 10 кГц.

На рис. 13 представлений отриманий за такою методикою перехід від результатів вимірювання параметрів R_s та C_s двоелементної



б

Рис. 13. Реальна еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача з параметрами імпедансу Варбурга на частотах 3кГц і 10 кГц.

еквівалентної схеми до повної (5-елементної схеми) на частотах 3 кГц (а) і 1 кГц (б).

В процесі проведення представлених обчислень визначаються різниці значень величин на крутому підйомі їхніх частотних характеристик на частоті 3 кГц та, особливо, 1 кГц, тому точність обчислень параметрів імпедансу Варбурга на низьких частотах невисока. Однак отримані оціночні результати дають дані про область проявлення та можливий вплив імпедансу Варбурга, а також опору переносу заряду на результати вимірювання електропровідності розчину в діапазоні частот 1–100 кГц. Аналіз

тенденції змін імпедансу Варбурга в діапазоні часот 1–10 кГц, показує, що на частоті 30 кГц його вплив на виміряне значення R_s знаходиться на рівні не більше (3–5)%.

Виходячи з цього, найбільш оптимальними частотами для кондуктометричних вимірювань з сенсорами, що тут розглядалися, слід вважати діапазон 60–70 кГц. Якщо при обробці результатів перетворення R_s на цих частотах врахувати вплив R_n , складова похибки за рахунок неінформативних параметрів еквівалентної схеми перетворювача не буде перевищувати (1–2)%.

Висновки

За результатами досліджень частотних характеристик двохелектродних імпедансних електрохімічних перетворювачів на частотах від 1 до 100 кГц в розчинах з концентрацією від 3 до 20 мМ, а також досліджень їх фізичної 4^х-елементної моделі (електричного еквівалента електрохімічної комірки) показана можливість отримання 3^х-елементного представлення імпедансу перетворювачів параметрами приелектродного шару R_{ct} , C_{dl} і опору розчину R_s за вимірами по 2^х-елементній схемі на двох частотах. При цьому похибки вимірювань змін опору розчину можуть бути зменшені в кілька разів, а результати визначення R_{ct} і C_{dl} дозволяють отримати нові функціональні можливості сенсорної системи.

Розроблене вимірювальне коло для перетворення параметрів зустрічно-гребінчастих електрохімічних сенсорів дозволяє визначати окремо дійсні ReZ_E і уявні ImZ_E складові імпедансу робочого і референсного перетворювачів (активний опір і ємність) на двох частотах методом компенсації напруги на відповідних елементах їх еквівалентної схеми шляхом зрівноваження мостового кола по квадратурній або синфазній до тестової напруги складовій вихідного сигналу моста. Таке рішення може бути застосовано для визначення параметрів 3^х-елементної схеми перетворювачів.

Представлена методика оцінки опору переносу заряду і значення імпедансу Варбурга дозволяє оптимізувати робочу частоту кондуктометричних приладів, оцінити вплив неінформативних параметрів еквівалентної схеми перетворювача на точність визначення електропровідності розчину і коректувати відповідні похибки.

Досягнуте розширення функцій вимірювального кола диференціального електрохімічного сенсора може бути використано для розробки нових методів електрохімічного аналізу та для підвищення достовірності результатів вимірювань існуючими методами.

Подяка

Роботу виконано за підтримки Національної академії наук України в рамках Дер-

жавної бюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (Код: 6541030), цільової програми наукових досліджень Національної академії наук України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій».

Список використаної літератури

- [1]. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application. Edited by Evgenij Barsoukov, Ross Macdonald. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.– 2005.
- [2]. Dzyadevich S. V., Soldatkin O. P. Naukovi ta tehnologichni zasady stvorenniya miniaturnykh elektrohimiichnih biosensoryv.– K.: Naukova dumka, 2006.– 256 s. (in Ukrainian).
- [3]. Melnyk V. G., Mihal A. A., Rubanchuk M. P. Izmeritelnyie tsepi dlya konduktometricheskikh preobrazovateley s differentsialnyimi dvuhelektroodnyimi datchikami // Tehnichna elektrodinamika.– 2008.– № 2.– S. 58–64. (in Russian).
- [4]. Christine Berggren, Bjarni Bjarnason and Gillis Johansson. Capacitive Biosensors Review. *Electroanalysis* 2001, 13, No. 3. P. 173–180. DOI:10.1002/1521-4109(200103)13:3<173::AID-ELAN173>3.0.CO;2-B
- [5]. Capacitive Biosensors and Molecularly Imprinted Electrodes. Gizem Ertürk, and Bo Mattiasson. Nicole Jaffrezic-Renault, Academic Editor. *Sensors* 2017, 17(2), 390; <https://doi.org/10.3390/s17020390>
- [6]. Zhiliang Cheng, Erkang Wang, Xiurong Yang. Capacitive detection of glucose using molecularly imprinted polymers. *Biosensors & Bioelectronics*, 16 (2001), 179–185. DOI: 10.1016/s0956-5663(01)00137-3
- [7]. Longitudinal Zeolite-Iron Oxide Nanocomposite Deposited Capacitance Biosensor for Interleukin-3 in Sepsis Detection Chao Chen, Subash C. B. Gopinath and Periasamy Anbu. *Chen et al. Nanoscale Res Lett* (2021) 16:68. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03527-w>
- [8]. Grossi, M. and Riccò, B.: Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review, *J. Sens. Syst.*, 6, 303–325, <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>, 2017.

[9]. Novickij S. P., Pechnikov A. L. Povyshenie tochnosti ocenok parametrov issleduemykh ob'ektov impedans-chastotnym metodom. Science Bulletin of the NSTU Vol. 60, No.3, 2015, pp. 48–57. <http://journals.nstu.ru/vestnik> (in Russian).

[10]. Kneller V. Yu. Borovskih L. P. Opređenje parametrov mnogoelementnykh dvuhpolyusnikov – M.: Energoizdat, 1986. 144s.: il. (in Russian).

[11]. Fedorov T. A. Sintez i uravnoveshivanie mnogoplekhikh transformatornykh mostov peremennogo toka dlya izmereniya parametrov mnogoelementnykh dvuhpolyusnikov. Diss. kand.tekhn.nauk. Ul'yanovsk 2002 g. (in Russian).

[12]. Fedorov T. A. AS SSSR No. 15998039. (in Russian).

[13]. Mel'nik V. G., Vasilenko A. D., Dudchenko A. E., Pogrebnyak V. D. Issledovaniya podavleniya sinfaznoj pomekhi v biosensornoj konduktometricheskoj sisteme s differencial'nymi datchikami Sensorna elektronika i mikrosistemni tekhnologii. – 2014. – T.11, № 3. – S.49–61. (in Russian).

[14]. Lienkov S. V., Lepikh Ya. I., Melnyk V. H., Romanov V. O., Protsenko V. O. Intel'ktualni vymiriuvalni kanaly sensorynykh system – Nauka y oborona. – 2011. – № 2. – С. 36–43. https://dspace.nau.edu.ua/bitstream/NAU/36662/1/2011_2.pdf (in Ukrainian).

[15]. Metody izmerenij v elektrohimii / Pod red. Eger E., Zalkind A. Per. s angl. Pod red. Izmadzhaeva Yu. A. – M.: Mir, 1977. – T.1. (in Russian).

Стаття надійшла до редакції 03.06.2022 р.

UDC681.2.08

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265297

DETERMINATION OF FARADEI IMPEDANCE PARAMETERS TO INCREASE ACCURACY IN CONDUCTOMETRY AND OBTAINING INFORMATION

V. G. Melnyk¹, P. I. Borshchov¹, O. D. Vasylenko¹, O. L. Lameko¹, S. V. Dzyadevych²

¹Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 56 Peremohy Ave., Kyiv-57, 03057, Ukraine. E-mail: melnik@ied.org.ua

²Institute of Molecular Biology and Genetics of the National Academy of Sciences of Ukraine, vul. Zabolotnoho, 150, 03680, Kyiv, Ukraine, E-mail: dzyad@yahoo.com

Summary

Planar impedance transducers with interdigitated electrodes are used in conductometric biosensor systems, where an informative parameter is a local change in the electrical conductivity of the buffer solution between the electrodes. Biosensors have also been developed based on physicochemical effects that change the parameters of the Faraday impedance in the near-electrode layer. The presence of this impedance worsens the accuracy of measurements in conductometry. On the other hand, its parameters can also be informative. Determination of these parameters for a specific transducer during measurements allows optimizing the conditions and modes for determining the electrical conductivity of a solution and correcting the errors introduced by them and/or obtaining information about processes that change the double layer capacitance and charge transfer resistance. The paper considers a simple algorithm for determining the set of impedance parameters of two-electrode electrochemical transducer, which consists of interelectrode and Faraday impedances. The results of studies of the frequency characteristics of a series of transducers at frequencies from 1 to 100 kHz in solutions with concentrations from 3 to 20 mM are presented. The results of studies on the physical model of the electrical equivalent of an electrochemical cell consisting of four elements are given. A technique for obtaining the parameters of a three-element equivalent circuit of a conductometric transducer by performing several simple operations is presented. It is shown that the parameters of

the double layer and solution resistance can be determined from measurements using a two-element scheme at two significantly different frequencies. Schemes of measuring instruments are presented that allow obtaining initial data for the necessary calculations. An estimate of the parameters of the Warburg impedance in the indicated frequency range is given. The choice of the optimal frequency range for achieving the maximum accuracy of conductometric measurements is substantiated.

Keywords: sensor, conductometry, two-electrode electrochemical transducer, double layer, impedance

УДК 681.2.08

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265297

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТРІЇ І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

В. Г. Мельник¹, П. І. Борщов¹, О. Д. Василенко¹, О. Л. Ламеко¹, С. В. Дзядевич²

¹Інститут електродинаміки НАН України, пр. Перемоги 56, м. Київ-57, 03057, Україна.

E-mail: melnik@ied.org.ua

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680, м. Київ, Україна, E-mail: dzyad@yahoo.com

Реферат

Планарні імпедансні перетворювачі з зустрічно-гребінцевими електродами застосовують в кондуктометричних біосенсорних системах, де інформативним параметром є локальна зміна електропровідності буферного розчину між електродами. Також розроблено біосенсори на основі фізико-хімічних ефектів, які змінюють параметри фарадеївського імпедансу в приелектродному шарі. Наявність цих імпедансів погіршує точність вимірювань в кондуктометрії. З іншого боку, їх параметри також можуть бути інформативними. Визначення цих параметрів для конкретного перетворювача в процесі вимірювань дозволяє оптимізувати умови і режими визначення електропровідності розчину і скоректувати похибки, що ними вносяться та/або отримати інформацію про процеси, що змінюють ємність подвійного шару і опір переносу зарядів. В роботі розглядається простий алгоритм визначення сукупності параметрів імпедансу двохелектродних електрохімічних перетворювачів, що має складові міжелектродного та фарадеївського імпедансів.

Наведено результати досліджень частотних характеристик серії перетворювачів на частотах від 1 до 100 кГц в розчинах з концентрацією від 3 до 20 мМ. Подано результати досліджень на фізичній моделі електричного еквівалента електрохімічної комірки, що складається з чотирьох елементів. Представлена методика отримання параметрів трьохелементної еквівалентної схеми кондуктометричного перетворювача шляхом виконання кількох простих операцій. Показано, що параметри подвійного шару і опору розчину можна визначити за вимірами по двохелементній схемі на двох частотах, що значно відрізняються. Представлено схеми вимірювальних засобів, що дозволяють отримувати необхідні дані для приведених розрахунків. Дана оцінка параметрів імпедансу Варбурга у вказаному діапазоні частот. Обґрунтовано вибір оптимального частотного діапазону для досягнення максимальної точності кондуктометричних вимірювань.

Ключові слова: сенсор, кондуктометрія, двохелектродний електрохімічний перетворювач, подвійний шар, імпеданс.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування і математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
5. Акустoeлектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

Журнал публікує також замовлені огляди з актуальних питань, що відповідають його тематиці, поточну інформацію – хроніку, персоналії, платні рекламні повідомлення, оголошення щодо конференцій.

Основний текст статті повинен відповідати вимогам Постанови Президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 7–05/1 (Бюлетень ВАК України 1, 2003 р.) і бути структурованим. Матеріали, що надсилаються до Редакції, повинні бути написані з максимальною ясністю і чіткістю викладу тексту. У поданому рукописі повинна бути обґрунтована актуальність розв'язуваної задачі, сформульована мета дослідження, міститися оригінальна частина і висновки, що забезпечують розуміння суті отриманих результатів і їх новизну. Автори повинні уникати необґрунтованого введення нових термінів і вузькопрофільних жаргонних висловів.

Редакція журналу просить авторів при направленні статей до друку керуватися наступними правилами:

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською або 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, docx).
3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки, які створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.
4. На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

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

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

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

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

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

1. PACS і Універсальний Десятковий Код Класифікації (УДК) (для авторів із країн СНД) – у верхньому лівому куті. Допускається декілька відділених комами кодів. Якщо ніякі коди класифікації не позначені, код(и) буде(-уть) визначено Редакційною Колегією.

2. Назва роботи (по центру, прописними літерами, шрифт 14pt, жирно).

3. Прізвище (-а) автора(-ів) (по центру, шрифт 12pt).

4. Назва установи, повна адреса, телефони і факси, e-mail для кожного автора, нижче, через один інтервал, окремим рядком (по центру, шрифт 12pt).

5. Анотація: до 1000 символів.

6. Ключові слова: їхня кількість не повинна перевищувати восьми слів. В особливих випадках можна використовувати терміни з двома – чи трьома словами. Ці слова повинні бути розміщені під анотацією і написані тією самою мовою.

П.п. 2,3,4,5,6 послідовно викласти українською та англійською мовами.

Для авторів з закордону, які не володіють українською мовою, 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. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J. A. Hall. *Imaging tubes*. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. *Current readout of infrared detectors* // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

11. Підписи до рисунків і таблиць повинні бути надруковані в рукописі з двома пробілами після списку літератури. Виносок, якщо можливо, бажано уникати.

Приймаються тільки високоякісні рисунки. Написи і символи повинні бути надруковані усередині рисунку. Негативи, слайди, і діапозитиви не приймаються.

Кожен рисунок повинен бути розташований у тексті статті після посилання на нього та мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути 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.

Кольоровий друк можливий, якщо його вартість сплачується авторами чи їх спонсорами.

12. Стаття має бути підписана автором (усіма авторами) з зазначенням дати на останній сторінці.

Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

13. Датою надходження статті вважається день, коли до редколегії надійшов остаточний варіант статті після рецензування.

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою

або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

Підпис автора у кінці статті означає, що автор передає права на видання своєї статті редакції. Автор гарантує, що стаття оригінальна; ні стаття, ні рисунки до неї не були опубліковані в інших виданнях.

Відхилені статті не повертаються.

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 or English, 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, docx).
3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.
4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

Lepikh Yaroslav Illich,
The Vice Editor, Odesa National
I. I. Mechnykov University, ISEPTC (RL-3),
str. Dvoryanskaya, 2, Odesa,
65082, Ukraine.

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

*Manuscripts of articles anonymous reviewing
is carried out*

The manuscript preparation rules:

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

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

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

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

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

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

5. Abstract: up to 1000 characters.

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

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian and English languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian languages, items 2–5 may be present only in English.

7. To each copy of the article abstracts in Ukrainian and the English language are applied (each abstract on a separate sheet). The special attention should be given to the writing of the article summary in English. For this purpose it is expedient to use the qualified experts – linguists with the further scientific editing the text by the author (–s). Before the word “abstract” it is necessary to write the full article name by the appropriate language, UDC, surnames and the initials of the authors, names of affiliated institutions. The abstract in volume of 200–250 words must be structured: the purpose (precisely formulated), research methods and results (shortly), generalizations or conclusions. After the text of the abstract from the item key words are placed.

8. Article text should be printed 1,5-spaced on white paper A4 format with a 12pt, margins: left – 3sm, right – 1,5, upper and lower – 2,5sm. Titles of the sections if it is present should be typed bold, capitals.

Equations should be entered using MS Equation Editor or MathType. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when the first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate text formats (see above), or in the text format (with columns separated by interval, commas, or tabulation characters).

9. At the article text end one must indicate surnames, names and patronymics of all authors, the mail address, the phone, a fax, e-mail (for the correspondence).

10. List of references should be 1,5-spaced, with references numbered in order of their appearance in the text. The bibliography is printed only by the roman type (cyrillics represents in transliteration).

The literature registration order should conform to DAS of Ukraine requirements, for ex-ample:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

11. 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.

Color printing is possible if its cost is covered by the authors or their sponsors.

12. The article must be signed by author (all authors) with the date indication on the last page.

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

13. The date of article acceptance is that one when the final variant comes to the publisher after a prepublication review.

After obtaining the proof sheet the author should correct mistakes (clearly cancel incorrect variant with blue or black ink and put the correct variant on border) and send urgently the revised variant to the editor by e-mail.

Author's signature at the article end vouches that author grants a copyright to the publisher. Author vouches that the work has not been published elsewhere, either completely, or in part and has not been submitted to another journal.

Not accepted manuscripts will not be returned.

TO AUTHOR ATTENTION

*International agency ISSN has established our Journal shortcut –
«Sens. elektron. mikrosist. tehnol.»
We ask you in your references and article bibliographic dates
use such name as on it the reference to your article will be carried out.*

Комп'ютерна верстка – В. Вітвицька

Підписано до друку 30.09.2022 р. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 6,86. Тираж 50 прим.
Зам. № 2481.

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