Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Конспект лекцій
з дисципліни
«Нанотехнології в біології та медицині»
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
163 – Біомедична інженерія

Co-funded by the Erasmus+ Programme of the European Union

Розроблено в рамках проекту “Erasmus+ (CBHE) BioArt “Інноваційна мультидисциплінарна освітня програма зі штучних імплантів для біоінженерії для бакалаврів та магістрів”

Developed in the frame of project “Erasmus+ (CBHE) BioArt“Innovative Multidisciplinary Curriculum in Artificial Implants for Bio-Engineering BSc / MSc Degrees” (586114-EPP- 1-2017- 1-ES- EPPKA2-CBHE- JP).

Вінниця
ВНТУ
2020

Рекомендовано - кафедрою біомедичної інженерії Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол засідання кафедри БМІ № 2 від 10.09.2019 р., оновлено, розглянуто зі змінами на засіданні кафедри БМІ № 2 від 09.09.2020 р)

Конспект лекцій з вивчення дисципліни «Нанотехнології в біології та медицині» для студентів спеціальності 163 - Біомедична інженерія освітня програма Біомедична інженерія / Уклад. С.В. Павлов. Л.Г. Коваль. – Вінниця : ВНТУ, 2020.

Конспект лекцій призначений для студентів, які навчаються за рівнем бакалавра зі спеціальності 163 - Біомедична інженерія, освітня програма - Біомедична інженерія.

1 ВСТУП. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНООБ`ЄКТІВ В БІОМЕДИЦИНІ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

наночастинка

Наночастки - це об'єкти, які мають ізольовані, виражені кордону з навколишнім середовищем, сфероидальной форми з розмірами в 1-100 нм. Унікальні властивості нанооб'єктів з'являються при розмірах від 2 до 30 нм. Обмеження в розмірі наночасток пояснює, що будучи частиною одного цілого, при зміні розміру з'являються значні відмінності від початкового цілого. Практика показала, що яскраво виражені зміни спостерігаються при розмірах нижче 30 нм. За допомогою спеціальних приладів - аналізаторів розмірів частинок можна вимірювати наночастинки. Цей прилад затребуваний в різних галузях, технологічних процесах, а так само досить простий в експлуатації і точний в показниках.

Наночастки можуть захищати людський організм не тільки від різних захворювань, але і від електромагнітних променів. Фахівці в області розробки нових технологій США заявили про те, що знайшли альтернативу антибіотикам у вигляді нанотерапевтіческіх коштів, як метод боротьби з хворобою. Фармацевти стверджують, що в наш час недоцільно розробляти велику кількість антибіотиків, адже вони вимагають величезних фінансових витрат, тому що бактеріям властиво звикання до ліків, а так само вони прогресивно мутують. На даний момент, вчені працюють над розробкою наночастинок, головним завданням яких буде - боротьба з різними інфекціями.

Американські дослідники виявили, що золото може міняти колір в процесі дотику, причому чим більше на нього впливали, тим виразніше змінювався колір, з синього на фіолетовий, з фіолетового на червоний. Коли причина стала відомою, то були виготовлені сенсори із золотих наночасток, які під тиском змінюють свій колір. Принцип досить просто, один колір змінює своє забарвлення при натисканні або розтягуванні - роз'єднання наночастинок

Ще одним з цікавих властивостей наночастинок стала їх можливість робити відбитки пальців людини більш чіткими і підвищувати ймовірність ідентіфікціі тих, які виявляють на місці злочину. Даний метод був запропонований австралійськими і американськими дослідниками. Він полягає у використанні наночастинок з "прив'язаними" до них антитілами, які виявляють сліди амінокислот.

Наноструктура

Наноструктур, збірна назва об'єктів (речовин, матеріалів, конструкцій) що представляють собою сукупність елементів, розміри яких в одному, двох або трьох напрямках порівнянні з фундам. фізич. параметрами, що мають розмірність довжини. Такими параметрами є: довжина вільного пробігу електрона, дебройлевска довжина хвилі, розмір магнітних доменів, розмір екситона в напівпровідниках, довжина когерентності в надпровідниках, довжина хвилі пружних коливань в конденсується. речовині і ін. Розмір складових структурних елементів Н. лежить в межах від декількох нанометрів до декількох десятків нанометрів і не перевищує 100 нм. Властивості Н. визначаються не тільки розміром структурних елементів, але і їх взаємним розташуванням в просторі.

Н. класифікують за їх розмірності, морфології, взаємною просторовому положенню структурних елементів, з яких вони складаються, і ін. За розмірності Н. підрозділяють на нульмерние (0D) кластери і наночастинки (нанокристали), одномірні (1D) волоконні, двовимірні (2D) плівкові або багатошарові, а також тривимірні (3D) полікрісталліч. Н., елементи яких у всіх трьох напрямках мають порівнянні розміри нанометрового масштабу.

По агрегатному стані Н. діляться на твердотільні, аморфні і колоїдні; по фазовим складом - на одно- і багатофазні; за хім. складом - на неорганічні і органічні, включаючи полімерні; за походженням - на штучні (синтетичні.) і природні, включаючи біологічні.

Морфологія Н. залежить від їх складу, кристалічної. структури і способу отримання. Існуючі методи синтезу дозволяють отримувати Н. з елементами сферичні, стрижневий, трубчастої, голчастою і ін.

Існують магнітні Н. - багатошарові плівки з чергуються тонких шарів феромагнітного і немагнітного металів або гранульовані плівки з металеві. наночастинками в неметаллич. ізолюючої матриці.

Найбільш широко Н. використовуються в електронній техніці і в каталізі на малих частинках. Застосування напівпровідникових гетеронаноструктур забезпечує мініатюризацію електронних пристроїв з виходом на нанорозмірні елементи для створення процесорів нового покоління. Розмір існуючих транзисторів досяг граничної мінім. величини, доступною для суч. техніки, і подальше зменшення може бути досягнуто тільки при використанні Н. і нанотехнологій. Квантові ями і точки успішно застосовуються для створення лазерів. Розгалужені вуглецеві нанотрубки можуть працювати в електроніці як транзистори і їх елементи. Графен в перспективі може замінити кремній в інтегральних мікросхемах; завдяки високій рухливості носіїв заряду він може використовуватися в електроніці як провідний матеріал, застосовуватися в произове сенсорних екранів і жідкокрісталліч. дисплеїв. Магнітні Н. можуть використовуватися як детектори магнітного поля.

Кластери

Кластер — нове структурне утворення у багатоелементній системі (атомній, молекулярній, кристалічній, зернуватій), виникнення, подальше формування або зникнення якого визначається взаємодією внутрішніх особливстей існуючої структури системи із зовнішніми чинниками.

Об`ємні наноструктуровані матеріали в біології

НАНОБІОТЕХНОЛОГІЯ (англ. nanobiotechnology) — галузь науки, що поєднує нанотехнологію та біологію: використовує наномасштабні процеси, охоплює 1) створення біотехнологічних продуктів, розміри яких визначаються від 1 до 100 нм; 2) використання біологічних молекул із нанотехнологічною метою; 3) застосування нанотехнологічних пристроїв та наноматеріалів у біотехнології.

Н. — розділ нанофармації, який вивчає вплив об’єктів нанодіапазону на біологічні об’єкти (біомолекули, мікроорганізми, тканини, клітини) та їх використання для розвитку наномедицини, що займається розробленням нанопрепаратів, діагностичних систем на основі наночасток та медицини, що здійснює розроблення медичних нанороботів, наноматеріалів та нанооб’єктів,

напр., наночастинки металів можуть зумовлювати цільовий вплив біомакромолекул на певні біологічні мішені, а біологічні макромолекули є засобом доставки небіогенних наночасток до органа-мішені для здійснення діагностичного чи терапевтичного впливу.

Основна мета Н. — вивчення функціонування біологічних наносистем та створення нових матеріалів — модифікованих біосистем і методів дослідження біо- та нанопроцесів. Прикладом використання біологічних макромолекул у Н. є так звана ДНК-нанотехнологія, яка використовує організовану структуру молекул ДНК для розроблення наноструктур певної форми.

У недалекій перспективі Н. забезпечить розроблення нанопрепаратів і розширить їх методи доставки до ушкоджених тканин та клітин в осередок захворювання, що сприятиме здійсненню профілактики багатьох захворювань і подовженню людського життя. Таким чином, розвиток Н. відкриває нові можливості в галузі медицини, фармації, біології, фізики та хімії (див. також Нанотехнологія).

Фулерени

ФУЛЕРЕНИ — нова алотропна форма існування вуглецю, яку часто називають його молекулярною формою. Відкриття нової молекули, подібної за формою до футбольного м’яча, яка складається із 60 атомів вуглецю, — це є певною мірою випадковий результат досліджень природи матерії в міжзоряному просторі, який у подальшому було модульовано в лабораторних умовах. У 1990 р. була опублікована робота, яка показала, що макроскопічні кількості С60 можна отримувати, використовуючи лабораторні методи, і це сприяло початку масових досліджень. Незабаром були визначені найважливіші структурні й фізико-хімічні характеристики молекули С60, яка найлегше утворюється серед відомих Ф. За відкриття Ф. складу С60 і С70 (у 1985 р.) Роберт Керл, Річард Смоллі та Гарольд Крото у 1996 р. були удостоєні Нобелівської премії з хімії.

Усі Ф. мають замкнуту структуру, схожу на кулю, яка складається лише з атомів вуглецю, кожен з яких має по три сусідніх, пов’язаних між собою міцними ковалентними зв’язками. У свою чергу, атоми вуглецю створюють геометричні фігури, які в подальшому характеризують стабільність молекули. Кожен шестикутник межує із трьома шестикутниками і трьома п’ятикутниками, а кожен п’ятикутник — лише із шестикутниками. Кожен атом вуглецю в молекулі С60знаходиться на вершинах двох шестикутників і одного п’ятикутника (рисунок). Ф. поділяють на більш і менш стабільні. Кордон між ними дозволяє встановити правило ізольованих п’ятикутників. Найбільш стабільними є ті молекули, в яких п’ятикутники не межують один з одним, і кожен з них оточений п’ятьма шестикутниками. Молекула С60 є першою, що відповідає цьому правилу, якщо розташувати Ф. у порядку збільшення числа атомів вуглецю, С70 — друга. Серед молекул Ф. з $n>70$ завжди є ізомер, що підкоряється зазначеному правилу, і кількість ізомерів зростає зі збільшенням числа атомів у молекулі. Відомо 5 ізомерів для С78, 24 — для С84 і 40 — для С90. Цим правилом підтверджено, що структури з $n<60$ виявилися нестійкими, хоча теоретично можна вважати найменшим Ф. С20. Також установлено кластери вищих стабільних Ф. С70, С74, С84, С164, С192, С216… С540, що

мають форму замкнутої поверхні. Перший металевий аналог Ф. синтезований усього із 16 атомів золота і більш схожий на дорогоцінний камінь, ніж на кулю. Таким чином, це перша металева порожниста структура.

Одним з істотних факторів, що обмежує коло досліджень та практичне використання Ф., є їх висока вартість на ринку. У Ф. відкрито унікальні можливості хімічної модифікації: приєднання функціональних груп із подвійними зв'язками, впровадження атомів і навіть цілих кластерів усередину вуглецевої сфери, а також утворення нових сполук заміною одного атома вуглецю на атом іншого хімічного елемента. Крім того, просторові розміри цих молекул знаходяться у нанометровому діапазоні, що дозволяє їм при введенні у кров людини легко проходити найвужчими капілярами системи кровообігу, тому ці молекули привертають до себе увагу як перспективні засоби доставки лікарських речовин до уражених органів.

Проводяться доклінічні випробовування препаратів на основі Ф. С60 із впорядковано розміщеними на їхній поверхні хімічними групами. Ці групи підбирають таким чином, щоб вони могли зв'язуватися з вибраними мішенями. Спектр можливих застосувань надзвичайно широкий. Він містить боротьбу з вірусними, онкологічними, нейродегенеративними захворюваннями, остеопорозом, захворюваннями судин. Ф. можуть використовуватися і в діагностиці як рентгеноконтрастна речовина, прикріплятися до поверхні певних клітин і виявляти їх розташування в організмі. Крім того, доведено, що похідні Ф. мають досить низьку токсичність. Дослідження гострої та підгострої токсичності похідних С60 дали негативні результати. Подальшими дослідженнями доведено, що вони мають токсичність навіть нижчу, ніж у більшості використовуваних ЛП. Таким чином, усе це наочно демонструє перспективність подальшого розвитку робіт у галузі медичної хімії похідних Ф. та фармації.

нанотрубки

НАНОТРУБКИ — це циліндричні структури, порожнисті всередині, що містять близько 1 млн атомів вуглецю та мають діаметр від одного до кількох десятків нанометрів і завд. до кількох мікрон. Вони складаються з одного або кількох згорнутих у трубку графітових шарів із гексагональною організацією вуглецевих атомів. Кінцівки Н. закінчуються напівсферичною головкою, утвореною з половинки фулерену. Н. — лист товщиною в один атом вуглецю, згорнутий у безшовний циліндр. Діаметр такого циліндра вимірюється в нанометрах і має більшу довжину порівняно з діаметром. Відкрив їх у 1991 р. Суміо Ііджімой (Sumio Iijima, Японія).

Н. можуть бути як одно-, так і багатошаровими (рисунок). Різноманітними і дивовижними виявилися їх властивості. Одношарові Н. мають діаметр ≈1 нм і на багато порядків більшу довжину. Вони мають термічну, механічну, хімічну стабільну структуру. Зокрема, це одні з найбільш міцних і жорстких матеріалів (міцність на розрив досягає 63 ГПа (1 ГПа = 109 Па), тоді як для високовуглецевої сталі вона становить ≈1–2 Гпа). Така висока міцність визначається бездефектною структурою Н. та дислокацією часток, що їх відрізняє від звичайних матеріалів. Тому навантаження в них рівномірно розподіляється по всіх хімічних зв'язках, які при руйнуванні мають бути розірвані практично одночасно. Н. можуть виконувати роль армуючого

наповнювача металів і сплавів, у кілька разів збільшуючи їх міцність. Добавка 5% вуглецевих Н. до алюмінію у 2 рази підвищує його міцність на розрив. Аналогічне відзначають при армуванні заліза — основного компонента сталей. Однак незважаючи на те що технологія отримання Н. складна, трудомістка, а отриманий матеріал має високу вартість, пошук нових (нетрадиційних) методів отримання цього матеріалу є актуальним.

Н. мають унікальні електронні властивості та мініатюрні розміри, що дає змогу розглядати їх як потенційний елемент наноелектроніки майбутнього. Однак для реалізації цих можливостей необхідно навчитися отримувати їх із заданими електронними характеристиками. Ученим з Австралійського національного університету Канберра на основі вуглецевих Н. вдалося створити нанопіну, яка має магнітні властивості. При введенні нанопіни в кровообіг з'являється можливість її відстеження (за допомогою магнітно-резонансної томографії) при лікуванні уражених ділянок хворих тканин, не травмуючи сусідні здорові клітини. Дослідники Стенфордського університету довели, що вуглецеві Н., покриті полімером для біосумісності, здатні транспортувати протиракові та флуоресцентні речовини для діагностики. Одним із найбільш цікавих застосувань міцних і легких Н. може стати виготовлення на їх основі штучних м'язів, з'являється можливість формування структури більш міцної, ніж сталь, дуже легкої та більш еластичної, ніж гума.

2 ОПТИЧНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА ЙОГО ХАРАКТЕРИСТИКИ.

Оптичний діапазон.

Оптичний діапазон охоплює ділянки електромагнітного випромінювання, до складу якої входять інфрачервоні (ІЧ), видимі (ВВ) та ультрафіолетові (УФ) випромінювання. За довжиною хвилі ці випромінювання розподіляються наступним чином: ІЧ - 540 мкм...760 нм, ВВ - 760...400 нм, УФ - 400... 10 нм. З боку інфрачервоних випромінювань оптичний діапазон межує з радіочастотним, а з боку ультрафіолетових - з іонізуючими випромінюваннями.

Основні властивості оптичного випромінювання.

Світло має властивості хвилі

Світло може розглядатися як тип електромагнітних хвиль, подібних радіохвилям.

Ці хвилі діють так само, як брижі на поверхні води, які ви бачите, коли кидаєте камінь у ставок. Властивості цієї світлової «хвилі» можуть бути показані в тесті "інтерференційний дослід Юнга". У цьому експерименті світло, що випромінює джерело, показано на екрані після проходження через щілини у 2-ох пластинах. Перша пластина має 1 проріз для проходження світла, а друга - 2 прорізи.

Світло, що виходить з другої пластини з 2-ма прорізами, з'являється на екрані у вигляді смуг.

Ця смугаста картина обумовлена інтерференцією, хвилями, що підсилюють або послаблюють одна одну.

Світло має властивості частинки

Інтенсивність світла змінюється залежно від кількості частинок. Яскраве світло має багато частинок, а темне світло - мало частинок.

Сигнали звукові та світлові порівнюються на малюнку праворуч.

Коли сила (амплітуда) звукового сигналу (видно на осцилоскопі) поступово слабшає, сигнал стає все менше і менше, і, нарешті, зникає.

Коли світловий сигнал з іншого боку поступово слабшає, сумарна кількість сигналу зменшується, але все ще може бути виявлена як кілька дискретних імпульсних сигналів. Це пояснюється тим, що один імпульс виявляється як одна легка частинка.

Ці частинки світла називаються "фотонами".

Променистий потік і світловий потік.

Променистий потік— повна енергія, яка переноситься світлом (або іншим випромінюванням) за одиницю часу через цю поверхню. Поняття потік випромінювання застосовується для проміжків часу, значно більших, ніж період світлових коливань.

Світловий потік – це частина променистого потоку, яка сприймається зором людини як світло (вимірюється в люменах – лм).

Сила світла.

Сила світла I – величина, що оцінює просторову густину світлового потоку і є відношенням світлового потоку до тілесного кута, в межах якого світловий потік розповсюджується.

Освітлюваність.

Освітленість – поверхнева густина світлового потоку, є відношенням світлового потоку, падаючого на елемент поверхні, до площі цього елемента.

Світимість.

величина повного світлового потоку, що випускається одиницею поверхні джерела світла. В СІ вимірюється в лм/м2

Яскравість.

характеристика тіл, що світяться, рівна відношенню сили світла в будь-якому напрямку до площі проекції поверхні, що світиться на площині, перпендикулярній цьому напрямку. В системі СІ вимірюється в канделах на м2

Інтегральні по часу величини.

ІНТЕГРАЛЬНЕ ЧИСЛЕННЯ – одна зі складових математичного аналізу, що вивчає інтеграли та їх застосування. Осн. поняття І. ч. – невизначений та визначений інтеграли. Метою диференціал. числення є знаходження похідної від заданої функції, але у багатьох випадках треба розв’язувати обернену задачу – відшукання функції F(x), похідна F′(x) від якої збігається із заданою функцією f(x). Функція F(x) називається первісною для f(x). Вона існує не для всякої f(x). Але якщо f(x) неперервна на заданому відрізку, первісна функція існує завжди; більше того, таких функцій є нескінченна кількість. Множина всіх первіс. функцій для функції f(x) називається невизначеним інтегралом від f(x) і позначається символом ∫f(x)dx.

Коефіцієнт корисної дії та світлова віддача випромінювача.

Світлова віддача — відношення світлового потоку, що випромінюється до спожитої потужності. Одиницею світлової віддачі є люмен-на-ват (лм/Вт).

Ефективність випромінювання.

Ефективне випромінювання - різниця між власним випромінюванням земної поверхні і зустрічним випромінюванням, що до неї надходить з атмосфери. При ясному небі ефективне випромінювання високе, із збільшенням хмарності воно зменшується.

Фотонні величини.

Фотометриична величина — адитивна фізична величина, що визначає часовий, просторовий, спектральний розподіл енергії оптичного випромінювання і властивостей речовин, середовищ і тіл як посередників перенесення або приймачів енергії (визначення узяте з ГОСТ 26148—84)

Спектральні величини.

зредукована фотометрична величина утворена з енергетичної фотометричної величини за допомогою спеціального виду відносної спектральної чутливості — спектральної чутливості світлоадаптованного людського ока

3 ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ.

Закон Кірхгофа.

У складних електричних ланцюгах, тобто де є кілька різноманітних відгалужень і кілька джерел ЕРС має місце і складний розподіл струмів. Однак при відомих величинах всіх ЕРС і опорів резистивних елементів у ланцюзі ми можемо вичистити значення цих струмів і їх напрямок в будь-якому контурі ланцюга за допомогою першого і другого закону Кірхгофа.

Перший закон Кірхгофа

Формулювання №1: Сума всіх струмів, що втікають у вузол, дорівнює сумі всіх струмів, що випливають з вузла.

Формулювання №2: Алгебраїчна сума всіх струмів в вузлі дорівнює нулю.

Другий закон Кірхгофа.

Формулювання: Алгебраїчна сума ЕРС, що діють в замкнутому контурі, дорівнює алгебраїчній сумі падінь напруги на всіх резистивних елементах в цьому контурі.

Тут термін «алгебраїчна сума» означає, що як величина ЕРС так і величина падіння напруги на елементах може бути як зі знаком «+» так і зі знаком «-». При цьому визначити знак можна за наступним алгоритмом:

1. Вибираємо напрям обходу контуру (два варіанти або за годинниковою, або проти).

2. Довільно вибираємо напрямок струмів через елементи ланцюга.

3. Розставляємо знаки для ЕРС і напруг, що падають на елементах за правилами:

- ЕРС, що створюють струм в контурі, напрям якого збігається з напрям обходу контуру записуються зі знаком «+», в іншому випадку ЕРС записуються зі знаком «-».

- напруги, що падають на елементах ланцюга записуються зі знаком «+», якщо струм, що протікає через ці елементи збігається за напрямком з обходом контуру, в іншому випадку напруги записуються зі знаком «-».

Закон збереження енергії. ,

У всіх видів енергії є загальна властивість: енергія нізвідки не виникає й нікуди не зникає, вона лише переходить із одного виду в інший або від одного тіла до іншого. Це твердження називається законом збереження енергії.

Піднятий над Землею м’яч має певну потенціальну енергію. При його падінні ця енергія поступово зменшується. Однак збільшується його швидкість, що свідчить про збільшення кінетичної енергії. Максимальну кінетичну енергію м’яч має біля самої землі.

Отут його швидкість найбільша, а потенціальна енергія найменша, оскільки висота м’яча наближується до нуля.

Потенціальна енергія піднятого над поверхнею землі м’яча перетворилася на кінетичну енергію м’яча, що рухається. Якщо знехтувати опором повітря, то сума кінетичної й потенціальної енергій падаючого тіла залишається незмінною, тобто механічна енергія тіла зберігається.

Помітимо, що збереження механічної енергії не означає збереження кінетичної й потенціальної енергій окремо: так, при падінні тіла його

потенціальна енергія перетворюється в кінетичну, а при коливаннях маятників потенціальна й кінетична енергії неодноразово перетворюються одна в одну.

Таким чином, механічна енергія зберігається, якщо можна знехтувати тертям, тобто коли на тіло діють тільки сила ваги й сили пружності.

Це твердження називають законом збереження механічної енергії.

Помітимо, що збереження механічної енергії не означає збереження кінетичної й потенціальної енергій окремо: так, при падінні тіла його потенціальна енергія перетворюється в кінетичну, а при коливаннях маятників потенціальна й кінетична енергії неодноразово перетворюються одна в одну.

Після відпускання вантажу пружина стискується. У міру її стискання сила пружності пружини зменшується, значить, зменшується й потенціальна енергія пружини. Проте одночасно зростає кінетична енергія вантажу, тому що при розгоні угору збільшується його швидкість. Одночасно зростає й потенціальна енергія вантажу під дією сили ваги, тому що вантаж піднімається вище. У цьому прикладі енергія перейшла з одного виду в інші: з потенціальної під дією сили пружності в кінетичну й потенціальну під дією сили ваги.

Відхилимо кульку на нитці вправо й відпустимо: він рухається вліво, збільшуючи швидкість. Отже, кінетична енергія зростає. Одночасно кулька опускається, і в середньому положенні її потенціальна енергія стає найменшою. Однак у цей момент швидкість є найбільшою. Отже, за рахунок запасу кінетичної енергії кулька продовжує рухатися вліво, піднімаючись усе вище. Це призводить до зростання її потенціальної енергії. Одночасно швидкість зменшується, що призводить до зменшення кінетичної енергії кульки.

У цьому прикладі енергія переходила з одного виду в інший: з кінетичної енергії в потенціальну енергію й навпаки.

Гальмівні колодки притиснулися до колеса. Сила тертя, що виникла між колесом і колодками, сповільнює обертання колеса, а отже, і швидкість потяга. Під час тертя вони нагріваються настільки сильно, що, торкнувшись рукою, можна одержати опік.

Ми спостерігаємо перетворення енергії з одного її виду в інший й одночасно перехід від одного тіла до інших: кінетична енергія всього поїзда перетворювалася у внутрішню енергію його гальмівних колодок, коліс і навколишнього повітря. Цей приклад також ілюструє перетворення енергії з одного виду в інший й, одночасно, її перехід від одного тіла до інших..

Випромінювання чорного тіла.

Чорним тілом називають темний об’єкт, який має ідеальні властивості теплового випромінювання. Абсолютно чорним тілом є тіло, яке поглинає будь-яке зовнішнє світло і натомість не випромінює ніякого світла. За кімнатної температури такий об’єкт виглядатиме абсолютно чорним (звідси і термін чорне тіло). Але, якщо розігріти чорне тіло до високої температури, воно почне випромінювати у тепловому діапазоні.

Загалом кажучи, всі об’єкти випромінюють у тепловому діапазоні (доти, доки їх температура вища за абсолютний нуль або -273,15 градусів Цельсія), але жоден з об’єктів не випромінює ідеально; кожен об’єкт краще випромінює або поглинає хвилі світла певної довжини. Ця нерівномірність випромінення ускладнює вивчення взаємодії світла, тепла і речовини у звичайних об’єктах.

На щастя, можна побудувати майже ідеальне чорне тіло. Зробимо скриньку з матеріалу, який добре проводить тепло, такого як метал. Ця скринька має бути повністю закритою з усіх боків, так, щоб всередину не потрапляло жодне світло ззовні. Тепер зробимо десь у скриньці маленьку дірочку. Випромінювання з цієї дірочки майже ідеально відтворює властивості випромінення абсолютно чорного тіла для температури повітря всередині скриньки.

На початку двадцятого сторіччя вченні, зокрема Лорд Релей та Макс Планк, вивчали випромінювання чорного тіла за допомогою такого пристрою. Після значного об'єму досліджень Планку вдалося емпірично описати інтенсивність світла, яке випромінювало чорне тіло, як функцію довжини хвилі цього світла. Подальші дослідження надали йому змогу описати зміну цієї функції залежно від зміни температури. Роботи Планка з вивчення випромінювання чорного тіла лягли, поряд з іншими дослідженнями з фізики, в основу чудового наукового відкриття — квантової механіки, але, на жаль, тут ми не можемо зупинитися на цьому питанні.

Відкриття Планка та інших вчених полягало в тому, що зі зростанням температури чорного тіла зростає інтенсивність світлового випромінювання, а довжина хвилі максимуму випромінювання зміщується у напрямку блакитного кольору спектра

Випромінювання реальних тіл.

Випромінювання реальних тіл відрізняється від випромінювання АЧТ за потужністю, спектром і кутовим розподілом.

Закон Кірхгофа. Для всіх тіл відношення випромінювальної здатності $R\lambda T$ до поглинальної здатності $\alpha\lambda T$ дорівнює випромінювальній здатності $r\lambda T$ абсолютно чорного тіла при тій же температурі і довжині хвилі, причому $r\lambda T$ є універсальною функцією λ і T

випромінювання реальних тіл $R\lambda T = \alpha\lambda T r\lambda T$ менше, ніж АЧТ при однакових λ і T, оскільки $\alpha\lambda T < 1$. Якщо тіло погано поглинає випромінювання (добре відбиває або прозоре), то воно буде слабко світиться на цих же довжинах хвиль.

На всіх довжинах хвиль випромінювання сірого тіла складає певну долю від випромінювання АЧТ, тобто сірий спектр подібний до чорного. Для тіла з селективним поглинанням спектр випромінювання може бути зовсім іншим.

Випромінювальність сірого тіла, згідно із законом Кірхгофа, дорівнює, а повна потужність з одиничної площі

Таким чином, закон Стефана-Больцмана можна приблизно застосовувати до сірих тіл, ввівши поправочний множник αT (коефіцієнт поглинання або коефіцієнт чорноти).

Еквівалентні температури.

Зміряти комфортність (відчуття людини) якими-небудь фізичними одиницями неможливо, а тому введені умовні одиниці вимірювання: ефективна і ефективно-еквівалентна температури.

Під ефективною температурою (ЕТ) розуміють температуру насиченого ($\varphi = 100\%$) нерухомого повітря, що володіє такою ж охолоджуючою здатністю, як повітря із заданими значеннями температури і вологості. Ця температура визначається по номограмі на перетині прямої лінії, що сполучає показання

сухого і вологого термометрів психрометра, і нижньої лінії температури при нульовій швидкості русі повітря.

Під ефективно-еквівалентною температурою (ЕЕТ) розуміють температуру насиченого нерухомого повітря, що має таку ж охолоджуючу здатність, як повітря із заданими значеннями температури, вологості і швидкості руху. Ця температура визначається по номограмі таким же способом, як ефективна, тільки з урахуванням швидкостей руху повітря, зображених на номограмі вигнутими лініями.

4 ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В БІОЛОГІЇ

Види люмінесценції.

1) Резонансна люмінесценція (частіше називається резонансної флуоресценції) спостерігається в атомних парах (ртуті, натрію та ін) у деяких простих молекул і, іноді, в більш складних системах. Випромінювання має спонтанний характер і відбувається з того ж енергетичного рівня, які досягаються при поглинанні енергії збуджуючого світла. При підвищенні щільності пари резонансна люмінесценція переходить в резонансне розсіювання.

Цей вид світіння по всіх випадках не повинен ставитися до люмінесценції і повинен називатися резонансним розсіюванням.

2) Спонтанна люмінесценція включає перехід (випромінювальний або, частіше, безвипромінювальної) на енергетичний рівень, з якого відбувається випромінювання. Цей вид люмінесценції характерний для складних молекул в парах і розчинах, і для домішкових центрів в твердих тілах. Особливий випадок являє люмінесценція, обумовлена переходами з екситонних станів.

3) Метастабільна чи вимушена люмінесценція характеризується тим, що відбувається після поглинання енергії переходом на метастабільний рівень і подальшим переходом на рівень випромінювання в результаті повідомлення коливальної енергії (за рахунок внутрішньої енергії тіла) та додаткового кванта світла, наприклад інфрачервоного. Приклад цього виду люмінесценції - фосфоресценція органічних речовин, при якій метастабілен нижній триплетних рівень органічних молекул.

4) Рекомбінаційних люмінесценція відбувається в результаті возз'єднання частинок, що розділилися при поглинанні збуджуючої енергії. У газах може відбуватися рекомбінація радикалів або іонів, в результаті якої виникає молекула в збудженому стані. Наступний перехід в основний стан може супроводжуватися люмінесценцією. У твердих кристалічних тілах рекомбінаційних люмінесценція виникає в результаті появи нерівноважних носіїв заряду (електронів чи дірок) під дією якого-небудь джерела енергії. Розрізняють рекомбінаційних люмінесценцію при переходах «зона - зона» і люмінесценцію дефектних або домішкових центрів (т. зв. Центрів люмінесценції). У всіх випадках процес люмінесценції може включати захоплення носіїв на пастках з їх подальшим звільненням тепловим або оптичним шляхом, тобто включати елементарний процес, характерний для метастабільній люмінесценції. У разі люмінесценції центрів, рекомбінація полягає в захопленні дірок на основний рівень центру і електронів на збуджений рівень. Випромінювання відбувається в результаті переходу центру із збудженого стану в основний. Рекомбінаційних люмінесценція спостерігається в кристаллофосфори і типових напівпровідниках, наприклад германії і кремнії. Незалежно від механізму елементарного процесу, що веде до люмінесценції, випромінювання, в кінцевому випадку, відбувається при спонтанному переході з одного енергетичного стану в інший. Якщо цей перехід дозволений, то має місце дипольне випромінювання.

У разі заборонених переходів випромінювання може відповідати як електричному, так і магнітного диполя.

Газовий розряд.

Газовий розряд - сукупність процесів, що виникають при протіканні електричного струму через речовину, що знаходиться в газоподібному стані. Зазвичай перебіг струму стає можливим тільки після достатньої іонізації газу і утворення плазми. Іонізація відбувається за рахунок зіткнень електронів, що прискорився в електромагнітному полі, з атомами газу. При цьому виникає лавинне збільшення числа заряджених частинок, оскільки в процесі іонізації утворюються нові електрони, які теж після прискорення починають брати участь в зіткненнях з атомами, викликаючи їх іонізацію. Для виникнення і підтримки газового розряду потрібно існування електричного поля, так як плазма може існувати тільки якщо електрони набувають в зовнішньому полі енергію, достатню для іонізації атомів, і кількість освічених іонів перевищує число рекомбинировали іонів.

Якщо для існування газового розряду необхідна додаткова іонізація за рахунок зовнішніх джерел (наприклад, за допомогою іонізуючих випромінювань), то газовий розряд називається несамостійним (такі розряди використовуються в лічильниках Гейгера).

Для здійснення газового розряду застосовують як постійні в часі, так і змінні електричні поля.

Види газових розрядів: Іскровий розряд. Дуговий розряд. Коронний розряд. Тліючий розряд.

Використання газових розрядів

Дугового розряду для зварювання та освітлення.

Надвисокочастотний розряд

Тліючий розряд як джерело світла в люмінесцентних лампах і плазмових екранах.

Іскровий розряд для запалювання робочої суміші в двигунах внутрішнього згоряння.

Коронний розряд для очищення газів від пилу та інших забруднень, для діагностики стану конструкцій.

Плазмотрони для різання і зварювання.

Розряди для накачування лазерів, наприклад гелій-неонового лазера, азотного лазера, ексимерних лазерів і т. д.

Кольори тліючих розрядів у різних газах - Газовий розряд у деяких газах викликають випромінювання видимого світла, спектр якого залежить від використаного газу.

Фотолюмінесценція.

Принцип роботи лампи І денного світла побудований на використанні двох фізичних явищ: фотолюмінесценції (коли невидиме випромінювання стає видимим або один колір світла перетворюється на інший) та на явищі світіння розріджених газів при пропусканні крізь них електричного струму ; Звичайна картина фотолюмінесценції.. така: атом збуджується, скажімо, блакитним фотоном і випромінює зелений чи жовтий

Люмінофори.

тверді та рідкі речовини, здатні до люмінесценції під дією збуджень різноманітного походження. За хім. природою Л. поділяють на неорган. (більшість із них – кристалофосфори) й органічні. Їх використовують для

перетворення різних видів енергії у світлову. Л. застосовують для люмінесцент. аналізу під час визначення мікротріщин, у аерографії, у діагност. медицині, для вироб-ва електрон. компонентів, у ВПК, а також для маркування, там, де необхідний ефект післясвітіння (фосфоре-сценції). Розмаїтість люміне-сцент. параметрів Л. визначається фіз.-хім. параметрами базових матеріалів і активувал. домішок. Залежно від сфери застосування ставляться ті чи ін. вимоги до властивостей Л.: типу та спектра збудження (для фотолюмінофорів), спектра випромінювання, ефективності (відношення випроміненої енергії до поглинутої), часовим характеристикам (тобто тривалості наростання та затухання світіння). Неорган. кристалофосфори мають кристалічну структуру. Вони є діелектр. і напівпровідник. з'єднаннями з шириною забороненої зони 1–12 еВ. Осо-бливістю світіння є механізм перетворення збуджуючої енергії у світло, інтенсивність, кінетика, а також зона збудження світіння. Фіз. процеси, які визначають механізм перенесення збудження до центрів люміне-сценції, залежать від енергії збуджуючих квантів. Неорган. Л. за типом збудження поділяють на фото-, електро-, рентґено-, катодо-, радіолюмінофори. Залежно від типу збудження вони мають широкий діапазон застосувань (мед. і аналіт. детектування, флуоресцентне освітлення, катодні променеві трубки, телевіз. системи зображень, електронно-оптичні перетворювачі іонізуючого випромінювання та ін.). Фотолюмінофори – Л., які збуджуються світлом. Спосіб стимуляції фотолюмінесценції полягає у збудженні світлом, яке варіюється для різних Л. у діапазоні від вакуум. ультрафіолету до інфрачервоної зони. Ширина смуги світіння Л. змінюється від тисяч Å (напр., для галогенідів, легованих талієм) до одиниць Å (для фосфорів, легованих рідкісноземел. іонами). Для фотолюмінофорів (ламп. фосфорів, плазм. панелей дисплеїв тощо) найважливішим є поєднання високого оптич. поглинання з високою квант. ефективніс-тю випромінювання. Відповідно до тривалості висвічування Л. розділяють на флуо- та фосфоресціюючі. Флуоресценції відповідають швидкі спін-дозволені переходи, а фосфоресценції – повільні спін-заборонені переходи в іонах активувал. домішки. Післясвітіння Л. обумовлюється тривалістю проміж. процесів, які відбуваються між актом поглинання енергії та випромінюв. квант. переходом. Найтриваліше й інтенсивне світіння ма-ють Л. на основі сульфідів лужноземел. металів (CaS, SrS), активованих Cu, Bi, Pb, рідкіс. землями та ін. Л. з тривалим пі-слясвітінням (фосфоресценцією) застосовують під час виготовлення фарб, які світяться, маркув. позначень, аварій. освітлення тощо. Електролюмінофори – Л., які випромінюють світло при накладенні сильного знакозмін. електр. поля. Вони безпосередньо перетворюють електр. енергію на світлову, споживаючи малу потужність, їм властивий великий термін служби. Діелектриками слугують матеріали типу ZnS:Cu з високою концентрацією Cu. Для збільшення яскравості та зміни спектра матеріалу вводять співактиватори: Mn, Ag, Pb, Sb, Ga, Al, Cl. Випромінювачами є порошк. або тонкоплівк. конденсатори, виконані на скляній прозорій підкладці. Такі конденсатори, які світяться, можуть мати різні розміри та конфігурації, що дозволяє виготовляти знаки та літерні індикатори, відображати різноманітні схеми, карти, ситуації. Л. для детектування радіації. Кристалофосфори – найкращі перетворювачі іонізуючої радіації. Їх використовують як катодо- та рентґенолюмінофори, дозиметри,

рентґенов. запам’я-товуючі екрани. За допомогою електронно-оптич. перетворювачів енергії, в яких осн. роль відіграють сцинтилятори, здійснюють спостереження та реєстрацію траєкторії (слідів, треків) іонізуючих часток. Катодолюмінофори. Нині для малогабарит. пристроїв індикації застосовують низьковольтну катодолюмінесценцію – світіння Л. під дією електрон. променя. Катодолюмінофори використовують для виготовлення екранів електронно-променевих трубок, осцилографів, кольор. кінескопів. Розроблено значну кількість Л. з різноманіт. спектрами світіння та тривалістю післясвітіння. Найяскравіший Л. із синім світінням – ZnS:Ag (енергет. вихід катодолюмінесценції до 20 %). Для отримання білих екранів його змішують з (Zn, Cd)S:Ag (з жовтим світінням). Існують також силікатні та вольфраматні Л. і деякі окисли. Рентґенолюмінофори. Перетворювачі рентґенів. випромінювання поглинають рентґенів. промені та висвітлюють легко реєстровані кванти типу видимих фотонів. Для візуалізації випромінювання використовують (Zn, Cd)S:Ag і CaWO4. Вони створюють світіння в зоні макс. чуттєвості ока та рентґенів. плівки. Такі Л. бувають у вигляді моно- і полікристалів, кераміки, скла і порошків. Вибір матеріалу залежить від специфіки застосування. Комп’ютерна томографія. Метод пошар. діагностики в 40–50 разів чуттєвіший, а тому більш інформативніший, ніж рентґенографія. Комп’ютерна томографія краще фіксує різницю у щільності об’єкта. Вона дозволяє зменшити дозов. навантаження в десятки, і навіть сотні разів. У комп’ютер. томографії застосовують переважно ефек-тивні Л. з низьким післясвітінням CsI:Na, CsI:Tl, Bi4Ge3O12 та Lu2SiO5:Ce. Сучасні гамма-камери забезпечують отримання тривимір. інформації під час сканування всього тіла пацієнта (скелета) та комп’ютерну томографію внутр. органів. Гамма-камера містить багатоканал. коліматор, кристал NaI:Tl з великою площею поверхні, світловод для оптич. зв’язку кристала з ФЕУ і блок аналог. електрон. пристроїв, які забезпечують визначення координат і амплітуд сигналів. Позитронно-емісійна томографія – унікал. метод радіо-ізотоп. діагностики, при якому зображення отримують унаслідок випромінювання позитронів – елементар. позитивно заряджених частинок, які випускає ізотоп. Сцинтилятори повинні мати не тільки високі енергет. і часові, але й високі простор. розрізнення. Такі вимоги властиві монокристалам NaI:Tl, Bi4Ge3O12, CdWO4 і Lu2SiO5:Ce, а також кераміці Gd2O2S:Tb, Gd2O2S:Pr,Ce,F. Гол. перевага позитронно-емісій. томографії – можливість не лише отримувати зображення внутр. органів, а й оцінювати їх функцію та виявляти хвороби на ранньому етапі. Особливий клас Л. представляють запасаючі (накопичувальні) фосфори. Носії заряду (електрони та дірки), які виникають в них під час опромінення, захоплюються на глибоких пастках з утворенням центрів забарвлення. Під час нагрівання або освітлення (терміч. або оптич. стимуляції) відбувається вивільнення носіїв з наступ. випромінювал. рекомбінацією. Залежно від способу вивільнення накопичув. енергії розрізняють термолюмінесцентні матеріали та фотостимулюв. кристалофосфори. Завдяки унікал. властивостям обидва типи з’єднань широко застосовують у медицині, науці, техніці та приладах для контролю рівня радіац. забруднень довкілля. Л.-дозиметр повинен ефективно накопичувати енергію, мати низьку щільність, високу інтенсивність термолюмінесценції та достатньо глибокі пастки. Для радіотерапії

застосовують тканинно-еквівалентні термолюмінесцентні LiF:Mg,Ti; LiF:Mg,Cu,P; LiB4O7:Mn; Al2O3:C. Для радіол. контролю довкіл-ля переважно використовують CaF2:Dy, CaF2:Mn; CaSO4:Dy. Запам'ятовувал. екрани з лазер. зчитуванням. До запам'я-товувал. (запасаючих) фосфорів з лазер. зчитуванням відносяться матеріали, у яких під час опромінення створюються центри забарвлення. Під час фотостимуляції таких центрів відбувається їх перехід у збуджений стан з наступ. випромінювальною релаксацією (люмінесценцією). Використання запам'я-товувальних екранів з цифр. зчитуванням до-зволяє застосовувати комп'ю-терне оброб-лення даних. Найрозповсюдженішими в мед. діа-гностиці є фосфори BaFBr:Eu і CsBr:Eu, які дозволяють запам'я-тову-ва--ти рентґенів. зображення, а потім зчитувати його за допомогою He-Ne лазера. Завдяки високій чуттєвості методу значно знижуються дози опромінення пацієнтів. Особливим видом світіння, яке проявляється у результаті екзотерм. хім. процесів, є хемілюмінесценція. Це люміне-сценція тіл, спричинена хім. впливом (напр., світіння фосфора під час повіл. окиснення), або під час хім. реакції (напр., каталіт. реакції деяких ефірів щавелевої кислоти з пероксидом водню за наявності Л.). Хемілюмінесценцію, яка відбувається в живих організмах (світіння комах, чер-в'яків, риб), називають біолюмінесценцією. Холодне світіння живих організмів виникає унаслідок біохім. реакцій. Найпоширеніша з них – окиснення в організмі киснем склад. речовини люциферіна та передача енергії, яка при цьому утворилася, ін. речовині – люциферазі. Біолюмінесценція обумовлена хім. процесами, під час яких вільна енергія виділяється у форму світла. Органічні Л. (органолюмінофори), або люмогени, – складні речовини різноманіт. будови, яким властива яскрава люмінесценція під дією ультрафіолет. та видимого світла. За хім. складовою розрізняють: аромат. вуглеводи або їх похідні, 5- і 6-членні гетероцикли та їх похідні, сполуки з карбонил. групами та комплекси металів з органіч. лігандами. Люмогени використовують як декор. фарби, для фарбування пластмас і синтет. волокон, оптич. відбілювання, візуалізації у люмінесцент. мікроскопії. Під час відбілювання тканин, паперу, натурал. і штуч. волокон та покриттів використовують похідні стильбену, кумарину, піразоліну, нафталіміду, бензоксазолу та ін. Органічні Л., які можуть випускати світло під дією радіоактив. випромінювань, застосовують як сцинтилятори. Існують монокрис-талічні (антрацен, тетрацен, пірен, карбазол, арилзамінники етилена й оксазолу), рідкі (поліфенил. вуглеводні, 2,5-діарил-замінники окса-золу) та пластмас. орган. сцинтилятори. Багато органіч. Л. є актив. середо-вищами рідких лазерів.

Світловипромінюючі діоди.

Світловипромінюючи діоди – СВД випромінюють світло в близькій ІЧ-області. Вони недорогі, у порівнянні з більшістю лазерів. СВД є діодом з р-п гомопереходом, який зсунутий у прямому напрямку. Рекомбінація пар електрон–дірка в збідненій зоні генерує світло. Частина його виходить з діода та може бути зібрана та спрямована в ОВ.

Випромінюване світло некогерентне, має досить широкий спектр (30-60 нм) і випромінюється в конусі під відносно великим кутом. Структура СВД може бути класифікована як структура з випромінюючою поверхнею або з випромінюючим зрізом, у залежності від того, чи випромінює СВД світло з

поверхні, рівнобіжної площини переходу, чи зі зрізу області переходу. Обидва типи можуть бути сформовані шляхом використання або p-n гомопереходу, або гетероструктури, у якій активна область оточена шарами підкладки p- і n-типів. Діод на основі гетероструктури має кращі характеристики (забезпечує керування у всій області емісії та дозволяє усунути внутрішню абсорбцію, завдяки прозорості шарів підкладки). Через те, що поверхово випромінюючий діод може зібрати в ОВ не більш 1 % генерованої всередині потужності, то він є неефективним.

Основні параметри промислових СВД.Вихідна потужність СВД, у залежності від конструкції та виробника, лежить у межах між 0,01 і 0,1 мВт (від -20 до -10 дБм). Існують дві небажані особливості в СВД, які проектувальник системи повинний брати до уваги:

1. Кутова ширина випромінюваного пучка: а) для СВД з випромінюючою поверхнею – порядку 1200; б) для СВД з випромінюючим зрізом – порядку 300.

2. Ширина спектра випромінювання: 30-80 нм.

СВД виготовляється для роботи в 3-ох вікнах прозорості: 850, 1310 і 1550 нм. Однак, найчастіше вони використовуються в перших 2-ох: 850 і 1310 нм. СВД істотно дешевше у виробництві, чим ЛД; вони мають значно більший термін служби та не вимагають стабілізації температури при роботі в нормальних умовах. Застосування СВД звичайно обмежене системами, що працюють на швидкості ≤155 Мбіт/с. СВД особливо широко використовуються в офісних системах замовника. У табл. 1 приведені зведені основні параметри СВД з випромінюючим зрізом і їхніми типовими значеннями.

Флуоресцентний аналіз

метод елементного аналізу за атомними спектрами флуоресценції елемента, що визначається. Збудження атомів відбувається шляхом поглинання квантів світла відповідної енергії. Флуоресценція виникає при переході збудженого електрона в основний стан і реєструється під прямим кутом до напрямку збуджуючого випромінювання.

Метод поєднує ознаки атомно-емісійного та атомно-абсорбційного аналізу. Як і в методі атомно-емісійного аналізу, аналітичним сигналом служить інтенсивність випромінювання збуджених атомів, а необхідність попереднього опромінення квантами світла відповідної енергії поєднує атомно-флуоресцентний аналіз з атомно-абсорбційним. Для атомізації проб використовуються атомізатори, аналогічні атомно-абсорбційним: полуменеві, електротермічні, ВЧ- та НВЧ-розряди. Залежність чутливості А.-ф.с.а. від інтенсивності збуджуючого випромінювання зумовлює перспективність використання лазерних методів збудження. Головна перевага методу А.-ф.с.а. — висока селективність (найвища серед методів спектрального аналізу), зумовлена виключною простотою спектрів атомної флуоресценції та відсутністю накладання спектральних ліній різних елементів. А.-ф.с.а. застосовується для визначення приблизно 40 елементів з чутливістю від 1% до 10–5–10–6% маси. Для атомної флуоресценції характерна наявність переходів без випромінювання, зумовлених взаємодією збуджених атомів з оточуючими частками, що призводить до зменшення інтенсивності корисного сигналу.

5 РОЗПОВСЮДЖЕННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ.

Закон Ламберта.

Ламберта закон або закон косинусів - закон в оптиці, згідно з яким радіальна інтенсивність випромінювання від ламбетовской поверхні (випромінювача) прямо пропорційна косинусу кута між напрямком на спостерігача і нормаллю до поверхні. Закон також відомий як закон випромінювання косинусів і закон випромінювання Ламберта. Названий на честь Иогана Хенріка Ламберта, вперше опублікував закон в роботі "Фотометрія" в 1760г.

В даний час закон Ламберта розглядається як схема ідеального розсіювання світла, зручна для теоретичних досліджень. Насправді, закон Ламберта строго справедливий тільки для абсолютно чорного тіла, і лише деякі реальні тіла розсіюють світло без значних відступів від закону Ламберта навіть у видимій області спектра. До них відносяться матові поверхні гіпсу, окису магнію, сірчанокислого барію та інші; з митних середовищ - деякі типи хмар і молочних стекол; серед самосвітних випромінювачів - порошкоподібні люмінофори. Проте, закон Ламберта знаходить застосування не тільки в теоретичних роботах, а й для наближених фотометричних і світлотехнічних розрахунків.

Останнім часом з розвитком реалістичності комп'ютерних ігор, при їх програмуванні приділяється підвищена увага опрацювання освітленості об'єкта. У зв'язку з високими вимогами до швидкості розрахунку освітленості дуже часто формули освітленості засновані на формулах Ламберта.**Прості випромінювачі.**

електро пристрій який створює променисту енергію хвиль.

Бувають: світлові, звукові, теплові, електромагнітні.

Оптичні властивості тіл.

Відбивання. Заломлення

Вбирання. Дисперсія

Інтерференція. Поляризація. Подвійне променезаломлення у твердих тілох

Забарвлення кристалів

Спектроскопія твердих тіл

Люмінесценція твердих тіл. Люмінесценція кристалів

Явища на межі двох середовищ.

На межі двох прозорих середовищ спостерігаються явища поглинання, відбивання й заломлення світла.

Заломлення світла — явище зміни напрямку поширення світла в разі його проходження через межу поділу двох середовищ.

Причиною виникнення явища заломлення світла є зміна швидкості поширення світла при переході з одного середовища в інше. Як ви вже знаєте, у вакуумі світло поширюється зі швидкістю

У повітрі швидкість поширення світла змінюється незначно.

Швидкість поширення світла у прозорих середовищах зменшується порівняно зі швидкістю світла в повітрі у відповідну кількість разів: у воді в 1,33 раза; у склі — майже в 1,6 раза; в алмазі — у 2,4 раза.

Фізична величина, що показує, у скільки разів швидкість поширення світла у вакуумі (c) є більшою, ніж швидкість світла в середовищі (v), називається абсолютним показником заломлення середовища n

Абсолютний показник заломлення середовища має глибокий фізичний зміст. Він пов'язаний зі швидкістю поширення світла в даному середовищі, яка залежить від фізичного стану середовища (температури, густини тощо). Крім того, показник заломлення залежить від кольору світла: для червоного світла він менший, ніж для зеленого, а для зеленого — менший, ніж для фіолетового. Для будь-якого середовища абсолютний показник заломлення n > 1. Для повітря абсолютний показник заломлення приблизно дорівнює 1.

Із двох прозорих середовищ оптично більш густим називають середовище з більшим показником заломлення, тобто середовище, у якому швидкість поширення світла є меншою.

Отже, можна стверджувати, що вода — більш оптично густе середовище, ніж повітря, а скло чи алмаз — більш оптично густі середовища в порівнянні з водою.

Закон заломлення світла. Застосовуючи оптичний диск , дослідимо явище заломлення більш детально.

Цього разу закріпимо на диску скляний півциліндр так, щоб центр півциліндра збігався з центром диска. Спрямуємо на нього світловий пучок. Ми бачимо, що на межі повітря — скло світловий пучок розділяється на дві частини: одна його частина відбивається, а друга, проходячи крізь скло, — заломлюється, змінюючи напрямок поширення (нижня частина півциліндра має таку форму, що промінь при переході зі скла в повітря не заломлюється, бо кут падіння становить 0°).

Зробимо схематичний малюнок і позначимо: падаючий світловий промінь SO, відбитий промінь OK, заломлений промінь OB, перпендикуляр MN, опущений до межі поділу двох середовищ через точку O падіння променя, кут падіння a, кут відбивання p, кут заломлення g.

Змінюючи положення джерела світла, змінюємо кут падіння. Вимірювання показують, що відповідно змінюється й кут заломлення.

Поглинання та пропускання.

Розсіювання.

Направлене та розсіюване відбиття пропускання.

Коефіцієнт яскравості.

коефіцієнт яскравості визначається як відношення яскравості поверхні в заданому напрямку до яскравості ідеальної дифузійної поверхні, що знаходиться в тих же умовах освітлення. Коефіцієнт яскравості відповідно до цього визначення залежить від умов освітлення і є не тільки характеристикою матеріалу поверхні, тому коефіцієнт яскравості визначають залежно від умов освітлення. Найбільше значення на практиці має коефіцієнт яскравості при дифузному і при спрямованому освітленні.

Яскравість променя.

Яскра́вість — світлова характеристика тіл, які є джерелами світла. Відношення сили світла, що випромінюється поверхнею в одиницю тілесного кута до площі її проекції в площині, перпендикулярній напряму спостереження. Одиниця вимірювання СІ: кд/м2. Існують також інші одиниці вимірювання яскравості — ніт, стильб.

Розрізняють фотомеричну яскравість і яскравість, яка сприймається оком людини.

Просторова освітлюваність.

Освітленість — освітлення поверхні, що створюється світловим потоком, який падає на поверхню. Одиницею вимірювання освітленості є люкс. На відміну від освітленості, вираз кількості світла, відображеного поверхнею, називається яскравістю.

Освітленість прямо пропорційна силі світла джерела світла. При віддаленні його від освітлюваної поверхні, її освітленість зменшується обернено пропорційно до квадрата відстані.

Коли проміння світла падає похило до освітлюваної поверхні, освітленість збільшується пропорційно косинусу кута падіння проміння.

6 РОЗПОВСЮДЖЕННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ В БІОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.

Основні фізичні принципи взаємодії оптичного випромінювання з біотканинами.

Однією з центральних проблем в установці механізму біологічної дії світла є питання про природу фоторецепторів — речовин, які поглинають діюче випромінювання і тим самим беруть участь в перших стадіях процесу. До них, в першу чергу, відносять пігменти, які характеризуються вибірковим поглинанням в тій чи іншій частині спектра оптичного діапазону. Основною властивістю фотонної терапії є те, що світло видимого та інфрачервоного діапазонів спектру нормалізує роботу регуляторних систем організму людини (імунної, ендокринної та центральної нервової) . Під дією світла видимого та інфрачервоного діапазонів спектру підвищується еластичність стінок кровоносних судин, підвищується еластичність еритроцитів, зростає кисень-транспортна функція крові, прискорюються процеси регенерації тканин, нормалізуються реологічні показники крові. Світло видимого та інфрачервоного діапазонів спектру має протизапальну, протинабрякову, загоюючу і болезаспокійливу дію, нормалізує артеріальний тиск Світло видимого та інфрачервоного діапазонів спектру не має протипоказань до застосування в якості терапевтичного чинника.

Фізіологічна дія світла залежить від довжини хвилі випромінювання і кількості поглинених тканиною квантів. ІЧ випромінювання з довжинами хвиль від 0,8 мкм до 1,2 мкм має глибину проникнення в біологічні тканини до 80 мм; з довжинами хвиль від 1,5 мкм і більше має глибину проникнення до 50 мкм, тому що практично повністю поглинається водою. Енергія ІЧ (довжина хвилі 830 нм) і видимого червоного (685 нм) випромінювання при поглинанні тканинами переходить, в основному, в теплоту, викликаючи посилення кровообігу, випоту і обміну речовин в тканинах, що сприяє розсмоктуванню запальних вогнищ і зменшенню інтенсивності больового синдрому не тільки в місці безпосередньої дії на шкіру, але і у внутрішніх органах. Оптичні технології, які застосовують ІЧ випромінювання, з успіхом використовуються у дерматології, стоматології, неврології, гінекології, урології, проктології; для лікування захворювань органів дихання, серцево-судинної та нервової систем, опорно-рухового апарату, а також при травмах, опіках, відмороженнях, у загальній фізіотерапії і рефлексотерапії. Під впливом ІЧ випромінювання може з’явитися еритема, що утворюється за рахунок розширення поверхневих кровоносних судин. Деякі лікарські засоби, мазі на вазеліні, фарбники (наприклад, эозин, метиленовий синій), метаболити, що входять до складу жовчі, гематопорфирин, тощо, здатні підвищувати чутливість організму до світла і можуть провокувати розвиток важких загальних та місцевих реакцій на ділянках тіла, що піддалися опромінюванню, набряків і навіть некрозу. Крім фототерапії інфрачервоним випромінюванням, існують такі варіанти світлолікування: 1. УФ-терапія з використанням короткохвильового (100–275 нм), средньохвильового (276–320 нм) та довгохвильового (321–400 нм) УФ-випромінювання. Це, наприклад, екстракорпоральне опромінення крові, терапія деяких захворювань кожі, тощо. 2. Хромотерапія (кольоротерапія) —

лікувальне застосування видимих світлових променів у діапазоні спектра 401–780 нм з використанням світла окремої довжини хвилі або вузької спектральної смуги. Відповідно особливостям фотобіологічної взаємодії, промені окремої частини спектрального діапазону мають різну вибірковість і глибину поглинання. Промені у спектральному діапазоні 590–760 нм максимально глибоко проникають крізь шкіру — до 3–4 см, а в діапазоні 400–430 нм — до 0,5см. Зорова рецепція забезпечує розвиток психофізіологічних реакцій на різні кольори. При тому, червоне світло (630–660 нм) активізує, зігріває, підвищує емоційний тонус, усуває наслідки загальмованості, занепаду сил; оранжеве (600–630 нм) — відновлює, пожвавлює, зігріває, стимулює, знімає скутість, м'яко стимулює емоційний тонус і відновлює нервові процеси; жовте (570–600 нм) — укріплює, м'яко стимулює, підсилює підпорогові процеси, виводить із заціпеніння, укріплює нервову систему; зелене (520–550 нм) — врівноважує, розслабляє, заспокоює, знімає напругу, ослабляє біль, підтримує психофізичний баланс; блакитне (480–510 нм), синє (440–470 нм) — заспокоює, охолоджує, пом'якшує, прояснює свідомість, нормалізує баланс процесів збудження/гальмування, знижуючи перезбудження, концентрує внутрішню енергію; фіолетове (400–430 нм)— надихає, стимулює розумову працездатність, знижує нервове збудження, притупляє біль. Особливостями дії хромотерапії є психофізичний (седативний або збуджуючий), інформаційний, тепловий, імуностимулюючий ефекти. Квазі-лазеротерапія — своєрідний варіант хромотерапії з використанням діодів, які випромінюють світло в межах того чи іншого кольору. Вона відрізняється від лазеротерапії тим, що остання використовує монохроматичне світло — наприклад, гелій-неоновий лазер має довжину хвилі тільки 632,8 нм, а червоний квазілазер випромінює світло в межах 671–780 нм. 3. Лікування білим світлом при використанні всього оптичного спектру, яке було поширене у медицині ще з кінця XIX ст. Фототерапія білим світлом з впливом на зоровий аналізатор — лікувальний метод, в якому використовується світло переважно (близько 80 %) видимого діапазону (довжина хвилі 401–780 нм) і частково (15–20 %) ІЧ (780-3000 нм) з виключенням УФ випромінювання. Механізм її дії — загальний для світлолікування. Біле світло надає загальностимулюючий вплив на залози внутрішньої секреції, включаючи епіфіз. ФТ цього виду застосовується, коли виникають сезонні та несезонні депресії; при наявності високої маси тіла (ожиріння); передменструального синдрому; інсомнії (безсоння); психовегетативних порушень; дистонічних гіперкінезів; паркінсонізму; тощо. ФТ як варіант «найбільш природного» лікування (людина постійно знаходиться в оточенні

природного ЕМВ) веде до значних загальних та специфічних реакцій на різних рівнях організму та терапевтичної дії. Якщо ми розглядатимемо окрему клітину, то спостерігатимемо відновлення порушеного мембранного потенціалу; прискорення праці іонних помп; відновлення активності мітохондріальних окислювальних процесів (тканинного дихання); зменшення перекисного шляху окислення; запуск нормального обміну речовин і енергії (зменшення дефіциту АТФ); стимуляція мітотичної активності, регенерації. У формених елементах крові мають місце: пряма фотомодифікація з генералізацією ефекту при освітленні від 1–3% до 30 % об'єму циркулюючої

крові; зменшення перекисного окислення (за умов адекватної дози) у мембранах еритроцитів та лейкоцитів протягом не менш 24 годин; підвищення осмотичної стійкості еритроцитів; відновлення рецепторної функції фагоцитів; посилення фагоцитарної активності лейкоцитів, пролонгація їх функціонування; посилення вироблення антитіл і імуноглобулінів; стимуляція функції тромбоцитів. У рецепторах відбувається регенерація при їх пошкодженні; відновлення нормальних взаємовідносин (відносної кількості) різних рецепторів; стимуляція продукції антиалгогенних субстанцій. У шкірі, слизових оболонках спостерігаються: прискорення регенерації та активація епітелізації ран, ерозій, виразок та ін.; зменшення запальних процесів та алергічних реакцій; прискорення розсмоктування гематом, свіжих рубців; покращення косметичного стану; стимуляція імунокомпетентних клітин Лангерганса. У сполучній тканини — стимуляція протизапальних процесів; покращення мікроциркуляції. На рівні внутрішніх органів має місце підвищення «працездатності» за рахунок зменшення перекисного окислення та ін. На рівні організму — відновлення і стимуляція імунної системи в цілому з підвищенням стійкості до інфекційних захворювань; ефекти протизапальний та знеболюючий; системно-регулюючий та стресовий; гормонорегулюючий та ін. Висновок Подальший розвиток фотонних технологій для фотомедицини є досить перспективною галуззю і вимагає більшого вкладення в неї сил й ресурсів. При цьому слід вирішувати фізикотехнологічні проблеми підвищення еквівалентної енергетичної ефективності діодних джерел світла, в яких враховуються інформаційнобіологічні аспекти, пов’язані з особливостями створення такими джерелами інформаційного потоку і його сприйняття людиною. Розробки, направлені на ефективність оптикоелектронних джерел, є безумовно, перспективними. Реверсивне включення світлодіодних гетероструктур для реєстрації параметрів випромінювання в динамічному режимі дозволяє регулювати за допомогою вбудованого мікропроцесора інтенсивність і частоту світлових імпульсів кожного заданого кольору і забезпечити інтелектуалізацію самого процесу опромінювання. Застосування інтегральних діодних джерел світла забезпечує широкі можливості покращення здоров’я людини і є перспективним для застосування в медицині.

Аналіз математичних моделей взаємодії оптичного випромінювання з біотканинами для аналізу кровонаповнення

Моделювання біологічних систем є важливим завданням системної та математичної біології . Обчислювальні системи біології націлені на розвиток та використання ефективних алгоритмів, структурних даних, візуалізації та засобів комунікації з метою комп'ютерного моделювання біологічних систем. Це передбачає використання комп'ютерного симулювання біологічних систем, включаючи як клітинні підсистеми (наприклад, мережі метаболітів і ферментів, які містять обмін речовин, сигнальні шляхи і генні регуляторні мережі), так і аналіз та візуалізацію складних з'єднань цих клітинних процесів .

Штучне життя або віртуальна еволюція намагається зрозуміти еволюційні процеси за допомогою комп'ютерного моделювання простих форм життя.

Зрозуміло, що несподіване виникнення властивості складної системи є результатом причинно – наслідкової взаємодії простих та комплексних частин. Біологічні системи проявляють численні важливі приклади становлення

властивостей в складній взаємодії компонентів. Традиційне вивчення біологічних систем передбачає відновлювальні методи, в яких дані зібрані в категорії, такі як концентрація з плином часу відповідно до певного стимулу. Комп'ютери мають вирішальне значення для аналізу і моделювання цих даних. Мета полягає в тому, щоб створити актуальні в реальному часі моделі систем відповідно до навколишнього середовища та внутрішніх подразників, таких як модель ракової клітини, щоб знайти слабкі місця в його сигнальних шляхах, або моделювання мутацій іонних каналів, щоб побачити ефекти на кардіоміоцити і в свою чергу, залежність від биття серця . Монографія цієї теми стисло поєднує обширну кількість опублікованих досліджень у цій області до 1987 року , включаючи підрозділи в наступних галузях: комп'ютерне моделювання в біології та медицині, моделі артеріальної системи, нейронні моделі, біохімічні мережі та мережі коливань, квантові автомати, квантові комп'ютери в галузі молекулярної біології та генетики, моделювання раку, нейронних мереж, генетичних мереж, абстрактна реляційна біологія, система обміну речовин і реплікації, застосування теорії категорій в біології та медицині, теорія автоматів, клітинні автомати, моделі трансляції і повне самовідтворення, хаотичні системи в організмах, реляційна біологія та організменні теорії. Цей опублікований звіт також включає 390 посилань на рецензовані статті багатьох авторів .

Створення клітинної моделі було особливо складним завданням системної та математичної біологій. Це включає в себе використання комп'ютерного моделювання багатьох клітинних підсистем, таких як мережа метаболітів і ферментів, які містять обмін речовин, сигнальних шляхів і генних регуляторних мереж як аналізу, так і візуалізації складних з'єднань цих клітинних процесів . Комплексна мережа біохімічних процесів реакцій транспортування та їх просторової організації складає розвиток прогностичної моделі живої клітини – грандіозний виклик 21 -му століттю. У 2006 році Національний науковий фонд (NSF) кинув грандіозний виклик системній біології в 21 століття - побудова математичної моделі всієї клітини. Проект E - Cell спрямований на те, "щоб зробити можливим точне моделювання клітин на молекулярному рівні" CytoSolve - розроблена В.А. Шива Аяйдурай і С. Форбс Дьюї –мл., Департаменту біологічної інженерії в Массачусетському технологічному інституті - запропоновано спосіб моделювання всієї клітини, динамічно інтегруючи кілька моделей молекулярних шляхів. Обчислювальна модель цілої клітини для бактерії Mycoplasma genitalium, включає всі її 525 генів, генних продуктів і їх взаємодії, була побудована вченими з Стенфордського університету та інституту Дж. Крейга Вентера і опублікована 20 липня 2012 року в журналі «Клітина». Динамічна комп'ютерна модель внутрішньоклітинної сигналізації послужила основою для Merrimack Pharmaceuticals , що дозволило визначити ціль для їхньої ракової медицини MM -111. Завданням мембранного обчислення є моделювання спеціальної клітинної мембрани.

Моделювання з відкритим вихідним кодом С. Елеганс на клітинному рівні вивчається спільнотою OpenWorm. Досі побудова фізичного двигуна Gepetto та моделі нейронного зв’язку і м'язових клітин були створені у форматі NeuroML .

Структура білка передбачає тривимірну структуру білка з його амінокислотної послідовності, тобто - третинну структуру білка за його первинної структури . Це одна з найважливіших цілей, переслідуваних біоінформатикою та теоретичною хімією. Передбачення структури білка має велике значення в медицині (наприклад, у розробці лікарських препаратів) і біотехнології (наприклад, в конструкції нових ферментів). Кожні два роки продуктивність сучасних методів оцінюється в експерименті CASP .

Проект «Блакитного Гена» є спробою створити синтетичний мозок за допомогою реверсивної інженерії мозку ссавців аж до молекулярного рівня. Мета проекту, заснованого у травні 2005 року у Політехнічній школі Інституту мозку в Лозанні, Швейцарія є вивчення архітектурних і функціональних принципів мозку. Проект очолює директор Інституту, Генрі Маркрам. Використання нейронного програмного забезпечення Майкла Хайнса на суперкомп'ютері Блакитного Гена відрізняється тим, що моделювання складається не просто зі штучної нейронної мережі, але й частково включає в себе біологічно реалістичну модель нейронів. Його прихильники сподіваються, що в кінцевому підсумку вона проллє світло на природу свідомості. Є ряд підпроектів , в тому числі «Cajal Blue Brain», який координується з одного боку Суперкомпютером і Центром Візуалізації Мадрида з іншого (CeSViMa), та інші керовані університетами і незалежними лабораторіями у Великій Британії, США та Ізраїлю. Проект «Людський мозок» ґрунтується на проекті «Блакитного мозку».Це один з шести основних проектів у Технологічній Дослідницькій Програмі Розвитку Майбутньої Інженерії Європейської комісії, що конкурують за фінансування у мільярд євро.

В останнє десятиліття ми стали свідками появи все більшого числа симуляцій імунної системи.

Проект «Віртуальна печінка» - це дослідницька програма вартістю 43 млн. євро заснована урядом Німеччини, що складається з сімдесяти дослідницьких груп розподілених по всій Німеччині. Мета полягає в створенні віртуальної печінки, динамічної математичної моделі, яка відтворює фізіологію печінки людини, морфологію та її функції.

Можна моделювати прогрес більшості інфекційних захворювань, математично виявити ймовірні наслідки епідемії або допомогти управляти ними за допомогою вакцинації. Ця область намагається знайти параметри для різних інфекційних захворювань і використовувати ці параметри, щоб зробити корисні розрахунки впливу програми масової вакцинації.

7 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕХАНІЗМІВ ВЗАЄМОДІЇ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З БІОЛОГІЧНИМИ СИСТЕМАМИ.

Принципи лазерної діагностики.

Лазерна діагностика являє собою невозмущающее вплив на біооб'єкти, що використовує когерентність лазерного випромінювання. Перелічимо основні методи діагностики.

Лазерна діагностика водних середовищ має не багатьомбільш ніж десятирічну історію, проте ресурси її далеко не вичерпані, вона тільки лише вступає в зрілий вік.

Методи лазерної діагностики дозволяють проводити вимірювання на великих відстанях від досліджуваного об'єму. При цьому не потрібно проводити відбір пробі подальший хімічний аналіз. Результати вимірювань можуть бути одержані майже миттєво. Навіть це далеко не повне перерахування достоїнств показує унікальність методів лазерного зондування атмосфери.

Принцип дії лазерної діагностики наступний: піддією лазерного випромінювання виникає флуоресцентне свічення, по спектральних характеристиках якого визначається склад і концентрація забруднюючих речовин.

Схема виникнення до-плеровского зсуву частоти. Найбільш розвиненим розділом лазерноїдіагностики потоків є лазерна анемометр - сокупность оптичних методів, призначених для дослідження структури газо - і гідродинамічних потоків за допомогою лазерів.

У чому полягає принцип лазерної діагностики потоків рідини і газу.

ВОстанніми роками успішно розвивається лазерна діагностика потоків, що представляє собою сукупність методів розв'язання зворотної задачі взаємодії лазерного випромінювання з досліджуваної середовищем.

Можливості застосування камер з ЕОП в лазерної діагностики сильнообмежені.

Типовий сигнал ЛДІС. Частинки - алюміній, dpm 20 мкм, vpm 500 м /с. Виміри проводилися на установці, оснащеній різними засобами лазерної діагностики, які включали в себе ЛДІС, тіньові і шліри-методи оптичної діагностики, схемулазерного ножа для реєстрації треків частинок і вимірювання їх швидкості методом треків.

при дослідженні параметрів прікатодном плазми з використанням швидкісної лазерної діагностики були виявлені щільні плазмові освіти на відстанях вкілька мікрон від поверхні катода. Ми вважаємо, що виникнення плазмових утворень поблизу катода пов'язано із взаємодією плазмових струменів і крапель, що випускаються катодним плямою вакуумної дуги. Рассмотрім цей ефект докладніше.

В останній часпроблемі утворення металевих кластерів, що негативно впливають на якість металевих дзеркал в приладах лазерної діагностики плазми в термоядерних установках, приділяється увага ще й у зв'язку з перспективою використання лазерів у космосі.

Доводи вкористь використання концепції мікроламінарних пламен для опису турбулентного горіння попередньо перемішаної суміші можна отримати з експериментів з лазерної діагностики плоским 2D променем.

Таким чином, наведені результати досліджень свідчать про можливостіпрактичного використання великої групи нелінійних і когерентних оптичних ефектів в якості фізичної основи нових дистанційних методів лазерної діагностики навколишнього середовища.

Коротко розглянуті принципи виміру тиску, температури, швидкостей, витрат і більш докладно - методи, які часто використовуються всучасному експерименті, але слабо висвітлені в навчальній літературі, - лазерна діагностика, вимірювання турбулентності і характеристик прикордонного шару, вимірювання теплових потоків, діагностика дисперсних потоків, хроматографічні дослідження та методи дослідженняявищ на обертових об'єктах. У заключній главі другій частині розглянуті принципи автоматизації експериментальних робіт, схеми та можливості призначених для цього інформаційно-вимірювальних систем.

Для отримання необхідної (заданої) товщинипокриття необхідно сформувати двофазну (газопорошковую) струмінь з постійною витратою частинок і рівномірним розподілом їх по перетину сопла. Проведені експериментальні дослідження з використанням лазерної діагностики показали, що найбільш оптимальним є введення газопорошковой суміші (із дозатора) по осі сопла. Значні паралельні зміщення введення призводять тільки до часткового заповнення розчину сопла, а також до сепарації частинок (в залежності від їх розміру) і в результаті до неконтрольованого зміни ширини смуги напилення.

Серед традиційних методів дослідження плазми порівняно докладно обговорюються питання плазмової спектроскопії. Серед нових напрямків більш детально розглянуті корпускулярна і лазерна діагностика плазми.

Разумеется, практично у всіх експериментах по лазерній діагностиці застосовуються ОКГ, що працюють в режимі імпульсної добротності.

Представлений новий метод нанесення покриттів - холодне газодинамічне напилення (ХГН), що полягає у впливі на оброблюваний виріб високошвидкісним потоком дрібних (50 мкм) металевих частинок, прискорених надзвуковий струменем холодного або слабоподогретого газу. Викладені наукові основи технології холодного газодинамічного напилювання і, зокрема, описані: газодинамічні установки для формування надзвукових двофазних потоків (газ тверді частинки); системи лазерної діагностики. Наведено дані, що відображають характер ударної взаємодії частинок з перешкодою, їх високошвидкісної деформації і пластичного розтікання матеріалу частинок; особливості локального енерговиділення та інтенсифікації фізико-хімічної взаємодії на кордонах контакту з виникненням хімічних зв'язків і утворенням покриттів ХГН. Представлені дані про мікроструктурі і фізико-технічних властивостях матеріалів покриттів.

Здається, що трьох наведених вище прикладів цілком достатньо, щоб оцінити ефективність застосування нових технічних рішень в медицині. Звичайно ж, на таких доступних прикладах простіше всього пояснити суть винаходу. Але залишити за бортом нашої розповіді більш ефективні напрями

вдосконалення медичної техніки теж несправедливо. В останні роки, наприклад, в діагностику захворювань широко вторглися ЕОМ. Комп'ютерна томографія, автоматизовані системи функціональної діагностики - вражаючі за технічною суттю і функціональними можливостями об'єкти. Лазерна хірургія, лазерна терапія, лазерна діагностика - ці словосполучення давно не дивують медиків. Та й на кольорових вкладках популярних видань все частіше інтригуюче миготить рубіновий промінь лазера.

Розповсюдження світла в багатошарових тканинах.

Взаємодіючи з речовиною, світло розсіюється і поглинається. При переході з одного середовища в інше змінюється швидкість розповсюдження світла, що призводить до заломлення. Поряд із заломленням на межі двох середовищ світло частково відбивається. Заломлення та відбиття світла використовується в різноманітних оптичних приладах: призмах, лінзах, дзеркалах, що дозволяють формувати зображення.

Вплив лазерного випромінювання на біологічний матеріал або реакція живої тканини на це випромінювання, обумовлено взаємодією фотонів і молекул або з'єднань молекул тканини. Атомарні і молекулярні процеси і наступні біологічні реакції вияснені ще не цілком. Відомі процеси можуть бути підрозділені на фотохімічну взаємодію, термічну взаємодію і нелінійні процеси.

Ступінь того або іншого впливу залежить:

а) від властивостей лазерного випромінювання (довжина хвилі, густота енергії, тривалість опромінення і частота повторення);

б) від властивостей біологічного матеріалу (коефіцієнт поглинання, коефіцієнт розсіювання, густота і т.д.).

У залежності від довжини хвилі, густоти енергії і часу впливу лазерного випромінювання ефект визначається в основному двома внутрішніми параметрами тканини: з одного боку, оптичними властивостями тканини, що опромінюється і, з іншого боку, її термічними властивостями.

При попаданні лазерного променя на тканину можуть спостерігатися три процеси: відбиття, поглинання і/або пропускання – тільки незначний відсоток випромінювання відбивається безпосередньо від поверхні. Промені, що проникають в тканину промені частково поглинаються, частково розсіюються і частково пропускаються.

У залежності від довжини хвилі випромінювання, що падає відбивається до 60% випромінювання. Розсіювання залежить від негомогенних структур тканини і визначається різними показниками заломлення в різних шарах і різницею між шарами і навколишнім їхнім середовищем. Хвилі з довжиною набагато більшою, ніж діаметр шару (^{3} 10 мкм), розсіюються клітинними структурами лише в незначному ступені. Але тому що електромагнітний спектр широко використовуваних лазерів простягається від ІЧ (1 мм-0,78 мкм) до УФ (0,38-0,10 мкм) діапазону довжин хвиль, ми практично завжди маємо справу з розсіюванням. Глибину проникнення для довжини хвиль більше 1,0 мкм можна розрахувати на основі закону Ламберта-Бера в першому наближенні

Розсіювання в біологічній тканині залежить від довжини хвилі лазерного променя. Випромінювання ексимерного лазера УФ діапазону (193, 248, 308 і 351 мкм), а також ІЧ-випромінювання 2,9 мкм ErYAG-лазера і 10,6 мкм CO_2-лазеру мають глибину проникнення від 1 до 20 мкм. Тут розсіювання грає

другорядну роль. Для світла з довжиною хвилі 450-590 нм, що відповідає лініям аргону, глибина проникнення складає в середньому 0,5-2,5мм. Як поглинання так і розсіювання грають тут значну роль. Лазерний промінь цієї довжини хвилі хоча і залишається в тканині колімованим у центрі, але він оточений зоною з високим розсіюванням. Від 15% до 40% енергія падаючого пучка світла розсіюється. У області спектра між 590 і 1500 нм, у якій входять лінії Nd:YAG лазера 1,06 і 1,32 мкм, домінує розсіювання. Глибина проникнення складає від 2,0 до 8,0 мм.

У діапазоні від 600 до 1200 нм випромінювання глибше проникає в тканину, із мінімальними втратами на розсіювання і поглинання. У цьому діапазоні випромінювання може досягати до глибоко розташованих об'єктів. Такі лазери як аргоновий лазер, лазер на барвнику, Nd:YAG- лазер із подвоєнням частоти, Nd:YAG-лазер, діють переважно на гемоглобін, меланін і інші органічні речовини і тому мають коагуляційний ефект. CO2-лазер, що генерує на довжині хвилі 10,6 мкм, або ErYAG-лазер із довжиною хвилі генерації 2,9 мкм через високу ступінь поглинання енергії випромінювання водою може застосовуватися для розрізу тканини.

Методи лазерного опромінення: лазеропунктура; методи визначення місцерозташування БАТ; фізіологічні механізми дії акупунктури на організм; дія лазерного випромінювання на кров; про молекулярний механізм дії НІЛВ видимого; нелінійні оптичні властивості опромінених біотканин; лазерна літотріпсія

Лазеропунктура - (синоніми: лазеротерапія, ЛТ, низкоинтенсивная лазерна терапія, low-level laser therapy, LLLT) - один з методів фізіотерапії, лікувальне застосування випромінювання оптичного діапазону, джерелом якого є лазер, особливістю такого світлового потоку є наявність однієї фіксованої довжини хвилі (монохроматичності світло). Вивчення впливу лазерного світла малої потужності на різні біологічні об'єкти почалося практично відразу після появи самих лазерів, тобто на початку 60-х років XX століття.

Лазеропунктура - метод фізіотерапевтичного лікування, при якому на точки акупунктури впливає лазерне випромінювання. При цьому лазерне випромінювання має свою дію без порушення цілісності шкірних покривів пацієнта (не виконується прокол шкіри голкою). Відсутність пошкоджень шкіри виключає ймовірність інфікування ранок, що залишаються після традиційної голкорефлексотерапії. Тому метод широко застосовується у осіб з ослабленим імунітетом - у пацієнтів зі СНІДом, у літніх, у дітей, у осіб зі схильністю до алергічних реакцій.

Для лазеропунктури поверхнево розташованих точок застосовують випромінювання червоного спектру, а для розташованих глибше - інфрачервоного спектра. Щоб зменшити втрати лазерного випромінювання, використовують контактне розташування світловода (безпосередньо стосується шкіри) з періодичним натисканням на нього. Лазерне випромінювання низької інтенсивності від 1 до 10 Гц надає тонізуючу дію, а високоінтенсивне від 20 до 200 Гц - пригнічує активність органів і систем, заспокоює нервову систему. Основні ефекти лазеропунктури: зменшення інтенсивності реакцій запалення (протизапальний ефект), знеболювання, розслаблення гладких м'язів, що входять до складу стінок внутрішніх органів, - шлунка, кишечника, бронхів,

сечового міхура і т.д. розширення судин, стимуляція процесів обміну в тканинах і відновлення клітинних і тканинних структур. Під час сеансу лазеропунктури вплив може надаватися на аурікулярние або корпускулярні точки. Аурікулярние точки розташовані на вушній раковині, стимуляція цих точок призводить до порушення або заспокоєння певних зон організму.

Корпускулярні точки - це точки на поверхні тіла, також мають рефлексогенні зв'язок з певними органами або структурами тіла. Параметри лазерного випромінювання і тривалість процедури для зазначених точок різна. Щільність потоку потужності при впливі на корпускулярні точки вище, як і тривалість впливу. Якщо час дії на одну корпускулярну точку не повинно перевищувати 30 секунд (зазвичай від 10 до 20 секунд), то для аурикулярних точок цей параметр не перевищує 10 секунд (від 3 до 5 секунд в середньому). Кількість точок, на які впливає лазерне випромінювання протягом однієї процедури, - не більше 10. Курс лікування складається з 10-15 сеансів лазеропунктури. Під час сеансу слід уникати попадання лазерного променя на родимки і пігментні плями.

Показання

Захворювання серцево-судинної системи:

- артеріальна гіпертензія I-II ступеня.

Захворювання нервової системи:

- остеохондроз хребта з неврологічними проявами;
- мігрень;
- неврози;
- неврити;
- нейропатія лицевого нерва;
- поліневропатії;
- периферичний парез кінцівки.

Захворювання шлунково-кишкового тракту:

- хронічний гастрит, виразка шлунка і дванадцятипалої кишки.

Хвороби органів дихання:

-бронхіальна астма.

Больовий синдром різного походження.

Протипоказання:

- Доброякісні та злоякісні пухлини.
- Пієлонефрит.
- Активна форма васкуліту - запалення дрібних кровоносних судин, що супроводжує багато системні захворювання сполучної тканини.
- Хронічні захворювання внутрішніх органів в стадії декомпенсації.

8 ФОТОФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ.

Поглинання

процес втрати енергії потоком електромагнітного випромінювання внаслідок взаємодії з речовиною. Кількісні характеристики процесу поглинання вивчає фотометрія. Залежність поглинання від частоти задає спектр поглинання.

Альтернативним до поглинання процесом є розсіяння електромагнітного випромінювання, частковим випадком якого є відбивання електромагнітних хвиль на границі розділу середовищ.

У класичній фізиці поглинання зумовлене вимушеними коливаннями електричних зарядів в змінному полі електромагнітної хвилі за тієї умови, коли існує канал дисипації енергії цих коливань, зумовлений, наприклад, тертям. У квантовій фізиці поглинання відбувається порціями, квантами внаслідок переходів квантової системи між різними квантовими станами.

Поглинута енергія може перейти в тепло, бути випроміненою в процесі фотолюмінесценції, спричинити фотохімічні реакції тощо.

Дифузія і дрейфування носіїв.

ДИФУЗІЯ (від лат. diffusio – розповсюдження, поширення, розтікання) – взаємне проникнення одна в одну дотичних речовин внаслідок руху їхніх частинок (атомів, молекул, іонів, електронів, а також квазічастинок – у конденсованому середовищі). Д. відбувається в напрямі зменшення концентрації частинок у речовині й призводить до їхнього рівномір. розподілу в займаному об’ємі (до вирівнювання хім. потенціалу). Можлива у газах, рідинах і твердих тілах, причому дифундують частинки як різних (гетеродифузія), так і однакових (самодифузія) елементів. Різницю між кількістю частинок, що перетинають певну площу в обох напрямах, прийнято називати дифузій. потоком. З місць із високою концентрацією рухається більше частинок, чим з низькою. В основі явищ Д. лежить єдиний механізм атомар. (молекулярного) переносу маси. Якщо в системі підтримується нерівномір. розподіл т-ри або на неї діють накладення тиску, перепади т-р, електр. струм чи неоднорідне електр. поле, то відповідно відбувається бародифузія, термодифузія, електродифузія (електроперенесення), у результаті яких установлюється нерівномір. розподіл концентрації. Для одномір. Д. в ідеал. розчинах за відсутності зовн. сил, відповідно до 1-го закону Фіка (відкритий 1855 нім. вченим А. Фіком), вектор щільності потоку частинок пропорційний і протилежний за напрямом градієнта їхньої концентрації. Коефіцієнт Д. (пропорційності) за Міжнар. системою одиниць – м2/сек.

Дрейф носіїв заряду - Рух носіїв заряду, зумовлений тільки дією електричного поля.

Фотогенерація і рекомбінація носіїв.

Фотогенерація — частковий випадок (типовий етап для твердих фотокаталізаторів) фотозбудження, яке приводить до утворення вільних носіїв (пари електрон—дірка), екситонів, електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні, при поглинанні світла напівпровідником чи ізолятором.

Рекомбінація - зникнення пари вільних носіїв протилежного заряду в середовищі з виділенням енергії.

У напівпровідниках можливі наступні варіанти рекомбінації:

міжзонного - безпосередній перехід електронів в валентну зону, істотна у власних напівпровідниках і напівпровідниках з вузькою забороненою зоною з мінімальною кількістю дефектів;

через проміжні рівні в забороненій зоні, істотна в домішкових напівпровідниках.

У зразках з великим значенням поверхні на одиницю об'єму значно зростає роль рекомбінації на поверхневих станах (поверхневої рекомбінації).

Поверхнева рекомбінація.

Поверхня напівпровідника містить велику кількість обірваних (нескомпенсованих) зв’язків і являє собою розрив однорідної кристалічної структури. Обірвані зв’язки створюють велику кількість дефектів в забороненій зоні, тому поверхнева рекомбінація проявляється за механізмом Шоклі-Ріда-Холла. Аналогічно, сильне легування області емітера СЕ призводить до прояву оже-рекомбінації яка в поєднанні з поверхневою рекомбінацією обмежує час життя носіїв в емітері.

Просторовий розподіл концентрації носіїв в твердому телі, обмеженому поверхнею при нерівномірній генерації.

Електрони в твердому тілі є ферміонами, тобто такими квазічастинками, що не можуть мати однакові значення квантових чисел в одноелектронному наближенні. Тому для побудови основного стану твердого тіла, для якого відомі одноелектронні стани, можна вдатися до наступної процедури. Спочатку виберемо рівень із найнижчою енергією й помістимо на нього два електрони із протилежними спінами, потім заповнимо наступний рівень із дещо більшою енергією, і чинитимемо так доти, доки не використаємо всі електрони твердого тіла. Найвищий заповнений рівень і буде рівнем Фермі для даної твердотільної системи.

У власне напівпровіднику рівень Фермі відповідає середній енергії електронів і дірок, якщо вони відповідно знаходяться поблизу дна зони провідності та верхнього рівня валентної зони, тобто рівень Фермі у власне напівпровіднику знаходиться посередині забороненої зони .

Якщо в напівпровідник вводяться домішки, положення рівня Фермі суттєво змінюється – створюються рівні домішок. У напівпровіднику з донорною домішкою і відповідним рівнем донорної домішки, який розташований на відстані ΔЕд від дна зони провідності, рівень Фермі знаходиться посередині між рівнем донорної домішки і дном зони провідності. Якщо у напівпровіднику присутня акцепторна домішка, то рівень Фермі знаходиться посередині між рівнем донорної акцепторної домішки та верхнім рівнем валентної зони.

Положення рівня Фермі в напівпровідниках з донорною або акцепторною домішкою визначатиметься наведеними вище рівняннями тільки за тієї умови, що концентрація електронів і дірок, обумовлена внесенням у напівпровідник відповідних домішок, у багато разів бі-льша концентрації цих носіїв струму, що властиві власне провіднику.

Зміна температури напівпровідника спричиняє зміщення рівня Фермі щодо його первісного положення. Фактор температури сильно впливає на електропровідність напівпровідника. У власне напівпрові-днику з підвищенням температури все більша кількість електронів буде збуджуватись, переборювати заборонену зону, і переходити у зону провідності. Одночасно в такій же кількості у валентній зоні створюватимуться дірки.

Квазірівні Фермі.

Квазірівень Фермі (Quasi Fermi level) — термін, що використовується в квантовій механіці і особливо в фізиці твердого тіла при описанні зміни концентрації носіїв заряду, енергії, що викликані прикладанням зовнішнього потенціалу в напівпровіднику.

Коли напівпровідник перебуває в стані термодинамічної рівноваги, тоді функція розподілу електронів на енергетичних рівнях E описується розподілом Фермі-Дірака. В цьому випадку рівень хімічного потенціалу електронної підсистеми, який фізики часто не зовсім строго називають рівнем Фермі, визначається як рівень, на якому ймовірність знаходження електрона дорівнює 1/2.

В умовах порушення термодинамічної рівноваги (наприклад при протіканні електричного струму, навіть стаціонарного), заповнення енергетичних рівнів електронами та дірками змінюється. Враховуючи той факт, що час релаксації електронів в підзонах зони провідності є значно менший у порівнянні з часом релаксації між зоною провідності і валентною зоною через заборонену зону, можна припустити, що електрони зони провідності і дірки валентної зони встановлюють рівновагу незалежно. У випадку електронів можна визначити квазірівень Фермі як такий, що визначає термодинамічну рівновагу в зоні провідності, а для дірок, як такий що визначає термодинамічну рівновагу у валентній зоні. Тут необхідно підкреслити, що при протіканні струму можна говорити швидше про термодинамічну квазірівновагу, ніж про рівновагу.

У випадку відсутності струмів і при термодинамічній рівновазі, квазірівні електронів та дірок збігаються.

9 ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ У НАНООБ`ЄКТАХ В БІОЛОГІЇ.

Густина станів у 0D-, 1D- та 2D- нанооб`єктах,

Густина станів g(E) визначає кількість квантових станів електронів на одиницю об'єму, площі або довжини (залежно від розмірності об'єкта), віднесену до одиничного інтервалу енергій. Відповідно до цього визначення густина станів дорівнює dn(E) – кількості можливих станів в інтервалі енергій від E до E + dE: g(E) = dn(E)/dE. Знання густини станів g(E) і ймовірності їх заповнення електронами w(E) дозволяє визначити розподіл електронів системи по квантових станах і описати електричні, оптичні та деякі інші властивості системи. Електрони характеризуються півцілим спіном. Тому ймовірність заповнення ними квантових станів визначається статистикою Фермі – Дірака, яка ґрунтується на принципі Паулі. 41 Порівняння впливу різної структури доцільно починати з добре дослідженої моделі – звичайного тривимірного кристала.

Квантові точки.

Квантова точка, також відома як напівпровідниковий нанокристал або штучний атом - кристал напівпровідника, розмір якого має порядок декількох нанометрів. Звичайно вони містять від 100 до 1000 електронів і мають розмір від 2 до 10 нанометрів, або 10-50 атомів, в діаметрі.

Явище локації.

Локація - визначення місцезнаходження чого-небудь. Для визначення місцезнаходження в техніці використовують локатор. За принципом дії їх розрізняють, залежно від виду використовуваного сенсора. Наприклад, акустичний сенсор використовує звуколокацію, детектора радіохвиль - радіолокацію.

Закономірності зміни оптичних явищ у напівпровідниках при переході від масивного кристалу до нанорозмірного.

В спектрах поглинання напівпровідників, як і аморфних, є смуга власного поглинання, положення краю якої визначає ширину оптичної забороненої зони. Коефіцієнт оптичного поглинання напівпровідників a(w) помітно падає до деякої граничної частоти w0. Тому в залежності від способу отримання напівпровідника спостерігається два типи поведінки:

коефіцієнт оптичного поглинання різко обривається по порогової частоті, практично падаючи до нуля, утворюючи різкий край зони (край поглинання)

коефіцієнт оптичного поглинання тільки зменшується, залишаючись кінцевим в області частот, нижче порогової, утворюючи «хвіст» в спектрі поглинання.

Наявність краю поглинання можна пояснити тим, що, незважаючи на велику концентрацію локалізованих станів в забороненій зоні рухливості, оптично порушені переходи між локалізованими станами малоймовірні через велику відстань.

Частотна залежність коефіцієнта поглинання в області оптичного «хвоста» добре описується правилом Урбаха:

$$a(w) = \exp(-h(w-w0)/2\pi E).$$

де E - деяка характерна енергія. В області частот, що перевищують порогову, частотна залежність коефіцієнта поглинання досить добре описується формулою:

$$a(w) = (w-w0)^2/w.$$

Якщо порівнювати спектри поглинання напівпровідників, то крім зсуву краю поглинання в довгохвильову область спостерігається розширення спектрального максимуму, який зсувається в область коротких хвиль. Піки в спектрах a(w), що відповідають особливим точкам Вант - Хоффа в кристалічних напівпровідниках, в аморфних зазвичай «розмиваються», іноді взагалі зникаючи.

Екситонні лінії в спектрах оптичного поглинання аморфних напівпровідників, як правило, не спостерігаються.

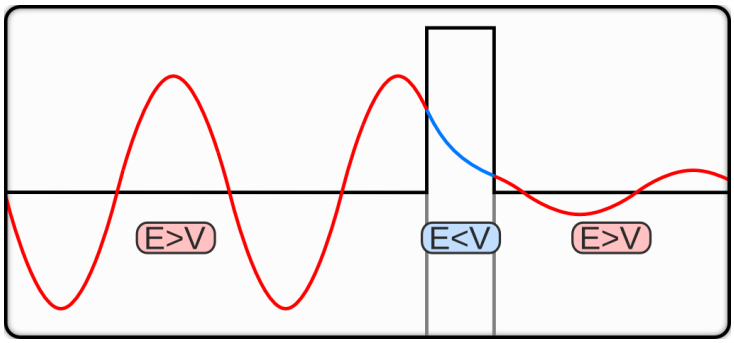
Багато напівпровідники характеризуються вираженою фотопроводимостью, однак, на відміну від кристалічних напівпровідників, концентрація фотовозбуджённих нерівноважних носіїв струму в них може на порядок перевищувати концентрацію рівноважних при одній і тій же температурі. Залежність фотопровідності ф від інтенсивності I в більшості аморфних напівпровідників може бути описана залежністю ф = In, де 0 ,5 < n <1

Ефект макроскопічного квантового тунелювання

Тунельний ефект — фізичне явище, яке полягає в тому, що фізичний об'єкт долає потенційний бар'єр, величина якого більша від його кінетичної енергії. Найвідомішим прикладом явища є альфа-розпад. Це явище існує завдяки хвильовій природі квантових процесів, але проявляється не лише у квантових системах. Приклади тунелювання можна спостерігання і в оптиці, де процеси також описуються хвильовими рівняннями.

Термоядерний синтез можливий лише тоді, коли ядра атомів дейтерію долають кулонівський бар'єр завдяки тунелюванню крізь нього.

Важливими застосуваннями явища тунелювання є резонансний тунельний діод та тунельний мікроскоп, тунелювання використовується для розрядки елементів флеш-пам'яті. Тунелювання світла використовується у методі неповного внутрішнього відбиття та приладах, робота яких базується на ньому.



Тунелювання через бар'єр. Енергія частинки не змінюється, проте амплітуда ймовірності падає.

10 НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Нанорозмірні надпровідники.

Надпровідник є елементом або металевий сплав , який при охолодженні нижче певної порогової температури, матеріал різко втрачає електричний опір. В принципі, надпровідники може дозволити електричний струм текти без будь - якої втрати енергії (хоча на практиці ідеальний надпровідник дуже важко виробляти). Цей тип течії називається надструми.

Порогова температура нижче якої матеріал переходить в стан надпровідника позначаються як Т С , яка виступає за критичну температуру. Не всі матеріали перетворюються в надпровідниках, і матеріали , які роблять кожен має своє власне значення Т з .

Надпровідники використовуються в різних додатках, але в першу чергу в структурі Великого адронного коллайдера. Тунелі , які містять пучки заряджених частинок оточені пробірками , що містять потужні надпровідники. У надструми , які течуть через надпровідники генерують сильне магнітне поле, через електромагнітну індукцію , який може бути використаний для прискорення і направляти команду за бажанням.

Крім того, надпровідники володіють ефектом Мейснера , в якому вони скасовують всі магнітний потік усередині матеріалу, стає абсолютно діамагнітни (відкритий в 1933). В цьому випадку магнітні силові лінії фактично поїздити охолоджений надпровідник. Саме це властивість надпровідників , які часто використовуються в магнітних дослідах левітації, такі як квантовий замок бачив у квантовій левітації. Іншими словами, якщо Назад в майбутнє ховерборд стиль ніколи НЕ стане реальністю. У менш мирське застосування, надпровідники грають роль в сучасних досягненнях в області магнітної левітації поїзда, Які забезпечують потужну можливість високошвидкісного громадського транспорту, яка заснована на електроенергії (які можуть бути отримані з використанням відновлюваних джерел енергії), на відміну від невідновлюваних поточних опцій, таких як літаки, автомобілі та вугілля з харчуванням поїздів

типи надпровідників

Тип I надпровідники виступають в якості провідників при кімнатній температурі, але при охолодженні нижче Т з , молекулярний рух в матеріалі зменшує досить, щоб потік струму може рухатися безперешкодно.

Тип 2 надпровідників не є особливо хорошими провідниками при кімнатній температурі, перехід в стан надпровідника є більш поступовим, ніж 1 типом надпровідників. Механізм і фізична основа для цього зміни в стані не є, в даний час, повністю вивчений. Тип 2 надпровідники, як правило, металеві з'єднання і сплави.

Наноструктуровані кристали для фотоніки.

У 1972 році радянський фізик В.П.Биков уперше встановив можливість формування дозволених та заборонених інтервалів частот (зон) для електромагнітних хвиль (фотонів) у періодичних структурах. У 1987 році американським фізиком, який працював у Bell Communications Research, Елі Яблоновичем (Eli Yablonovitch) було вперше запроваджено поняття забороненої зони для електромагнітних хвиль (electromagnetic band gap) в

надґратках (crystal superlattice), у яких штучно створено додаткове поле з періодом, порівняним з довжиною хвилі. Ним та відомим канадським фізиком-теоретиком Джоном Сайєєвим (John Sajeev) з University of Toronto було показано: 1) в області повної фотонної забороненої зони неможливо спонтанне випромінювання, для якого потрібна наявність власних станів у спектрі випромінених фотонів; 2) фотони можуть локалізуватися на діелектричних дефектах, призводячи до утворення зв'язаних атомно-фотонних станів. Невдовзі після цього терміни «структури з фотонною забороненою зоною» (photonic band gap structures (PBG)) і «фотонний кристал» (photonic crystal) стали ключовими поняттями найновішого напрямку в сучасній оптиці. Нині всі провідні лабораторії світу, що займаються проблемами матеріалів для фотоніки, включились у пошук і дослідження нових оптичних матеріалів – фотонних кристалів. Роботи ведуться високими темпами та великими силами. Буквально кожного дня з'являються нові результати в цій області. Дослідження фотонних кристалів – одна з найгарячіших тематик у найбільших світових центрах науки, високотехнологічного бізнесу та на підприємствах військово-промислового комплексу. Вже отримані та очікувані результати в галузі фізики фотонних кристалів мають таке ж саме значення, як і створення інтегральної мікроелектроніки в 1960-і роки на основі кремнію. Серед основних методів отримання фотонних кристалів можна виділити такі: фотолітографія, голографічна фотополімеризація, стереолітографія, електронно-променева літографія, молекулярна технологія, метод колоїдного самозбирання. Отримання досконалих тривимірних глобулярних структур методом колоїдного самозбирання та широкі можливості модифікації їх оптичних властивостей шляхом інфільтрації речовинами різної хімічної природи дозволяє створювати на їх основі нові регулярні та стохастичні нанокомпозиційні матеріали з унікальними оптичними властивостями. Досягнення в області створення фотонних кристалів стимулюють розвиток фотоніки й оптоінформатики. Темпи зростання ринку фотоніки у провідних країнах світу на порядок перевищують середні темпи зростання економіки. У 2006 р. світовий ринок пристроїв і систем фотоніки складав приблизно 180 мільярдів доларів і подвоївся у 2010 р. З 2000 р. в університетах США, Англії та Німеччини почалася підготовка фахівців у галузі «Photonics» та «Optical and Photonic Engineering». Найвищою вершиною фотоніки та оптоінформатики є створення повністю оптичного нейронно-мережевого комп'ютера, можливості якого наблизяться до можливостей мозку людини. Зараз у розвинених країнах досягнуті значні успіхи на цьому напрямку.

Развиток фотоніки залучає в цю область все більшу кількість людей: від науковців і виробників до робітників торгових фірм і сфери сервісу. Зростає число споживачів оптоінформаційних систем і технологій, ринок яких швидко розширюється.

Сегнетоелектроніки.

Сегнетоелектрики або фероелектрики — речовини, які мають спонтанний дипольний електричний момент в одній із кристалічних фаз, що існує в певному діапазоні температур.

Прикладом сегнетоелектрика є сегнетова сіль, від назви якої походить назва класу речовин, а також титанат барію.

Температурний діапазон, в якому сегнетоелектрик має спонтанний дипольний момент, називається полярною областю. Кристалічна модифікація, в якій сегнетоелектрик спонтанно поляризований називається полярною фазою. Кристалічна модифікація, в якій спонтанний момент відсутній називається неполярною фазою. Температура, при якій відбувається перехід між полярною й неполярною фазами, називається температурою Кюрі.

Більшість сегнетоелектриків мають одну температуру Кюрі, вище якої їхня фаза неполярна, а нижче — полярна. Проте існують сегнетоелектрики, в яких полярна фаза існує в певному температурному діапазоні, наприклад, сегнетова сіль.

Поведінка сегнетоелектриків має багато спільних рис з поведінкою феромагнетиків.

У сегнетоелектричних кристалів існує кілька напрямків (відносно осей кристалічної ґратки), вздовж яких може бути направлений спонтанний дипольний момент. Такі напрямки називаються полярними осями. При відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрик розділяється на області повної поляризованості відносно однієї з полярних осей — домени. Якщо полярна вісь лише одна, то можливі тільки дві орієнтації доменів, і кристал має шарувату доменну структуру. Якщо полярних осей кілька, доменна структура кристала сегнетоелектрика складніша.

Завдяки існуванню доменів при відсутності зовнішнього поля сумарний дипольний момент кристала сегнетоелектрика зазвичай дорівнює нулю, але в зовнішньому полі домени переорієнтовуються. В сегнетоелектриках спостерігається діелектричний гістерезис, аналогічний магнітному гістерезису феромагнетиків.

Особливістю сегнетоелектриків, яка визначає їхнє значення для електроніки, є аномально велике значення діелектричної проникності в полярній фазі.

Завдяки великій діелектричній проникності сегнетоелектрики широко використовуються при виготовленні конденсаторів.

Наноферомагнетики.

Ферромагнетики - речовини (як правило, в твердому кристалічному або аморфному стані), в яких нижче певної критичної температури (точки Кюрі) встановлюється дальній феромагнітний порядок магнітних моментів атомів або іонів (в неметалічних кристалах) або моментів колективізованих електронів (у металевих кристалах). Іншими словами, ферромагнетик - така речовина, яке (при температурі нижче точки Кюрі) здатне володіти намагніченістю у відсутності зовнішнього магнітного поля.

властивості феромагнетиків

Магнітна сприйнятливість феромагнетиків позитивна і значно більше одиниці.

При не дуже високих температурах феромагнетики мають мимовільної (спонтанної) намагніченістю, яка сильно змінюється під впливом зовнішніх впливів.

Для феромагнетиків характерне явище гістерезису.

Ферромагнетики притягуються магнітом.

11 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНО- ТА МІКРООБ'ЄКТІВ В БІОМЕДИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

Діагностика поверхні твердого тіла та структури.

Для діагностики серцево-судинної системи застосовуються: електрокардіографи (ЕКГ) портативні й стаціонарні; спеціалізовані ЕКГ-комплекси для здобуття традиційних і довготривалих (24 год) кардіограм, зокрема з автоматичною обробкою і видачею синдромальних висновків; векторелектрокардіографи і векторелектрокардіоскани; фонокардіографи; сфігмоманометри або тонометри. До приладів для діагностичних досліджень функцій кровообігу належать реографи, які за кількістю каналів поділяються на одно- та багатоканальні. Для кількісного визначення складу крові та її аналітичних показників використовують гематологічні аналізатори. До приладів для аналізу будь-яких біологічних рідин (субстрати, ферменти, ЛП, гормони, електроліти тощо) належать універсальні біохімічні аналізатори.

Діагностичні дослідження нервової та м'язової системи здійснюються за допомогою електроенцефалографів (8-, 16-, 32-канальних), аналізаторів біопотенціалів, електроенцефалоскопів, електроміографів. Для інтегрального дослідження легень використовують метатести, бронхометатести, барометатести, спірографи, оксиспірографи, пневмотахометри, а для газоаналітичних досліджень — газоаналізатори, призначені для визначення кисню та вуглекислого газу в повітрі, що вдихається та видихається. Для локальних досліджень використовують фонопульмографи і фонопульмоскопи. На сьогодні для аналізу форсованого видиху застосовуються комп'ютерні аналізатори з пробами бронхопровокаторів і бронхолітиків, що здійснюються з використанням відповідного програмного забезпечення.

За даними ВООЗ, >75% діагнозів нині встановлюють за допомогою променевих методів або методів топічної діагностики, до яких належать класична рентгенологія, комп'ютерна рентгенівська і магнітно-резонансна томографія, ультразвукове дослідження (УЗД), радіонуклідна діагностика. Для рентгенодіагностики використовують такі апарати: стаціонарні рентгенодіагностичні апарати (РДА) загального (багатопланового) і спеціального (вузькоцільового) призначення, палатні й переносні РДА, польові та корабельні РДА, флюорографи (стаціонарного і пересувного типу), томографи. Залежно від конструкції виділяють: 1) томографи для традиційної рентгенівської томографії у вигляді окремих рентгенівських апаратів; 2) приставки томографій до звичайних рентгенівських установок; 3) комп'ютерні томографи. Радіонуклідна діагностика проводиться за допомогою радіонуклідів і радіофармацевтичних препаратів — апарати на основі ядерно-магнітного резонансу (ЯМР). УЗД проводиться за допомогою УЗ-випромінювання. Відповідно до принципу дії УЗ-прилади підрозділяють на ехоімпульсні, допплерівські, комбіновані. За функціональним призначенням виділяють універсальні та спеціалізовані прилади. Більшість відомих приладів належать до універсального типу і призначені для застосування в різних галузях медицини (в акушерстві й гінекології, хірургії, педіатрії, кардіології, урології, при абдомінальних дослідженнях). До спеціалізованих належать прилади для дослідження певних органів і систем, зокрема для дослідження серцево-

судинної системи — ехокардіографи, дослідження органа зору — ехоофтальмоскопи, ехоофтальмометри, дослідження головного мозку — ехоенцефалографи, ехоенцефалоскопи та ін.

Магнітно-резонансна діагностика проводиться за допомогою ЯМР — томографів, які дозволяють детально розглянути будь-яку ділянку тіла людини, не вдаючись до допомоги рентгену. Конструктивне вирішення приладів на основі ЯМР аналогічне комп'ютерним томографам. Для медичної термографії використовують спеціальні термографи, які дозволяють уловлювати інфрачервоне випромінювання й перетворювати його на зображення на екрані електронно-променевої трубки. Отримане зображення (термограма) реєструє розподіл тепла на поверхні тіла. Інфрачервона термографія застосовується в діагностиці різних захворювань, напр., судин кінцівок, пов'язаних із порушенням кровообігу.До приладів для загальної діагностики стану здоров'я людини можна віднести термометри (термометр медичний, електронні цифрові термометри з різним функціональним призначенням — водозахищені інфрачервоні, безконтактні інфрачервоні, інфрачервоні). Використовують також пристрої для аускультації та перкусії. Пристрої для аускультації служать для вислуховування звукових явищ, що виникають в організмі (з їх допомогою досліджують роботу серця і легень, кишечнику, стравоходу і суглобів), що здійснюється за допомогою стетоскопів і фонендоскопів. Пристрої для перкусії застосовують для дослідження внутрішніх органів за принципом резонансу. У дерматовенерології та косметології для досліджень пігментних шкірних утворень і ранньої діагностики меланом використовують дерматоскопи.

Д.п.з. необхідно виготовляти згідно з вимогами стандартів і технічних умов на вироби конкретних видів за робочими кресленнями, затвердженими у відповідному порядку. Прилади, які необхідно переносити та використовувати не лише в межах медичного закладу, але й поза ним, не повинні перевищувати за масою 25 кг; металеві частини виробів мають бути виготовлені з корозійностійких матеріалів або захищені від корозії захисними чи захисно-декоративними покриттями відповідно до ГОСТ 9.032 «Покрытия лакокрасочные», ГОСТ 9.301 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Технические условия», ГОСТ 9.302 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля». Прилади та засоби або їх складові, які піддаються дезінфекції, очищенню передстерилізації, стерилізації, мають бути стійкі до дій, установлених у НТД на способи дезінфекції, очищення передстерилізації, стерилізації. Прилади при експлуатації не повинні створювати на робочих місцях персоналу жодних шкідливих дій (опромінення та ін.), бути забезпеченими шумо- і віброізоляційними елементами тощо.

Електронна мікроскопія.

Електронна мікроскопія - сукупність методів дослідження за допомогою електронних мікроскопів (МЕ) мікроструктур тіл (аж до атомномолекулярного рівня), їх локального складу і локалізованих на поверхнях або 3 в мікрооб'ємах тіл електричних і магнітних полів (мікрополів). Електронна мікроскопія включає також удосконалення і розробку нових МЕ і інших корпускулярних мікроскопів (наприклад, протонного мікроскопа) і приставок до них; розробку методик підготовки зразків, досліджуваних в МЕ; вивчення механізмів

формування електронно-оптичних зображень; розробку способів аналізу одержуваної інформації. Об'єкти дослідження в електронній мікроскопії — звичайно тверді тіла. В просвічувальних МЕ (ПЕМ) електрони з енергіями від 1 кеВ до 5МеВ проходять крізь об'єкт, тому вивчаються зразки у вигляді тонких плівок, фольги, зрізів і т.п. товщиною від 1 нм до 10 мкм (від 10А0 до 105А0). Мікрокристали, порошки, аерозолі і т.п. можна вивчати, нанісши їх заздалегідь на підкладку: тонку плівку для дослідження в ПЕМ або масивну підкладку для дослідження в растрових МЕ (РЕМ). Поверхневу і приповерхневу структуру масивних тіл товщиною істотно більше 1 мкм досліджують за допомогою РЕМ, відбивних, дзеркальних МЕ, іонних проекторів і електронних проекторів.

Скандувальна зондова мікроскопія.

Скануючі зондові мікроскопи — клас мікроскопів для отримання зображення поверхні та її локальних характеристик. Процес побудови зображення заснований на скануванні поверхні зондом. У загальному випадку дозволяє отримати тривимірне зображення поверхні (топографію) з високої якості. Скануючий зондовий мікроскоп в сучасному вигляді винайдений (принципи цього класу приладів були закладені раніше іншими дослідниками) Гердом Карлом Біннігом і Генріхом Рорером в 1981 році. За цей винахід були удостоєні Нобелівської премії з фізики в 1986 році, яка була розділена між ними і винахідником трансмісійного електронного мікроскопа Е. Руска.

Відмінною особливістю СЗМ є наявність: зонда, системи переміщення зонда щодо зразка по 2-м (X-Y) або 3-м (X-Y-Z) координатам, реєструючої системи.

Система реєстрації фіксує значення функції, що залежить від відстані зонд-зразка. Зазвичай реєстроване значення обробляється системою від'ємного зворотного зв'язку, яка керує положенням зразка або зонда по одній з координат (Z). В якості системи зворотного зв'язку найчастіше використовується ПІД-регулятор.

Рентгено-електрона спектроскопія.

Електронна спектроскопія — аналітичний метод дослідження електронної структури атомів і молекул та її динаміки, розділ фізики, який вивчає розподіл інтенсивності потоку електронів в залежності від їхньої кінетичної енергії. Електронна спектроскопія поєднує низку експериментальних методів, які дозволяють отримувати спектри електронів для подальшого аналізу. Наприклад у фотоелектронній спектроскопії реєструють спектр фотоелектронів, що вилетіли із досліджуваного зразка під дією світла.

Оже-спектроскопія.

Оже-спектроскопія — область електронної спектроскопії, в основі якої лежать вимірювання енергії та інтенсивності висилання оже-електронів.

Оже-процеси проявляються при бомбардуванні поверхні твердого тіла повільними електронами з енергією ЕР від 10 до 10000 еВ. Бомбардування твердих тіл у вакуумі супроводжується вторинною електронною емісією. До складу вторинних електронів, що емітуються, крім власне вторинних електронів, входять пружньо- та непружньорозсіяні первинні електрони.

Іонні спектральні методи дослідження поверхні.

Спектральний аналіз — це сукупність методів визначення фізичних характеристик та хімічного складу об'єкта, він заснований на вивченні

властивостей його випромінювання (зокрема, світла). Атоми кожного хімічного елемента мають свої певні резонансні частоти, внаслідок чого саме на цих частотах вони випромінюють або поглинають світло. Це приводить до того, що у спектрографі на спектрі видно лінії (темні або світлі) у певних місцях, визначених для кожного атому або молекули. Інтенсивність та профіль ліній залежить від кількості і стану речовини (тиск, температура, великомасштабні і турбулентні рухи, магнітні поля та ін.). У кількісному спектральному аналізі визначають вміст досліджуваної речовини за інтенсивністю ліній або смуг в спектрах.

Люмінесцентне дослідження спектрів.

Відмінність люмінесцентної спектроскопії від інших спектроскопічних методик полягає в тому, що реєструється спектральна залежність є функцією двох змінних - довжини хвилі збудження λex і довжини хвилі випускання λem. Якщо λex підтримується постійною, а λem сканується, то вимірюється спектр люмінесценції (спектральна залежність інтенсивності люмінесцентного випускання від довжини хвилі). Якщо сканується λex при постійній λem, то виходить спектр збудження люмінесценції (спектральна залежність ефективності збудження люмінесценції від довжини хвилі).

Люмінесцентні методи включають в себе дослідження з використанням флуоресценції (флуориметр) і фосфоресценції (фосфоріметрія). Найбільш широко люмінесцентні вимірювання використовуються як методи аналізу та контролю за протіканням хімічних і біохімічних реакцій, а також для кінетичних досліджень швидких реакцій електронно-збуджених молекул.

Фотолюмінесцентна спектроскопія — вид оптичної спектроскопії, заснований на вимірюванні спектру електромагнітного випромінювання, випущеного внаслідок явища фотолюмінесценції, викликаного в досліджуваному зразку шляхом збудження його світлом. Один з основних експериментальних методів вивчення оптичних властивостей матеріалів, і, особливо, напівпровідникових мікро- і наноструктур. Суть методу полягає в тому, що досліджуваний зразок опромінюється світлом у видимому, інфрачервоному або ультрафіолетовому діапазоні. Поглинені зразком кванти світла, фотони, збуджують електрони, що знаходяться у валентній зоні, що призводить до їх переходу в зону провідності. Далі електрони зазнають процесів релаксації і, поступово втрачаючи свою енергію, урешті-решт, досягають нижньої межі зони провідності або інших незаповнених рівнів енергії, де і рекомбінують з дірками, випускаючи при цьому фотони з енергією, меншою або рівною енергії поглинених фотонів. Довжини хвиль випущених фотонів аналізуються за допомогою системи, що складається з монохроматора і фотодетектора, що охолоджується рідким азотом. Таким чином, отримані спектри дозволяють вивчати структуру енергетичних рівнів речовини і багато інших аспектів фізики напівпровідників та інших матеріалів.

Оптична інфрачервона та раманівська спектроскопія

Інфрачерво́на спектроскопі́я, ІЧ спектроскопі́я — різновид молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см−1) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см−1). ІЧ спектри виникають при поглинанні ІЧ випромінення на частотах, що

збігаються з деякими власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. ІЧ спектри отримують за допомогою спектрометрів різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області (400 см−1 — 4000 см−1)

.Раман-спектроскопія — вид спектроскопії, в основі якої лежить здатність досліджуваних систем (молекул) до непружнього (раманівського) розсіювання монохроматичного світла. Суть методу полягає в тому, що через зразок досліджуваної речовини пропускають промінь із певною довжиною хвилі, який при контакті зі зразком розсіюється. Отримані промені за допомогою лінзи збираються в один пучок і пропускаються через світлофільтр, що відділяє слабкі (0,001 % інтенсивності) раманівські промені від значно інтенсивніших (99,999 %) релеївських. «Чисті» раманівські промені підсилюються і спрямовуються на детектор, який фіксує частоту їхнього коливання.

12 МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР В БІОМЕДИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

Базові технології формування нанорозмірних структур.

Фотолітографія - метод отримання певного малюнка на поверхні матеріалу, який широко використовується в мікроелектроніці та інших видах мікротехнологій, а також у виробництві друкованих плат. Один з основних прийомів планарной технології, яка використовується у виробництві напівпровідникових приладів.

Суть процесу фотолітографії зводиться до того, що спочатку на оброблювану поверхню наноситься тонка фоточувствительная полімерна плівка (фоторезист). Потім ця плівка засвічується через фотошаблон із заданим малюнком. Далі проекспоновані ділянки видаляються в проявнику. Одержаний на фоторезисте малюнок використовується для таких технологічних етапів планарной технології, як травлення, електроосадження, вакуумне напилення та інші. Після проведення одного з цих процесів залишився, чи не віддалений при прояві, фоторезист також видаляється.

Молекулярний конструктор Ленгмюра-Блоджетт. Технологія формування плівок .

Ленгмюровских плівки або плівки Ленгмюра-Блоджетт представляють собою стоси мономолекулярних шарів поверхнево-активних речовин, перенесених з водної поверхні на тверду підкладку. Ці плівки є квазідвумернимі частково впорядкованими структурами і володіють унікальним набором електричних, магнітних, оптичних та інших властивостей. Плівки Ленгмюра-Блоджетт мають такі найважливіші особливості:

1 Вони складені з окремих монослоев, товщина яких задана розміром органічної молекули і її орієнтацією з точністю до часток ангстрема;

2 Плівки мають різко вираженою анізотропією впорядкування молекул, і їх властивості сильно розрізняються для поздовжнього і поперечного напрямків щодо нормалі до плівки;

3 Молекулярний склад різних монослоев можна варіювати за бажанням експериментатора і таким чином створювати складні молекулярні ансамблі, в яких кожна молекула має своє функціональне призначення.

Також окремо варто згадати про низку фізичних властивостей, які полягають в наступному:

1 Оптичні властивості. Специфіка упаковки органічних молекул в монослое призводить до ряду цікавих оптичних ефектів. Так, наприклад, за молекулярними агрегатів барвників екситонні збудження можуть передаватися на значні відстані, де вони потім захоплюються молекулами-перехоплювачами, цілеспрямовано введеними в моношарів. Такого роду явища моделюють процеси в біологічних структурах (фотосинтез) і можуть застосовуватися для очувствлення поверхонь фотоматеріалів. Модифікуючи показники заломлення окремих монослоев за рахунок введення в них атомів важких металів, можна штучно створювати різні профілі коефіцієнтів заломлення багатошарової структури в цілому, що представляє великий інтерес для інтегральної оптики.

2 Полярні структури і сверхрешетки. В процесі перенесення моношарів з поверхні води на тверду підкладку іноді вдається зберегти однакову орієнтацію

їх макроскопічних дипольних моментів і отримати полярну мультимолекулярних структуру. Такі структури володіють всім набором властивостей, характерних для твердих полярних кристалів: піро-і п'єзоефектом, електрооптичнихвластивостям ефектом, генерацією другий оптичної гармоніки. Чергуючи моношарів з різних молекул, можна робити сверхрешетки, що мають різні періоди повторення її структурних елементів (співмірні або несумірні). Надрешітки володіють досить незвичайними дифракційними властивостями в рентгенівському і оптичному діапазонах спектру.

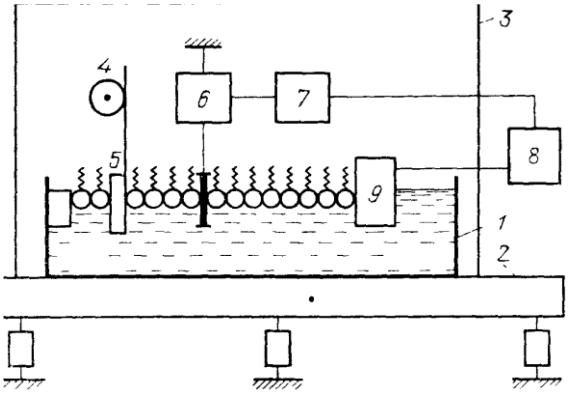
3 Електричні властивості. В системі чергуються монослоев донорних і акцепторних молекул виникає перенесення заряду з донора на акцептор. Допирования цієї системи молекулярним йодом знімає пайерлсовскій заборона на провідність, і виникає стопка провідних шарів товщиною в кілька ангстрем кожен. Такі структури дуже перспективні для вивчення механізмів надпровідності органічних металів. Один мономолекулярний шар витримує електричне поле аж до 107 В / см і навіть вище. Це пов'язано з тим, що на товщині близько 10-20 ангстрем навіть в такому сильному полі носій заряду не набуває енергії більш ніж 1-2 еВ, чого недостатньо для створення дефектів структури. Тому є можливість вивчення ефекту Штарка і тунельного ефекту в умовах суворо заданої молекулярної орієнтації з відповідною формою потенційного рельєфу.

4 Інші властивості і застосування. Оскільки молекулярна орієнтація в плівках Ленгмюра-Блоджетт строго задана, з'являється можливість проведення спрямованих або, як іноді кажуть, векторних хімічних і фотохімічних реакцій. Дуже важливою є можливість полімеризації таких плівок, стабілізуючою їх структуру і поліпшує механічні властивості. Є також можливість ефективної записи інформації оптичними методами або електронним променем (електронна літографія). Дуже цікаві застосування ленгмюровских плівок в комбінації з традиційними транзисторними елементами, де плівки грають роль каліброваних діелектричних прошарків або активних верств, які забезпечують чутливість до зовнішніх впливів (сенсори).

Метод Ленгмюра- Блоджетт. Аж до теперішнього часу цей метод зберігся в тому вигляді, в якому був запропонований понад півстоліття тому. Ідея полягає в тому, щоб, сформувавши моношар на поверхні води в потрібному фазовому стані, багаторазово провести крізь нього тверду підкладку, орієнтовану вертикально.

Спочатку на поверхню дистильованої води або слабкого водного розчину кислоти або лугу з потрібним значенням pH впорскують розчин амфіфільних сполук в легколетучего розчиннику (бензол, толуол). Кількість речовини, що розчиняється підбирається так, щоб площа його моношару не перевищила площу робочої поверхні ванни Ленгмюра.

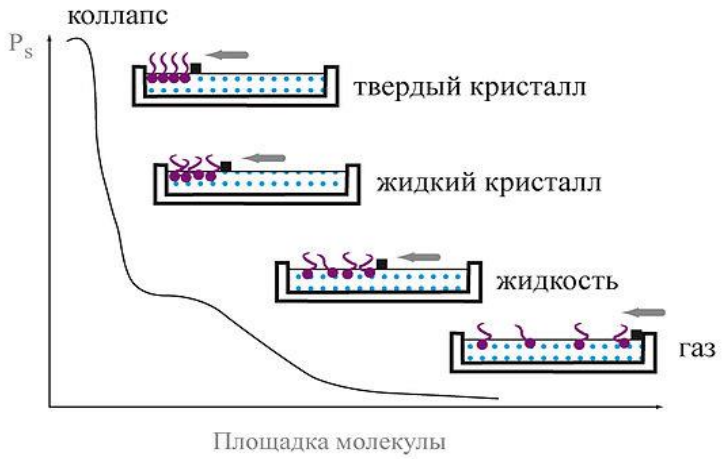
Потім за допомогою плавучого бар'єру (рисунок 1) задають поверхневе тиск, з тим щоб перевести моношар в рідкокристалічний стан.



1 - ванна; 2 - станина на амортизаторах; 3 - прозорий захисний кожух; 4 - механізм підйому і опускання підкладок 5; 6 - електричні ваги Вильгельми; 7 - схема управління мотором; 8 - мотор, керуючий рухомим бар'єром 9.

Малюнок 1 - Схема установки для нанесення плівок Ленгмюра – Блоджетт

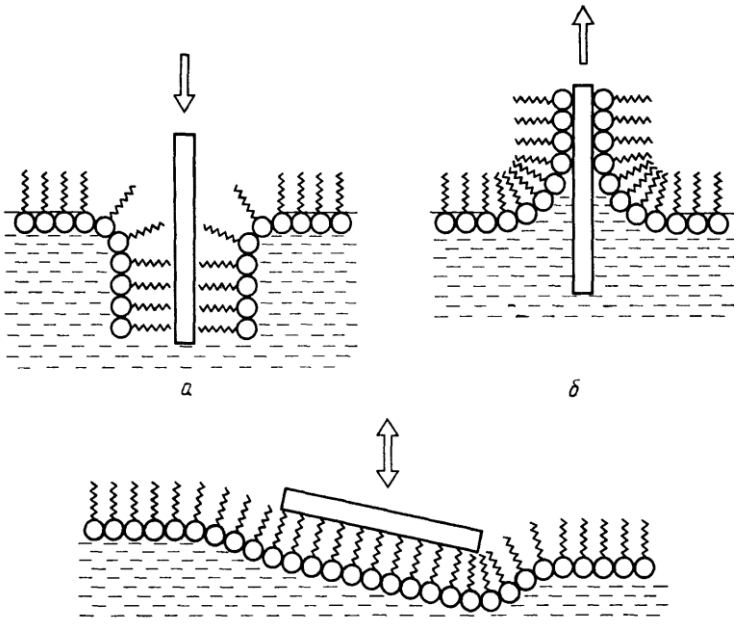
Цей тиск реєструється вагами Вильгельми або іншим методом, наприклад по фазової швидкості капілярних хвиль. Далі, за допомогою автоматичної мікрометричною подачі підкладка опускається або піднімається крізь моношар, при цьому швидкість її руху можна задавати різну. При русі підкладки в меніску рідини відбувається осадження моношару на тверду поверхню, тому площа, зайнята монослоем на воді, зменшується на величину. Для кількісної оцінки процесу вводиться коефіцієнт перенесення площа підкладки. Перед нанесенням кожного наступного моношару бар'єр автоматично повільно пересувається вліво (малюнок 2) так, щоб зберегти задану величину тиску в кювети. Останнім часом розроблені різні варіанти ленгмюровскіх ванн, повністю автоматизованих і керованих комп'ютерами.



Малюнок 2 - Стан плівки Ленгмюра-Блоджетт в залежності від поверхневого тиску

Ряд фірм здійснюють промислове виробництво ленгмюровскіх ванн: запропоновані ванни з декількома відділеннями для отримання гетерогенних мультишарів. Процес осадження монослоев на підкладку залежить від багатьох факторів, найважливіші з яких - температура і pH розчину, поверхневе тиск і швидкість витягування підкладки з води. Залежно від напрямку руху підкладки крізь моношар можна отримати плівку Ленгмюра - Блоджетт з різною

молекулярною орієнтацією. Є багато способів пересувати полімерну подложку.Монослоі формуються на поверхні твердої підкладки в залежності від того, як орієнтовані гідрофобні хвости (гідрофобні хвости можуть бути направлені до підкладці або, навпаки, від неї). При русі підкладки вниз на твердій гидрофобной поверхні формується моношар, в якому гідрофобні хвости молекул орієнтовані до полімерної підкладці. Відповідний мультимолекулярних шар називають структурою X-типу, при русі гидрофильной підкладки крізь моношар вгору формується мультіслой Z-типу, в якому до підкладки «дивляться» полярні головки молекул (рисунок 3).



Малюнок 3 - Отримання монослоев X (а) і Z (б) типу по Ленгмюра - Блоджетт і монослоев X-типу по Ленгмюра - Шеферу (в)

Мультіслой X і Z-типу не мають центром інверсії. Їх полярна вісь спрямована до нормалі або від нормалі до підкладки в залежності від напрямку молекулярного дипольного моменту. Почергове проходження підкладки крізь моношар зверху вниз і знизу вгору дає мультіслой У-типу, аналогічний за структурою ліпіднимбіслоям біологічних мембран. Ці мультіслойнеполярни, вони мають центром інверсії. При отриманні У-структури автоматично виконується умова гидрофильности або гідрофобності підкладки для кожного наступного переноситься моношару, тому технологічно мультіслой У-типу отримувати найлегше.

При нанесенні ж мультишарів X або Z-типу найчастіше відбувається перекидання молекул в області меніска, так що замість бажаної структури, наприклад X-типу, виходить У-структура. Особливо зручно стежити за перекиданням молекул по радіоактивним мітках, введеним в амфіфільних молекулу. Тоді про місцезнаходження мітки можна судити, наприклад, по поглинанню вилітають з неї ожеелектронов іншими молекулярними фрагментами. В даний час можна вважати встановленим, що перекидання молекул відбувається в меніску рідини саме в момент осадження моношару на тверду підкладку. Більш того, методом рентгеноструктурного аналізу показано, що і структура попереднього монослоя, вже знаходиться на підкладці, може перебудуватися при нанесенні наступного моношару.

У ряді випадків спостерігається епітаксіальне нанесення подальшого моношару на попередній зі збереженням дефектів структури першого моношару у всьому, іноді досить товстому (близько 100 монослоев) мультістое. Все це свідчить про те, що моношар переноситься на підкладку не просто за рахунок сил адгезії. Насправді в меніску рідини йде складний кристалізаційний процес з нарощуванням моношару на сходинці зростання. Перехід молекули на тверду підкладку термодинамічно вигідний, але вимагає подолання потенційного бар'єру і відповідно витрати часу. Саме тому процес Ленгмюра - Блоджетт не вдається проводити з дуже високими швидкостями.

Метод Ленгмюра - Шефера. Моношар, що знаходиться на поверхні води в двовимірної твердій фазі, можна перенести на тверду підкладку методом Ленгмюра - Шефера. В цьому випадку гідрофобні хвости амфіфільних молекул просто прилипають до гидрофобной підкладці за рахунок сил адгезії. Якщо перекристалізації монослоев не відбувається, то процес отримання мультіструктури Х-типу можна здійснити дуже швидко, використовуючи моногократние торкання підкладкою ненарушенного поверхневого моношару.

Метод Шефера був надалі вдосконалюватися (метод «горизонтального ліфта»), і з його допомогою, в принципі, можна отримувати як Х, так і Z-структури. В останньому випадку підкладка підводиться до моношару знизу з води. Цікаво, що іноді і в методі Шефера замість очікуваних мультишарів Х-типу виходять У-шари. Мабуть, структурна перебудова можлива в тому випадку, якщо моношар (зокрема, полімерний) на воді не знаходиться в твердокрісталлической фазі. Крім методів Блоджетт та Шефера в книзі Гейнса описано ще кілька способів перенесення моношарів з поверхні води на тверду підкладку, зокрема з використанням потоку, викликаного градієнтом поверхневого натягу.

Стабільні мономолекулярні шари на твердих підкладках можна також отримувати і прямий адсорбцией поверхнево-активних молекул з рідкої фази. Щоб отримати мультіслой, цю процедуру потрібно повторювати, проводячи хімічну обробку попереднього монослоя так, щоб він зміг прийняти на себе наступний моношар. Для біологічних молекул розроблені спеціальні прийоми отримання монослоев. Складом моношару на твердій основі можна керувати за допомогою процесу «скелетизації» плівки. Для цього в вихідний моношар, наприклад, солей жирних кислот на водній поверхні вводять інші амфіфільних молекули, які після перенесення на тверду підкладку будуть «вимиті» з моношару спеціальним розчинником. Чи залишиться «скелет» моношару, що складається з солей жирних кислот. Далі на цей «скелет» можна знову наростити вже інші амфіфільних молекули. Властивості моношару тепер будуть іншими, але «пам'ять» про попередню структурі залишиться. Цим методом можна управляти, наприклад, коефіцієнтом заломлення плівки.

Моно і мультишарів можна переносити з одного твердої підкладки на іншу контактним способом. В якості другої підкладки зручно використовувати гнучку полімерну плівку, яка накладається на мультишарів, а потім відщеплюється разом з прилип до неї верхнім монослоем. Надалі відокремлений моношар таким же контактним методом можна перенести на іншу поверхню.

Самозбирається закріплені на поверхні моношарів мають багато спільного за структурою і типом з конденсованими моношарами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), які утворюються при адсорбції поверхнево-активних молекул награнiце розділу рідина-газова фаза. Цікавим методом отримання закріплених упорядкованих моношарів є перенесення Л-Б-монослоев кремнійорганічних сполук з поверхні води на тверду підкладку. Як було показано, щільність упаковки молекул в результаті закріплення кілька погіршується, і моношар стає більш разупорядоченності.

Метод отримання монослоев в електричному полі. Ще один метод є модифікацією установки Ленгмюра- Блоджетт метод отримання монослоев в електричному полі.

Установка для отримання монослоев методом Ленгмюра-Блоджетт, що включає прямокутну ванну з рідким субфази, бар'єри, розташовані уздовж протилежних сторін ванни з можливістю переміщення в горизонтальній площині, датчик вимірювання поверхневого тиску, що містить пластину Вильгельми, занурену в рідку субфази, що відрізняється тим, що кожен бар'єр виконаний у вигляді нитки з діелектричного гидрофобного матеріалу, розташованої на поверхні рідкої субфази і забезпеченою каркасом, розташованим над поверхнею рідкої субфази, пластина Вильгельми виконана електро-ізольованою від датчика поверхневого тиску, а установка забезпечена парою електродів, накладених одна на одну, виконаних з можливістю підключення до джерела живлення, при цьому верхній електрод забезпечений отвором для пластини Вильгельми і розташований між каркасами і нитками бар'єрів, а нижній електрод розташований під поверхнею рідкої субфази.

В результаті отримують однорідний моношар, що характеризується строго вертикально камерою молекул поверхнево-активної речовини (ПАР), тоді як в монослое, отриманому виключно шляхом стиснення ПАР бар'єрами, присутні молекули, орієнтовані інакше. При цьому за допомогою заявляється установки можливо отримати однорідний моношар при меншому в порівнянні з прототипом поверхневому тиску. Як матеріал моношару можуть бути взяті амфіфільних речовини (жирні кислоти, фосфоліпіди і ін.), Рідкокристалічні матеріали, полімери (поліамідокислоти, хітозан і ін.), Біологічні речовини і більш складні освіти (ДНК, органели, клітинні включення, клітини) і ін . в якості домішки в рідкій субфази можуть бути використані будь-які заряджені частинки (іони, дипольно-заряджені молекули і ін.)

Зондові нанотехнології

Одним з методів, що використовуються для вивчення нанооб'єктів, є скануюча зондовая мікроскопія. В рамках скануючої зондової мікроскопії реалізовані оптичні методики.

Дослідження властивостей поверхні за допомогою скануючого зондового мікроскопа (СЗМ) проводяться на повітрі при атмосферному тиску, у вакуумі і навіть в рідини. Різні СЗМ методики дозволяють вивчати як провідні, так і не проводять об'єкти. Крім того, СЗМ підтримує суміщення з іншими методами дослідження, наприклад, з класичної оптичної мікроскопії і спектральними методами.

За допомогою скануючого зондового мікроскопа (СЗМ) можна не тільки побачити окремі атоми, а й також вибірково впливати на них, зокрема,

переміщати атоми по поверхні. Вченим вже вдалося створити двовимірні наноструктури на поверхні, використовуючи даний метод. При виконанні подібних маніпуляцій виникає ряд технічних труднощів. Зокрема, потрібне створення умов надвисокого вакууму (10-11 тор), необхідно охолоджувати підкладку і мікроскоп до наднизьких температур (4-10 K), поверхня підкладки повинна бути атомарному чистої і атомарному гладкої, для чого застосовуються спеціальні методи її приготування. Охолодження підкладки проводиться з метою зменшення поверхневої дифузії загрожених атомів, охолодження мікроскопа дозволяє позбутися від термодрейфа.

Для вирішення завдань, пов'язаних з точним вимірюванням топографії, властивостей поверхні і з маніпуляцією нанооб'єктів за допомогою зонда скануючого атомно-силового мікроскопа, була запропонована методологія особливість-орієнтованого сканування (ООС). ООС-підхід дозволяє в автоматичному режимі реалізувати нанотехнологію «знизу-вгору», тобто технологію поелементної збірки наноустройств. При цьому робота проводиться при кімнатній температурі, оскільки ООС в реальному масштабі часу визначає швидкість дрейфу і виконує компенсацію викликається дрейфом зміщення. На багатозондового інструментах ООС дозволяє послідовно застосувати до нанооб'єктів будь-яку кількість аналітичних і технологічних зондів, що дає можливість створювати складні нанотехнологические процеси, що складаються з великого числа вимірювальних, технологічних і контрольних операцій.

Однак в більшості випадків немає необхідності маніпулювати окремими атомами або наночастинками і досить звичайних лабораторних умов для вивчення об'єктів, що цікавлять.

13 ПРИСТРОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Кулонівська блокада електричного струму та одноелектронний транзистор.

Кулонівською блокадою називають явище, коли струм не проходить через тунельний перехід за наявності зовнішньої електричної напруги, якщо тунелюванню електронів перешкоджає їх кулонівська взаємодія. Це фізичне явище покладено в основу досить перспективних для майбутньої електроніки одноелектронних приладів. Ці пристрої становлять особливий інтерес у зв'язку з наближенням технології до межі мініатюризації елементів класичних інтегральних мікросхем. Одноелектронні прилади забезпечують подальше підвищення швидкодії, збільшення габаритів та зниження енергоспоживання електронної апаратури.

Принцип роботи одноелектронного транзистора заснований на ефекті так званої «кулоновской блокади» - стрибкоподібному зміні потенційної енергії досить малої системи при тунелюванні одного електрона і блокуванні руху всіх інших. При цьому електричний струм в ланцюзі протікає макроскопически реєструється порціями, інакше кажучи, в системі проявляється рух одиничних зарядів.

Інфрачервоні детектори та лазери на квантових точках.

Лазер на квантових точках - напівпровідниковий лазер, який використовує в якості активної лазерної середовища квантові точки в їх випромінює області. Через жорстких обмежень на пересування носіїв заряду в квантових точках, вони мають електронну структуру, схожу на атоми. Лазери, виготовлені на таких активних середовищах, мають характеристики, схожими на характеристики газових лазерів, і в них вдається уникнути деяких негативних аспектів пристроїв, які є у традиційних напівпровідникових лазерів з активним середовищем на основі об'ємних структур або на квантових ямах. Спостерігається поліпшення характеристик по смузі частот, порогу генерації, відносної інтенсивності шуму, збільшення ширини спектральної лінії і нечутливості до коливань температури. Активну область квантової точки можна також розрахувати для роботи на різних довжинах хвиль, змінюючи розмір і склад точки. З'явилася можливість виробляти лазери на квантових точках для роботи на таких довжинах хвиль, на яких раніше зробити це було неможливо з використанням колишніх технологій напівпровідникових лазерів.

Останнім часом пристрої з активними середовищами на основі квантових точок знаходять комерційне застосування в медицині (лазерні скальпелі, оптична когерентна томографія), технології (проекційні пристрої, лазерні телевізори), спектроскопії і телекомунікації.

Нанотранзистори на нанотрубках і квантові інтегральні схеми.

Вуглецеві нанотрубки володіють хорошими емісійними властивостями і є перспективними елементами для мікро- і наноелектроніки.

Транзистори на нанотрубках вигідно відрізняються від усіх вищерозглянутих типів меншими розмірами і меншим енергоспоживанням.

Транзистори виконуються на кремнієвій підкладці, покритій шаром оксиду. Реальні нанотранзистори на вуглецевих нанотрубках були отримані і

досліджені в Московському інституті електронної техніки (MIET). Дослідження проводилися як на пучку нанотрубок, так і на окремих нанотрубках. Дослідження сімейства вихідних характеристик такого типу нанотранзисторов показали, що має місце певна аналогія з транзисторними МОП-структурами з провідністю каналу р-типу.

Створення нанотранзисторов на основі одиничної нанотрубки є досить трудомістким технологічним процесом.

До останнього моменту часу вченим вдавалося точно розмістити всього сотні нанотрубок на поверхні кристала мікросхеми, чого явно недостатньо для реалізації складних електронних схем сучасних мікропроцесорів. Тому, прорив, зроблений дослідниками IBM, відкриває дорогу початку виробництва і застосування чіпів з великою кількістю транзисторів з вуглецевих нанотрубок.

Для подолання вищеописаних проблем вченим IBM довелося розробити новий метод, заснований на хімії іонного обміну. За допомогою такого методу вдалося вирівняти і впорядковано розташувати вуглецеві нанотрубки на поверхні кристала, при цьому щільність розміщення нанотрубок на два порядки перевищила значення за раніше. На одному квадратному сантиметрі поверхні кристала було розміщено близько мільярда вуглецевих нанотрубок, які є активними елементами транзисторів нового типу.

Процес починається в змішуванні порошку з вуглецевих нанотрубок з сурфактантом, матеріалом, що нагадує мило, який дозволяє «розчинити» нанотрубки в воді, рівномірно розподіливши їх по всьому об'єму. Основа майбутнього транзистора складається з двох траншів в окису кремнію $SiO2$, заповнених хімічно модифікованої та активованої окису гафнію $HfO2$. Коли це підстава збожеволіє в розчин вуглецевих нанотрубок, то ці нанотрубки за допомогою хімічних зв'язків закріплюються на окису гафнію, а вся інша поверхня залишається ідеально чистою. Після видалення залишків і слідів розчину залишається поверхню, до якої прикріплені ряди нанотрубок, упорядкованих належним чином.

Супрамолекулярні пристрої та їх гібридні модифікати.

Створення супрамолекулярних пристроїв (механізмів) включає у себе синтез органічних молекул, які несуть відповідну функцію, створення організованих багатомолекулярних ансамблів та створення молекулярних пристроїв.

Конструювання органічних молекул є задачею молекулярної хімії, яка вивчає питання організації окремих атомів, сполучення їх між собою та їх розташування один відносно одного з метою досягнення необхідних координаційних характеристик.

Стандартні способи орієнтації матеріалів (кристалізація, орієнтація у потоці, епітаксія тощо) є непридатними для конструювання ансамблів молекулярних розмірів. Така задача вирішується шляхом самоорганізації й примусової організації. Раптове формування подвійної спіралі нуклеїнових кислот, під час якого відбувається розпізнавання й селективне спарювання остовів - класичний приклад самоорганізації. Іншим прикладом є самоорганізація моношарів алкілсилоксанів, жирних кислот, диалкілсульфідів, диалкілдисульфідів й тіолів на алюмінії, сріблі, золоті, оксиді кремнію тощо. Метод Ленгмюра-Блоджет є примусовим, оскільки формування моношару із

заданою організацією на поверхні води й його перенесення на твердий остов потребує енергетичних витрат. Лише таким методом можуть бути отримані надґратки, тобто нанометрові шари органічних молекул, які впорядковані слідуванням по товщині. Застосування цього методу завжди призводить до утворення супрамолекулярних ансамблів, властивості яких визначаються злагодженою поведінкою утворюючих їх молекул. Щоб така супрамолекулярна конструкція була пристроєм (механізмом), вона повинна бути наділена певною функціональністю з огляду на прагматику інженера. Ця проблема вирішується на більш високому рівні. Для їх створення необхідно підбирати молекулярні компоненти (за допомогою теорії категорій й відповідних бібліотек з описанням фізико-хімічних характеристик молекулярних компонентів, формалізації їх здатності сполучатися, утворювати зв'язки з певними іншими класами компонентів), які здатні задовольнити прагматику (з точки зору синергізму, емерджентності з іншими молекулярними компонентами) проектувальника пристрою. Для стиснення використовується топологічний аналіз даних

Пристрої спінтроніки.

Спінтроніка — галузь електроніки, що використовує квантові властивості спіну електронів, що характеризуються двома квантовими станами (спін-угору, спін-униз). Зміна орієнтації спінів відбувається за впливу високої густини струму, що проходить через надтонкі феромагнітні структури (сендвічі). Орієнтація спінів залишається незмінною, якщо джерело поляризованого струму вимикається, тому спінтронні пристрої дуже широко використовуються у пристроях запам'ятовування інформації, але існують й інші застосування, такі як, генератори змінної напруги, контрольовані по струму, транзистори на ефекті поля тощо.

Наноконденсатори та нанофотоакумулятори.

Електриичний акумулятор — хімічне джерело електричного струму багаторазової дії, основна специфіка якого полягає в зворотності внутрішніх хімічних процесів, що забезпечує його багаторазове циклічне використання (через заряд-розряд) для накопичення електричної енергії та автономного електроживлення різноманітних електротехнічних пристроїв та систем. Електричний акумулятор належить до категорії вторинних хімічних джерел струму.

Принцип дії акумулятора заснований на зворотності хімічної реакції. Найпоширеніші електричні (кислотні та лужні) акумулятори накопичують хімічну енергію (внаслідок зворотних хімічних реакцій між речовиною електродів та електролітом), і віддають електричну енергію, будучи гальванічними елементами. Працездатність акумулятора може бути відновлена шляхом заряду, тобто пропусканням електричного струму в напрямку, зворотному напрямку струму при розряді: на від'ємному електроді (катоді) реакція окиснення замінюється реакцією відновлення, а на позитивному електроді (аноді) реакція відновлення змінюється на реакцію окиснення.

Оптико-механічні перетворювачі і наномашини для медицини.

Для контролю лінійних і кутових величин застосовуються оптиметри, оптичні довжиноміри, вимірювальні мікроскопи, катетометри, ділильні головки і столи, інтерферометри.

Оптиметри працюють за принципом оптичного важеля. При переміщенні вимірювального наконечника зображення шкали з ціною поділки 1 мкм, спостережуване в окуляр, зміщується щодо нерухомого індексу. В оптичних довжиномірах для підвищення точності відліку застосовується окулярний спіральний мікрометр.

Вимірювальні мікроскопи призначені для вимірювання у прямокутних і полярних координатах лінійних і кутових розмірів різальних виробів, різального інструменту, профільних шаблонів та інших виробів, а також відстаней між осями отворів і т.п. У більшості мікроскопів використовуються проекційний метод вимірювання (у прохідному і відображеному світлі), метод осьового перетину (за допомогою вимірювальних ножів) або контактний спосіб. Вимірювана деталь може базуватися в центрах або на склі столу. Ціна розподілу шкал мікроскопів: відлікової системи вимірювання довжини — від 0,005 до 0,001 мм, кутомірної головки - 1', ноніуса круглого столу - від 30" до 5'.

Катетометри застосовуються для вимірювання лінійних розмірів виробів, не доступних для безпосереднього вимірювання. Візирна труба послідовно наводиться на початок і кінець вимірюваного відрізка. Переміщення труби, визначуване на шкалі за допомогою ноніуса або мікроскопа, дорівнює довжині вимірюваного відрізка. Для вимірювання центральних кутів і довжини у полярних координатах застосовуються оптичні ділильні головки. Ціна розподілу у них від 2" до 1'. Вимірювані об'єкти закріплюються у шпинделі головки або у центрах. Для тих самих цілей, що й ділильні головки, застосовують оптичні ділильні столи. Ціна розподілу відлікової шкали у ділильних столів від 1' до 20". Роль фіксатора при вимірюваннях кутів виконують індикатори годинникового типу, вимірювальні головки або автоколіматори.

З усіх джерел випромінювання оптичного діапазону газові лазери характеризуються найбільшим ступенем когерентності і монохроматичності випромінювання, що генерується ними. Крім того, газові лазери можуть тривалий час працювати при кімнатній температурі без спеціальних пристроїв охолоджування, малочутливі до зміни температури навколишнього середовища, а випромінюваний ними промінь має малий кут розходження (від 20" до 3').

14 ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОМАТЕРІАЛІВ. ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОКСИАПАТИТУ

Гідроксиапатит застосовують як пакувальне середовище в об'ємній хроматографії, матеріал для лазерів, у виготовленні газових сенсорів, каталізаторів і сорбентів важких металів. Однак найбільшого поширення він набув як матеріал для медичних виробів і їхніх елементів. Для цього гідроксиапатит необхідний переважно як порошок.

Запропоновано значну кількість методів одержання гідроксиапатитного порошку. До основних належать «*мокрий»* (рідиннофазний), «*сухий*» (твердофазний) і *гідротермальний методи* [1–6]. У межах кожного методу розроблено низку способів. Розглянемо найбільш поширені з них.

1. Синтез із розчинів

Мокрі способи зводяться до утворення осаду ГА внаслідок реакцій між водними розчинами сполук, які містять іони Ca^{2+} і PO_4^{3-}, за певної температури та водневого показника pH > 7, витримки (визрівання) осаду, його подальшої фільтрації та сушіння. Як джерело іонів кальцію переважно застосовують $Ca(NO_3)\cdot 4H_2O$, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4\cdot 2H_2O$, $(CH_3COO)Ca$ й інш., а іонів фосфату – $(NH_4)_2HPO_4$, Na_3PO_4 тощо. Для регулювання pH зазвичай беруть NH_4OH або $NaOH$.

Серед мокрих способів відзначимо два, які є відносно простими та дають задовільні кількості продукту. На них, із деякими модифікаціями, ґрунтується більшість зарубіжних патентів і науково-дослідних робіт. Перший походить від способу Хаєка [7, 8]. Тут осад одержують за реакцією

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O + 20NH_4NO_3.$$

За лабораторних умов, із 5 *л* реакційної суміші одержують приблизно 100 *г* порошку ГА. Якщо упродовж синтезу підтримувати значення pH > 10, то концентрація іонів HPO_4^{2-} у материнському розчині мала, і вони майже не захоплюються у продукт. Однак, якщо не вдаватися до

спеціальних заходів, у гратку ГА під час кристалізації нерідко потрапляють іони NH_4^+, CO_3^{2-} та молекули води H_2O. У зв'язку з цим одержані порошки зазвичай відпалюють (кальцинують); цим звільнюються від можливих залишків NH_4NO_3 та інших домішкових частинок, оскільки вони дисоціюють, утворюють леткі гази та десорбуються.

Недоліки мокрого методу пов'язані з його механізмом. У процесі синтезу ГА за більшістю мокрих способів на початковій стадії утворюється АФК – аморфний осад із відношенням Ca/P, який менший від стехіометричного значення 1,67 для ГА. Надалі, у процесі реакції та визрівання, значення Ca/P поступово збільшується і може стати стехіометричним. Окрім концентрації та pH, хід синтезу вельми залежить від температури материнського розчину, яка зазвичай не перевищує 100 ºC. За температур дещо нижчих за кімнатну процес утворення стехіометричного ГА може тривати десятки днів; водночас за температур, близьких до 100 ºC, – це тільки хвилини. Окрім концентрації, pH, температури розчину та часу визрівання, на характеристики кристалів значно впливають сторонні домішки (розділ 2).

Від недоліків, пов'язаних із необхідністю вивільнення від залишкових продуктів реакції та домішкових частинок, вільний спосіб Кларка [9, 10], за яким Ca^{2+} і PO_4^{3-} реагують безпосередньо. Водний розчин $Ca(OH)_2$ змішують із водним розчином ортофосфорної кислоти, що за визначеної концентрації материнського розчину призводить до реакції

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O.$$

За умов pH > 7,8 і певних температури та тривалості реакції (визрівання осаду) утворюються добре сформовані стехіометричні кристали ГА. Цей спосіб – другий із найбільш розповсюджених у лабораторіях світу; найчастіше ним користуються японські дослідники [10, 11]. Він дозволяє одержувати досить чисті порошки ГА.

Різновидом мокрого синтезу є *гідролізний метод* [4, 5]. За більшістю, йдеться про гідроліз деяких споріднених до ГА кальцій-фосфатних сполук (трикальційфосфат, монетит, брушит чи октакальційфосфат) за відносно низьких температур (зазвичай нижчих за 100 ºC).

2. Твердофазний синтез

За сухими способами порошок ГА одержують внаслідок хімічних реакцій при високих температурах між компонентами, які дифундують один в одного. Як джерело іонів гідроксилу застосовують пари води [12].

Класичним підґрунтям таких способів є дослідження оптимальних умов формування ГА шляхом твердофазних реакцій між три- та тетракальційфосфатами чи трикальційфосфатом і оксидом кальцію [4]. Порошкові суміші цих сполук за стехіометричного відношення Ca/P = 1,67 після відпалу при 1050 ºС упродовж декількох годин у вологій атмосфері утворювали ГА за реакціями

$$2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

або

$$3Ca_3(PO_4)_2 + CaO + H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2.$$

Сучасними варіантами твердофазних способів є одержання ГА шляхом відпалювання сумішей $Ca_3(PO_4)_2$ та $CaCO_3$, $Ca_2P_2O_7$ і $CaCO_3$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і CaO чи $CaCO_3$ та $(NH_4)_2HPO_4$ при 900–1300 ºС у присутності парів води. Розгляд останніх двох реакцій

$$6CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 4CaO = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4H_2O\uparrow$$

та

$$10CaCO_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10CO_2\uparrow + 12NH_3\uparrow + 8H_2O\uparrow$$

показує, що під час синтезу в парах води за застосування всіх зазначених пар сумішей супутні іони не осідають у кристалах, а десорбуються у складі летких газів. Звідси випливають основні переваги твердофазного синтезу: одержання продуктів із прогнозованим відношенням Ca/P завдяки можливості точного управління чинниками процесу та їхня висока чистота. Якщо порошки ГА, які одержано за мокрими (відносно низькотемпературними) способами, складаються переважно з нанокристалів, то твердофазні (високотемпературні) способи дають крупнокристалічний продукт. Це недолік методу, оскільки такий продукт має слабку розчинність *in vivo*. До недоліків сухих способів зараховують також значну тривалість процесу та його енергоємність (ведеться за високих температур), а значить – дорожнечу. Нерідко синтезовані порошки неоднорідні. Окрім того, спікливість пресувань із таких порошків є слабкою.

3. Гідротермальний метод

У гідротермальних способах кристалізація фосфатів кальцію з водних розчинів відбувається за підвищених температури та тиску. Такі умови сприяють синтезу та призводять до формування продукту зі значно біль-

шими розмірами кристалів, аніж внаслідок мокрого способу. За атмосферного тиску, найбільша температура материнського розчину обмежується температурою кипіння розчинника (води). За підвищеного тиску, ця температура може бути значно збільшена. У зв'язку з цим кристалізацію провадять у герметичних ємностях із міцних матеріалів – *автоклавах*, в яких тиск утворюється парами розчинника внаслідок поступового підвищення температури реакційної комірки.

Перші гідротермальні синтези ГА походять від робіт [13, 14], в яких одержано гомогенні кристали ГА завдовжки близько 0,1 *мм* у формі гексагональних призм. У роботі [13] осад фосфату кальцію, одержаний за мокрим способом, нагрівали в автоклаві в розчині NaOH при 380 ºС упродовж 24 годин. В іншій [14] – піддавали гідролізу дикальційфосфат за 300 ºС протягом 10 днів, який відбувався за ймовірними реакціями

$$10CaHPO_4 + 2H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4H^+ + 4H_2PO_4^-$$

або

$$14CaHPO_4 + 2H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4Ca^{2+} + 8H_2PO_4^-.$$

Від часів цих піонерських робіт гідротермальний синтез досліджено в системах з іншими вихідними компонентами, як-от $CaCO_3$ і $(NH_4)_2HPO_4$, $Ca(NO_3)_2$ і $(NH_4)_2HPO_4$ у водному розчині аміаку, пірофосфат кальцію $Ca_2P_2O_7$ і H_3PO_4 й інш. Зокрема встановлено, що вихідні компоненти сумісно з розчинником повинні займати 50–60 % об'єму автоклава (залежно від температури синтезу) [4].

Основні переваги гідротермальних способів полягають у значному збільшенні розміру, ступеня досконалості та чистоти кристалів. Залежно від умов синтезують продукти з розміром кристалів від нанометрів до міліметрів, а також із різними значеннями Ca/P аж до близьких до стехіометричного. Водночас гідротермальний метод має суттєві недоліки. Кристалізацію нерідко провадять у золотих капсулах, автоклав футерують платиною, процес є досить складним в управлінні, енергоємним (високотемпературним) і тривалим. Все це робить гідротермальні способи непростими та дорогими.

Форми кристаликів у порошках, одержаних зазначеними вище способами, можуть бути вельми різними: наностріжні, волокна, округлі, голкуваті, пластинки тощо (рис. 1).

Розроблено також інші методи та способи одержання порошків ГА, як-от золь-гельний, флюсу, електрокристалізації, розпилювально-піролізний, із виморожувальною сушкою, мікрохвильового опромінювання, механіко-хімічний, емульсійний тощо [6]. Однак вони широкого застосування не набули. На сьогодні основними вважають три методи одержання

порошків на основі ГА, які розглянуто вище, а найбільш простими та розповсюдженими є мокрі способи.

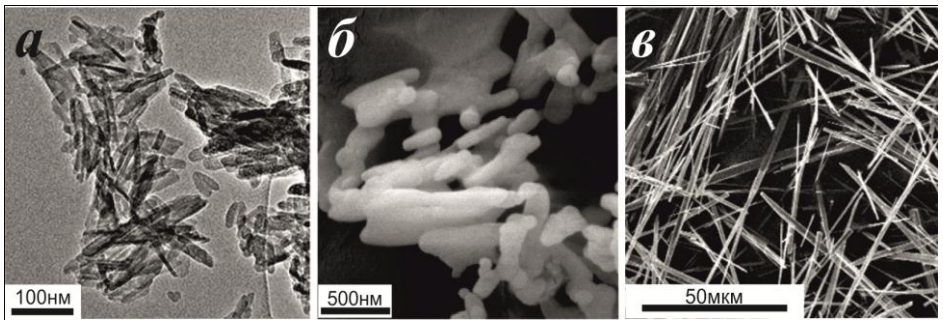


Рис. 1. Морфологія кристаликів ГА, одержаних способами:

а – мокрим, *б* – сухим і *в* – гідротермальним

4. Взаємозв'язок між основними чинниками контрольованої кристалізації та характеристиками порошку ГА

Фізико-хімічні характеристики порошку значною мірою визначають функціональні властивості матеріалів, які виготовляють із них, і особливо – їхню поведінку *in vivo*. Одержання порошків із відтворюваними характеристиками можливе тільки за умов жорсткого дотримання умов синтезу.

Осадження з розчинів найкраще підходить для одержання значних кількостей порошку ГА, які необхідні як вихідна сировина для виготовлення кераміки та композитних матеріалів. Однак при застосуванні більшості мокрих способів виникає проблема відтворення факторів синтезу, які суттєво впливають на характеристики осаду. Як ішлося у попередніх розділах, насамперед це відношення Ca/P для реагентів, pH і температура розчину. Окрім цього, на заключній стадії одержання порошку, тобто під час фільтрації та сушіння осаду, деякі інші чинники можуть впливати на кінцевий продукт. Тому роботи останніх років були направлені, зокрема, на розробку та розвиток апаратури, а також методик для одержання значних об'ємів фосфатів кальцію на основі ГА, які відтворювані за складом, структурою, морфологією, розмірами частинок, домішками тощо.

Розглянемо приклади робіт, в яких порошки фосфатів кальцію одержали за контрольованих умов [15–21]. Насамперед, зупинимося на роботі [15], в якій використали найбільш поширений спосіб мокрого (нітратного) синтезу (розд. 3.1), що дасть можливість зіставити результати з розглянутими в розділі 2. Вивчали вплив концентрації реагентів (0,001 – 1 *М*), температури реакції (25–90 ºС), часу реакції (0–24 *год*), початкового значення pH (7–12), тривалості визрівання (0–30 *днів*) та атмосфери в реакторі (азот, повітря чи вуглекислий газ).

Осадження апатиту. Осади одержували у кристалізаційному реакторі (рис. 2).

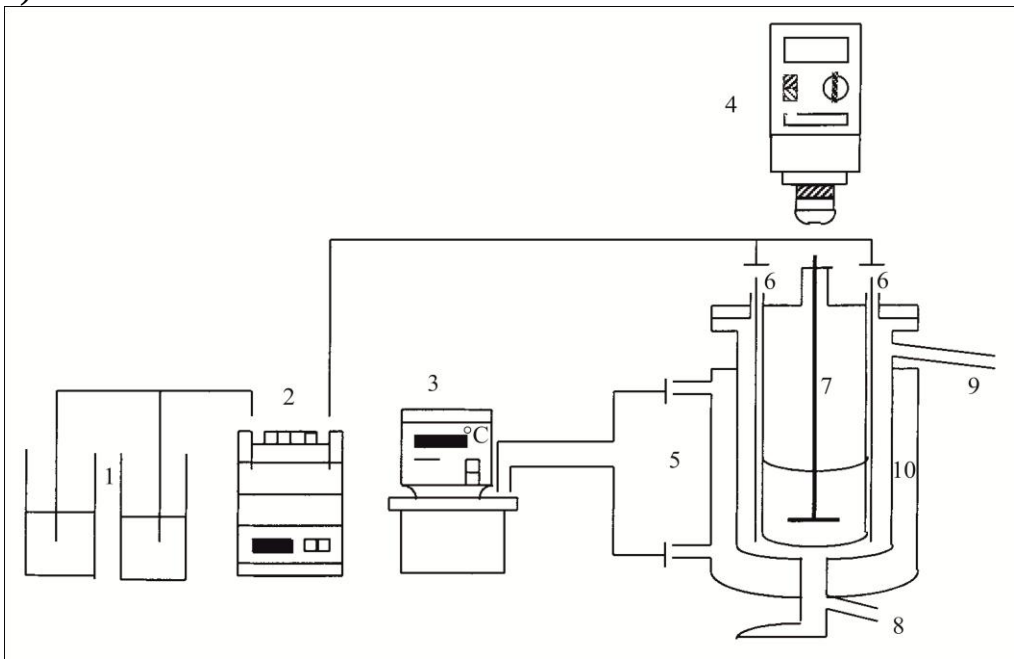


Рис. 2. Кристалізаційний апарат: 1 – реактиви; 2 – всмоктувальний насос; 3 – контроль температури; 4 – контроль за перемішуванням; 5 – реакційний посуд; 6 – вхідний клапан; 7 – мішалка; 8 – вихідний клапан; 9 – запобіжний клапан; 10 – термостат

Реагенти вводили одночасно зі швидкістю потоку 22 *мл/хв*. Утворений осад промивали декілька разів дистильованою водою та сушили при 104 ºС.

Усі продукти мали апатитову структуру. Аморфні осади, що утворюються за високих пересичень, не були виявлені.

Концентрація реагентів. У межах експериментальної похибки концентрація реагентів (за інших однакових умов) на характеристики осадів не впливала. У зв'язку з цим вплив інших факторів вивчали за більш високих концентрацій із зазначеного інтервалу.

Температура реакції. На дифрактограмах порошків, одержаних за різних температур синтезу, дифракційні максимуми ставали гострішими зі збільшенням температури (рис. 3). Обрахунки за формулою Шеррера та максимумом (300) дали значення від 100 Å для 25 ºС до 200 Å при 90 ºС і від 200 Å для 25 ºС до 800 Å при 90 ºС із використанням відбивання (002).

Ріст когерентно-розсіюючих доменів із температурою за максимумом (002) є більшим, аніж за відбиванням (300). Це значить, що кристали за вищих температур синтезу набувають видовженої форми. Розміри кристалів, синтезованих при 25 ºС, виявилися співрозмірними з такими в людській кістці чи дентині, а за 90 ºС – досягали розмірів кристалів у зубній емалі. Питома поверхня порошків зменшувалася зі збільшенням температури синтезу (рис. 4 *а*). Оскільки питома поверхня пов'язана

з розміром порошинок, вважають, що температура впливала не тільки на розмір і форму кристала, але й на розмір частинок порошку.

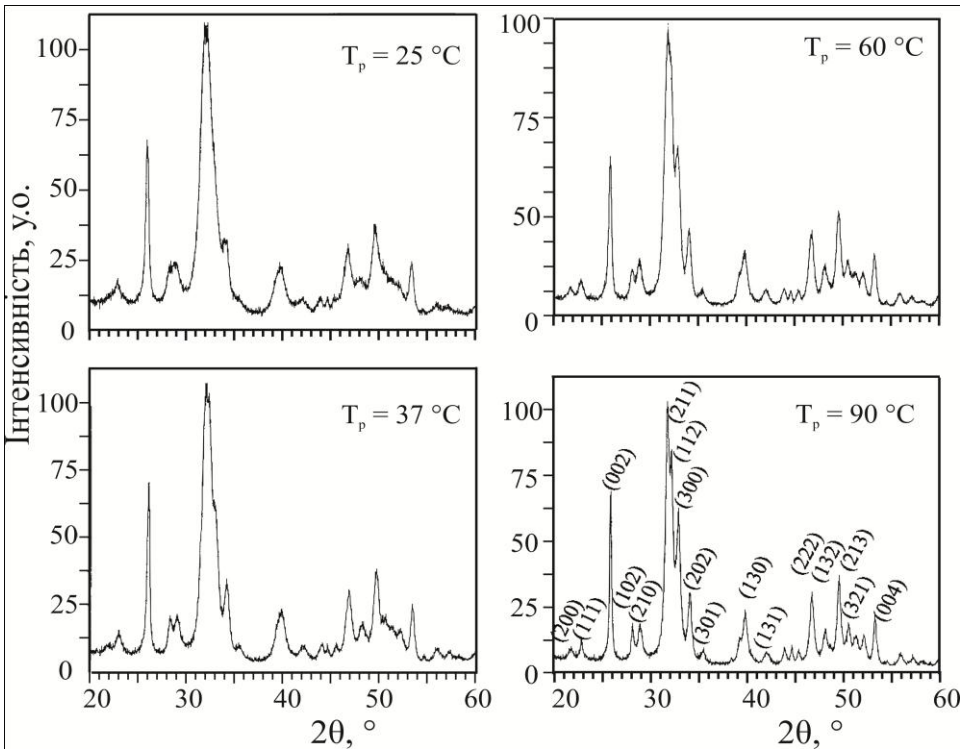


Рис. 3. Дифрактограми порошків за різних температур синтезу; інші умови однакові

Тривалість реакції. Збільшення часу реакції призводило до порошків із більшим відношенням Ca/P, тобто до зменшення дефектності за Ca^{2+} (рис. 3.4 *б*). Щоб одержати стехіометричний порошок ГА (Ca/P = 1,67) при 90 ºС, потрібно 2 *год*, а менші тривалість і (або) температура реакції дають кальцій-дефіцитні апатити $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$, $0 \le x \le 2$ (Ca/P < 1,67).

Розмір кристаликів також змінювався: він збільшувався із тривалістю реакції, причому у напрямі [002] більше, аніж у напрямі [300]. Електронномікроскопічні дослідження доповнили рентгенографічні. Якщо за нетривалої реакції при 25 ºС утворилися кристали середнього розміру 200 Å, то за 24 *год* при 90 ºС – 900 Å. При цьому електронограми свідчили про формування полікристалічного апатиту у першому випадку та добре кристалізованого – у другому (за більших температур і часу реакції).

pH розчину. Усі реакції провадили за pH 10. Якщо синтез починався при pH7 або 8, то по його закінченні значення були нижчі за pH4. Внаслідок утворювалися дикальційфосфат дигідрат (брушит), дикальційфосфат ангідрат (монетит) або суміші цих фаз залежно від температури синтезу. Тому значення pH підтримували у процесі реакції. Значення Ca/P для продуктів за різних часу реакції і стабілізованих значень pH показано

в табл. 1. Спостерігали збільшення відношення Ca/P із тривалістю реакції незалежно від величини pH розчину. За однакового часу реакції значення Ca/P і розмір кристалів були меншими за менших pH.

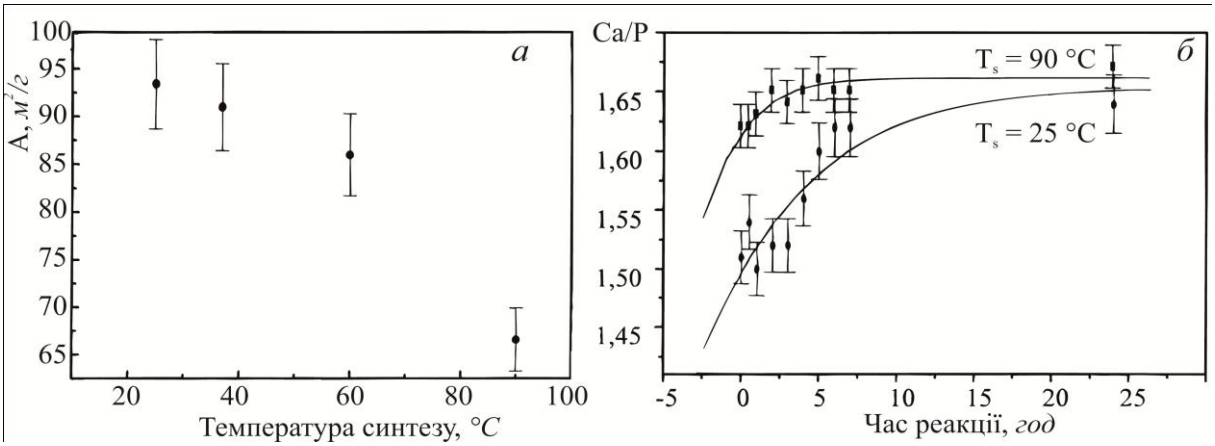


Рис. 4. Питома поверхня – *а* та еволюція відношення *Ca/P* – *б* у порошках із часом реакції за різних температур

Таблиця 1

Значення Ca/P за методами Рітвельда та хімічного аналізу, а також розмір кристалів за методом Шеррера

pH	(*год*)	Ca/P (Рітвельд)	Ca/P (хім. аналіз)	[002] (Å)
7.4	1	1.51	1.50 (5)	290
	7	1.63	1.60 (5)	490
10	1	1.56	1.56 (5)	327
	7	1.65	1.64 (6)	512

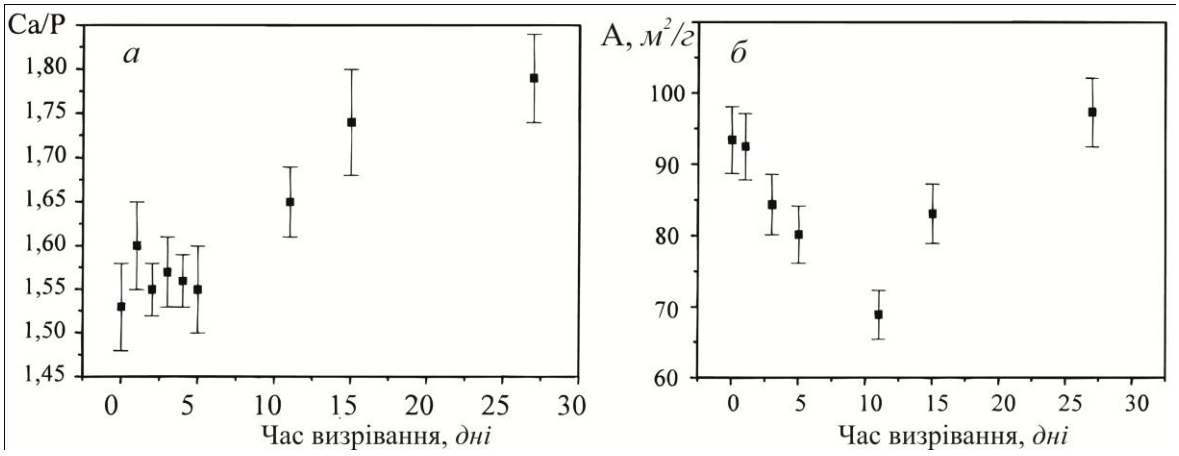


Рис. 5. Значення Ca/P – а та питомої поверхні порошку осаду – б упродовж старіння

Час визрівання. Тривале визрівання (старіння) осаду, що утворився у розчині при кімнатній температурі, призводило до збільшення відношення Ca/P в ньому до 1.65 через 11 днів (рис. 5 *а*). Через 15 днів зна-

чення Ca/P стали більшими за 1,67. Водночас спостерігали зменшення питомої поверхні осаду упродовж 11 днів (поки значення Ca/P < 1,67), а надалі – його збільшення (рис. 5 *б*).

Ці результати пов'язують із двома процесами. Перший полягає у рості більших зерен за рахунок менших через різну розчинність зерен різних розмірів (оствальдове визрівання [22]), а другий процес – із розчинністю матеріалу. Перший процес домінує упродовж перших 11 днів, а другий – решту часу. Співпадіння початку збільшення питомої поверхні зі значним збільшенням відношення Ca/P (після 10 *год* визрівання) вважають зумовленим абсорбцією карбонатних груп із материнського розчину. Збільшення вмісту карбонатних груп спричиняється до збільшення розчинності. Домінування розчинення призводить до зменшення розміру зерна, що відображається у збільшенні питомої поверхні. ІЧ спектри продуктів після 15-денного визрівання виявили в них групи CO_3^{2-}. Локалізація цих груп у фосфатних позиціях пояснює перехід значення Ca/P через 1,67 для стехіометричного ГА.

Вплив атмосфери. На рис. 6 показано ІЧ спектри порошків із осадів, які синтезовано за однакових умов, однак у різних газових середовищах. Смуги поглинання NO_3^- та CO_3^{2-} чітко проявляються для продуктів, які отримано в атмосферах азотній і вуглекислого газу відповідно. Групи CO_3^{2-} знаходяться у фосфатних позиціях. Рентгенівські дослідження показують зменшення кристалічності для порошків, одержаних в атмосфері CO_2, як наслідок упровадження карбонатних іонів. Водночас рентгенівський флуоресцентний аналіз підтверджує повну відсутність домішкових іонів типу Na^+ чи K^+. Звідси доходять висновку, що кристалізація осаду в CO_2-атмосфері призводить до формування карбонатизованого апатиту, в якому втрата кожного негативного заряду внаслідок заміщення PO_4^{3-} груп карбонатними CO_3^{2-} зумовлює втрату іона OH^-. Втрата двох негативних зарядів зрештою компенсується втратою двох позитивних зарядів внаслідок утворення вакансії кальцію, тобто без введення (абсорбції) домішкових іонів, як-от Na^+ чи K^+. Концентрація карбонатних іонів у порошку за результатом елементного аналізу була 4,7 %.

У випадку синтезу в азотній атмосфері, деяка кількість нітратних іонів фіксується в ІЧ спектрах, а елементний аналіз підтверджує присутність азоту в порошку (N =1,01, C = 0,06 %). Вважають, що нітратні іони потрапили в осад із кальцій-нітратного реагенту та не були повністю видалені під час вимивання, як за інших апробованих атмосфер. Тому азотна атмосфера, яка часто застосовується під час синтезу стехіометричного ГА, може запобігти незначному захопленню іонів CO_3^{2-}, однак призводить до азотного забруднення, допустимість якого має бути визначена для кожного продукту.

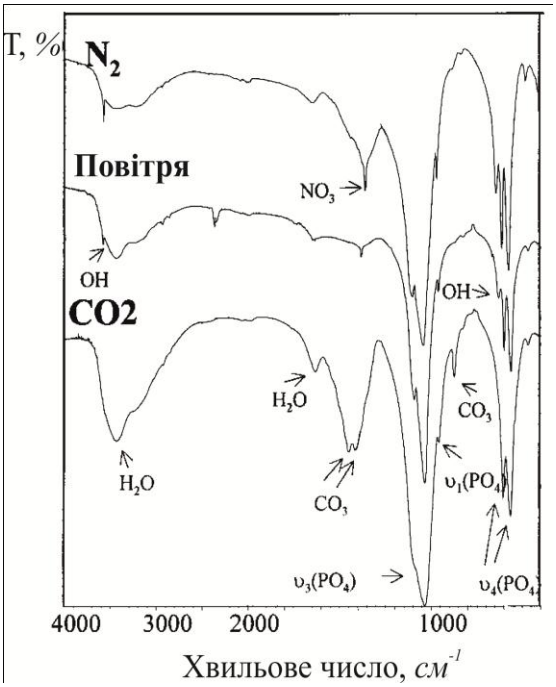


Рис. 6. ІЧ спектри апатитів, які синтезовано в різних атмосферах

Подібно, як у роботі [15], працює установка для неперервного одержання фосфатів кальцію [16]. Материнські розчини з іонами Ca^{2+} і PO_4^{3-} охолоджували або нагрівали до температури синтезу (у межах 0–70 ºС) у окремих резервуарах (рис. 7). Їх подавали у термостатовану реакційну ємність (35 *мл*) засмоктувальним насосом за контрольованої швидкості. У ємності розчини змішували магнітною мішалкою. Температуру та pH суміші контролювали датчиком. Суспензія, яка утворилася, по досягненні певного об'єму неперервно виливалася у лійку Бюхнера, і з неї негайно видаляли воду. Параметри процесу задавали та контролювали комп'ютером за певною програмою (Advantech). Усереднений час осадження знаходили з відношення об'єму реакційної ємності до швидкості подачі розчинів. Швидкість кристалізації визначали за температурою осадження та середнім часом перебування розчину в реакційному об'ємі. За типових параметрів pH10, температурі 5 ºС і швидкості подачі розчину 30 $мл \cdot хв^{-1}$ здобували 10 *г* фосфату кальцію щогодини.

Обидві розглянуті установки успішно застосовували для одержання кальцій-фосфатних матеріалів. Серед них – порошки КДГА із заданим відношенням Ca/P [17], стехіометричний ГА, після спікання якого не утворювалися домішкові фази [18], карбонізований апатит із вмістом карбонату як у біоапатиті [16], порошки ГА з домішками срібла та кераміка з них [19], наночастинки з регульованими дисперсністю та кристалічністю [20].

На ранніх стадіях осадження утворюються округлі наночастинки фосфатів кальцію. Останнім часом вони дедалі більше застосо-вуються у біомедицині, наприклад, для перенесення клітин, адсорбції нук-

леїнових кислот і (чи) їхнього транспорту в живі клітини, як носії ліків тощо. Для цього наночастинки переважно стабілізують у колоїдній формі шляхом поверхневої функціоналізації полімерами, деякими молекулами або нуклеїновими кислотами [21]. Важливе значення для таких застосувань має внутрішня структура та поверхневий стан наночас-тинок, оскільки від цього залежить їхня біодеградація.

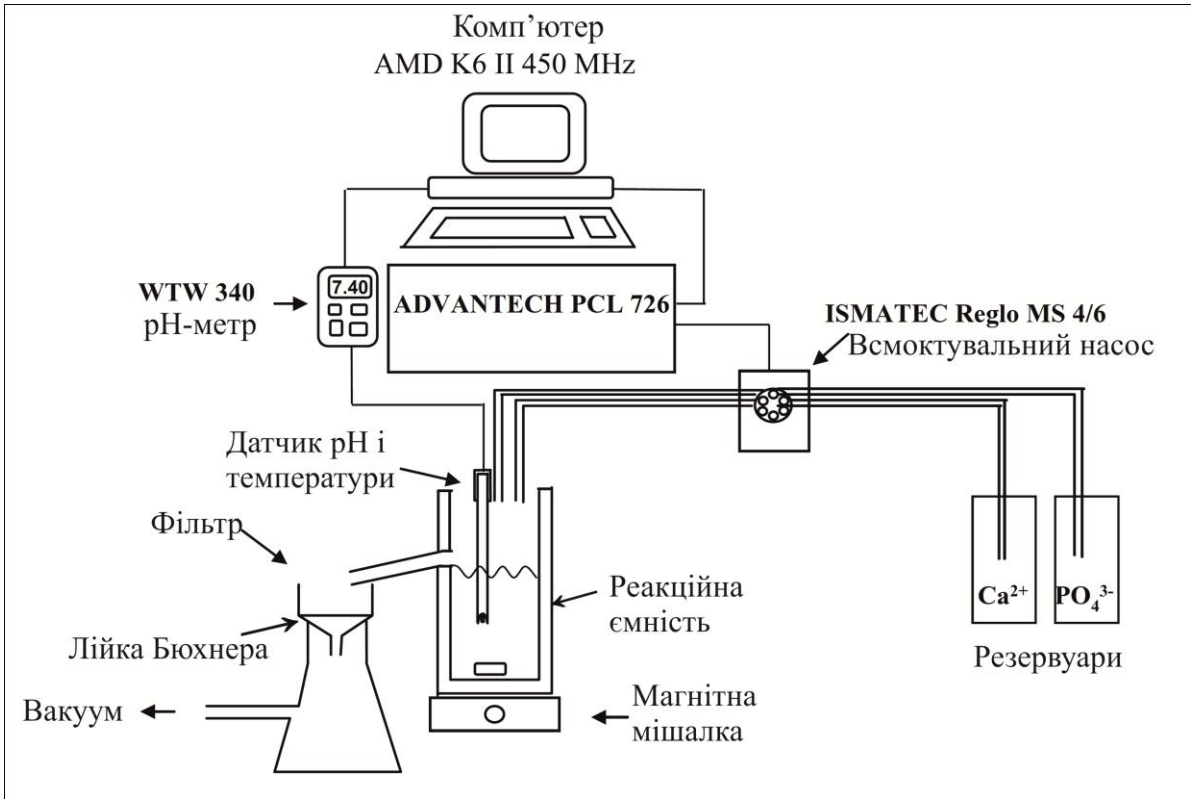


Рис. 7. Установка для безперервної кристалізації фосфатів кальцію

У ранніх роботах було показано, що на стадії утворення наночастинки є аморфними (АФК) [3–6]. Однак у деяких подальших дослідженнях за жорстко регульованих умов на ранніх стадіях осадження АФК не виявлено (як-от в [15]).

Вище зазначалося, що, окрім ключових, добре вивчених чинників синтезу, значний вплив на характеристики раннього осаду можуть мати його фільтрація та сушіння. Робота [20] є однією з перших, в якій питання впливу завершальних процедур препарування на характеристики наночастинок фосфату кальцію досліджено вельми ґрунтовно з застосуванням сучасної апаратури. Розчин лактату кальцію та гідрофос-фату амонію змішували в установці для неперервного синтезу (рис. 3.7) упродовж короткого часу (так званий *швидкий синтез*, Ca/P = 1.67, pH = 10, 25 ºC, 45 *сек*). Надалі у реакційний об'єм подавали розчин полі-меру, та синтез тривав ще 300 *сек*. Утворений осад негайно фільтрували,

промивали водою високої чистоти, частину осаду додатково промивали ізопропанолом (ізопропиловий спирт, добре змішується з водою та органічними розчинниками, поширений замінник етилового спирту), і весь осад сушили або за кімнатних умов, або шляхом вакуумного виморожування (*ліофілізації*). За такою ж процедурою готували порошок із осаду без поверхневої функціоналізації полімером як контрольний.

Виявилося (рис. 8), що тільки частинки осаду, який висушено виморожуванням, були аморфними. Аморфний стан показали рентгенівські, ІЧ-спектроскопічні, мікроелектронографічні та електронномікроскопічні (надвисокої роздільної здатності) дослідження. Причину кристалізації пов'язують із водою, яка залишалася адсорбованою після промивання водою або ізопропанолом (в якому була деяка кількість води). Зі «склеювальною» властивістю води пов'язують також неможливість або помірне редиспергування наночастинок у розчинниках.

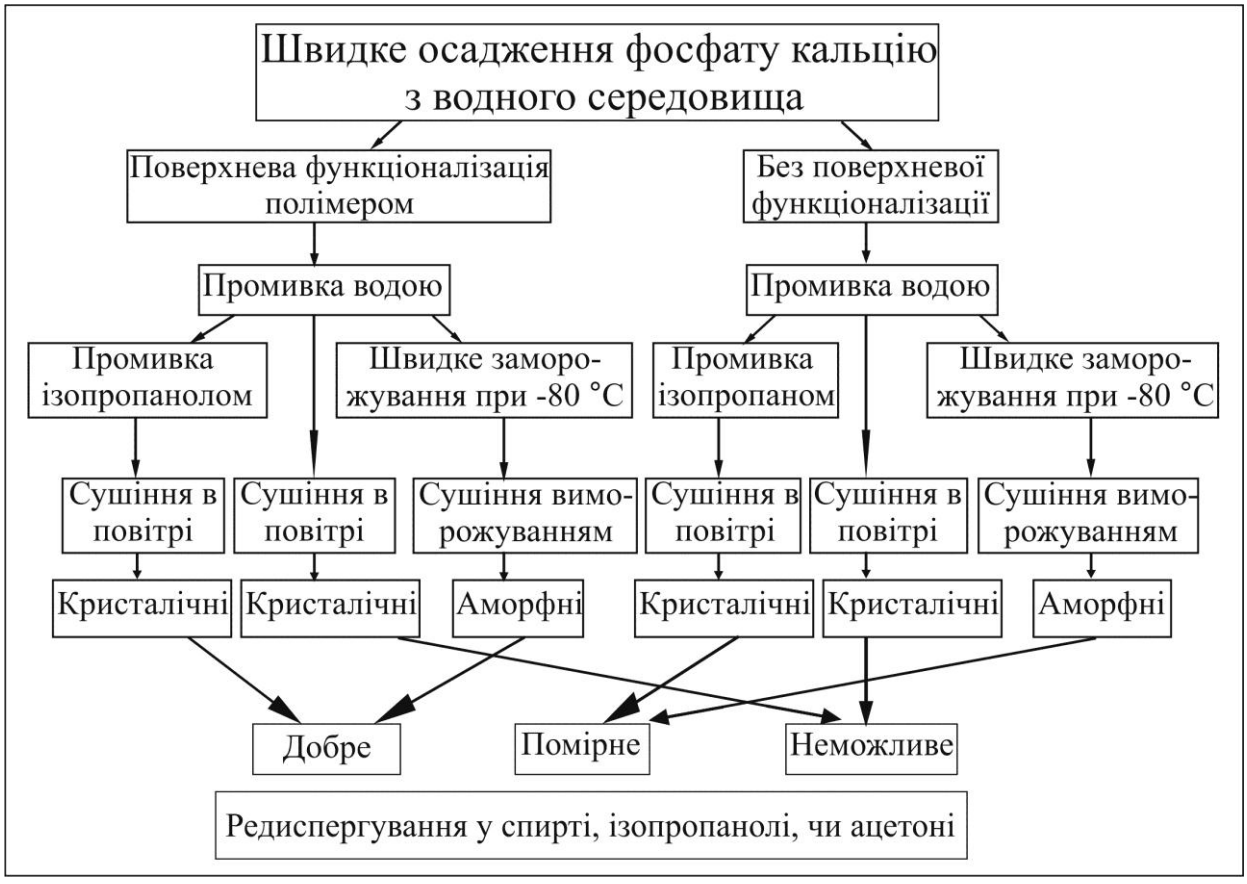


Рис. 8. Схема заключних стадій одержання, структурний стан і диспергувальна здатність наночастинок

Добре розділялися частинки, які були поверхнево-функціоналізовані полімером. Без обробки полімером частинки диспергували гірше, залежно від кількості залишкової води. Диспергування було неможливим для обох

типів частинок без промивання ізопропанолом або виморожування. Звідси витікає зручний спосіб стабілізації колоїдних дисперсій кристалічних чи аморфних наночастинок фосфатів кальцію шляхом їхньої поверхневої функціоналізації полімерами. Він є варіантом способу стабілізації аморфних осадів на початковій стадії синтезу фосфатів кальцію, запропонованого в роботах [23, 24]; у них АФК стабілізували введенням у кластери АФК кальцій-полімерних комплексів, які попередньо утворювали реакцією між кальцій-містким реагентом і полімером, розчинним у воді.

Результати з редиспергування наночастинок [20] добре узгоджуються з одержаними раніше для їхнього поверхневого шару [25–27]. Він загалом є гідратним і містить іони, які вельми мобільні та легко адсорбуються з оточуючого материнського розчину та десорбуються в нього. Вважається, що гідратний шар зменшує поверхневу енергію нанокристалів, що сприяє їхньому зародженню у водному середовищі. Оскільки шар є метастабільним порівняно з упорядкованою структурою, він необоротно переходить у апатит. У процесі (на стадії) визрівання апатиту товщина шару зменшується, наявні іони (у тому числі сторонні) захоплюються в утворюваний нанокристал переважно через зменшення кількості іонів HPO_4^{2-} і збільшення кількості іонів Ca^{2+}, а також заміни молекул води іонами OH^- [27]. Взаємодію нестехіометричного апатитового нанокристалу з оточуючим материнським розчином показано на рис 9 [26].

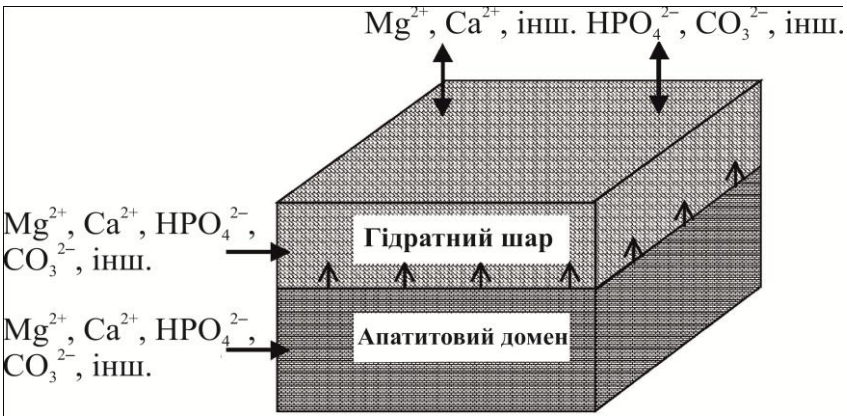


Рис. 9. Модель нанокристалу, який підростає у розчині

Зміни у поверхневому гідратному шарі відбуваються також при взаємодії двох нанокристалів у процесі росту в розчині або у процесі сушіння порошку [27]. По зближенні двох нанокристалів завдяки високій мобільності іонів у поверхневому шарі можлива адаптація поверхневої топології. Ймовірні два випадки (рис. 10) [27]. а) У розчині внаслідок прогресуючого зменшення товщини гідратного шару та його заміщення апатитовою структурою відбувається вельми близька взаємодія двох нанокристалів. Таку взаємодію спостерігали *in vivo* і описали як «сплавлення» (або «злит-

тя») нанокристалів [28] (рис. 10 *а–в*). Завдяки такому процесу частково відбувається ущільнення зубної емалі чи твердіння кісткового цементу на основі фосфатів кальцію. б) Під час сушіння сусідні нанокристали об'єднують гідратні шари, оскільки при цьому зменшується їхня поверхнева енергія. Видалення молекул води внаслідок сушіння призводить до щільного прилягання поверхонь, і виникає пряма йонна взаємодія. Після цього приєднані нанокристали вже не можуть бути розділені через сильні йонні зв'язки. Таке сполучення описано як «низькотемпературне спікання», що призводить до кераміко-подібних матеріалів [29] (рис. 10 *г*).

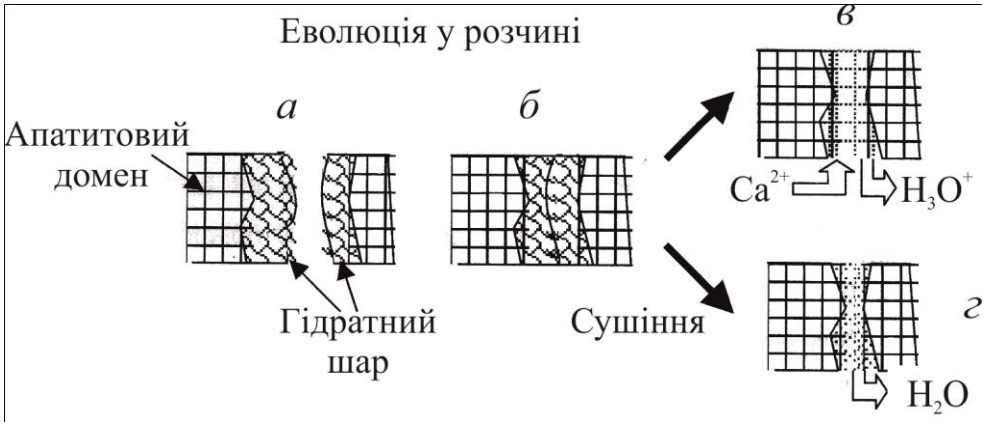


Рис. 10. Схеми сполучення нанокристалів *а – в* у розчині та *г* під час сушіння внаслідок зменшення товщини поверхневого гідратного шару

Повертаючись до результатів редиспергування, імовірно, що за наявності поверхневого шару з полімерними молекулами (функціоналізація) та відсутності води в ньому (виморожування чи промивання ізопропанолом) жоден із розглянутих випадків з'єднання не реалізується, і наночастинки порошку можуть бути легко диспергувані у розчиннику. За присутності залишків води має місце один із механізмів з'єднання, і наночастинки надалі слабо- чи нероздільні.

5. Термічні властивості порошку ГА залежно від форми його частинок

Із кальцій-фосфатних порошків, одержаних за різними методами (зокрема за трьома розглянутими основними), виготовляють широкий асортимент матеріалів для медичного застосування. Найбільш поширеними з них є керамічні матеріали. Властивості кераміки залежать від термічних властивостей вихідного порошку та умов спікання порошкових формовок. Вплив умов спікання формовок (пресувань, компактів) буде розг-

лянуто пізніше. А термічна поведінка порошку переважно пов’язана з відношенням Ca/P, формою та кристалічністю частинок порошку. Цей взаємозв’язок досліджували у численних роботах [1–6, 30–36]. Розглянемо ті з них, в яких відношення Ca/P у порошку дорівнювало точно 1.67 (тобто значенню для стехіометричного ГА), і його одержали за нітратним синтезом [18, 31, 36]. Ці порошки мають високу термостійкість і не розкладаються на споріднені фосфати кальцію [31], що є необхідною умовою одержання однофазної кераміки ГА.

У роботі [36] було досліджено термічні зміни розміру, форми та кристалічності частинок порошку ГА, одержаного за умов: pH11, температура синтезу 80 ºС, тривалість 24 *год*, вакуумна фільтрація осаду, кількаразове промивання та вакуумне сушіння при 50 ºС. Зразки порошку відпалювали при 150, 300, 700 і 900 ºС упродовж 1 *год*.

Порошок складався з агрегатів голкоподібних частинок після одержання та відпалу при 150 і 300 ºС. Частинки порошку, відпаленого при 500 і 700 ºС, являли собою агреговані стрижні. Порошок, відпалений при 900 ºС, складався з частинок двох форм. Перші були нерегулярними стрижнями завдовжки ~ 220 *нм* і завширшки 56 *нм*, а інші мали форму гексагонів завдовжки ~ 80 *нм* і завширшки ~ 65 *нм* (рис. 11).

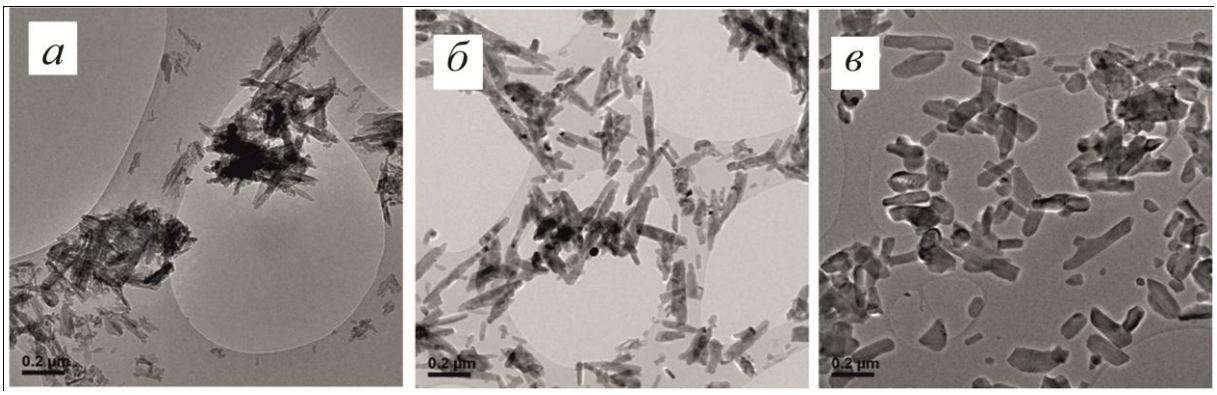


Рис. 11. Електронномікроскопічні зображення частинок порошку після відпалу упродовж 1 *год* при 300 ºС – *а*, 700 ºС – *б* та 900 ºС – *в*

Таблиця 2

Електронномікроскопічні дані про форму та розмір частинок

Зразок; тура	Форма відпалу,	тедовжина, *нм* ºС	Товщина, *нм*	Форм-фактор K
Після одержання	Голки	~ 70	4	17.5
150	Голки	~ 85	5	17
300	Голки	~ 120	23	5.2
500	Стрижень	~ 225	22	10.2
700	Стрижень	~ 123	34	3.6
900	Стрижні – гексагони	~ 220–80	56–65	3.9–1.2

Дифрактограми вихідного та відпалених порошків показали гексагональну апатитову структуру (просторова група $P6_3/m$). Максимуми вихідного порошку розширені та поступово звужуються після кожного відпалу. Обробка дифрактограм за методом Рітвельда [37] виявила, що ці зміни є переважно наслідком росту зерен і деякого зменшення дефектності гратки. Ступінь кристалічності $X_к$ (фракція кристалічної фази щодо рентгеноаморфної) оцінювали за формулою [38]

$$X_к = 1 - (V_{112/300} / I_{300}),$$

в якій I_{300} є інтенсивність відбивання (300), а $V_{112/300}$ є інтенсивність (площа) зазору між максимумами (112) і (300). Результати показано на рис. 12. В інтервалі температур 80–500 ºС швидкість росту зерна мала (приблизно 7Å/ ºС) і починає стрімко зростати при температурах понад 500 ºС. Значення $X_к$ збільшується від 0.28 до 0.99, що свідчить про сильну залежність кристалічності від температури. Темпера-турна залежність $X_к$ стрімкіша від такої для розміру кристаліту, що вказує на потребу меншої енергії для удосконалення структури (гратки) криста-ликів, аніж для їхнього росту.

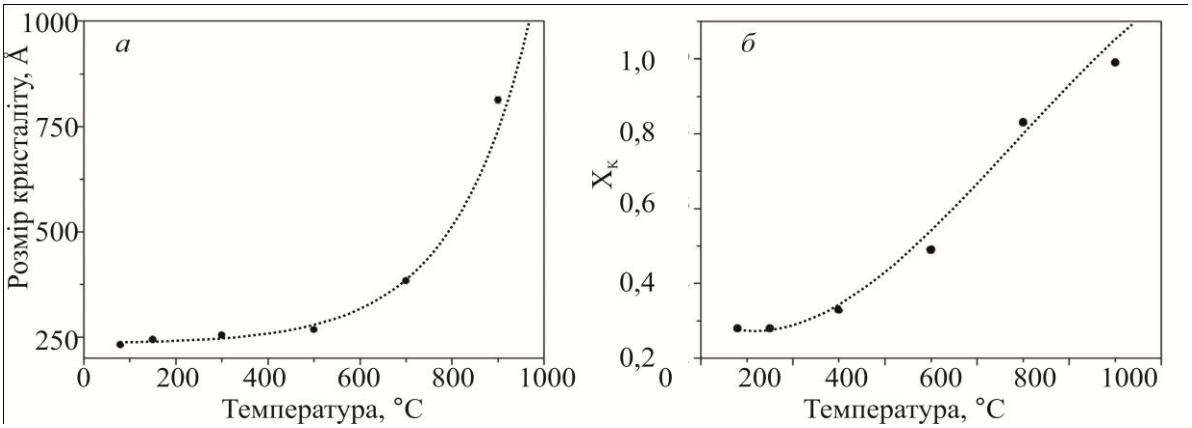


Рис. 12. Температурна залежність середнього розміру зерна – *а* та ступеня кристалічності – *б*

Зародження голкуватих наночастинок і їхній подальший ріст у стрижневі та гексагональні видовжені кристали пов’язують із різною поверхневою енергією їхніх фасеток (зовнішніх граней) [36]. Енергія фасеток залежить від концентрації OH^- груп у них і є відносно більшою для площин із меншою концентрацією іонів OH^- уздовж напряму <001> [39].

Виходячи з цього, видовжені кристали повинні перетворюватися у більш рівновісні після відпалу. Нами обраховано *форм-фактор* К (відношення довжини до товщини) для кристаликів після відпалу за даними

табл. 2. Дійсно, значення К кристалів зменшуються від приблизно 17 для вихідних до 1.2 для відпалених при 900 ºС, тобто майже в 17 разів (табл. 2). Ці обрахунки не спростовують даних на рис. 12 *а*, де показано температурну залежність середнього розміру зерна. Його значення збільшується з температурою, однак, ймовірно, не внаслідок видовження кристаликів, як вважають автори [36], а за рахунок оточуючих унаслідок дифузійного росту. У зв'язку з цим, більш ретельною вбачається робота [40], в якій зміну форми видовжених кристалів ГА з відпалом також пояснюють різною поверхневою енергією габітусних граней. Порошок ГА одержували за умов близьких до таких у роботі [36], отже, порівняльний аналіз результатів є коректним. На рис. 13 показано морфологічну еволюцію наночастинок порошку від 90 ºС (температура синтезу) до 800 ºС.

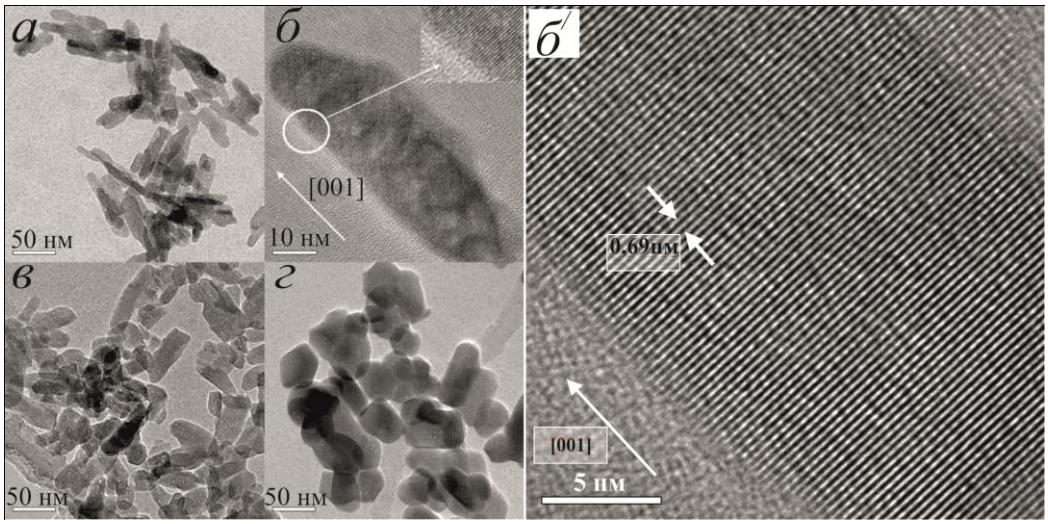


Рис. 13. Форма частинок ГА після одержання – *а, б* і термообробки упродовж 2 *год* при 600 ºС – *в* і 800 ºС – *г*. Фрагмент нанокристалу ГА у мікроскопі з надвисокою роздільною здатністю – *б/*

Легко бачити подібність трансформації кристаликів ГА від голкоподібних до більш рівно- вісних, однак все ще видовжених, після відпалу при 800 ºС. Електронномікроскопічне зображення надвисокої роздільної здатності показує, що первинні частинки видовжені уздовж осі [001] та є стехіометричним ГА (міжплощинна віддаль $d_{(002)}$ = 0.69 *нм*, а це значення параметра *с* для ГА, табл. 1.2). Кількісні дані одержано рентгенівським методом (рис. 3.14). Розміри частинок вирахували за формулою Шеррера з використанням значень півширини відповідних дифракційних максимумів, які виділили методом розгортання моделюючих функцій. Первинні нанокристали характеризувалися ступенем видовження (відношенням довжини уздовж осі [001] до ширини уздовж перпендикулярного їй напряму <210> кристалу) $K^{/} = 50/15 \approx 3.4$ (характеристика $K^{/}$ близька до формфактора К).

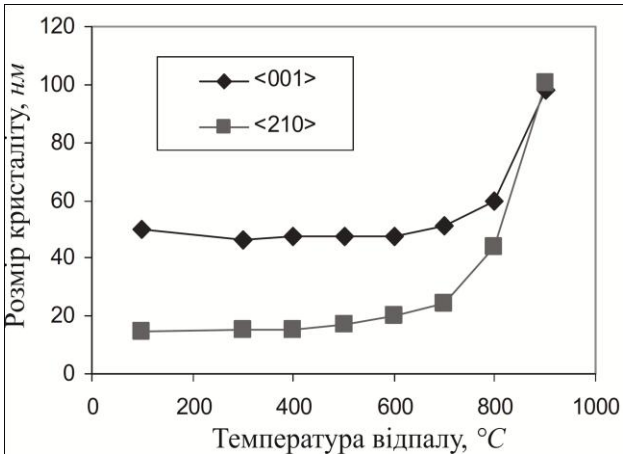


Рис. 14. Зміна розміру та форми частинок після відпалу

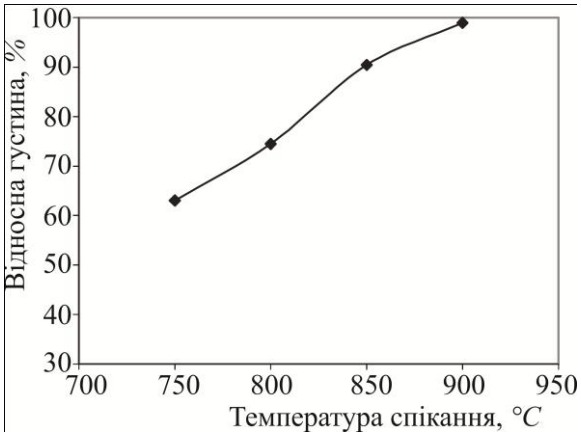


Рис. 15. Ущільнення пресовок

Трансформацію такого видовженого кристалу в більш рівновісний внаслідок термообробки автори [39] пов'язують із високоенергетичним станом призматичних площин {100} порівняно з найщільніше пакованими площинами {001}, які за більшістю знаходились на кінцях гексагонального нанокристалу. Обрахунки *ab initio* (лат. – із самого початку; із відповідних вихідних засад) показали, що поверхнева енергія в сім'ї площин {001}, залежно від закінчення площини, знаходиться в межах 1.08 – 1.12 $Дж \cdot м^{-2}$, а в сім'ї площин {100} – від 1.16 до 1.54 $Дж \cdot м^{-2}$. Надлишкова енергія призматичних площин зумовлює метастабільний стан голкоподібних кристалів ГА та породжує рушійну силу морфологічних перетворень при спіканні та відпалі. Пресування з порошку, частинки якого складалися із голкоподібних нанокристалів, спікалися до густини понад 99 % (від теоретичної) після відпалу при 900 ºС (рис. 15). Ця температура є найнижчою серед повідомлених у літературі для одержання щільної кераміки ГА [1–6].

Звідси випливає, що окрім традиційних, добре вивчених, чинників треба дослідити вплив розмірного фактора К (коефіцієнта видовження) на процес спікання та характеристики керамічного продукту. На жаль, такі дослідження обмежені тим, що частинки з високим значенням (у межах декількох десятків) К є так званими «вусами», які зазвичай одержують методом гідротермального синтезу (розділ 3). Апатитові кальцій-фосфатні вуса переважно відзначаються значенням Ca/P < 1.67 і є КДГА, тобто розпадаються під час відпалу на споріднені фази за температур понад 800 ºС, що перешкоджає формуванню щільної кераміки.

6. Оптимізація характеристик порошку шляхом подальшої обробки у водному середовищі

Порошки на основі ГА, які є оптимальними для виготовлення кераміки, повинні бути «активними» (це сприяє процесу спікання) та мати визначений склад (від відношення Ca/P залежить фазовий склад кераміки). «Активними» є нерівноважні, структурно-дефектні порошки, які називають ще «слабо-» або «низькокристалічними». Їх здебільшого одержують мокрими способами. За мокрого синтезу, як про це йшлося у попередніх розділах, на властивості продукту впливає чимала кількість факторів. Загалом їх важко контролювати, тому, за формально однакових умов процесу, вихідний порошок може дещо відрізнятися за властивостями, зокрема за складом. Порошки з надійно визначеним складом одержують переважно твердофазним методом. Однак як результат високотемпературного процесу вони є рівноважними, структурно-досконалими і тому не мають активності. Отже, нагальною є проблема одержання порошків, яким властиві як активність при спіканні, так і визначений склад.

Одним із способів розв'язання проблеми є додаткова (пост)обробка свіжосинтезованих порошків у водних розчинах. Такі роботи є важливими ще й для розуміння впливу заключних процедур поширеного мокрого методу (тобто промивання та сушіння осаду) на характеристики порошку.

Одна з робіт, в якій ефективно змінювали відношення Ca/P в одержаному порошку, ґрунтується на *неконгруентному* розчиненні (лат. incongruens – не співпадаючий; відмінний від складу розчину) фосфатів кальцію у водному середовищі [41]. Спочатку вивчали процеси розчинення ГА стехіометричного та нестехіометричного складів, а надалі, виходячи з результатів, розробили спосіб доведення кальцій-дефіцитного ГА до стехіометричного складу.

Умови нітратного синтезу були близькими до розглянутих у попередніх розділах. Застосували розчини $(NH_4)_2HPO_4$ двох концентрацій при pH11; внаслідок повільного додавання одного з них до розчину $Ca(NO_3)_2$ утворився осад ГА стехіометричного складу (Ca/P = 1,67), а іншого – нестехіометричного (Ca/P = 1,60); для осадів – визрівання 24 *год*, 4-х разове промивання, сушіння при 100 ºС.

Для дослідження процесу розчинення зразки порошку занурювали в дистильовану воду (pH 6,5) або в концентрований розчин нашатирного спирту (pH 11), які безперервно перемішували 72 *год* при 25 ºС, далі фільтрували. Відношення порошок/рідина змінювали від 1 до 5 *г/л*.

Для дослідів із подальшої обробки серію кальцій-дефіцитних порошків ГА (КДГА) ділили на дві частини. Одну частину поміщали у дистильовану воду (pH 6,5), а іншу – у таку ж кількість розчину нашатирного спир-

ту (pH 11). Розчини перемішували 10 *год* при 25 ºС і фільтрували. Брали проби для аналізу, решту порошку знову обробляли; загалом процедуру повторювали сім разів за однакових умов.

У табл. 3 зведено необхідні умови осадження та характеристики одержаних порошків. Упродовж осадження значення pH у розчині поступово зменшувалося від 11 до 10 наприкінці процесу. Склад (за Ca/P) вихідної суміші розчинів відрізнявся від складу продукту. За стехіометричного порошку (Ca/P = 1,67) вихідний розчин мав незначний надлишок іонів кальцію (Ca/P = 1,68). У випадку кальцій-дефіцитного розчину (Ca/P = 1,55) одержали кальцій-дефіцитний порошок, проте з дещо меншим дефіцитом кальцію (Ca/P = 1,60). Стехіометричний порошок мав більшу питому поверхню (ПП), аніж нестехіометричний.

Таблиця 3

Відношення Ca/P у реакційних розчинах і продуктах, а також питома поверхня (ПП) порошку

Зразок	Ca/P (розчини)	Ca/P (продукти)	ПП ($м^2 \cdot г^{-1}$)
ГА	1.68	1.67	127
КДГА	1.55	1.60	93

Таблиця 4

Розчинність стехіометричного (ГА) та нестехіометричного (КДГА) гідроксиапатитів у водному середовищі за pH6,5 та 11, а також відношення Ca/P у розчині, продуктах і обраховані з балансу мас

Зразок	pH	Зразок/рідина $г \cdot л^{-1}$	[Ca] ($\times 10^5 M$)	[PO_4] ($\times 10^5 M$)	Ca/P (рідина)	Ca/P (продукт)	Ca/P (очікуване)
ГА	6.5	1	7.70	2.46	3.13	1.67	1.66
ГА	6.5	5	11.2	1.60	7.00	1.67	1.66
КДГА	6.5	1	9.60	9.63	1.00	1.60	1.61
КДГА	6.5	5	12.5	17.2	0.73	1.60	1.61
ГА	11	1	0.12	5.66	0.02	1.67	1.68
ГА	11	5	0.15	13.8	0.01	1.67	1.68
КДГА	11	1	0.21	13.0	0.02	1.65	1.63
КДГА	11	3	0.15	38.4	0.004	1.64	1.63
КДГА	11	5	0.15	58.8	0.003	1.64	1.63

У таблиці 4 показано результати досліду на розчинення. Значення pH водного середовища помітно впливало на розчинення кальцію. Загальна концентрація іонів кальцію у рідині при pH11 приблизно на два порядки була нижчою, аніж за pH6,5; водночас стехіометрія зразка значно не впливала на розчинення кальцію. Розчинення фосфатних груп суттєво

залежало як від pH, так і від складу порошків. Концентрація фосфату в розчиннику була помітно вищою при pH11, аніж при pH6,5, та вищою для КДГА порівняно з ГА. Склади порошків після розчинення, визначені прямим хімічним аналізом, узгоджувалися з обрахованими, виходячи зі стартового складу та кількості іонів у розчині.

Рис. 16 відображає зміну відношення Ca/P у КДГА після кожної обробки. При pH11 воно збільшувалося майже лінійно з числом обробок і досягло значення 1,67 після шести. Подальші обробки не впливали на нього. При pH6,5 зміну відношення Ca/P після обробок не знайдено.

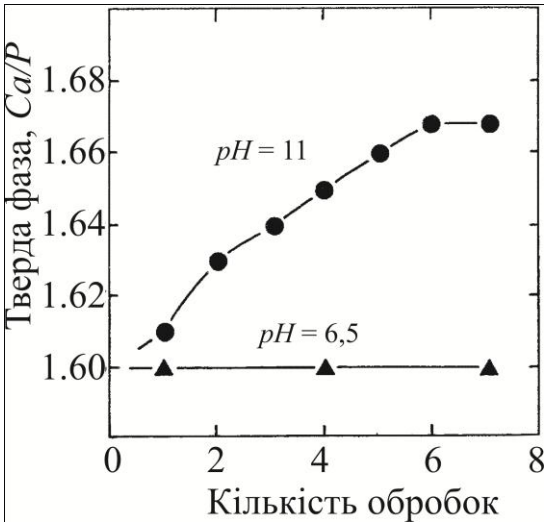


Рис. 16. Зміна відношення Ca/P у порошках КДГА після обробки в водному середовищі за різних pH

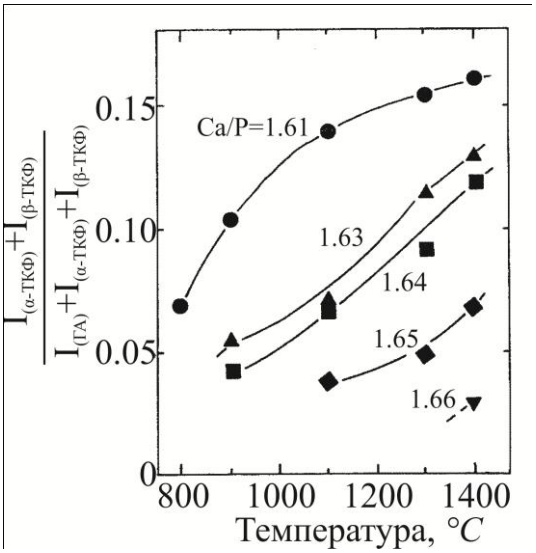


Рис. 17. Вплив відношення Ca/P та температури на кількість ТКФ, який утворився внаслідок термічного розпаду ГА. Час відпалу 3 *год*

Рис. 17 показує вплив відношення Ca/P на термічну стабільність продуктів, яка проявляється як кількість продуктів розпаду α- та β-ТКФ відносно ГА після відпалу. Для деякого значення Ca/P відносна кількість продуктів розпаду збільшувалася з температурою. А для деякої температури відносна кількість продуктів розпаду зменшувалася зі збільшенням відношення Ca/P; тобто термічна стабільність зростала з наближенням складу продукту до стехіометричного. Порошок із приблизно стехіометричним складом Ca/P = 1,66 був стабільним до 1300 ºC і дещо розкладався при 1400 ºC (стехіометричний ГА стабільний до 1400 ºC [4–6]). Порошок із відношенням Ca/P = 1,61 мав слабку термічну стабільність. Розпад починався уже при температурі 800 ºC, найбільш низької з досліджених у роботі. Загалом, кількість продуктів розпаду значно збільшувалася з ростом температури.

Неконгруентна розчинність ГА спричиняє зміни складу, зумовлені обробкою. Для кожного значення pH і відношення тверде тіло/рідина повинен бути *конгруентний* (лат. congruens – співпадаючий) склад, для якого відношення Ca/P у твердій і рідкій фазах однакове. Із результатів у табл. 4 і на рис. 16 була можливість оцінити приблизні конгруентні склади для pH 6,5 і 11. При pH 6,5 табл. 4 показує, що відношення Ca/P у рідкій фазі були, відповідно, вищими та нижчими за 1,67 для стехіометричного і 1.60 для нестехіометричного порошків. Отже, конгруентний склад знаходився для Ca/P між 1,60 і 1,67. Рис. 16 показує, що цей склад мав бути близьким до Ca/P = 1,60, оскільки після семиразової обробки не виявлено змін у значенні Ca/P. А для pH11 результати табл. 4 і рис. 16 показують, що склад для конгруентного розчинення повинен бути поблизу Ca/P = 1,67 або навіть дещо вище.

Неконгруентним розчиненням пояснюють також різницю у складах материнського розчину та осаду. Під час одержання стехіометричного складу надлишок у вмісті кальцію (Ca/P = 1,68) був необхідним у вихідному розчині. Наприкінці синтезу при *pH*10 і значенні Ca/P = 1,67 для осаду баланс маси у системі потребує, щоб відношення Ca/P у розчині, який знаходиться у рівновазі зі стехіометричним осадом, було значно більшим за 1,67. Результат у табл. 3 узгоджується з цим: величина pH наприкінці осадження (pH10) була вочевидь надто малою для запобігання присутності надлишку іонів кальцію у розчині. На противагу, значення Ca/P = 1.60 в осаді було набагато більшим, аніж у материнському розчині (Ca/P = 1,55) для приготування нестехіометричного продукту. Баланс маси у системі вимагає, щоб рідка фаза при Ca/P значно нижчому за 1,67 була в рівновазі з твердою фазою наприкінці осадження. Це знову узгоджується з результатами в табл. 4. Для продукту з Ca/P = 1,60 однакові склади рідкої та твердої фаз були, ймовірно, тільки поблизу pH6,5. При pH10 наприкінці синтезу перевищення Ca/P у рідкій фазі над значенням у твердій (Ca/P = 1,60) повинно бути суттєво нижчим, аніж значення 1,67, яке було знайдено.

Під час осадження та розчинення відбуваються зустрічні хімічні процеси: видалення й упровадження іонів у приповерхневих шарах твердого тіла. Однакові результати в дослідах із розчинення та осадження показують, що ці процеси були близькі до завершення. Об’ємний склад порошку повинен бути близьким до рівноваги з рідкою фазою.

Неважко порозуміти результат, що значення Ca/P осаду для конгруентного розчинення збільшується зі збільшенням pH у водному середовищі. За загальним принципом, хімічний потенціал компонентного іона збільшується з його концентрацією в нестехіометричній сполуці. Відомо, що у ГА фосфатна підгратка майже вільна від дефектів. Вакансії кальцію відпо-

відають за кальцієву недостатність. Виходячи з цього, хімічний потенціал кальцію щодо фосфату повинен збільшуватися зі зменшенням кальцієвої недостатності (або збільшенням значення Ca/P у твердому осаді). Розчинність кальцію по відношенню до фосфату при певному pH повинна також збільшуватися зі збільшенням Ca/P у осаді, що узгоджується з даними таблиці 4. Отже, для конгруентного розчинення твердого осаду, який має більше значення Ca/P, потрібне більше значення pH, щоби зменшити розчинення кальцію по відношенню до фосфату.

Більш висока питома поверхня стехіометричного порошку, аніж нестехіометричного, узгоджується з попередніми результатами. Так, у роботі [42] досліджували порошки зі значеннями Ca/P від 1,48 до 1,80 та знайшли, що ПП була близькою властивим для Ca/P < 1,60; однак вона збільшувалася для Ca/P >1,60. Значення Ca/P у порошку було досить постійним (1,50) на ранній стадії реакції за всіх умов, а непрореагований кальцій залишався у розчині. Зроблено припущення, що зміна ПП зі зміною Ca/P пов'язана з непрореагованими іонами кальцію та (чи) гідроксилу в розчині.

Об'ємний склад обробленого порошку вважається гомогенним у кожній частинці, за меншою мірою, при температурі спікання, оскільки у протилежному разі ділянки з нестехіометричним складом повинні розкладатися за менших температур навіть у загалом стехіометричному порошку.

Розглядають дві можливості досягти гомогенності. За однієї, порошок стає гомогенним уже після обробки, за іншої – процес гомогенізації відбувається у процесі нагрівання. Перший механізм видається більш імовірним. Оскільки хімічна реакція під час розглянутого пост-оброблення відбувається у приповерхневому шарі частинок порошку, гомогенний склад може формуватися тільки завдяки дуже швидкій дифузії порівняно зі швидкістю реакції на поверхні. Обернене співвідношення призводить до негомогенного порошку. Нанорозмір частинки дозволяє формувати її гомогенний склад. Час дифузії, як відомо, пропорційний квадрату віддалі дифузії. Температура у процесі пост-обробки у водному середовищі є надто низькою, щоб забезпечити об'ємний перенос маси на значні віддалі, однак є цілком достатньою для нано-масштабної дифузії, яка необхідна в даній системі. Відома також можливість іонного обміну в нанооб'ємі, що слугує на користь викладеному.

Спосіб збільшення відношення Ca/P у порошках КДГА [41], який детально розглянуто вище, може бути використаний для одержання кераміки ГА за відносно низьких температур. Як зазначалося (розділ 5), для цього необхідно спікати формовки з порошків, частинки яких є голкуватими та характеризуються високим форм-фактором K. Однак такі порошки зазвичай одержують гідротермальним методом, і за складом вони нестехіометричні (1,5 < Ca/P < 1.67). Для запобігання термічного розкладу

у процесі спікання відношення Ca/P в них може бути збільшене до стехіометричного для ГА (1.67) шляхом розглянутої пост-обробки. Окрім спікання за відносно низьких температур [40], перевага кераміки ГА з голкуватих кристалів у тім, що вона може утворювати ажурні міметичні структури, які близькі за архітектонікою до губчастої кістки, а її поки що одержують за гідротермальною реакцією із (дорогої) коралової сировини [43].

Література

[1] de Groot K. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. Biomaterials 1980; 1:47–50.

[2] Legeros R.Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. Basel: Karger; 1991.

[3] Elliot J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier; 1994.

[4] Narasaraju T.S.B., Phebe D.E. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite. J.Mat. Sci. 1996; 31:1–21.

[5] Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. J. Mater. Res. 1998; 13:94–117.

[6] Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate-based bioceramics. Materials 2013; 6:3840–942.

[7] Hayek E., Stadlmann W. Preparation of pure hydroxyapatite for adsorption uses. Angew. Chem. Int. Ed. 1955; 67:327–38.

[8] Jarcho M., Bolen C.H., Thomas M.B., Bobick J., Kay J.F., Doremus R.H. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. J. Mater. Sci. 1976; 11:2027–35.

[9] Clark J.S. Solubility criteria for the existence of hydroxyapatite. Can. J. Chem. 1955; 33:1669–700.

[10] Tagai H., Aoki H. Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics. In: Mechanical properties of biomaterials. Eds. Hastings G.W. and Williams D.F. Wiley & Sons Ltd. 1980, pp. 477–88.

[11] Akao M., Aoki H., Kato K. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications. J. Mater. Sci. 1981; 16:809–12.

[12] Fowler B.O. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution. Inorg. Chem. 1974; 13:194–206.

[13] Hayek E., Lechleitner J., Bohler W. Hydrothermalsynthese von Hydroxylapatit. Angew. Chem. 1955; 67:326.

[14] Perloff A., Posner A.S. Preparation of pure hydroxyapatite crystals. Science 1956;124:583–584.

[15] Rodriquez-Lorenzo L.M., Vallet-Regi M. Controlled crystallization of calcium phosphate apatites. Chem. Mater. 2000; 12:2460–5.

[16] Tadic D., Peters F., Epple M. Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites. Biomaterials 2002; 23:2553–9.

[17] Vallet-Regi M., Rodriguez-Lorenzo L.M., Salinas A.J. Synthesis and characterization of calcium deficient apatite. Solid State Ionics 1997; 101–103:1279–85.

[18] Rodriguez-Lorenzo L.M., Vallet-Regi M., Ferreira J.M.F. Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder. Biomaterials 2001; 22:583–8.

[19] Range S., Hagmeyer D., Rotan O., Sokolova V., Verheyen J., Siebers B., Epple M. A continuous method to prepare poorly crystalline silver-doped calcium phosphate ceramics with antibacterial properties. RSC Adv. 2015; 5:43172–7.

[20] Urch H., Vallet-Regi M., Ruiz L., Gonzalez-Calbet J.M., Epple M. Calcium phosphate nanoparticles with adjustable dispersability and crystallinity. J. Mater. Chem. 2009; 19:2166–71.

[21] Kozlova D., Epple M. Biological targeting with nanoparticles: state of the art. BioNanoMat, 2013; 14(3–14):161–70.

[22] Feenstra T.P., DeBruyh P.L. The Ostwald rule of stages in precipitation from highly supersaturated solutions: a model and its application to the formation of the non-stoichiometric amorphous calcium phosphate precursor phase. J. Colloid. Interface Sci. 1981; 84:66–72.

[23] Li Y.B., Weng W.J., Cheng K., Du P.Y., Shen G., Han G.R. Complexes of Ca(II) with polymers as precursors for preparation of amorphous calcium phosphate. Mater. Sci. Techn. 2004; 20:1075–1078.

[24] Liu S., Weng W., Li Z., Pan L., Cheng K., Song Ch., Du P., Shen G., Han G. Effect of PEG amount in amorphous calcium phosphate on its crystallization products. J. Mater. Sci.:Mat. Med. 2009; 20:359–363.

[25] Rey C., Hina A., Tofighi A., Glimcher M.J. Maturation of poorly crystalline apatites. Cell. Mater. 1995; 5:345–56.

[26] Cazalbou S., Eichert D., Ranz X., Drouet C., Combes C., Harmand M.F., Rey C. Ion exchanges in apatites for biomedical applications. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2005; 16:405–409.

[27] Eichert D., Sfihi H., Banu M., Cazalbou S., Combes Ch., Rey Ch. Surface structure of nanocrystalline apatites for bioceramics and coatings. In Proceedings of CIMTEC 2002. Part VI. Materials in Clinical Applications. Edr. P. Vincenzini. Faenza, Italy 2003. P. 23.

[28] Kerebel B., Daculsi G., Kerebel L.M. Ultrastructural studies of enamel crystallites. J. Dent. Res. 1979; 58:844–51.

[29] Sarda S., Tofighi A., Hobatho M.C., Lee D., Rey C. Associations of low temperature apatite ceramics and proteins. Phosphorus Res. Bull. 1999; 10:208–13.

[30] Gibson I.R., Ke S., Best S.M., Bonfield W. Effect of powder characteristics on the sinterability of hydroxyapatite powders. J.Mater. Sci.: Mat. Med. 2001; 12:163–71.

[31] Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P. Calcium phosphate apatite with variable Ca/P atomic ratio I. Synthessis, characterization and thermal stability of powders. Biomaterials 2002; 23:1065–72.

[32] Pang Y.X., Bao X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. J. Europ. Cer. Soc. 2003; 23:1697–704.

[33] Ferraz M.P., Monteiro F.J., Manuel C.M. Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies. J. Appl. Biomater. Biomech. 2004; 2:74–80.

[34] Shih W.-J., Chen Y.-F., Wang M.-Ch., Hon M.-H. Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$ by hydrolysis method. J. Cryst. Growth 2004; 270:211–8.

[35] Mostafa N.Y. Characterisation, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different methods. Mater. Chem. Phys. 2005; 94:333–41.

[36] Zanotto A., Saladino M.L., Martino D.Ch., Caponetti E. Influence of temperature on calcium hydroxyapatite nanopowders. Adv. Nanopart. 2012; 1:21–8.

[37] Young R.A. The Rietveld method. Oxford: University Press, 1993.

[38] Landi E., Tampieri A., Cellotti G., Sprio S. Densification behavior and mechanism of synthetic hydroxyapatites. J. Europ. Cer. Soc. 2000; 20:2371–87.

[39] Sanosh K.P., Chu M.C., Balakrishnan A., Lee Y.J., Kim T.N., Cho S.J. Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition. Current Applied Physics 2009; 9(6):1459–62.

[40] Wang J., Shaw L.L. Morphology-enhanced low-temperature sintering of nanocrystalline hydroxyapatite. Adv. Mater. 2007; 19:2364–9.

[41] Honda T., Takagi M., Uchida N., Saito K., Uematsu K. Post-composition control of hydroxyapatite in aqueous medium. J. Mater. Sci.: Mat. Med. 1990; 1:114–7.

[42] Asada M., Oukami K., Nakamura S., Takahashi. Yogyo-Kyokai-Shi 1987; 95:781–

[43] Roy D.M., Linnehan S.K. Hydroxyapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange. Nature 1974; 247:220–2.

[44] Зиман З. З. Кальцій-фосфатні біоматеріали : навчальний посібник. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2018. 288 с.

15 СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ПРИСТРОЇ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сучасний стан розвитку органічних світло діодів, галузі їх використання.

Основні напрямки досліджень розробників OLED-панелей, де на сьогоднішній день є реальні результати:

PHOLED

PHOLED (англ.) (Phosphorescent OLED) - технологія, що є досягненням Universal Display Corporation (UDC) спільно з Прінстонським університетом і університетом Південної Каліфорнії. Як і всі OLED, PHOLED функціонують наступним чином: електричний струм підводиться до органічних молекул, які випускають яскраве світло. Однак, PHOLED використовують принцип електрофосфоресценції, щоб перетворити до 100% електричної енергії в світло [29]. Наприклад, традиційні флуоресцентні OLED перетворюють у світ приблизно 25-30% електричної енергії [3].

Через їх надзвичайно високого рівня ефективності енергії, навіть у порівнянні з іншим OLED, PHOLED вивчаються для потенційного використання в великих дисплеях типу телевізійних моніторів або екранів для потреб освітлення. Потенційне використання PHOLED для освітлення: можна покрити стіни гігантськими PHOLED-дисплеями. Це дозволило б всіх кімнатах висвітлюватися рівномірно, замість використання лампочок, які розподіляють світло нерівномірно по кімнаті. Або монітори-стіни або вікна - зручно для організацій або любителів поекспериментувати з інтер'єром.

Також до переваг PHOLED-дисплеїв можна віднести яскраві, насичені кольори, а також досить довгий термін служби [який?].

TOLED

TOLED (Transparent and Top-emitting OLED) - технологія, що дозволяє створювати прозорі (Transparent) дисплеї, а також досягти більш високого рівня контрастності.

Прозорі TOLED-дисплеї: напрямок випромінювання світла може бути тільки вгору, тільки вниз або в обидва напрямки (прозорий). TOLED може істотно поліпшити контраст, що покращує читаність дисплея при яскравому сонячному світлі.

Так як TOLED на 70% прозорі при виключенні, то їх можна кріпити прямо на лобове скло автомобіля, на вітрини магазинів або для установки в шоломі віртуальної реальності. Також прозорість TOLED дозволяє використовувати їх з металом, фольгою, кремнієвим кристалом і іншими непрозорими підкладками для дисплеїв з відображенням вперед (можуть використовуватися в майбутніх динамічних кредитних картах). Прозорість екрану досягається при використанні прозорих органічних елементів і матеріалів для виготовлення електродів.

За рахунок використання поглинача з низьким коефіцієнтом відображення для підкладки TOLED-дисплея контрастне відношення може на порядок перевершити РКІ (мобільні телефони і кабіни військових літаків-винищувачів).

За технологією TOLED також можна виготовляти багатошарові пристрої (наприклад, SOLED) і гібридні матриці (Двонаправлені TOLED TOLED уможливлюють подвоїти відображається область при тому ж розмірі екрану - для пристроїв, у яких бажаний обсяг виведеної інформації ширше, ніж існуючий).

FOLED

FOLED (Flexible OLED) - головна особливість - гнучкість OLED-дисплея. Використовується пластик або гнучка металева пластина в якості підкладки з одного боку, і OLED-осередки в герметичній тонкої захисній плівці - з іншого. Переваги FOLED: ультратонкий дисплея, наднизький вага, міцність, довговічність і гнучкість, яка дозволяє застосовувати OLED-панелі в найнесподіваніших місцях. (Роздолля для фантазії - область можливого застосування OLED вельми велика).

SOLED

Stacked OLED - технологія екрану від UDC (складені OLED). SOLED використовують наступну архітектуру: зображення подпікселей складається (червоні, сині та зелені елементи в кожному пікселі) вертикально замість того, щоб розташовуватися поруч, як це відбувається в РК-дисплеї або електронно-променевої трубки.

У SOLED кожним елементом пікселі можна управляти незалежно. Колір пікселя може бути відрегульований при зміні струму, що проходить через три кольорових елемента (в некольорових дисплеях використовується модуляція ширини імпульсу). Яскравістю управляють, змінюючи силу струму.

Переваги SOLED: висока щільність заповнення дисплея органічними осередками, за допомогою чого досягається гарне дозвіл, а значить, високоякісна картинка.

Passive / Active Matrix (AMOLED)

Кожен піксель кольорового OLED-дисплея формується з трьох складових - органічних осередків, які відповідають за синій, зелений і червоний кольори.

В основі OLED - пасивні і активні матриці управління осередками.

Пасивна матриця являє собою масив анодів, розташованих рядками, і катодів, розташованих стовпцями, кожен перетин є OLED-діодом. Щоб подати заряд на певний органічний діод, необхідно вибрати потрібний номер катода і анода, на перетині яких знаходиться цільової піксель, і пустити струм. Чим більше подано напругу, тим яскравіше буде світність пікселя. Використовується в монохромних екранах з діагоналлю 2-3 дюйма (дисплеї стільникових телефонів, електронних годинників, різні інформаційні екрани техніки).

Активна матриця: як і в разі LCD-моніторів, для управління кожною клітинкою OLED використовуються транзистори, що запам'ятовують необхідну для підтримки світимості пікселя інформацію. Керуючий сигнал подається на конкретний транзистор, завдяки чому комірки оновлюються досить швидко. Використовується технологія TFT (Thin Film Transistor) - тонкоплівкового транзистора. Створюється масив транзисторів у вигляді матриці, який накладається на підкладку прямо під органічний шар дисплея. Шар TFT формується з полікрістального або аморфного кремнію.

Застосування

Органічні світлодіоди забезпечують високу яскравість, покривають увесь видимий спектр і є дуже дешевими у виробництві. Вони відкривають перспективу створення телевізорів і моніторів товщиною у декілька міліметрів. Яскравість органічних світлодіодів уже перевищила яскравість ламп розжарювання, що робить їх перспективними для використання як освітлювальних приладів.

Недолік органічних світлодіодів — порівняно невеликий час експлуатації, який, проте, можна збільшувати за рахунок надійної інкапсуляції.

На вересень 2007 органічні світлодіоди використовувались в невеликих дисплеях мобільних телефонів, радіоприймачів тощо. Такі пристрої випускались фірмами Pioneer Corporation, Motorola, Sony Ericsson і Samsung Electronics. Фірма Sony оголосила, що з 2007 року розпочинає випуск 11-дюймових телевізійних екранів на органічних світлодіодах. Планувалось випускати 1000 телевізорів на рік, — для тестування.

Базові структури та принципи функціонування OLED.

Органічний світлодіод (англ. Organic light-emitting diode, скор. OLED) - напівпровідниковий прилад, виготовлений з органічних сполук, ефективно випромінюючих світло при проходженні через них електричного струму. Основне застосування OLED-технологія знаходить при створенні пристроїв відображення інформації (дисплеїв).

Для створення органічних світлодіодів (OLED) використовуються тонкоплівкові багатошарові структури, що складаються з шарів декількох полімерів. При подачі на анод позитивного щодо катода напруги потік електронів протікає через прилад від катода до анода. Таким чином, катод віддає електрони в емісійний шар, а анод забирає електрони з провідного шару або, іншими словами, анод віддає дірки в провідний шар. Емісійний шар отримує негативний заряд, а провідний шар - позитивний. Під дією електростатичних сил електрони і дірки рухаються назустріч один до одного і при зустрічі рекомбинируют. Це відбувається ближче до катода, тому що в органічних напівпровідниках дірки є більш рухливими, ніж електрони. При рекомбінації електрон втрачає енергію, що супроводжується випромінюванням (емісією) фотонів в області видимого світла. Тому шар і називається емісійним. Прилад не працює при подачі на анод негативного щодо катода напруги. В цьому випадку дірки рухаються до анода, а електрони - в протилежному напрямку до катода, і рекомбінації дірок і електронів не відбувається.

OLED-матеріали діляться на мікромолекулярної («small molecule» OLED), полімери (Polymer Light Emitting Diodes - PLED) і гібриди перших двох видів. Основна різниця у виробництві світлодіодів - в способі нанесення світловипромінювальних кристалів на підкладку. SM-OLED виготовляються методом вакуумного напилення, PLED - струменевим друком (простішою і дешевшою технологія). В кінці 1990-х років Universal Display Corporation (UDC) розробила фосфоресцирующие органічні світлодіоди, в яких шари дірок і електронів виконані на основі розчинної в полімері фосфоресцирующего низкомолекулярного матеріалу. Застосування PHOLED діодів збільшує яскравість панелей в чотири рази в порівнянні з традиційними OLED. Як матеріал анода зазвичай використовується оксид індію, легований оловом. Він прозорий для видимого світла і має високу роботу виходу, яка сприяє інжекції

дірок в полімерний шар. Катод часто виготовляють з металів, таких як алюміній і кальцій, так як вони мають низьку роботою виходу, сприяючи інжекції електронів в полімерний шар

16 ОРГАНІЧНІ СОНЯЧНІ ФОТОЕЛЕМЕНТИ. СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Фотоелектричні методи перетворення сонячної енергії. Фізика функціонування органічних сонячних фотоелементів . Структура органічних сонячних фотоелементів

Отримання електроенергії за допомогою фотоелементів. Для цієї мети застосовують кремнієві сонячні батареї, ККД яких доходить до 20 %. Але вартість отримання чистого кремнію досить велика. Кремній, в якому на 10 кг продукту припадає не більше 1 грама домішок коштує стільки ж, скільки збагачений уран для електростанцій, хоча запаси останнього в 100 000 разів менше запасів кремнію. У той же час, «хорошого» кремнію у світі добувають в 6 разів менше, ніж такого ж урану.

З однієї тонни піску, в якому міститься 500 кг кремнію отримують 50-90 кг сонячного сіліціуму. При цьому на отримання 1 кг витрачається близько 250 кВт-годин електроенергії. За новою технологією, розробленою німецькою фірмою Siemens ще 1979 року, енерговитрати падають на порядок, і вихід продукту збільшується в 10-15 разів. Вартість отримання кремнію при цьому знижується до 10-15 $ за кілограм. Простий пісок для цієї технології не підходить. Тут потрібні «особливо чисті кварцити», поклади яких в значному обсязі, в основному, знаходяться в Росії.

Такі батареї можна встановлювати на супутниках, автомобілях, крилах літака, вмонтувати їх елементи в годинники, калькулятор, ноутбук. Термін їх служби становить 30 років.[1] За цей час елемент, на виготовлення якого пішов 1 кг сонячного кремнію, може дати стільки ж електроенергії, скільки її може бути отримано при використанні 100 т нафти на ТЕС або 1 кг збагаченого урану на АЕС.

При другому методі, на території в кілька тисяч квадратних метрів, встановлюються дзеркала-геліостати, які повертаючись слідом за сонцем напрямляють промені сонячного світла на ємність з теплоприймачем (водою). Вода нагрівається, перетворюється на пару, яка крутить турбіну, а остання обертає генератор струму.

Геліотермальна енергетика — нагрівання поверхні, що поглинає сонячні промені і подальший розподіл і використання тепла (фокусування сонячного випромінювання на ємності з водою для подальшого використання нагрітої води в опалюванні або в парових електрогенераторах).

Сонячну енергію, можна використовувати для отримання тепла безпосередньо без перетворення на електричну. Установки, які збирають, зберігають і передають тепло, називаються сонячними колекторами. У цьому разі, на даху будинку, або з його південного боку, встановлюється панель, що складається з трубочок, по яких в спеціальний бак-акумулятор подається вода. Сонце нагріває воду в трубах до 60-70 С, яка накопичується в баку, а звідти надходить для обігріву або гарячого водопостачання.

«Сонячне вітрило» в безповітряному просторі, може перетворювати сонячні промені на кінетичну енергію.

Термоповітряні електростанції (перетворення сонячної енергії в енергію повітряного потоку, що направляється на турбогенератор).

Сонячні аеростатні електростанції (вироблення водяної пари усередині балона аеростата за рахунок нагрівання сонячним випромінюванням поверхні аеростата, покритої вибірково-поглинаючим покриттям). Перевага — запасу пари в балоні достатньо для роботи електростанції в темний час доби і хмарну погоду.

Фото чутливість органічних напівпровідників.

Тверда органічна речовина у кристалічному або аморфному стані, що проявляє напівпровідникові властивості, тобто провідність її менша, ніж у металів, але більша за провідність діелектриків (10-10—10-4Ом-1·см-1). Такі властивості мають полімери з розвиненою системою кон'югації, полімерні комплекси з переносом заряду, координаційні полімери, біополімери. Носіями струму в полімерних напівпровідниках можуть бути як електрони (n-провідники), так і дірки (p-провідники). Утворення носіїв струму визначається розподілом електронних станів за енергіями. За будовою це, зазвичай, поліциклічні сполуки із ненасиченими зв'язками. Органічні напівпровідники в аморфному стані належать до аморфних напівпровідників.

Провідність органічних напівпровідників лежить у дуже широких межах — питомий опір коливається від 10 до 1016 Ом·см. Органічні напівпровідники можуть бути як n-типу, так і p-типу. Домішки в них не відіграють настільки суттєвої ролі, як у неорганічних напівпровідниках. Рухливість носіїв заряду на кілька порядків нижча ніж у кремнію чи германію.

Принципи функціонування газових сенсорів на основі органічних напівпровідників. Взаємодія молекул газу з плівками органічних матеріалів.

В основі роботи напівпровідникових газових сенсорів лежить явище адсорбції газів поверхнею напівпровідника, що зумовлюється наявністю нескомпенсованого силового поля, яке знаходиться на межі поділу

«газ–тверде тіло». Адсорбція завжди супроводжується зменшенням вільної енергії, тобто є екзотермічним процесом. У міру встановлення рівноваги між поверхнею і газовою фазою адсорбція зменшується.

У загальному вигляді процес взаємодії газу з поверхнею напівпровідника складається з таких стадій:

1. Фізична адсорбція, яка залежить від сил електростатичного походження. При цьому енергія зв’язку адсорбованої молекули газу з поверхнею напівпровідникового матеріалу становить 0,01–0,1 еВ.

2. Хімічна адсорбція, що зумовлюється ковалентними силами, які приводять до хімічного з’єднання молекули газу з твердим тілом. Енергія зв’язку при цьому досягає декількох еВ.

3. Зміна поверхневих (і об'ємних) електрофізичних властивостей само- го напівпровідника (контактної різниці потенціалів, потенціального бар'єра, роботи виходу, електропровідності тощо).

У напівпровідниках під час перебігу процесу хемосорбції молекул або атомів аналізованого газу на поверхні адсорбенту виникає заряд. Величина і знак цього заряду залежать від типу молекул газу (акцепторні або донорні), ступеня заповнення ними поверхні в результаті фізичної адсорбції, а також типу провідності.

У більшості напівпровідникових газочутливих сенсорах за вихідний

параметр вимірювального перетворювача служить його електропровідність. Її дуже просто виміряти, і вона високочутлива до змін властивостей напівпровідника.

Необхідною умовою роботи газового датчика адсорбційного типу є підвищена температура чутливого елемента, оскільки вона забезпечує активацію процесів адсорбції до певного газу. Причому за надто низької температури чутливого елемента продукти реакції не будуть десорбуватися з поверх- ні перетворювача; поверхню не можна відновити для нового циклу вимірів, що, у свою чергу, буде перешкоджати подальшій адсорбції газу, який вимі- рюється. За високої температури газ, що вимірюється, не зможе адсорбувати- ся на поверхні перетворювача. Отже, потрібен вибір оптимальної робочої температури чутливого елемента. Крім того, напівпровідниковий матеріал, який використовується як чутливий елемент, повинен селективно реагувати на газ, що вимірюється, мати стійкі термодинамічні, хімічні та електрофізич- ні характеристики.

Як чутливий елемент у напівпровідникових газових сенсорах найширше застосування знайшли напівпровідникові оксиди металів – цинку, олова, титану, цирконію, кобальту. В області робочих температур до 900 К електропровідність оксидів визначається домішковими атомами (як власни- ми, так і чужорідними). Як правило, оксиди металів нестехіометричні, тому дефекти їхньої структури є центрами адсорбції газу. Цим і пояснюється активність оксидів і їхня вибірковість до певних газів. Якщо оксиди мають у сво- єму складі катіони металів з недобудованими *d*-оболонками, то вони характеризуються підвищеною вибірковою здатністю. До таких матеріалів належать оксиди перехідних металів.

Зміна адсорбції частинок газу на поверхні оксидів металів залежить як від локальних, так і від загальних властивостей поверхні. Домінуюча роль то- го або іншого механізму визначається концентрацією і хімічною природою введеної на поверхню домішки.

Домішками можуть бути як атоми металу, що утворюють оксид, так і вакансії кисню в кристалічній решітці оксиду. Крім того, як домішки придат- ні й іони іншого металу, що перебуває в іншому валентному стані, ніж метал в оксиді. Це зумовлює перехід деяких іонів оксиду в інший валентний стан (наприклад, іони титану Ti^{4+} в оксиді заліза Fe_2O_3 викликають перехід деяких іонів Fe^{3+} у стан Fe^{2+}).

Слід відзначити, що чутливість плівкових газочутливих елементів набагато вища, ніж об'ємних монокристалів, а в полікристалічних плівках вона є істотно вищою, ніж у монокристалічних. Висока чутливість полікристаліч- них плівок до хемосорбції пояснюється тим, що навіть за тиску порядку

10^{-6} Па щільність поверхневих шарів полікристалічної плівки залишається досить великою і перешкоджає помітній зміні провідності.

У результаті вивчення фізичних процесів, що відбуваються на поверхні й в об’ємі напівпровідника під час адсорбції на ньому газів, було виділено такі вихідні інформативні параметри, що змінюються в процесі адсорбції і несуть як якісну, так і кількісну інформацію про предмет вимірювання у вхідному параметрі: поверхнева провідність;

об'ємна провідність;

робота виходу;
каталітична активність напівпровідника;
поверхневий потенціал;
ємність області просторового заряду;
концентрація і рухливість носіїв заряду;
маса і концентрація адсорбованих молекул;
теплота адсорбції;
інтенсивність і спектр люмінесценції;
коефіцієнти відбиття і поглинання.

На разі найбільш поширеними є чутливі елементи резистивного типу, для яких вихідний інформативний параметр– зміна поверхневої та об'ємної провідності.

Структура та принципи функціонування сенсорів. Транзисторні та діодні сенсори.

Давачі є елементами технічних систем, призначених для вимірювання, сигналізації, регулювання, керування приладами та процесами. Давачі перетворюють величину, яка контролюється (тиск, температура, витрата, концентрація, частота, швидкість, переміщення, електрична напруга, електричний струм тощо) у сигнал (електричний, оптичний, пневматичний), зручний для вимірювання, передавання, перетворення, зберігання та реєстрації інформації про стан об'єкта вимірювання.



Рис. Структурна схема системи автоматичного контролю.

Історично та логічно давачі пов'язано з технікою вимірювання та вимірювальними приладами, такими як: термометри, витратоміри, прилади для вимірювання тиску та інше; узагальнювальний термін «давач (датчик)» закріпився завдяки розвитку автоматичних систем керування, як елемент узагальненої логічної концепції «давач — система керування — виконавчий пристрій — Об'єкт керування». Спеціальним випадком є використання давачів у автоматичних системах реєстрації параметрів, наприклад, у системах наукових досліджень.

Напівпровідникові сенсори — електронні компоненти, що виготовляються з напівпровідникових матеріалів (таких як кремній, германій, галій та ін.) і використовують їх електронні властивості. Напівпровідникові прилади виготовляються як у вигляді одиничних дискретних приладів, так і у вигляді інтегральних схем, які можуть вміщувати мільярди напівпровідникових приладів, розміщених на одній підкладці.

Оптичні сенсорні пристрої та сенсори на основі поверхнево-плазмового резонансу, п’єзоелектричних ефектів та поверхнево-акустичних хвиль.

Волоконно-оптичний датчик — датчик, який використовує оптичне волокно або як чутливий елемент («внутрішні датчики»), або як засіб ретрансляції сигналів від віддаленого датчика до електронного блоку, який обробляє сигнали («зовнішні датчики»). Існує багато способів використання волокна для дистанційного зондування. Залежно від необхідності, такі датчики використовуються через їх невеликий розмір, або тому, що вони не потребують електричної напруги у віддаленому місці, або тому, що багато датчиків можуть бути мультиплексовані по довжині волокна з використанням світла з різною довжиною хвилі для кожного датчика, або вимірюючи час затримки, за який світло проходить уздовж волокна через кожен датчик. Час затримки може бути визначено з використанням таких пристроїв, як оптичний часовий рефлектометр.

Поверхневий плазмонний резонанс - це явище порушення умови повного внутрішнього відбиття (ПВВ) на межі поділу двох середовищ: більш оптично щільного та менш оптично щільного. Під час виникнення ППР значна частина енергії падаючого світла на поверхню металевої плівки чутливого елементу ППР-сенсору (ЧЕ) перетворюється в енергію плазмонів, внаслідок чого інтенсивність відбитого від її поверхні світла різко спадає. При цьому електричне поле цієї хвилі спадає за експонентою у напрямку, котрий перпендикулярний межі поділу. Метод вимірювання на основі ППР є найбільш ефективним, оскільки не потребує використання міток та видає результат в реальному часі [36]. Подібно до більшості різноманітних сенсорів, біосенсори складаються з власне чутливого біологічного чи хімічного елементу, або первинного перетворювача, та сполученого з ним фізичного перетворювача. Останній призначений для формування вихідного сигналу, який відображає реакцію чутливого елемента на присутність відповідного аналіту. Аналітичні системи, які використовують явище ППР для реалізації функції такого перетворювача, знайшли в останній час широке застосування при дослідженні високоспецифічних біомолекулярних реакцій («біорозпізнавання»), до яких належать реакції антиген-антитіло, ферментсубстрат, рецептор-ліганд (роль ліганда можуть відігравати молекули гормонів, нейромедіаторів, ферментів), а також взаємодії молекул фармакологічних препаратів або токсинів з відповідними мішенями. Схема збудження поверхневого плазмонного резонансу складається з призми повного внутрішнього відбиття з нанесеною на робочу поверхню тонкою (~50 нм) плівкою золота. У цій системі, яка дістала назву конфігурації Кретчмана, електромагнітне випромінювання, спрямоване на робочу поверхню під певним кутом θ так, як показано на схемі, і поляризоване у площині падіння (р-поляризоване), викликає збудження поверхневих плазмових хвиль. Експериментально вимірюється кутова залежність коефіцієнту відбиття, на якій куту θr , який називають резонансним кутом, відповідає зменшення інтенсивності відбитого поверхнею світла (при оптимальній товщині металевої плівки – практично до нульового значення). Конкретне значення резонансного кута залежить від показників заломлення призми та зовнішнього середовища, а також від наявності на поверхні металу покриття, показник заломлення ns якого відрізняється від показника заломлення зовнішнього середовища. При збільшенні ns та/або товщини цього

покриття значення резонансного кута зростає, при цьому він за будь-яких умов повинен перевищувати кут повного внутрішнього відбиття у даній системі. Для створення біосенсору на основі такої конфігурації на поверхні металевої плівки формується шар біочутливих молекул (антитіл, антигенів, ферментів тощо), імобілізованих (нанесених) хімічним шляхом за допомогою добре розроблених на сьогодні технологій. Робоча поверхня призми приводиться у контакт із пробою, якою може бути, наприклад, певна біологічна рідина. Якщо вона містить молекули, здатні селективно зв'язуватися з імобілізованим біочутливим шаром, відбувається ефективне збільшення товщини молекулярного покриття на поверхні плівки золота. В експерименті це викликає зсув мінімума кутової залежності відбиття у вимірювальній системі у бік зростання кутів (цю залежність у літературі, присвяченій поверхневому плазмонному резонансу, часто називають резонансною кривою). Розрізняють дві великі групи рецепторів: на основі ферментів і на основі антитіл. ППР сенсори з біорецептором на основі антитіл називають ще «ППР іммуносенсором».

П'єзоефект — виникнення електричних зарядів (п'єзоелектрики) на гранях деяких кристалів при їхній деформації (прямий п'єзоефект), або навпаки — виникнення деформації цих кристалів внаслідок дії електричного поля (зворотний п'єзоефект). Ступінь поляризації кристалу при п'єзоефекті прямо пропорційний механічному напруженню. Коефіцієнт пропорційності між ними називається п'єзоелектричним модулем. Для характеристики п'єзоефекту використовують відношення п'єзомодуля порід до п'єзомодуля монокристалу кварцу. Найбільший п'єзоефект має жильний кварц (10% від модуля монокристалу), п'єзомодуль кварцитів — 1% від модуля монокристалу, гнейсів і гранітів — 0,2-0,5%.

Поверхневі акустичні хвилі (ПАХ) — пружні хвилі, що поширюються уздовж поверхні твердого тіла або уздовж кордону з іншими середовищами.

17 АНАЛІЗ ВОЛОКОННИХ БРЕГГІВСЬКИХ ГРАТОК. КЛАСИФІКАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ. ЗАСТОСУВАННЯ В БІОМЕДИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Особливості реалізації волоконних решіток с лінійним зміною показника заломлення.

Волоконна решітка Брегга (ВБР) - дифракційна решітка, локалізована в серцевині оптичного волокна, яка утворена за рахунок періодичного зміни показника заломлення кварцового скла під впливом електромагнітного випромінювання. При проходженні випромінювання через оптичне волокно із записаною в нього ВБР, відбувається його часткове або повне відображення від решітки в певному спектральному діапазоні. Умовно можна сказати, що ВБР працює як дзеркало, яке відображає світло з певним спектром, а випромінювання, що не потрапило в цей діапазон, продовжує своє поширення в первісному напрямку. Таким чином, певну ВБР можна характеризувати за допомогою її спектрів відбиття і пропускання.

Спектральна вибірковість відображення від волоконних брегговскіх гратах обумовлена періодичним по довжині зміною показника заломлення светонесущей серцевини і обумовлена дифракцією на цих періодичних оптичних неоднорідностях.

Просторовий період неоднорідностей λ підбирають таким чином, щоб в ньому відбивалися світлові хвилі з потрібною довжиною хвилі. Якщо усереднений по довжині показник заломлення структури n, то відображення буде спостерігатися при довжинах хвиль: $\lambda b = 2n\lambda$.

Наприклад, при довжині періоду структури 530 нм спостерігається відображення на довжині хвилі близько 1540 нм. Для порівняння, у длінноперіодной волоконної решітки період становить 100 мкм і більше.

Характерна довжина періодичної структури ВБР від 1 мм до декількох см, тобто кількість неоднорідностей від тисячі до десятків тисяч. Відносне зміна показника заломлення від середнього порядку 10 ^ -4. Велика кількість штрихів при малій зміні показника заломлення призводить до дуже вузького спектру відображення - ширина спектра відбиття зазвичай складає долі нанометрів.

Період структури і, відповідно, довжина хвилі відбитого світла змінюється при механічному стискуванні або розтягуванні волокна. Це явище використовується в волоконно-оптичних датчиках, наприклад, в тензометричних вимірах і для перебудови у вузьких межах довжини хвилі лазера. Зміна температури призводить до теплового зміни довжини структури і також зрушує спектр відображення, що може бути використано в термометрах.

Аналіз методів виготовлення брегговських граток з лінійним ПП.

Плавлёний кварц, легований оксидом германію (матеріал серцевини оптичного волокна) або легований сполуками інших хімічних елементів має властивість змінювати показник заломлення матеріалу під впливом ультрафіолетового випромінювання (УФ). Періодична просторова структура УФ-випромінювання (інтерференційні смуги) для створення брегговськими решітка в волокні формується за допомогою інтерференції двох пучків УФ випромінювання, сфокусованих циліндричної лінзою в область серцевини, в

напрямку, поперечному осі оптичного волокна. Для цього пучок УФ лазера ділиться на 2 частини.

Застосовуються різні методи створення ВБР: безпосередньо за допомогою фазової маски, розподілом пучка за допомогою фазового маски або делительной пластинки і зведенням за допомогою додаткових дзеркал, а також за допомогою інтерферометра Ллойда. Для цього з ділянки оптоволокна, в якому створюється ВБР, видаляється полімерне покриття, що поглинає УФ випромінювання.

Для створення ВБР можуть використовуватися різні джерела УФ-випромінювання (зазвичай лазери): з генерацією другої гармоніки безперервного аргонового іонного лазера, ексимерні KrF і ArF УФ-лазери, з генерацією четвертої гармоніки Nd: YAG-лазера.

Крім интерференционного методу створення ВБР застосовується формування неоднорідних окремими точками, при цьому кожна неоднорідність формуються послідовно остросфокусірованним пучком випромінювання.

Показано, що крім ультрафіолетових лазерів можуть застосовуватися Фемтосекундний лазери (гармоніки інфрачервоних лазерів).

Класифікація методів записи в ВБР.

Запис волоконних решіток Брегга, представлена в літературі, може бути класифікована за типом використовуваного для запису лазера, довжині хвилі випромінювання, методу запису, опромінюють матеріалу і типу решітки. Лазери, що використовуються для запису ВБР, можуть бути як безперервними, так і імпульсними, з довжиною хвилі випромінювання від інфрачервоного (ІК) до ультрафіолетового (УФ) діапазону спектра. Дані відмінності визначають просторову і тимчасову когерентність використовуваних для запису джерел оптичного випромінювання, що, в свою чергу, визначає вибір відповідного методу записи ВБР. Серед основних методів записи ВБР виділяють покроковий метод, метод фазової маски (ФМ) і інтерферометричний метод.

Рекомендації щодо застосування ІВС на основі ВБР як біосенсори контролю цукру в крові

Датчики з волоконної гратами Брегга Довжина хвилі Брегга не тільки чутлива до деформації, але і до температури. Це означає, що волоконні бреггівськими решітки можуть використовуватися в якості чутливих елементів в оптоволоконних датчиках. У датчику FBG, яка вимірюється величина викликає зрушення бреггівськими довжини хвилі,. Відносний зсув в довжині хвилі Брегга через прикладеної деформації і зміни температури приблизно визначається виразом або, Тут - коефіцієнт деформації, пов'язаний з оптичним коефіцієнтом деформації. Крім того, це коефіцієнт температури, який складається з коефіцієнта термічного розширення оптичного волокна, і в термо-оптичний коефіцієнт. Волоконні решітки Брегга можуть потім використовуватися в якості елементів прямого виміру деформації і температури. Вони також можуть використовуватися в якості перетворювальних елементів, перетворюючи вихідний сигнал іншого датчика, який генерує деформацію або зміна температури від вимірюваної величини, наприклад, газові датчики з волоконної гратами Брегга використовують абсорбує покриття, яке в присутності газу розширюється, викликаючи деформацію. , Який вимірюється гратами. Технічно абсорбуючий матеріал є

чутливим елементом, що перетворює кількість газу в напругу. Потім решітка Брегга перетворює деформацію в зміна довжини хвилі. Зокрема, волоконні бреггівськими решітки знаходять застосування в вимірювальних приладах, таких як сейсмологія, датчики тиску для надзвичайно суворих умов навколишнього середовища, а також в якості внутрішньосвердловинним датчиків в нафтових і газових свердловинах для вимірювання впливу зовнішнього тиску, температури, сейсмічних коливань і вимірювання потоку в трубопроводі. Як такі, вони пропонують значну перевагу перед традиційними електронними датчиками, використовуваними для цих додатків, в тому, що вони менш чутливі до вібрації або нагріванню і, отже, набагато більш надійні. У 1990-ті роки проводилися дослідження з вимірювання деформації і температури композиційних матеріалів для конструкцій літаків і вертольотів.

Волоконні решітки Брегга, використовувані в волоконних лазерах Нещодавно розробка потужних волоконних лазерів привела до появи нового набору додатків для волоконних брегговскіх решіток (ВБР), що працюють на рівнях потужності, які раніше вважалися неможливими. У разі простого волоконного лазера ВБР можна використовувати в якості високоотражающего елемента (HR) і вихідного елемента зв'язку (OC) для формування резонатора лазера. Коефіцієнт посилення для лазера забезпечується за рахунок довжини оптичного волокна, легованого рідкоземельними елементами, причому найбільш поширена форма використовує іони Yb 3+ в якості активного іона генерації в кварцовому волокні. Ці волоконні лазери, леговані Yb, вперше працювали на рівні потужності 1 кВт в безперервному режимі в 2004 році на основі резонаторів з вільним простором, але було показано, що вони працюють з резонаторами на волоконних гратах Брегга набагато пізніше. Такі монолітні, повністю оптоволоконні пристрої виробляються багатьма компаніями по всьому світу і мають рівні потужності, що перевищують 1 кВт. Основною перевагою всіх цих волоконних систем, в яких дзеркала у вільному просторі замінені парою волоконних брегговскіх решіток (ВБР), є усунення перебудови протягом терміну служби системи, оскільки ВБР з'єднується безпосередньо з легованих волокном і не вимагає настройки. Завдання полягає в тому, щоб експлуатувати ці монолітні резонатори на рівні потужності безперервного випромінювання в кВт в световодах з великою площею моди (LMA), таких як 20/400 (серцевина діаметром 20 мкм і внутрішня оболонка діаметром 400 мкм), без передчасних відмов у точках з'єднання всередині резонатора і решітки. Після оптимізації ці монолітні порожнини не потребують повторному вирівнюванні протягом терміну служби пристрою, що виключає будь-яку очистку і деградацію поверхні волокна з графіка технічного обслуговування лазера. Однак упаковка і оптимізація зрощування і самих ВБР на цих рівнях потужності нетривіальні, як і узгодження різних волокон, оскільки склад волокна, легованого Yb, і різних пасивних і світлочутливих волокон повинен бути ретельно узгоджений по всіх параметрах. весь ланцюжок волоконного лазера. Хоча пропускна здатність самого волокна набагато перевищує цей рівень і, можливо, сягає> 30 кВт в безперервному режимі, практична межа набагато нижче через надійності компонентів і втрат при зварюванні.

18 ВИСОКОЕФЕКТИВНІ МІКРО-, НАНОТЕХНОЛОГІЙ ОПТОЕЛЕТРОНІКИ І КОМУНІКАЦІЙНИХ СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

Сучасні високоефективні мікро- і нанотехнології матеріалів, елементів, приладів оптоелектроніки та оптичних систем обробки і транспортування інформації.

Носієм оптичного сигналу є електрично нейтральні фотони, що убезпечує волоконно-оптичний кабель від електромагнітних завад, значно знижує ризик перехоплення інформації та позбавляє необхідності екранувати сигнальну жилу. Оптичний сигнал має на декілька порядків вищу частоту, ніж електричний або радіосигнал, що уможливлює створення в одному волокні багатьох інформаційних каналів, які працюють на різних довжинах хвиль (мультиплексування). З огляду на те, що оптичне волокно не іскрить, його використовують у вибухонебезпечному та легкозаймистому середовищі. Кварцові волокна здатні працювати в агресивних середовищах, а також за високих температур.

Оптична обробка інформації та голографія дозволяють паралельно аналізувати вхідні сигнали так, що аналізований образ викликає відгук у вигляді іншого образу. Ця виняткова можливість поряд зрозподіленим характером топографічної запису і можливістю зберігання великої кількості зразків впізнаваних образів в малому обсязі пам'ятною середовища відповідає поширеним гіпотези про голографічного природі асоціативної пам'яті мозку.

Під оптичної обробкою інформації ми розуміємо обробку зображень, сигналів і обчислення (виконання операцій лінійної алгебри, цифрові обчислення), що реалізуються у відповідних оптичних та оптико-електронних системах.

У пристроях оптичної обробкиінформації, де швидкодія матеріалу відіграє визначальну роль, рідкі кристали, на нашу думку, повинні зіграти свою роль на першому етапі, поки йде моделювання різних функціональних елементів. У майбутньому, можливо, з'являться більше швидкодіючіплівкові матеріали, настільки ж чутливі до дії поля, яким рідкі кристали поступляться своє місце. Нижче ми коротко розглянемо основні напрямки в застосуванні рідких кристалів, при цьому в бібліографії будуть охоплені лише найбільш принципові роботи, а такожстатті оглядового характеру.

Практичне здійснення високошвидкісної оптичної обробки інформації викладеним вище методом вимагає дозволу двох основних проблем: підбору комбінації випромінюючих і резонансних поглинаючих іонів в підходящої передавальноїсередовищі, а також забезпечення потужної безперервної накачки, достатньої для частоти повторення імпульсів порядку гігагерц.

У пристроях для оптичної обробки інформації поєднання електрооптичного модулятора з одноосьовим кристалом називають двійковій осередком.

технічні та виробничі аспекти сучасних джерел випромінювання, оптичного волокна і фотоприймачів, а також комунікаційних систем на їх основі.

Матеріали оптичних волокон. Для виготовлення оптичних волокон використовують аморфні, кристалічні та полімерні матеріали. Кожний матеріал залежно від конкретного застосування має недоліки та переваги.

Найбільш поширеним матеріалом для виготовлення оптичних волокон є кварцове скло – як оптичне середовище воно має низку цінних властивостей. Зрозуміло, що кристалічні волокна найдорожчі, тому за можливості їх замінюють фотоннокристалічними волокнами, виготовленими з кварцового скла. Найдешевшим матеріалом оптичних волокон є поліметилметакрилат (ПММА, інші назви – органічне скло, плексиглас, акрилове скло).

У видимому діапазоні ПММА має оптичні втрати менше 1 дБ/м; в інфрачервоному діапазоні втрати різко зростають.

Виготовляють волокна трьома методами: • витягуванням волокна із заготовки у спеціальній башті заввишки декілька метрів; • витягуванням волокна з подвійного тигля; • екструзією (вичавлюванням) волокна з форми, подібної до подвійного тигля. Скляні волокна виготовляють переважно першим методом, оскільки цей метод забезпечує найвищу якість волокна. Те, що вихідні матеріали чисті й не забруднюють тигель, дозволяє отримати скляні волокна з найнижчими втратами – всього 0,2 дБ/км. Заготовки діаметром до 10 см і завдовжки до 1 м виготовляють модифікованим методом осадження з газової фази. За цим методом в обертову скляну трубу, нагріту ззовні полум’ям до температури 1600 К, подають суміш газів – кисню та тетрахлориду кремнію $SiCl_4$, а також тетрахлориду германію $GeCl_4$ (останнього – для підвищення показника заломлення). Унаслідок хімічних реакцій на внутрішній поверхні труби осідає дрібнодисперсний кремній (схожий на сажу), який у процесі поступового підвищення температури труби розплавляється, утворюючи прозорий скляний шар. Процес завершується за температури 2000 К заповненням труби цим шаром, причому під кінець процесу співвідношення газових компонентів змінюється у такий спосіб, щоб у подальшому забезпечити утворення серцевини з більшим показником заломлення. Відомі й інші варіанти цього методу виготовлення заготовок, зокрема з осіданням дрібнодисперсного кремнію на зовнішній поверхні нагрітої скляної труби або на скляному стрижні, а також із розміщенням у скляній трубці скляного стрижня з більшим показником заломлення або заповненням трубки розплавом скла з більшим показником заломлення. Заготовку розміщують у верхній частині волокно-витягувальної башти. Верхній торець заготовки нагрівається до температури плавлення скла, і можна розпочати процес витягування волокна з нижнього торця. Автоматична система підтримує заданий діаметр волокна, керуючи швидкістю його витягування. Метод подвійного тигля ґрунтується на одночасному виливанні з більшого тигля розплаву скла оболонки і з меншого тигля, розміщеного у більшому, розплаву скла серцевини. Платинові тиглі нагадують за формою воронки для наливання рідини у пляшки. Для того, щоб струмінь розплавленого скла серцевини перебував усередині струменя розплавленого скла оболонки, вихідний діаметр більшого тигля має бути у декілька разів більшим за вихідний діаметр меншого тигля. Тиглі нагріваються струмами високої частоти, наведеними у платині індуктором. Екструзійний метод виготовлення волокна найбільш простий, але він застосовний переважно до полімерних волокон, які придатні до передавання інформації на відстань не

більшу за декількасот метрів. На завершальному етапі волокно протягують крізь екструзійний мундштук, з якого під тиском вичавлюється розплавлена полімерна маса, створюючи захисну полімерну оболонку волокна. Така оболонка захищає скло від появи на його поверхні мікротріщин (під дією атмосферної вологи). Щоб запобігти проникненню води та хімічних реагентів крізь тонкий полімерний шар, на волокно наносять ще один полімерний шар з міцного матеріалу, який зменшує ймовірність утворення мікровигинів волокна. Якщо волокно потримати над полум'ям до розм'якшення скла (температура розм'якшення кварцового скла 1938 К) й обережно його розтягти, то утворюється ділянка звуження завдовжки до 10 см, діаметр волокна на цій ділянці становить декілька мікрометрів (в окремих випадках отримують навіть нановолокно діаметром менше 100 нм). У звуженому волокні світло поширюється вже не в серцевині, а через увесь переріз волокна. Звужені волокна використовують у генераторах суперконтинууму, волоконно-оптичних датчиках, акустооптичних модуляторах та перетворювачах мод.

Нові матеріали з обмеженою розмірністю, оптоелектронні елементи, пристрої і системи зв'язку на їх основі, а також фізико-технологічні основи нових напрямків сучасної наноелектроніки, зокрема квантово-обмеженої оптоелектроніки.

У нанокластерах металів і напівпровідників, на відміну від їх кристалів, властивості електронів не можна описати на уявленні про «газ вільних електронів». У малому кластері не може бути ніякого вільного руху електронів, і тому всі зміни, які відбуваються у стані електронів кластера під впливом зовнішніх збурень (наприклад, оптичного випромінювання), зводяться не до їх переміщення всередині кластера, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями електронів. 31 Таким чином, розсіювання і поглинання світла наночастинками порівняно з макроскопічним твердим тілом мають ряд особливостей. Розмірні ефекти оптичних властивостей істотні для таких наночастинок, розмір яких помітно менший за довжину оптичної хвилі, але не перевищує 10–15 нм. Експериментально ці особливості найбільш виразно виявляються у разі вивчення великої кількості частинок. Для цього наночастинки мають бути розміщені у прозорій «матриці» – наприклад, у склі або полімері, в об'ємі чи плівці. Внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок такі «розчини» (так само, як і гранульовані плівки з наночастинками) можуть мати інтенсивне забарвлення. Класичним об'єктом вивчення оптичних властивостей наноструктурних металів у дисперсних середовищах є золото. Вже сотні років дисперсне золото використовують для якісного забарвлення стекол. Колоїдне золото, що здатне забарвлювати середовище, вивчалось, починаючи з Фарадея. Як у дисперсних середовищах, так і під час поглинання світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектра з'являються піки поглинання, яких немає в масивних металах. Наприклад, гранульовані плівки з частинок золота діаметром 4 нм мають явно виражений максимум поглинання в діапазоні 560–600 нм. Спектри поглинання наночастинок металів Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K також мають максимуми в оптичному діапазоні. Великий інтерес викликають дослідження розмірних ефектів на оптичних і люмінесцентних властивостях напівпровідникових речовин, оскільки оптичне поглинання – один з основних методів вивчення

зонної структури напівпровідників. Напівпровідники характеризуються міжзонним поглинанням світла. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності. Колоїдна частинка золота розміром близько 12 нм 32 цієнт поглинання α для масивного кристала напівпровідника залежить від різниці між енергією світла hν і шириною енергетичної щілини Eg (забороненої зони): α ~ (hν – Eg) 1/2. Характерні особливості поведінки нанорозмірних структур яскраво виявляються у їхніх спектрах оптичного поглинання і випромінювання. Зважаючи на особливості енергетичної структури кластерів, можна очікувати, що особливості їхніх оптичних властивостей виявлятимуться у вибірковому поглинанні світла певних частот. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні, або у дискретному випромінюванні світла певних частот, зумовленому зворотними переходами електронів з вищих енергетичних рівнів на нижчі. Тому електронні процеси у низькорозмірних системах вивчають насамперед за допомогою методів поглинання і випромінювання світла. Саме оптичні та люмінесцентні властивості масивів нанокластерів уможливлюють їх практичне використання. Наприклад, у нанофізиці одними з перших нанокластерів спостерігалися різні за забарвленням кластери CdSe. Довжина оптичної хвилі (й колір флуоресценції) залежить від розмірів цих кластерів. У найбільш вивченому напівпровіднику CdSe блакитний (синій) зсув смуги поглинання починається з наночастинок розміром 10–12 н. Флуоресценція нанокластерів селеніду кадмію: 400 нм – фіолетовий колір; 450 нм – синій; 500 нм – зелений; 600 нм – жовтий; 700 нм – червоний Поглинання фотонів породжує у кластерах напівпровідників електронно-діркові пари, а їх рекомбінація супроводжується флуоресценцією. 33 Інакше кажучи, зменшення розміру напівпровідникових наночастинок супроводжується зсувом смуги поглинання у високочастотну область. Проявом цього ефекту є блакитний (синій) зсув смуги поглинання напівпровідникових наночастинок у разі зменшення їх розмірів. Таким чином, у кластерах CdSe флуоресценція перекриває майже весь діапазон видимого світла (довжини хвиль 400–700 нм). Але в інших халькогенідах, залежно від розміру й хімічного складу кластерів, флуоресценція спостерігається як в ультрафіолетовій, так і в інфрачервоній смузі спектра. Кластери ZnS, CdS і ZnSe флуоресціюють в ультрафіолетовій смузі спектра, кластери CdSe і CdTe – у видимій смузі, а кластери PbS, PbSe та PbTe – в інфрачервоній смузі (700–3000 нм). Крім того, з халькогенідів можна створити кластерні гетероструктури з винятковими оптичними властивостями. Сучасні технології дозволяють наростити оболонку з більш широкозонного напівпровідника на ядро кластера, яке складається з вузькозонного напівпровідника, наприклад на ядро CdSe нарощують оболонку з ZnS. Це дає змогу одержувати матеріали з неперервним спектром поглинання (збудження флуоресценції) у широкому діапазоні довжин хвиль, який залежить від розміру нанокластерів. Такі кластери характеризуються підвищеною яскравістю і більшою фотостабільністю порівняно з традиційними флюорофорами. Особливості поведінки генерованих світлом носіїв заряду (електронів і дірок) у напівпровідниках зумовлюються виникненням унаслідок кулонівського притягання між електроном і діркою їх пов’язаних станів – екситонів. Екситон – це такий зв’язаний стан електрона й дірки, який виникає в результаті

кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Звідси випливає, що процеси міжзонного поглинання. Модель гетероструктурного кластера, складеного з ядра CdSe з епітаксіальною оболонкою з ZnS 34 в нанокластерах за температур, за яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер. Інтенсивне поглинання світла, спричинене утворенням екситонів, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частинок світла), ніж міжзонне поглинання, оскільки енергія зв'язку екситону мала порівняно з Eg. Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розміщується близько до власного поглинання світла напівпровідником, але відрізняється від нього більш низькою частотою початку поглинання. Міжзонне поглинання у напівпровіднику описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, у той час, як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергій, менших за порогове значення енергії міжзонного поглинання. Власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, тоді як під час екситонного поглинання світла фотопровідності не спостерігається. Таким чином, електронне збудження напівпровідникових кристалів приводить до утворення слабкозв'язаної електронно-діркової пари – екситону. Радіус делокалізації екситону можна вважати аналогічним боровському радіусу атомів. Але боровський радіус екситону є набагато більшим, він може значно перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристала до розмірів нанокластера, порівня́ нних з розмірами екситону, суттєво впливає на його оптичні властивості. Інакше кажучи, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок обумовлені тим, що розмір наночастинок можна порівняти з розміром боровського радіуса екситонів у макроскопічному кристалі. У напівпровідниках боровсь. Коефіцієнт поглинання світла напівпровідником: суцільна крива – екситонне поглинання; пунктирна крива – власне поглинання α ~ (ħω – Eg) 1/2 Eg 35 кий радіус екситону може змінюватись у широких межах – від 0,7 нм для кристала CuCl до 10 нм для кристала GaAs. З теоретичних розрахунків випливає, що зі зменшенням розміру наночастинок лінії оптичного спектра мають зміщуватися у високочастотну область. Енергія електронного збудження ізольованої молекули зазвичай помітно більша від енергії міжзонного переходу (ширини забороненої зони) у макроскопічному напівпровіднику. Тому в разі переходу від кристала до молекули, тобто зменшення частинки, має існувати діапазон таких розмірів, у якому енергія електронного збудження плавно змінюватиметься від меншого значення до більшого. Цей діапазон розмірів відповідає розмірам нанокластерів, які можна вважати одним з прикладів квантових точок. Унікальні оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів, як і інших квантових точок, перспективні для впровадження у медицині як оптичних сенсорів, флуоресцентних маркерів, фотосенсибілізаторів, а в оптоелектроніці – для виготовлення фотодетекторів, які працюють в інфрачервоній смузі частот, ефективних сонячних батарей, надмініатюрних світлодіодів, випромінювачів світла та нелінійно-оптичних пристроїв.

19 НАНООПТИКА І СПЕКТРОСКОПІЯ НАНОСТРУКТУР.

Мікроскопічні методи дослідження - способи вивчення дуже дрібних, нерозрізнених неозброєним оком об'єктів за допомогою мікроскопів. Широко застосовуються в бактеріологічних, гістологічних, цитологічних, гематологічних і інших дослідженнях (бактеріологічне дослідження, гістологічні методи дослідження, цитологічна діагностика).

Звичайна світлова мікроскопія призначена для вивчення пофарбованих препаратів на предметних стеклах. За допомогою світлової мікроскопії можна досліджувати рухливість мікроорганізмів. Для цього застосовують метод висячої краплі. Невелику краплю мікробної суспензії наносять на середину покривного скла. Предметне скло з поглибленням ("лункою"), краї якого змазані вазеліном, обережно накладають на покривне скло так, щоб крапля досліджуваної рідини виявилася в центрі поглиблення, щільно притискають до скла і швидко перевертають догори. Для дослідження препарату використовують іммерсійний об'єктив, який занурюють у імерсійну олію на покривному склі.

Крім світлової існують фазово-контрастна, темнопольна (ультрамікроскопія), люмінесцентна, поляризаційна, ультрафіолетова й електронна мікроскопія.

Фазово-контрастна мікроскопія заснована на інтерференції світла: прозорі об'єкти, що відрізняються по показнику переломлення від навколишнього середовища, виглядають або як темні на світлому тлі (позитивний контраст), або як світлі на темному тлі (негативний контраст). Фазово-контрастна мікроскопія застосовується для вивчення живих мікроорганізмів і кліток у культурі тканини.

Темнопольна мікроскопія (ультрамікроскопія) заснована на розсіюванні світла мікроскопічними об'єктами (у тому числі тими, розміри яких менше межі дозволу світлового мікроскопа). При темнопольній мікроскопії в об'єктив попадають тільки промені світла, розсіяного об'єктами при бічному висвітленні (аналогічно ефекту Тиндаля, прикладом якого є виявлення порошин у повітрі при висвітленні вузьким променем сонячного світла). Прямі промені від освітлювача в об'єктив не попадають. Об'єкти при темнопольній мікроскопії виглядають яскраво світними на темному тлі. Застосовується темнопольная мікроскопія переважно для вивчення спірохет і виявлення (але не вивчення морфології) великих вірусів.

В основі люмінесцентної мікроскопії лежить явище люмінесценції, тобто здатності деяких речовин світитися при опроміненні їх короткохвильової (синьо-фіолетової) частиною видимого світла або ультрафіолетових променів з довжиною хвилі, близької до видимого світла. Люмінесцентна мікроскопія використовується в діагностичних цілях для спостереження живих чи фіксованих мікроорганізмів, пофарбованих люмінесцентними барвниками (флюорохромами) у дуже великих розведеннях, а також при виявленні різних антигенів і антитіл за допомогою іммунофлюоресцентного методу.

Поляризаційна мікроскопія заснована на явищі поляризації світла і призначена для виявлення об'єктів, що обертають площину поляризації. Застосовується в основному для вивчення мітозу.

В основі ультрафіолетової мікроскопії лежить здатність деяких речовин (ДНК, РНК) поглинати ультрафіолетові промені. Вона дає можливість спостерігати і кількісно встановлювати розподіл цих речовин у клітці без спеціальних методів фарбування. В ультрафіолетових мікроскопах використовується кварцова оптика, що пропускає ультрафіолетові промені.

Електронна мікроскопія принципово відрізняється від світловий як пристроєм електронного мікроскопа, так і його можливостями. В електронному мікроскопі замість світлових променів для побудови зображення використовується потік електронів у глибокому вакуумі. Як лінзи, фокусуючих електрони, служить магнітне поле, створюване електромагнітними котушками. Зображення в електронному мікроскопі спостерігають на флюоресцуючому екрані і фотографують. Як об'єкти використовують ультратонкі зрізи чи мікроорганізмів тканин товщиною 20- 50 нм, що значно менше товщини вірусних часток. Висока здатність сучасних електронних, що дозволяє, мікроскопів дозволяє одержати корисне збільшення в мільйони разів. За допомогою електронного мікроскопа вивчають ультратонка будівля мікроорганізмів і тканин, а також проводять імунну електронну мікроскопію.

20 ПОВЕРХНЕВІ ПЛАЗМОВІ ПОЛЯРИТОНИ

Пружність кристалічних середовищ є головною умовою існування в них коливних процесів та поширення хвиль. Це можуть бути як об'ємні, так і поверхневі хвилі, розглянуті в першій лекції. В плазмі твердого тіла також можливі коливні довготриваючі процеси. В основі механізму їх виникнення є взаємодія заряджених частинок плазми. Оскільки ці ж частинки взаємодіють із зовнішніми електромагнітними полями, то існує практична можливість (і потреба!) керувати процесами генерації та розповсюдження хвиль.

Найважливішою характеристикою поверхневих хвиль є те, що їх енергія локалізована лише в поверхневому шарі і тому густина енергії може значно перевищувати об'ємні значення. Ця ж обставина сприяє ефективному обміну інформацією між зовнішніми пристроями та хвильовим середовищем.

Основна мета лекції – це теоретичний опис поверхневих хвиль на межі провідного середовища та вакууму. Як і в першій лекції, вважаємо середовище суцільним. Його електричні властивості характеризуються

діелектричною проникливістю e . Такий підхід означає, що відстані між

окремими частинками значно менші, ніж характерні довжини електромагнітних хвиль. Це типове наближення для оптичних явищ, яке неістотно звужує область теоретичного опису.

Поверхневі електромагнітні хвилі в науковій літературі називають поверхневими поляритонами (surface polaritons), а хвилі на межі середовищ з високою провідністю (метали, напівпровідники) і повітря – поверхневими плазмон-поляритонами (surface plasmon polaritons), рідше – поверхневими плазмонами (surface plasmons), що вказує на вирішальний внесок вільних носіїв заряду у формування хвилі.

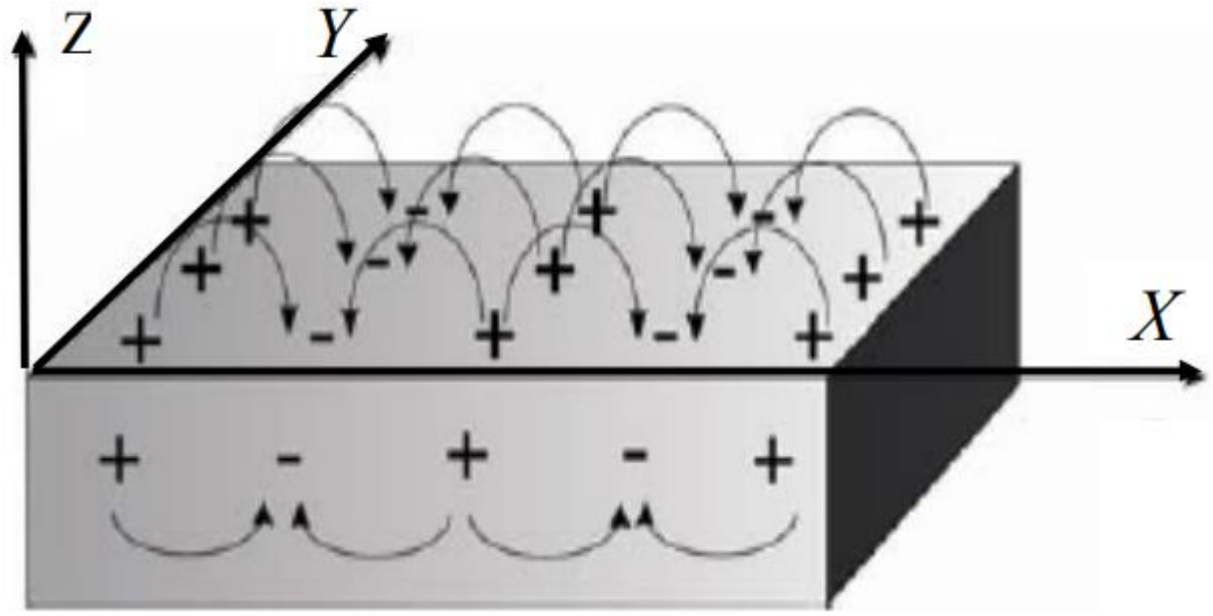


Рис. 1. Стрілками показано напрямки неоднорідного електричного поля хвилі в поверхневому шарі провідника.

Поверхневі електромагнітні хвилі, коли вони поширюються вздовж

циліндричного провідника, вперше були описані Зоммерфельдом 1899 р. На початку XX ст. Р. Вуд виявив темні лінії у спектрах дифракції світла на металевій гратці: на деяких частотах світло не відбивалось (як це повинно було б спостерігатись), а навпаки - поглиналось.

В наступному параграфі ми опишемо загальну фізичну картину утворення об'ємних коливань заряду в електропровідному нескінченному середовищі. А вже потім розглянемо умови існування поверхневих хвиль, локалізованих біля плоскої поверхні провідника.

В наступній лекції розглянемо плазмон-поляритони в мікроскопічних металевих частинках сферичної форми. Порівняння двох граничних випадків допоможе краще зрозуміти фізичну суть поверхневих плазмон-поляритонів, їх роль у процесах взаємодії світла з металом.

Поверхневі плазмон-поляритонні хвилі.

Якщо в попередньому прикладі напрямок поширення хвиль та розподіл їх енергії в просторі не залежав від просторових змінних, то поверхневі хвилі локалізуються лише в обмеженому шарі, товщина якого залежить від значення плазмової частоти w_p та частоти коливання. Зрозуміло, що у цьому випадку знайдені в попередньому параграфі розв'язки рівн. (2) не можна використовувати, оскільки вони не задовольняють граничних умов.

У цьому параграфі розглянемо ситуацію, коли поверхня металу, що межує з вакуумом, є плоскою (див. рис. 3).

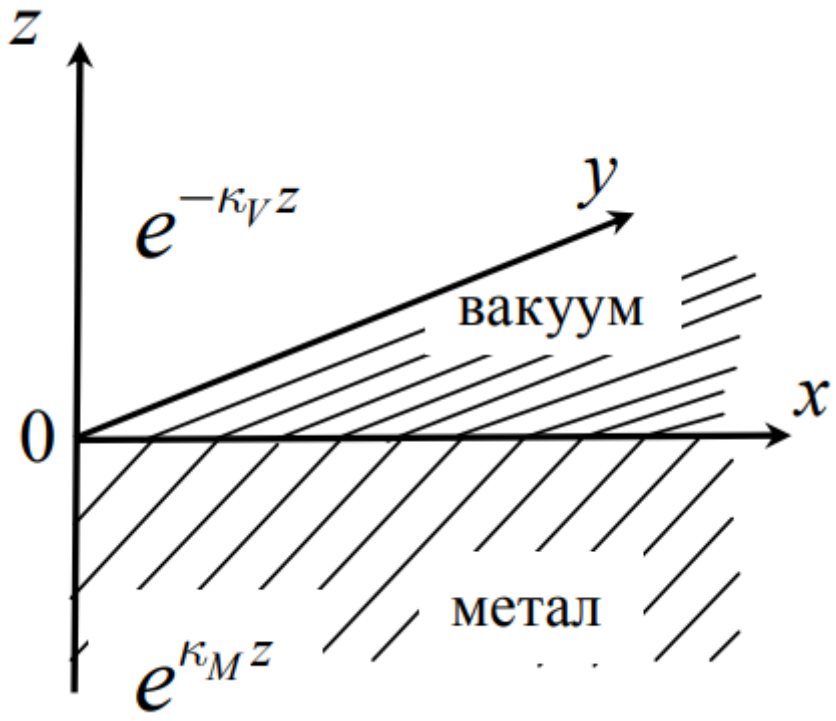


Рис. 3. Нескінченна поверхня металу знаходиться в площині $x\ y$. По обидва боки від неї поля затухають за експоненціальним законом, але з різними декрементами k_V і k_M .

Збудження поверхневих плазмонів.

Для безпосереднього збудження поверхневих плазмонів з частотою w

повинні виконуватись очевидні умови синхронізму. По-перше, частота зовнішнього випромінювання також повинна бути рівною w. По-друге,

періодична картина розподілу фази зовнішнього випромінювання на поверхні повинна збігатися з відповідною картиною поверхневої хвилі. На перший погляд здається, що ці дві умови неможливо одночасно задовольнити. Дійсно, легко переконатися з Рис. 4, що за умови рівності частот хвильовий вектор поверхневої хвилі (нижня крива на Рис. 4) завжди більший, ніж у фотона у вакуумі. До того ж, ефективною є лише проекція хвильового вектора фотона на площину поверхні. Проте її можна збільшити, якщо спрямувати світло на поверхню через прозору призму. На Рис. 5 схематично показано, як зміниться залежність $w(k)$ при переході від вакууму до діелектрика. Саме у цьому випадку можна забезпечити умови синхронізму.

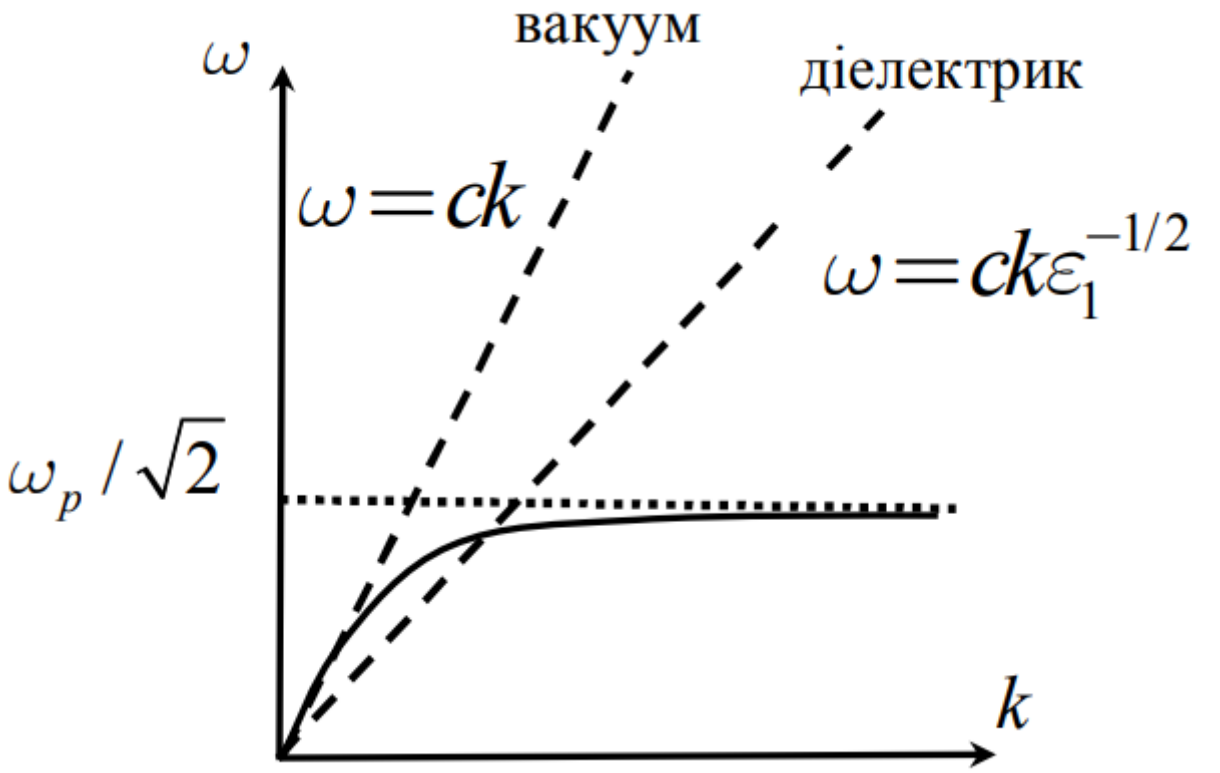


Рис. 5. Зміна нахилу залежності $w(k)$ при переході від вакууму до діелектрика з діелектричною проникністю $e_1 > 1$.

Створення фотонів, для яких виконуються умови синхронізму, було використано А. Отто (1968 р.) для реалізації ефективної фотон-плазмонної взаємодії. Запропонований ним метод дістав назву “порушеного” повного внутрішнього відбивання. Основним елементом оптичної схеми є призма з діелектричною проникністю e1 >1 . Перш ніж дійти до поверхні металу, світлова хвиля спочатку потрапляє у призму, де хвильовий вектор збільшується в√e1 раз, а частота залишається незмінною. Кут падіння підбирається таким, щоб реалізувались умови повного внутрішнього відбивання від нижньої поверхні (див. Рис. 6).

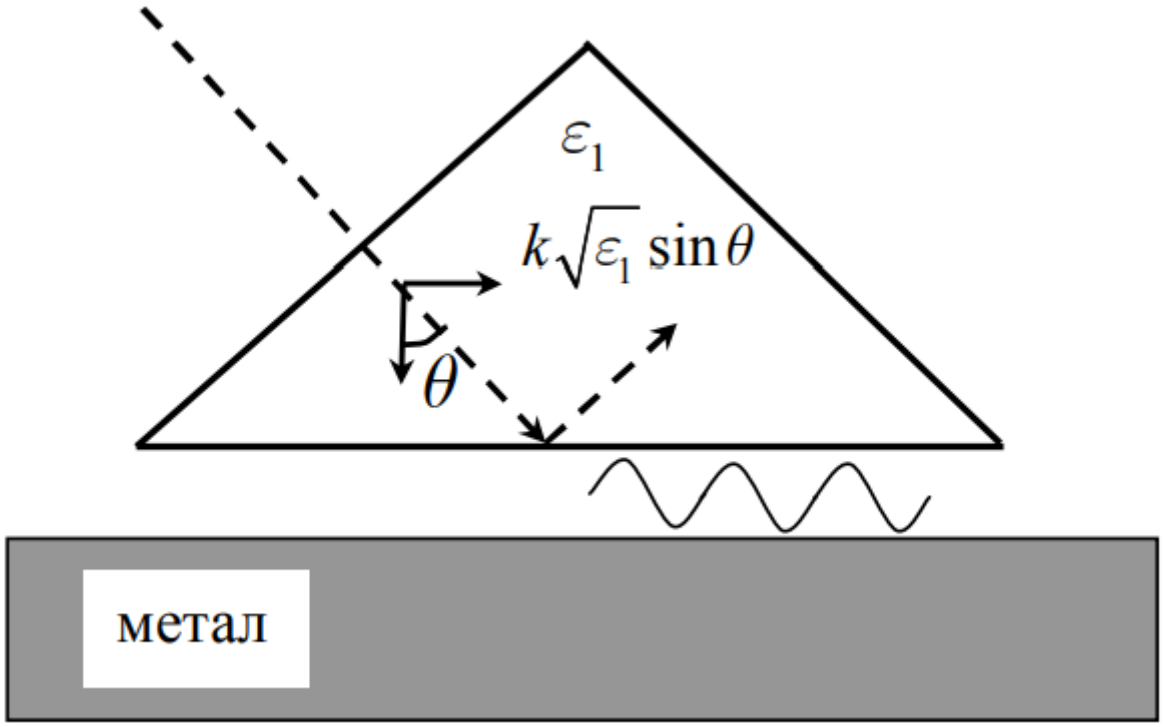


Рис. 6. Збудження поверхневих плазмонів в умовах синхронізму із зовнішнім випромінюванням (конфігурація Отто). Вхідний і відбитий промені показано стрілками.

Коли металева поверхня знаходиться далеко від призми, то світловий промінь виходить лише через праву бічну поверхню призми. Але при наближенні металевого зразка до призми, фотони можуть тунелювати в напрямку поверхні металу. Якщо просторовий розподіл фази такий же, як і в поверхневої хвилі з частотою, що дорівнює частоті випромінювання, то відбувається генерація поверхневих хвиль. У цьому випадку частина енергії пучка перейде в енергію хвилі, про що засвідчить зменшення інтенсивності відбитого випромінювання (внаслідок “порушення” повного внутрішнього відбивання).

This project has been funded with support from the European Commission. This publication / communication reflects the views only of the author, and the Commission cannot be held responsibility for any use which may be made of the information contained therein.