
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД «ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ К.Д. УШИНСЬКОГО»

**Іван Дончев, Тарас Кавецький,
Дмитро Дячок, Арік Ків, Юлія Кухаж,
Наталія Гойванович, Світлана Волошанська**

НАНОСТРУКТУРИ І БІОСЕНСОРИКА

Монографія

Одеса – Дрогобич
Пісвіт
2024

УДК: 53:537.5+620.3(043.5)

Дончев І., Кавецький Т., Дячок Д., Ків
А., Кухаж Ю., Гойванович Н., Волошанська
С. НАНОСТРУКТУРИ І БІОСЕНСОРИКА.
Монографія. Одеса – Дрогобич. Пóсвіт, 2024. 140 с.

ISBN 978-617-8487-28-7

ISBN 978-617-8487-28-7

© Дончев І., Кавецький Т.,
Дячок Д. та ін., 2024
© Пóсвіт, 2024. с.

АНОТАЦІЯ

В останній час розроблено нові тривимірні структури на основі іонного опромінення тонких плівок для створення біосенсорів та інших біотехнологічних застосувань. З одного боку, це досягається шляхом подальшого розвитку технології імплантації важких іонів і, з іншого боку, поєднання цієї технології з методами мікроструктурування поверхні. Дуже важливо виробляти відносно дешевий матеріал мікро- та нанометрового розміру з тривимірними наноструктурами та багатофункціональними властивостями для аналізу біоматеріалів і зокрема клітин.

У минулому столітті машинобудування вийшло на шлях мікро та нанорозмірів і робототехніки. Це мало вплив на різні галузі біології та медицини. Відмітемо також появу в цьому контексті ядерних і радіаційних технологій. Ядерні та радіаційні технології наразі широко застосовуються в біології та медицині. Нещодавно з'явилися додаткові нові можливості, такі як клітинна хірургія з іонними нанопромінями, біосенсиори на основі ядерних треків тощо.

Швидкі потоки важких іонів використовуються, зокрема, для виробництва фольги з ядерними треками. Це може бути тонка полімерна фольга полікарбонату товщиною ~ 10 мкм, опромінена важкими іонами (з атомними масами в діапазоні від Ag до U та з енергіями приблизно від 100 MeV до кількох GeV). Сліди радіаційного пошкодження, так звані «приховані іонні треки», можуть бути легко витравлені для утворення паралельних нанопір різної довжини та форми [1]. У разі нанометричних діаметрів такі нанопори дозво-

ляють навіть «ультрафільтрацію» вірусів із рідин [2-4], що неможливо зі звичайними фільтрами. Окрім цього, ці витравлені ядерні треки можна використовувати в біосимуляції та біоміметичних експериментах, а також як субстрати для нових біосенсорів.

У задачах, пов'язаних зі створенням треккових біосенсорів, використовуються мікро- або наноканали. З одного боку, велика внутрішня поверхня пористих матеріалів дозволяє осадити туди велику кількість реагуючих агентів (наприклад, ферментів), що значно підвищує величину відгуку сенсора. З іншого боку, невеликий об'єм окремих каналів дозволяє працювати з найменшими кількостями біорідин (менше фемтолітра на трек), що робить можливим дешевий і чутливий аналіз. Крім того, зникає ризик змішування рідин із сусідніх каналів, і навіть змішування двох рідин в одному наноканалі створює великі труднощі, оскільки при розмірах наноканалів (що відповідають числам Рейнольдса нижче 2000) домінує ламінарний потік, тоді як для змішування необхідний турбулентний потік.

Зараз наноканали також створюються у вигляді вузьких лінійних поглиблень на плоских поверхнях полімерів або керамічних матеріалів, в які біологічні рідини внесені капілярними силами. Таким чином можна реалізувати складні двовимірні мікро- або нанофлюїдні схеми, які нагадують звичайні електронні схеми. Прикладами цієї концепції є так звані лабораторії на чіпі, які зараз розробляються і які повинні забезпечити у майбутньому складні, але швидкі та дешеві методи аналізу багатьох біологічних параметрів.

Сучасна електроніка дозволяє розробляти схеми для запису, посилення та обробки даних, наприклад, у біосенсо-

рах, а також для включення нових біосенсорів у добре встановлену схему сучасної напівпровідникової електроніки.

Нанопори, які отримують шляхом іонного опромінення матеріалів, мають складну внутрішню структуру, яка залежить від взаємодії швидких іонів з речовиною. Отримання необхідних характеристик цих структур важливо, зокрема, при виготовленні на їх основі біосенсорних приладів.

Найбільш ефективними методами їх дослідження є комп'ютерне моделювання. Але створення ефективних комп'ютерних моделей трекових структур, необхідних для розробки та вдосконалення сучасних біосенсорів, зараз здійснюється не досить активно. Результати таких досліджень визначатимуть прогрес у важливих напрямках біотехнологій, медицини, екології.

Описаний у монографії підхід передбачає, використовуючи комп'ютерне моделювання, детальне вивчення взаємодії іонних потоків з внутрішньою поверхнею нанотреку. В цьому підході враховуються структурні особливості внутрішньої поверхні треку, роль центрів адсорбції та розсіювання, а також інших локальних центрів. У відомих дослідженнях, в основному, використовується феноменологічний опис цих процесів [5], який не вказує шляхи модифікації характеристик матеріалу, необхідної для вдосконалення, наприклад, сенсорного приладу.

В монографії описано комп'ютерні програми, які можуть бути ефективними у порівнянні з іншими програмами, призначеними для моделювання та дослідження у галузі нанотехнологій. Було використано код C#.Net [6], а також можливості потужного графічного двигуна Unity3d [7]. Програми мають графічний інтерфейс, який містить зобра-

ження руху частинок всередині наноциліндра, їх поступальний рух під дією зовнішньої сили, два вікна з параметрами програми та інформацією про виділені частинки.

Для того, щоб створити трековий біосенсор з високою чутливістю і високою надійністю, необхідно забезпечити оптимальні структурні параметри пристрою. Разом з тим якість біосенсора залежить від правильної інтерпретації зміни густини потоку іонної рідини в треку внаслідок присутності різних забруднень.

Процеси дифузії в пористих матеріалах мають особливості у порівнянні із класичними законами дифузії. Вже давно встановлено, що проходження заряджених наночастинок через наноциліндр істотно залежить від наявності центрів адсорбції (ЦА) на внутрішній поверхні треку. Відомі конкретні моделі ЦА. Відмітемо, що в умовах бомбардування плівки швидкими іонами, які утворюють треки, виникають різноманітні дефектні утворення. Їх структура і властивості визначаються механізмами формування радіаційних дефектів та особливостями плівкового матеріалу. В процесі іонного бомбардування, на внутрішніх поверхнях треків з'являються різні структурні дефекти. В результаті характеристики трекowego біосенсора визначаються широким спектром дефектів на внутрішніх поверхнях треків.

Оскільки ЦА на внутрішній поверхні треку мають визначальний вплив на проходження іонної рідини через трек, в монографії розглянуто моделі ЦА, які відповідають різним умовам утворення нанотреків. Введено поняття «параметр шорсткості поверхні», який імітує вплив широкого спектра структурних дефектів на проходження рідини через трек.

Трекові біосенсиори з задовільними характеристиками вже створені [8]. Але зараз треба, щоб шляхом подальшого вивчення всіх структурних характеристик треку значно покращити параметри біосенсорів. Передбачається, що нові біосенсорні прилади, створені на основі удосконалених трекових структур, будуть фіксувати появу вкрай малих кількостей хімічних чи біологічних забруднень.

У монографії описано структурні особливості трекових матеріалів, що істотно впливають на параметри виготовлених на їх основі біосенсорів. Детально описано специфіку проходження іонної рідини через нанотрек. В відомих експериментах спостерігається значна залежність густини струму від діаметра наноциліндра.

В монографії розглянуто варіант інтерпретація ефекта пульсації іонного струму в циліндричній нанопорі. Проаналізовано відповідність відомих моделей експериментальним результатам. В моделі, в якій на внутрішній поверхні треку знаходяться центри адсорбції, виявляються флуктуації щільності потоку. При великих перерізах захоплення в ЦА одночасно накопичується кілька модельних наночастинок, які потім відриваються, викликаючи флуктуації струму.

Розглянуто різні комп'ютерні моделі ЦА і характеристики центрів адсорбції, які можуть суттєво впливати на проходження рідин і газів через нанопору. При дослідженні ЦА виявлено, що необхідно враховувати не тільки глибину потенційної ями, від якої залежить «час затримки» мігруючої частинки, але й ймовірність «захоплення» частинки центром адсорбції.

Наразі виявилося, що щільність струму модельних частинок через наноциліндр немонотонно залежить від їх за-

ряду, і ця залежність змінюється при зміні прикладеної напруги. Зараз досліджено, як щільність струму наночастинок через нанотрек залежить від складу потоку. Цей факт саме і використовується для створення трекового біосенсора, який виявляє певні шкідливі домішки.

За допомогою розроблених комп'ютерних моделей досліджуються закономірності проходження потоку іонів (модельних частинок) з забрудненнями крізь циліндричну напору.

Відомі спеціальні комп'ютерні експерименти, які проводилися для виявлення певних забруднень в іонному потоці [9, 10]. Середня густина модельних частинок в об'ємі наноциліндра підтримується постійною. При умові стаціонарного потоку в наноциліндрі моделюється зазвичай до 1000 модельних частинок. Наприклад, частинки мають заряд +1. Для деяких з них заряд змінюється (+2, +3, +4), і такі частинки розглядаються як сторонні домішки. Виявилося, що при внесенні сторонніх домішок відбувається специфічна зміна густини струму, що дозволяє виявляти наявність шкідливих домішок у іонному потоці.

Для того, щоб створити трековий біосенсор з високою чутливістю і високою надійністю, необхідно забезпечити оптимальні структурні параметри треку. Оскільки проходження заряджених наночастинок через наноциліндр, створений шляхом іонного бомбардування, істотно залежить від наявності різних дефектів на внутрішній поверхні треку, розглядаються конкретні моделі цих дефектів. Вже відмічалось, що в умовах іонного бомбардування виникають центри адсорбції як певні дефектні утворення. Їх структура і властивості визначаються механізмами виникнення радіа-

ційних дефектів та особливостями плівкового матеріалу. Крім того, в процесі іонного бомбардування, на внутрішніх поверхнях треків з'являються різноманітні структурні дефекти, як наприклад, центри розсіювання. В результаті характеристики біосенсора можуть маскуватися впливом дефектів, які не враховано.

В процесі дослідження виявилось, що внесення сторонніх домішок в іонний потік, що протікає через трек, по-різному змінює кінетику проходження «несучого» потоку в залежності від різних факторів. Дослідження показали, що два основних фактори визначають цю кінетику: характер взаємодії несучого потоку з внутрішніми поверхнями треку і взаємодія сторонніх домішок з основною речовиною потоку. Результати комп'ютерного експерименту показали, що у разі коли сторонні домішки істотно відрізняються від іонів «несучого» потоку величиною заряду в кінетиці потоку через трек виникають своєрідні негативні піки, частота яких залежить від концентрації сторонніх домішок в потоці. У разі інших відмінностей у характеристиках домішкових частинок та частинок основного потоку виникають характерні ефекти, які можуть бути виявлені залежно від конкретного призначення трекового сенсора.

Таким чином, при створенні трекового біосенсора необхідно відштовхуватися від конкретних завдань, для вирішення яких використовуватиметься прилад, який враховує, якого характеру забруднення належить виявляти і в якому середовищі.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	21
ВСТУП	22

РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОРОЗМІРНИХ І ПОРИСТИХ МАТЕ РІАЛІВ

1.1. Класифікація нанооб'єктів	31
1.2. Отримання багатофункціональних пористих матеріалів	39
1.3. Міграція наночастинок у пористих структурах	42
Висновки до розділу 1	44

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА СТВОРЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ НАНОТРЕКІВ

2.1. Радіаційно-стимульовані процеси створення треків.....	45
2.2. Комп'ютерне моделювання треківих структур	47
2.3. Модифіковані алгоритми МД	52
Висновки до розділу 2	53

РОЗДІЛ 3. ОПИС МОДЕЛІ ТРЕКОВОГО БІОСЕНСОРА

3.1. Трекові структури як основа біосенсора	55
3.2. Дослідження комп'ютерної моделі трекового біосенсора	57

3.3. Вплив діаметру треку на щільність несучого потоку.....	61
Висновки до розділу 3	64

РОЗДІЛ 4.

МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ІОННО-ІНДУКОВАНИХ ТРЕКІВ

4.1. Використання змінного потенціалу у методі ММД ...	65
4.2. Мікроструктура стінки треку	66
Висновки до розділу 4	69

РОЗДІЛ 5.

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРЕКІВ

5.1. Вплив шкідливих «домішок» на щільність несучого потоку	70
5.2. Механізм виявлення забруднень трековим сенсором...	75
Висновки до розділу 5	77

ВИСНОВКИ	79
----------------	----

ЗАКЛЮЧЕННЯ.....	82
-----------------	----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	86
----------------------------------	----

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ЦА – Центр адсорбції

НП – Несучий потік

МЧ – Модельні частинки

ШФ – Шокова функція

МД – Молекулярна динаміка

ММД – Модифікована молекулярна динаміка

ВФ – Випадкова функція

ЛКГ – Лінійний конгруентний генератор

ШВІ – Швидкі важкі іони

Σ – Переріз адсорбції-десорбції

t – Час релаксації потоку

РЗП – Роздільна здатність приладу

ВСТУП

Пористі матеріали останнім часом набули широкого поширення для вирішення багатьох завдань у галузі нанотехнологій, біології та медицини. Серед цих матеріалів важливе місце займають штучні, зокрема, трекові пористі матеріали. Ці останні матеріали стали основою для створення трекових біосенсорів.

Біосенсиори – це аналітичні пристрої, які використовуються для виявлення присутності певного аналіту у зразку. Це пристрої, які надають якісні та кількісні аналітичні дані за допомогою використання елемента біологічного розпізнавання, який з'єднаний з елементом трансдукції [11-13].

У загальному випадку біосенсиори складаються з трьох основних компонентів, До них належать біологічний чутливий елемент, фізико-хімічний детектор або перетворювач і система обробки сигналів [14-16]. Біологічні сенсорні елементи здійснюють взаємодію з досліджуваною речовиною для генерування сигналу. Сигнал, що генерується в результаті взаємодії чутливого елемента і досліджуваної речовини, потім перетворюється на вимірюваний електричний сигнал через перетворювач [17-20].

Основним компонентом у конструкції біосенсора є датчик. Датчик виявляє та вимірює зміну, що відбувається під час взаємодії біологічного рецептора з аналітом. Прикладом датчика є рН-датчик у біосенсорі глюкози [8, 21]. Фермент, відомий як глюкозо-оксидаза, використовується як біологічний рецептор, який зв'язує глюкозу і перетворює її на глюконову кислоту в присутності кисню. Датчик рН

(перетворювач) потім виявляє зміну рН (через вироблення глюконової кислоти) і перетворює її на зміну напруги. Перетворювач повинен бути високоспецифічним до аналіту, давати можливість вимірювання при найменшій концентрації аналіту за найкоротший час [22-24].

Винахідники біосенсорів продовжують пропонувати рішення для контролювання різноманітних процесів у різних сферах застосування. Розробка біосенсорів ґрунтується на вимогах їх чутливості, специфічності, економічності та здатності виявляти невеликі кількості речовини.

Отримання оптимальної трекової структури і удосконаленого біосенсора вимагає проведення великого обсягу експериментальних досліджень і великих витрат. Звідси впливає актуальність та доцільність використання методів комп'ютерного моделювання для отримання оптимальних параметрів трекової структури. Застосовуючи ці методи, ми маємо можливість одночасно покращувати різні характеристики треку і значно прискорювати отримання інформації про оптимальні комбінації цих характеристик.

Нещодавно розроблено комп'ютерну модель для проходження іонних потоків через циліндричні нанопори, які моделюють витравлені іонні треки в сучасних біосенсорах. Модель побудована за допомогою методу класичної молекулярної динаміки (МД) [35-37].

Дослідження розробленої моделі показало, що спостережувані експериментальні особливості можна пояснити використовуючи різні підходи комп'ютерного моделювання. Циліндр певного діаметра і висоти обмежує простір, в якому можуть рухатись модельні частинки (МЧ). Поступальний рух МЧ, який моделює дію зовнішнього поля, на-

кладається на хаотичний рух МЧ всередині циліндра, який визначається температурою. Модель передбачає збереження щільності МЧ і безперервний процес протікання частинок через наноциліндр.

На внутрішній поверхні наноциліндра розташовані заряди, що імітують її реальні особливості (іонізовані атоми, розірвані зв'язки тощо). Крім того, на внутрішній поверхні моделюються центри адсорбції та задається певна «шорсткість» ЦА в одному з варіантів створюються як «дірки», через які (модельні частинки) МЧ можуть проходити між стінками наноциліндра. Однак у момент перетину поверхні МЧ модель передбачає включення сили Гука ($F = -kx$), яка прагне виштовхнути МЧ назад у наноциліндр. Глибина потенційної ями ЦА визначається значенням коефіцієнта Гука k . Дослідження показали, що центри адсорбції на стінках нанотрєків відіграють вирішальну роль у забезпеченні оптимальних параметрів біосенсора [38-40].

Комп'ютерна програма складається з двох основних частин. Перша – це реалізація MD, яка виконує всі обчислення з модельними частинками в середині циліндричної поверхні, а друга – це згаданий вище движок Graphics, який відповідає за відтворення результатів у реальному часі. Як вихідні дані, програма MD видає розрахункові сили, швидкості та координати МЧ. Шляхом масштабування даних можна перейти до значень вищого порядку обчислених величин. Використовувалися безрозмірні рівняння з параметрами відповідного порядку. Алгоритм оптимізації для зменшення кількості операторів у програмі був фактором, який зменшив накопичення обчислювальних помилок.

Існує два шляхи впливу на дефектну структуру нанотреків. Перший метод вимагає врахування механізмів взаємодії швидких іонів з матеріалом плівки під час формування треків. Другий спосіб вимагає розробки спеціальних методів хімічного травлення для остаточного формування треку після іонного бомбардування. В обох випадках потрібні спеціальні дослідження.

Згідно з відомими результатами, на проходження іонних потоків через циліндричні нанопори впливає кілька суттєвих факторів. Перший з них пов'язаний із взаємодією модельних частинок з внутрішньою поверхнею нанопір. Залежно від діаметра циліндричної пори, різна частина мігруючих частинок взаємодіє з поверхнею нанопори. При досить великому діаметрі трека значна частина іонів може проходити крізь наноциліндр, зовсім не взаємодіючи з поверхнею. Згідно результатів моделювання частинки проводять різний час в адсорбованому стані, що впливає на швидкість їх (МЧ) проходження через наноканали. При дослідженні за допомогою нашої моделі отримано експоненціальну залежність середнього часу життя іонів у потенційній ямі ЦА від глибини ями. Моделювання показало зменшення щільності потоку іонів пропорційне поверхневій щільності ЦА на внутрішній поверхні наноциліндра.

Ті частинки, які взаємодіють з поверхнею під час проходження циліндричної пори, піддаються пружному розсіюванню на поверхні та захоплюються центрами адсорбції. Залежно від енергії адсорбції (глибини потенційної ями ЦА) мігруючі частинки проводять різний час в адсорбованому стані, що впливає на швидкість проходження потоку частинок через наноканали.

Значну роль у покращенні трекових структур відіграють процеси їх травлення. Ці процеси в значній мірі визначають якість остаточної трекової структури. Ці особливості треба враховувати в технології виготовлення біосенсора. Наприклад, експериментаторами знайдена бічна залежність травлення як самого полімеру, так і треків, вбудованих у нього. Параметри травлення демонструють асиметрію сторін фольги, яка посилюється, чим старіші зразки [41-44].

Як правило, значну увагу приділяють аналізу радіаційних ефектів, які необхідно враховувати під час створення трекових структур, починаючи від процесу виготовлення трекової структури до процесу проходження іонної рідини через трек. Радіаційне ураження вздовж треків проявляється утворенням радіаційних продуктів реакції. Тоді як менші легко вириваються із зони опромінення, таким чином залишаючи наноскопічні порожнечі, більші мають тенденцію агрегувати до міжвузлових кластерів із атомів вуглецю [45]. Виникаюча таким чином структура уздовж треків змінює їх електронну поведінку. Створений вільний об'єм дозволяє електролітам проникати всередину полімеру вздовж треку, таким чином утворюючи паралельні провідні нанопроводи між передньою та задньою сторонами фольги. Після належного дизайну опромінена полімерна фольга може проявляти електронні властивості, які імітують біоелектронно-функціональні властивості, оскільки вони нагадують біологічні мембрани, які також містять паралельні нанопори, заповнені електролітом [46-49]. Вуглисті скупчення вздовж прихованих треків можуть вести себе як перешкоди для проходження іонного струму вздовж них при додатку напруги постійного або змінного струму низької частоти. В результаті

заряди можуть накопичуватися, так що їх електричне поле перевищує напруженість проривного поля. Тоді виникають, стрибки струму [50], які пов'язані з негативними диференціальними опорами [51, 52].

Відомо, що полімерні плівки, такі як поліетилентерефталат або полікарбонат негативно заряджаються при контакті з електролітом. У випадку циліндричних треків це не матиме впливу на рух іонів, оскільки градієнт електричного поля всередині треку дорівнює нулю, тобто треки діють як чашки Фарадея.

Макроскопічно такі треки, якщо вони розміщені в електролітах, демонструють випрямлення струму [53], отже, можуть бути використані для визначення знака заряду чужорідних молекул.

РОЗДІЛ 1

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОРОЗМІРНИХ І ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Класифікація нанооб'єктів

Оскільки у нанооб'єктів відносна кількість поверхневих атомів різко збільшується, то їх внесок у властивості цих об'єктів стає визначальним, зростаючи з одальшим зменшенням розмірів об'єкта. Саме це і є однією з причин прояви нових властивостей на нанорівні.

Іншою причиною зміни властивостей є те, що на цьому розмірному рівні починають вже виявлятися закони квантової механіки. Тобто найістотнішою і найважливішою властивістю наночастинок, основною відмінністю їх від мікро- і макрочастинок є поява у них принципово нових властивостей, які не виявляються при більших розмірах [54-56].

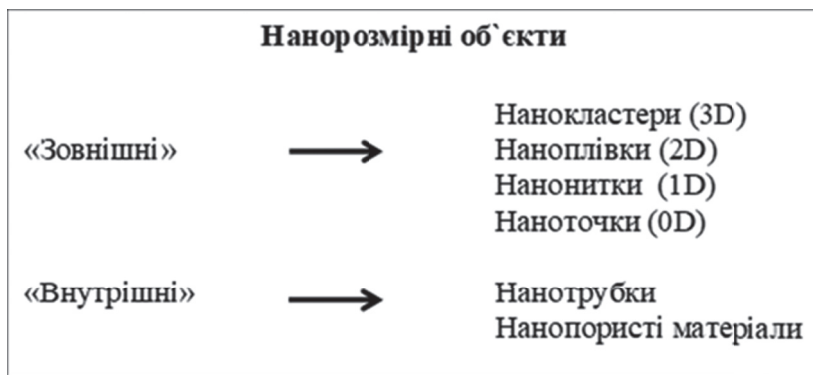


Рис. 1. Нанооб'єкти різної розмірності.

Існує багато різних способів класифікації наноб'єктів. Згідно найпростішої з них всі наноб'єкти поділяють на два великі класи – суцільні («зовнішні») і пористі («внутрішні») (Рис. 1) [56].

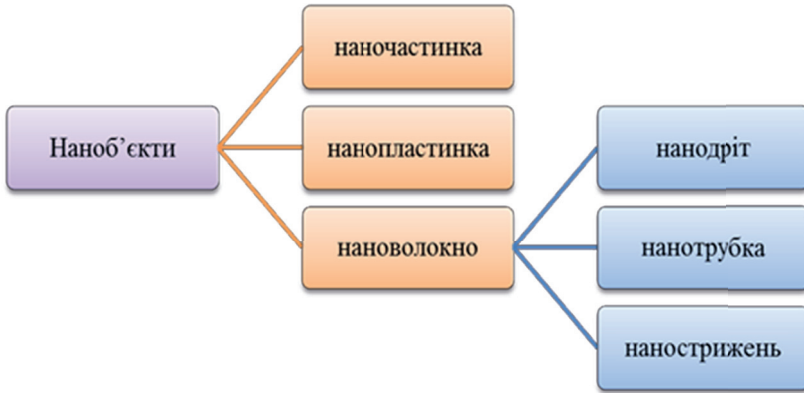


Рис. 2. Зв'язок між різними наноб'єктами.

Зазвичай розглядаються два основних наноб'єкти – наночастинка і нанопластинка, а також – нанодріт, нанотрубка, нанострижень, які об'єднуються загальним терміном «нановолокно» [56]

Одні з найбільш активно досліджуваних структур нанокластери складаються з атомів або відносно простих молекул. Оскільки властивості кластерів сильно залежать від їх розмірів, для них розроблена класифікація за розмірами (наприклад, Таблиця 1 [56]).

Таблиця 1.

Класифікація нанокластерів за розмірами.

Число атомів у нанокластері	Діаметр, нм	Доля атомів на поверхні, (%)	Число внутрішніх шарів	Тип кластера
1	0,24-0,34	100	0	-
2	0,45-0,60	100	0	-
3-12	0,55-0,80	100	0	малий
13-100	0,8-2,0	92-63	1-3	середній
$10^2 - 10^4$	2-10	63-15	4-18	великий
10^4-10^5	10-30	15-2	>18	гігантський
$>10^6$	>30	<2	багато	колоїдна частинка

Виявилося, що форма нанокластерів істотно залежить від їх розмірів, особливо при невеликому числі атомів [56]. Результати експериментальних досліджень в поєднанні з теоретичними розрахунками показали наприклад, що нанокластери золота, які складаються з 13 і 14 атомів, мають плоску будову, у випадку 16 атомів – тривимірну структуру, а у випадку 20 – утворюють гранецентровану кубічну комірку, що нагадує структуру звичайного золота. Здавалося б, при подальшому збільшенні числа атомів ця структура повинна зберігатися. Однак частинка, що складається з 24 атомів золота, в газовій фазі має незвичайну форму (наприклад, рис. 3) [56].

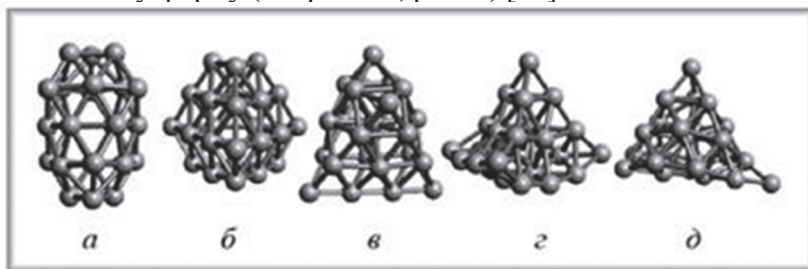


Рис. 3. Можливі структури нанокластера Au₂₄ [56].

Встановлено що в нанопроволоці електрони в поперечних напрямках локалізовані, а в поздовжньому – делокалізовані. Наразі створені нанопроволоки різних матеріалів (нікелю, золота, міді), напівпровідників (кремнію), діелектриків (оксиду кремнію). При повільній взаємодії парів кремнію з киснем в особливих умовах вдається отримати нанопроволоки оксиду кремнію, на яких висять утворення у форму кулі з кремнезему. Розмір такої кулі становить 20 мкм. Дещо окремо стоять молекулярні нанопроволоки, прикладом яких є молекула ДНК [57]. Невелика кількість неорганічних молекулярних нанопроволок становлять сульфіді або селеніди молібдену. Фрагмент структури одного з цих з'єднань наведено на рис.4. Завдяки наявності d-електронів в атомах молібдену і перекривання частково заповнених d-орбіталей ця речовина проводить електричний струм [56].

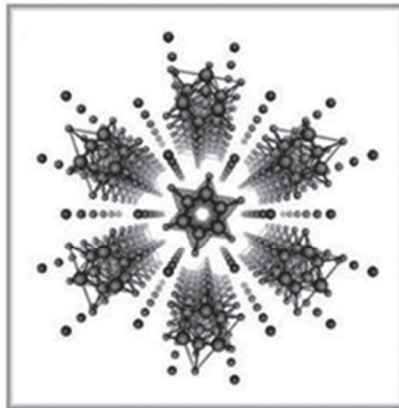


Рис. 4. Структура нанопроволоки селеніду молібдену, що складається з семи слабо взаємодіючих молекулярних кіл.

Напівпровідникові нанопроволоки подібно до звичайних напівпровідників можна отримати р- або n-типу. Вже зараз на основі нанодротів створені р-n- переходи унікально малого розміру. Висока міцність нановолокон робить можливим армування ними різних матеріалів, в тому числі полімерів, з метою збільшення їх жорсткості. А заміна традиційного вугільного анода в літій-іонних батареях сталевим анодом, покритим нанонитками кремнію, дозволила на порядок збільшити його ємність.

Прикладом двовимірних нанооб'єктів є наноплівки. Завдяки дуже малій товщині вони пропускають світло і непомітні для ока. Полімерні нанопокриття із полістиролу та інших полімерів захищають багато предметів, що використовуються в побуті, – екрани комп'ютерів, віконця стільникових телефонів, тощо.

Поодинокі нанокристали напівпровідників (наприклад, сульфіду цинку ZnS або селеніду кадмію CdSe) розміром до 10-50 нм розглядають як квантові точки. Їх вважають нульвимірними нанооб'єктами. Такі нанооб'єкти містять від ста до ста тисяч атомів. При опроміненні квантового напівпровідника виникає пара «електрон-дірка» (екситон), рух якої в квантовій точці є обмеженим в усіх напрямках. Завдяки цьому енергетичні рівні такого екситона дискретні. Переходячи із збудженого стану в основний, квантова точка випромінює світло, причому довжина хвилі залежить від розміру точки. Цю здатність використовують для розробки лазерів і дисплеїв нового покоління.

Існує два підходи до отримання наносистем з окремих атомів:

- перший: «знизу вгору» за розміром (маніпуляція окремих атомів або використання їх природного прагнення групуватися в кластерах, що є важливим при створенні наноматеріалів); такий метод характерний для хімічних методів синтезу наночастинок;

- другий: «згори вниз» за розміром (в основному це застосування і вдосконалення методів, розроблених у виробництві субмікронних електронних елементів і систем, в основі якого є дроблення частинок); такий метод характерний для отримання наночастинок фізичними методами [57].

Важлива роль у науці належить вуглецевим нанооб'єктам — фулеренам та вуглецевим нанотрубкам. Завдяки унікальним електронним, електромагнітним, тепловим, оптичним та механічним властивостям вони є перспективними матеріалами для багатьох галузей промисловості.

Вуглецеві нанотрубки [58-60] — своєрідні циліндричні молекули діаметром приблизно від половини нанометра і завдовжки до декількох мікрометрів. Одностінна вуглецева нанотрубка, що не містить дефектів, є згорнутою у вигляді циліндра стрічкою з упаковкою атомів по типу графіту.

У загальному випадку нанотрубки мають гвинтову вісь симетрії. Тоді говорять, що вони хіральні. Нехіральними виявляються нанотрубки, в яких вуглецеві шестикутники орієнтовані паралельно і перпендикулярно вісі циліндра відповідно.

При розгляданні нанотрубок впливають важливі властивості. По-перше, нанотрубки можуть бути одношарові і багатшарові, прямі і спіральні. По-друге, нанотрубки виявилися дуже міцним матеріалом при розтягуванні і на

згинанні. Під дією механічної напруги, що перевищує критичну, нанотрубки перебудовуються.

Нанотрубки мають широкий спектр електричних, магнітних, оптичних властивостей. Як показують результати експериментів і комп'ютерного моделювання, модуль Юнга \одношарової нанотрубки досягає на порядок більше, ніж у сталі. Нанотрубки можуть виступати як інструмент дослідження. Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним із важливих матеріалів наноелектроніки. Розроблено вже декілька застосувань нанотрубок у комп'ютерній індустрії. Наприклад, створені прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок.

Призначенням нанотрубок є створення композитів і макроволокон на полімерній основі: електродів і мембран паливних елементів, газопідводячих електродів літій-іонних хімічних джерел струму.

Із-за великої питомої поверхні і наявності незаповнених об'ємів вуглецеві нанотрубки мають підвищені сорбційні властивості. Вони здатні сорбувати значну кількість як газоподібної, так і рідкої речовини. Ця здатність приваблива для створення надмініатюрних сенсорів, здатних детектувати щонайменші домішки у навколишньому середовищі. Принцип їх дії заснований на зміні електронних характеристик нанотрубок при сорбції молекул певного сорту.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій як у повздовжньому, так і в поперечному напрямку [61-63]. Ідеалізована поперечна структура нанотрубок, у якій відстань між сусідніми шарами близька до значення 0,34 нм і не залежить від аксіальної координати, на практиці

викривляється внаслідок дії сусідніх нанотрубок. Наявність дефектів призводить до викривлення прямолінійної форми нанотрубки.

Деякі нанотрубки є полімерами, які відрізняються будовою, мають різні електричні властивості. Залежність електричних властивостей нанотрубок від геометричних параметрів має бути передбачена на основі квантово-хімічних розрахунків. Було встановлено, що, нанотрубки це зв'язані ароматичні системи, в яких три з чотирьох валентних електронів кожного вуглецю утворюють локалізовані зв'язки, а четвертий бере участь в утворенні делокалізованої π -системи (як, наприклад, у бензолі). Ці π - електрони слабо пов'язані зі своїми атомами, тому саме вони можуть брати участь у перенесенні заряду. Висока (металева) провідність повинна з'явитися, якщо зайняті π - стани не відокремлені від вакантних π - станів. В іншому випадку нанотрубка це напівпровідник.

Вуглецеві нанотрубки проводять електрику при кімнатній температурі значно краще, ніж будь-який інший відомий матеріал. Вдалося отримати транзистор на базі напівпровідних нанотрубок із рухливістю носіїв майже на 25% вище, ніж у будь-якого з раніше відомих напівпровідникових матеріалів, і майже у 70 разів вище, ніж у кремнію.

Можливість отримання надпровідних кристалів, капсульованих у нанотрубки, дозволяє ізолювати їх від шкідливої дії оточуючого середовища, наприклад, від окислення, відкриваючи тим самим шлях до більш ефективного розвитку відповідних технологій.

Нанотрубка, яка знаходиться при температурах близько 1 K у контакті з двома надпровідними електродами, сама

стає надпровідником. Цей ефект пов'язаний із тим, що куперівські електронні пари, що утворюються у надпровідних електродах, не розпадаються при проходженні через нанотрубку.

Такі властивості нанотрубки, як її малі розміри, які змінюються у значних межах в залежності від умов синтезу, електропровідність, механічна міцність, хімічна стабільність, дозволяють розглядати нанотрубки як основу майбутньої електроніки. Обчислювальним шляхом доведено, що введення в ідеальну структуру нанотрубки пари п'ятикутник–семикутник радикально змінює її електронні властивості. Нанотрубка із введеним у неї таким дефектом може функціонувати як гетероперехід метал-напівпровідник, який може бути основою напівпровідникового елемента унікально малих розмірів.

Корисні застосування можуть отримати нанотрубки при заповненні їх різними матеріалами [64-68]. При цьому нанотрубка може використовуватися як носій, заповнений матеріалом, так і в якості ізолюючої оболонки, яка обмежує даний матеріал від електричного контакту.

Вуглецеві каркасні структури це великі молекули, що складаються виключно з атомів вуглецю. Можна вважати, що вуглецеві структури це нова алотропна форма вуглецю [69-70]. Найвідомішою з таких структур є фулерен C_{60} . На початку 90-х років була розроблена методика отримання фулеренів у макроскопічних кількостях та були досліджені їх властивості [71-73].

У даний час відома четверта алотропна форма вуглецю, це фулерен (багатоатомна молекула вуглецю C_{60}) [74, 75].

К числу малорозмірних структур відноситься також графен [76-80], який набуває все більшого практичного значення. Графен [76] це двовимірна модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, які знаходяться в sp^2 -гібридації і з'єднані за допомогою σ - і π -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Його можна представити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристала.

Основний з існуючих способів отримання графена в умовах лабораторії заснований на механічному роз'єднанні шарів графіту від високоорієнтованого графіту. Такий метод дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв заряду. Якість графена для електротранспортних вимірювань характеризується таким параметром, як рухливість носіїв заряду, який характеризує силу відклику носіїв струму на прикладене електричне поле. Двовимірний електронний газ в напівпровідникових гетероструктурах має рекордну рухливість при температурах нижче 1 К. Ця рухливість являє собою один з основних параметрів, необхідних для створення швидкодіючих височастотних транзисторів.

Завдяки сильним вуглецевим нековалентним зв'язкам графен інертний по відношенню до кислот і лугів при кімнатній температурі. Проте присутність певних хімічних сполук в атмосфері може призводити до легування графена, що знайшло застосування в рекордно чутливих сенсорах – детекторах окремих молекул. Кристалічна ґратка графена являє собою площину, що складається з шестикутних осередків, тобто є двовимірною гексагональною кристалічною решіткою. Якщо взяти сильно леговану підкладку кремнію

з діелектриком, то її можна використовувати як зворотній затвор, за допомогою якого можна управляти концентрацією носіїв заряду в графені і змінювати його тип провідності.

1.2. Отримання багатофункціональних пористих матеріалів

Сучасні наукові дослідження та прикладні розробки вимагають все більшої кількості нанопористих структур для багатьох застосувань. Нині відомі такі застосування нанопористих матеріалів, серед іншого: фільтруючі плівки, цеоліти, нанопористі фольги з оксиду алюмінію [81], пористі полімерні/неорганічні композити [82], вуглецеві нанотрубки/полімерні композити [83] та створені швидкими важкими іонами полімерні фольги [84].

Вплив іонного випромінювання на полімери головним чином призводить до відриву багатьох електронів від їхніх атомів уздовж траєкторії енергетичного іона та в безпосередній близькості від нього («ядро треку іонів»). При цьому зруйновані хімічні зв'язки призводять до утворення дрібних фрагментів вихідних полімерних ланцюгів («розрив ланцюга»). Вивільнені електрони мішені летять майже перпендикулярно до траєкторії іона і віддають свою кінетичну енергію в безпосередній близькості від ядра треку, так званої «півтіні» (penumbra). Ці « δ -електрони», що досягають півтіні, можуть або руйнувати полімер, або збуджувати атомні електрони, таким чином утворюючи полімерні радикальні фрагменти, які можуть далі йти на утворення полімерних поперечно-зшитих мереж (можливо, навіть кон'югованих

вуглецевих систем з високою хімічною стабільністю. У багатьох випадках переважає деградація, яка впливає також з УФ-випромінювання [85-87]. Можна припустити, що ця зона має багато полімерних фрагментів, знаходиться під високим внутрішнім напруженням через геометричну невідповідність зв'язків, які утворилися спонтанно відразу після надзвичайно швидкої передачі енергії в цю зону. Щільність енергії, що виділяється δ -елекtrонами, швидко зменшується з радіальною відстанню від центру треку, що означає радіальне зменшення щільності пошкодження. При перевищенні діапазону зазвичай ~ 100 нм або близько того, коли інтенсивність δ -променів стає незначною, півтінь, яка завжди виникає при формуванні іонного треку, поступово зливається з неопроміненим сусіднім масивним матеріалом. [88-90].

Промені швидких важких іонів (ШВІ), які діють на полімери, створюють лінійні сліди радіаційного пошкодження, так звані «приховані іонні треки» [41]. Під час опромінення ШВІ багато іонів потрапляє в матеріали з типовим потоком від $\sim 10^5$ см⁻² до $\sim 10^{10}$ см⁻². Нижня межа визначається технічними обмеженнями, а верхня межа впливає з практичних завдань. Надмірна щільність треків призводить, з одного боку, до карбонізації полімеру, а з іншого боку, до швидкого розпаду зразка в разі хімічного травлення.

Ушкоджені зони, що виробляються внаслідок іонного опромінювання, є областями з великим вільним об'ємом і з радіохімічними продуктами. Останні можуть бути видалені агресивними хімічними речовинами, залишаючи в твердому тілі прямі нанопори з високим співвідношенням сторін. Діаметр цих «протравлених іонних треків» можна збільшити за допомогою тривалого травлення. Покриті

ферментами, ці нанопори можуть служити біосенсорами [91-95]. Завдання порівняти відгук трекових біосенсорів, виготовлених з різних опромінених полімерних плівок (або багатьох трекових біосенсорів, вироблених в ідентичних умовах), призвело до питання про те, як оптимізувати весь набір таких сенсорів.

Іонно-індуковані трекові структури набувають необхідних властивостей шляхом використання відповідних методів хімічного травлення. Використовуючи різні травники та процедури травлення можна отримувати треки потрібної форми та необхідну дефектну структуру внутрішніх поверхонь треку.

Зі збільшенням радіуса швидкість травлення півтіні поступово наближається до швидкості об'ємного травлення. Оскільки немає різкого переходу між напівтіню та об'ємним режимом, цю перехідну зону іноді позначають як режим «гало», щоб відрізнити її від чистого об'ємного матеріалу. Диференціація структури іонних треків виявляє 3 зони – core, penumbra та bulk – була підтверджена в роботі [96], в якій було досліджено профілі витравлених треків у нанометровому діапазоні. Важливо, однак, зазначити, що вищезазначені посилання стосуються лише свіжопідготовлених та опромінених полімерних плівок (вік яких не перевищує кількох років).

Проходження іонних струмів через через трекову плівку дуже чутливе до структурних особливостей треків. Є багато шляхів для струму через нанопори в полімерній фользі, вибір яких регулюється принципом мінімуму енергії. Останній включає також взаємодію між сусідніми струмовими шляхами.

Виникають різні ефекти в процесі травлення полімерів [97]. Взагалі ефект травлення неопромінених полімерів та треків швидких важких іонів в багатьох випадках досить схожий один до одного. Відомі різні підходи, які дозволяють відрізнити ефект травлення первісної фольги від опроміненої:

1) У випадку першого записаного сигналу струму під час травлення: для старого матеріалу, провідність зразка встановлюється досить швидко, лише від часток секунди до кількох хвилин. Для свіжих зразків провідність зразка встановлюється приблизно через 1000 хвилин або більше.

2) Травлення опромінених полімерів дає у певних умовах конічні або воронкоподібні іонні треки. Завдяки різним витравленим трекам внутрішньої поверхні з обох сторін фольги, їхні поверхневі заряди відрізняються з обох боків, і ці треки демонструють випрямлення току. Напрямок цієї асиметрії струму однозначний: якщо травлення відбувається з більш щільної сторони, негативні струми, що проходять, завжди є більшими, ніж позитивні. Насправді, величину випрямлення струму можна розглядати як датчик, який характеризує будь-яку полімерну фольгу.

Важливе питання, чи можна розрізнити ефекти випрямлення первинної та опроміненої полімерної фольги під час або після травлення. Тоді як у першому випадку первинного травлення полімеру випрямлення виникає лише на останній фазі травлення, виправлення у випадку опроміненого полімеру проявляється значно раніше. Важливо звертати увагу на тип і особливості полімерної плівки, оскільки існує велика різноманітність таких плівок. Деякі з них обробляються коронним розрядом, деякі хімічними речовинами для надання нових властивостей одній або обом поверхням.

1.3. Міграція наночастинок у пористих структурах

Багато твердих речовин у біології, медицині та техніці являють собою пористі матеріали, в які здатні проникати розчини домішок. Стосовно популяції пор, слід розрізняти, з одного боку, відкриті та закриті пори, а з іншого боку макроскопічні та наноскопічні пори. Відкриті пори доступні з поверхні за допомогою недифузійних процесів капілярної перколяції або мікрокапілярної дифузії [82], закриті пори, які не мають прямого зв'язку із зовнішнім світом, доступні лише за допомогою дифузії. Перехід від макроскопічних (де зберігається динаміка рідини та капілярність) до наноскопічних (де має місце нанофлюїдика) пор відбувається, коли радіус пори має величину близьку до довжини Дебая.

Крім загальних методів вимірювання пористості, існують також менш популярні підходи, які використовують адекватні розчини маркерів, які проникають у пори, і, таким чином, дають інформацію про середню доступну глибину пор і середній об'єм відкритих пор на глибині. Крім того, ці методи дозволяють визначити швидкість проникнення маркера (витягнуту з розподілу глибини маркера як функцію часу проникнення), що може дати підказку для залежних від глибини середніх площ поперечного перерізу пор і можливих центрів захоплення вздовж пор стінки (див., наприклад, більш ранні дослідження проникнення водних розчинів солі літію в полімери при температурі навколишнього середовища та при різних значеннях рН [98], а також проникнення

гарячого рідкого літію від 770 до 1270 К у склополімерний вуглець [99].

Вбудовані пенетранти можуть: а) просто залишатися без зв'язку в загальному вільному об'ємі пор (якщо стінки пор не заряджені та хімічно інертні), б) слабко зв'язуватися зі стінками пор (через кулонівське або ван-дер-ваальсове притягання, якщо вони достатньо близько до стінок пор (заряджених або нейтральних, відповідно), або с) міцно зв'язуються з поверхнею пор (шляхом утворення нових сполук за допомогою хімічних реакцій, якщо поверхня пор є хімічно реактивною). Залежно від спорідненості пенетранта можна виявити різну кінетику десорбції, коли заповнена пенетрантом матриця-господар згодом піддається впливу відповідного розчинника для повторного вимивання пенетранта. У випадку а) (відсутня взаємодія пенетрант-хазяїн) швидкість десорбції пропорційна кількості пенетранту, доступного в матриці, так що концентрація пенетранту в порах зменшується експоненціально з часом.

Порівняння перерізів десорбції Σ з різних пористих матеріалів показує, що десорбція маркерів Li або B із треків відбувається досить повільно порівняно з початковою десорбцією з інших досліджуваних матеріалів. Однак значення Σ десорбції з латентних треків приблизно співставні за величиною із значеннями Σ других поперечних перерізів десорбції. Це може вказувати на те, що маркери зв'язані набагато міцніше з полімерними треками, ніж з порами C_{60} , можливо, через велику кількість радіаційно-індукованих центрів захоплення (радикали, висячі зв'язки тощо), до яких маркери мають значну спорідненість.

Основні труднощі у вдосконаленні параметрів трекового біосенсора пов'язані з тим, що процеси міграції та дифузії в нанопорах суттєво відрізняються від цих процесів у макрооб'ємах. Спроби дослідити особливості дифузії в нанопорах робилися ще в середині 20 століття. Нещодавно було встановлено, що ці особливості значною мірою зумовлені тим, що в нанопорах значна частина дифундуючих частинок взаємодіє з внутрішніми поверхнями нанопор. Саме ці взаємодії визначають особливості проходження потоків іонів у нанопорах, що може покращити параметри трекового біосенсора.

Висновки до розділу 1

1. У цьому Розділі описано типові особливості наноматеріалів. Трекові структури відносяться до нано-матеріалів. Тому важливо враховувати загальні властивості нано-матеріалів при дослідженні трекових структур.

2. При створенні трекових структур радіаційно-стимульовані процеси, які дозволяють передбачити структурні особливості треків, дефектні конфігурації на внутрішніх поверхнях треків в залежності від характеристик швидких іонів, які створюють треки. За допомогою комп'ютерного експеримента можна досягти результатів, які набагато складніше одержати у звичайному лабораторному експерименті.

3. Формування нанотреку з необхідними структурними параметрами залежить не тільки від іонно-стимульованих процесів, а також від інших засобів обробки плівки, зокрема хімічного травлення.

4. Комп'ютерне моделювання проходження іонних потоків через нанотреки дозволяє отримати результати, які необхідно враховувати для покращення якості сучасних біосенсорів. Для вирішення цих завдань необхідна розробка нових алгоритмів та комп'ютерних програм відповідного рівня.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА СТВОРЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ НАНОТРЕКІВ

2.1. Радіаційно-стимульовані процеси створення треків

Отримання оптимальної трекової структури це найважливіший етап на шляху створення сучасного трекового біосенсора та вирішення інших задач з використанням треккових структур. В основному такі матеріали отримують шляхом бомбардування полімерних або різних неметалевих плівок швидкими іонами. Параметри треків, що виникають, залежать від характеру радіаційної взаємодії бомбардуючих іонів з мішенню. Якщо йдеться про полімерні плівки, внутрішні поверхні треків, що виникають, містять широкий спектр структурних дефектів, які визначають особливості проходження іонних потоків в треккових структурах і відповідно параметри майбутнього біосенсора.

Особливості структури треккових біосенсорів варіюються в залежності від поставлених для них практичних задач. Для кожного окремого випадку використання потрібні особливі структурні параметри. Використання стандартних методів одержання необхідних параметрів для таких приладів не завжди дає задовільні результати. Тому важливо мати універсальну модель, яка б давала можливість проаналізувати різні параметри, а також співвідношення між ними та знайти оптимальніші варіанти.

Звичайні лабораторні експерименти мають високу варіативність і займають багато часу. Крім того, не всі теорії можуть бути перевірені за допомогою реального експерименту. Тому існує потреба в альтернативних методах досліджень у галузі нанотехнологій. Таким методом є комп'ютерне моделювання та розробка відповідних комп'ютерних програм.

Методи комп'ютерного моделювання застосовуються для того, щоб визначити оптимальні умови іонного бомбардування для одержання необхідної трекової структури і вивчення механізмів протікання іонних потоків у нанопорах для покращення експлуатаційних параметрів трєкових біосенсорів. Необхідна комп'ютерна програма, яка дозволяла вирішувати поставлені задачі.

Розглянемо програму, яка реалізує два види молекулярної динаміки (класичний [36] і модифікований [37] варіанти). Програма забезпечує спостереження за щільністю потоку в циліндрі.

Характеристика програми.

Початкові параметри можна корегувати в процесі комп'ютерного експеримента:

N_{at} – кількість атомів в системі;

d – діаметр наноциліндру, що моделює трек;

m – маса іона (моделі частинки);

R_{at} – радіус сферичних моделі частинок (МЧ);

T – температура системи, яку вводимо згідно МД схеми [100-102].

Використовуємо рівняння МД та умови, за якими рухаються МЧ. Задаємо умови первісного знаходження МЧ, їх руху, та зіткнень, у відповідності з законами збереження енергії та імпульсу.

Створюємо 3D-вікно для здійснення анімації.

Ініціалізація атомів:

Наноциліндр створюється з використанням МЧ.

Для несучого потоку визначаються випадкові початкові позиції МЧ.

Встановлюється відношення радіусів сторонніх домішок і МЧ несучого потоку.

В конкретному випадку для рішення рівнянь руху використовувався алгоритм Верле [102].

Утворення радіаційних дефектів на внутрішній поверхні трека залежить від типу падаючих іонів та їх енергії. Стаціонарний розподіл енергії падаючих частинок може встановитися при довгострокових незмінних умовах опромінювання. У кожному інтервалі енергетичного спектру цих частинок реалізуються відповідні механізми утворення дефектів. Остаточний вплив випромінювання визначається суперпозицією радіаційних ефектів, викликаних частинками в різних інтервалах їх енергетичного спектру. Для того, щоб виявити механізми радіаційного дефектоформування, необхідно з'ясувати механізми радіаційно-стимульованих процесів у різних інтервалах енергетичного спектру інцидентних частинок.

Нижче описані умови, які дозволяють отримувати іонно-індуковані треки із внутрішньою структурою, що забезпечує відповідне проходження несучого потоку через трек. Була використана програма, яка заснована на класичній МД схемі, для вивчення радіаційно-індукованих процесів в обраному діапазоні енергетичного спектру інцидентних частинок [103].

Кожна програма у молекулярній динаміці, має пляшкову шийку у своїй продуктивності. Тому було використано багатопоточність. Хоча це суттєво підвищує продуктивність, це не повністю вирішує проблему продуктивності обчислень. Особливо серйозні проблеми виникають при моделюванні багатошарової стінки треку, що дозволяє вивчати вплив дефектної структури стінки («пенумбри») на проходження частинок через реальний трек [10].

2.2. Комп'ютерне моделювання трекових структур

Для вирішення задач, які виникають в процесі створення треківих структур, використовується модифікована молекулярна динаміка (ММД) [103]. Результати комп'ютерного експеримента дозволяють виробити рекомендації для реального лабораторного експеримента і знайти шляхи впливу на формування дефектної структури внутрішніх поверхней треку [104, 105].

Щоб моделювати ефект атомних зіткнень в обраному інтервалі енергетичного спектру, в підході ММД використовується так звана «шокова функція» (ШФ) [106]. Ця функція визначає величину сили, яка діє на атоми мішені. Для моделювання імпульсів, що передаються атомам мішені при опроміненні, використовується також випадкова функція (ВФ) [106]. ВФ визначає, який атом обирається для удару із опроміненої множини, величину енергії удару із обраного енергетичного інтервалу та напрямку удару. У зв'язку із накладанням радіаційних ефектів, викликаних частинками

з різних інтервалів енергетичного спектру, результат дії частинок обраного енергетичного діапазону, як правило, спотворюється. Саме тому, щоб оцінити роль різних механізмів радіаційного руйнування матеріалу, необхідно використання розробленого способу моделювання в різних інтервалах енергетичного спектру.

Таким чином, у реальному експерименті за допомогою моноенергетичного іонного пучка можна цілеспрямовано створювати певні дефектні структури. Ці результати можуть бути використані для вирішення різних задач у трековій електроніці [107-109]. Як було вже відмічено, властивості трекових пристроїв залежать від форми треків та дефектної і електронної структури їх внутрішніх поверхонь. Зараз відомо, що необхідні властивості треків можна отримати за допомогою ММД підходу.

Застосований підхід полягає у тому, що можна визначити вплив випромінювання падаючих частинок в окремому діапазоні енергій (E_1, E_2) від загального енергетичного спектра. У цьому випадку, у разі опромінення іонами з масою $m_{\text{іон}}$ передана енергія атомам мішені дорівнюватиме:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{4m_{\text{іон}}M}{(m_{\text{іон}} + M)^2} \cdot E_{1,2} \quad , \quad (1)$$

де $m_{\text{іон}}$ - маса іона, M – маса атома мішені, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – передана енергія, яка відповідає енергії інцидентних частинок E_1 та E_2 .

Для моделювання впливу бомбардуючих частинок на атоми мішені використовується згадана вище випадкова функція (ВФ), (див. Розділ 2.1) яка у модифікованій програмі виконує три завдання:

1. визначає атом мішені, на який діє ШФ,
2. визначає значення енергії з інтервалу (ϵ_1, ϵ_2),
3. визначає напрямок удару на обраний іон.

ВФ використовується в рамках алгоритма лінійного конгруентного генератора (ЛКГ), який видає послідовність псевдовипадкових чисел. Цей генератор є одним з найвідоміших алгоритмів генерації псевдовипадкових чисел, він легко реалізується і є швидким, тому що виконує арифметичні операції за двійковим модулем. Генератор визначається таким чином [110, 111]:

$$X_{(n+1)} = (aX_n + c) \bmod m, \quad (2)$$

де X_0 – початкове значення, $m = 232$, $a = 214013$, $c = 2531011$ (типові дані при генерації випадкових чисел у мові програмування C#).

У цій моделі передбачається, що число атомів, які одночасно піддаються ударам, пропорційно потужності дози, а число кроків пропорційно дозі опромінювання. Для визначення кінетичної енергії, яка передана атому мішені, було реалізовано масштабування сили ШФ. При моделюванні виходять з того, що існує мінімальна енергія, яка необхідна для переміщення атома мішені у міжвузля при пружному зіткненні (E_d). В цьому разі можна використати співвідношення:

$$\frac{(F_{SH}t)^2}{2M} = E_d, \quad (3)$$

де t – тривалість дії ШФ, M – маса атома мішені, E_d – енергія зміщення.

Для визначення E_d у комп'ютерному експерименті поступово збільшується значення сили ШФ, доти атоми почи-

нають необоротно покидати свої вузли. Таке значення ШФ відповідає енергії зміщення $E_d \approx 25\text{-}30$ eV. Таким чином, можна визначити інтервал дії ШФ, який відповідає енергетичному інтервалу $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$, та, відповідно (E_1, E_2) , як це визначено рівнянням (1). В методі МД рух атомів описується рівняннями руху класичної механіки із заданим потенціалом взаємодії [100-102]. Якщо система складається з N частинок, сила, що діє на i -ий атом, обчислюється як векторна сума сил, що діють з боку інших $N-1$ атомів. Тоді для i -ого атома рівняння руху:

$$M \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \sum_{i \neq j}^{N-1} \vec{F}(r_{ij}), \quad (4)$$

$$\vec{F}(r_{ij}) = - \sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial x_i}, \quad (5)$$

де $\vec{r}_i(t)$ радіус-вектор i -ої частинки $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – відстань між i та j частинками $\vec{F}(r_{ij})$ – сила, що діє на i атом з боку інших j атомів.

При використанні метода МД необхідно визначити оптимальний розмір мішені, встановити величину кроку інтегрування Δt , масштабування величин та обрати потенціал міжатомної взаємодії $U(r_{ij})$. Ключовим питанням при МД-моделюванні є вибір потенціала взаємодії між модельними частинками [101].

У випадку моделі, коли нас не цікавить кількісний результат, вибір потенціала не впливає істотно на результат комп'ютерного експеримента. Найпростіша взаємодія частинок забезпечується за допомогою введення парних сил.

У цьому випадку, повну потенціальну енергію можна записати як суму всіх енергій U_{ij} між i та j атомами:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j>i}^N U_{ij}(r_{ij}), \quad (6)$$

Популярним парним потенціалом, що використовується при МД-моделюванні, є потенціал Ленарда-Джонса [101].

$$U(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}, \quad (7)$$

де A і B – константи.

Таблиця 2.

Початкові значення параметрів потенціала.

№	A_1	B_1	A_2	B_2
1	$3,7 \times 10^{-12}$	$0,16 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-12}$	$0,17 \times 10^{-6}$
2	$3,5 \times 10^{-12}$	$0,12 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-12}$	$0,15 \times 10^{-6}$
3	$3,1 \times 10^{-12}$	$0,09 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$0,12 \times 10^{-6}$

№	A_4	B_4	A_5	B_5
1	$3,3 \times 10^{-12}$	$0,17 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-12}$	$0,09 \times 10^{-6}$
2	$3,0 \times 10^{-12}$	$0,13 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-12}$	$0,066 \times 10^{-6}$
3	$2,7 \times 10^{-12}$	$0,11 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-12}$	$0,05 \times 10^{-6}$

У таблиці 2 введені позначення: A_i , B_j , $A_i B_j$ – параметри потенціалів взаємодії атомів Н-Н, С-С, Н-С.

При виборі кроку інтегрування, зазвичай, прагнуть зробити його якомога більшим, але таким, щоб уникнути накопичення занадто великої похибки при інтегруванні. У той

же час, крок повинен бути відповідним до шкали, за якою відбуваються зміни у модельній системі. Найчастіше крок інтегрування в аналогічних моделювальних розрахунках дорівнює $10^{-14} - 10^{-15}$ с. Далі проводиться серія експериментів, за результатами яких вибирається найбільш оптимальне значення з урахуванням фізичного сенсу досліджуваних явищ.

2.3. Модифіковані алгоритми МД

Для одержання рішень рівнянь руху розроблена велика кількість алгоритмів, наприклад, Ейлера, Верле, Рунге-Кутта [100]. У випадку МД-моделювання, як відмічалось вище, популярним є алгоритм Верле. Алгоритм передбачає подвійне інтегрування по швидкості і координаті на кожному кроці. Відповідно до алгоритму Верле, положення частинки і її швидкість на часовому кроці n визначаються рівняннями:

$$\vec{r}_i^n = \vec{r}_i^{n-1} + \Delta t \vec{v}_i^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \vec{F}_i^{n-1}, \quad (8)$$

$$\vec{v}_i^n = \vec{v}_i^{n-1} + \frac{\Delta t}{2M} (\vec{F}_i^n + \vec{F}_i^{n-1}), \quad (9)$$

де v – швидкість і атома, Δt – величина кроку інтегрування, n – номер кроку інтегрування.

У випадку модифікованої МД повна сила, що діє на і атом представ-лена у вигляді:

$$\vec{F}_i^n = - \sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial x_i} + \vec{F}_{SH}, \quad (10)$$

Виходячи з основних принципів об'єктно-орієнтованого програмування [102], модифікована програма МД, як звичайна класична МД, має декілька класів. Один з них обчислює положення і характеристики кожного атома за методом МД-моделювання з використанням алгоритму Верле. Розрахунки системи рівнянь руху, а також отримання випадкових значень введеної випадкової функції (ВФ) забезпечуються за допомогою класів та методів середовища Net, а саме Math, Random та ін. Інший клас відповідає за рендеринг графічних результатів у режимі реального часу. Для простеження положення частинок та їх відображення на екрані монітору використовуються методи графічного двигуна UnityEngine. Також за допомогою подібних методів встановлюються нові координати та напрямки руху атомів. Для масштабування параметрів у програмі введені відповідні коефіцієнти.

Для створення та редагування програми зазвичай використовується середовище розробки Visual Studio.

Процес роботи програми візуалізували за допомогою графічного середовища Unity. Це дозволяє у кожний момент часу стежити за положенням частинок, що моделюються. Програма змінюється під час роботи залежно від поставлених завдань у комп'ютерних експериментах. Траєкторії руху частинок і всі фізичні характеристики розраховуються за допомогою створеного алгоритму, а не середовища Unity [6, 7].

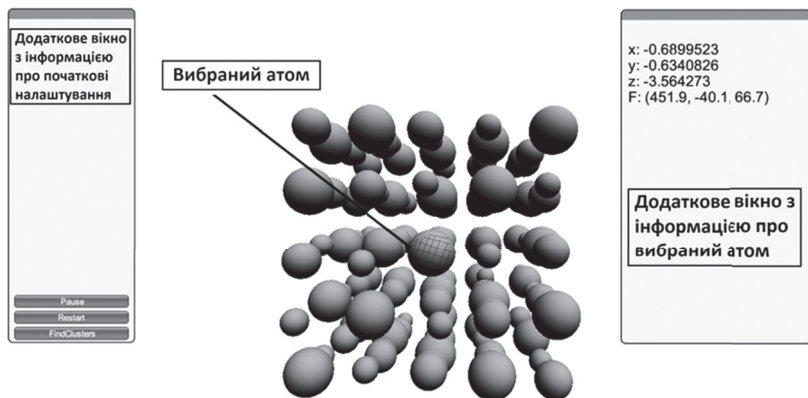


Рис. 5. Інтерфейс програми з фрагментом частинок.
Великі за розміром атоми умовно відповідають чужородним частинкам.

Висновки до розділу 2

1. Оскільки дефектна структура стінок треку визначає характер протікання речовини через трек, важливо передбачити вплив характеристик іонів, що імплантуються, на утворення структурних дефектів уздовж траєкторії швидкого іона. Процеси взаємодії швидкого іона з речовиною успішно описуються методами молекулярної динаміки (МД). Однак для створення конкретних дефектів виявилися ефективними модифіковані методи молекулярної динаміки (ММД).

2. Описані модифікації МД зводяться до деякого перетворення застосованих алгоритмів, в одному випадку, виділення з енергетичного спектра інцидентних частинок конкретного інтервалу, і в іншому, до врахування

можливості зміни потенціалів міжатомної взаємодії в процесі структурних перетворень.

3. Завдяки застосуванню другого варіанта ММД виявляється можливим здійснити комп'ютерне моделювання будь-яких структурних перетворень у матеріалах.

4. Зокрема, виникає можливість вдосконалення комп'ютерного моделювання радіаційно-стимульованих процесів та дослідження хімічного травлення матеріалів.

РОЗДІЛ 3

ОПИС МОДЕЛІ

ТРЕКОВОГО БІОСЕНСОРА

3.1. Трекові структури як основа біосенсора

У біосенсорах біологічні сенсорні елементи взаємодіють з речовиною, що досліджується. Сигнал, що утворюється в результаті взаємодії чутливого елемента з досліджуваною речовиною, потім перетворюється на сигнал, який можна виміряти та кількісно визначати через перетворювач. Система обробки сигналу посилює електричний сигнал і передає його в процесор даних. Розробка ефективних біосенсорів з високою функціональністю привела до значних досягнень у різних наукових галузях. Однак експериментальна конструкція біосенсорів стикається з труднощами, які в деяких випадках можна подолати за допомогою обчислювальних методів. Комп'ютерне моделювання може доповнювати або замінювати класичні експериментальні методи розробки біосенсорів. Сучасні дослідження спрямовані на розробку та вдосконалення треккових структур, які є основою комп'ютерної моделі треккового біосенсора.

Основою будь-якого треккового біосенсора є треккова структура, якою, в конкретному випадку, є полімерна плівка, опромінена швидкими важкими іонами. У результаті виникають приховані треки, про які вже говорилося. Змінюється структурний розлад уздовж треків, а також уся

електронна поведінка матеріалу. Створена таким чином трекова структура допускає електроліти проникати скрізь полімер уздовж прихованого треку, утворюючи таким чином паралельні провідні нанопроводи між передньою та задньою сторонами фольги. Таким чином опромінені полімерні плівки можуть демонструвати електронні властивості, які імітують біоелектронні функціональні особливості, оскільки вони нагадують біологічні мембрани, які також містять паралельні нанопори, заповнені електролітом. Вуглисті накопичення вздовж прихованих треків виступають перешкодою для плавного проходження іонного струму при низькочастотному, прямому або змін-

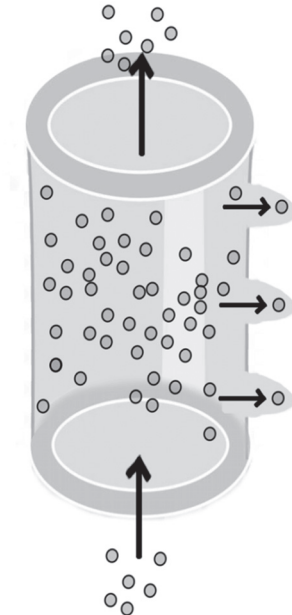


Рис. 6. Схематичне зображення моделі.

Горизонтальними стрілками вказано напрямок проникнення іонів у потенціальні ями ЦА.

ному струму. В результаті заряди можуть накопичуватися так, що їх електричне поле перевищує інтенсивність поля пробою. Таким чином спостерігаємо скачки струму.

Моделльні частинки несучого потоку характеризуються зарядами, взаємодія яких описується в роботі екранованим кулонівським потенціалом. Циліндр певного діаметра і висоти обмежує простір, в якому можуть переміщатися МЧ (Рис. 6) [10]. Поступальний рух, який моделює дію зовнішнього поля, накладається на хаотичний рух МЧ у циліндрі. Модель передбачає збереження щільності МЧ і безперервний процес протікання частинок по треку [10].

Модель містить два види взаємодії: між самими МЧ, а також між МЧ і внутрішньою поверхнею наноциліндра. На внутрішній поверхні треку моделюються заряди, що імітують реальну структуру треку (іонізовані атоми, розірвані зв'язки тощо). Крім того, на внутрішніх поверхнях моделюються центри адсорбції (ЦА). Вони діють як «дірки», через які МЧ може перетинати межу поверхні наноциліндра. У момент перетину поверхні треку моделлюю частинкою передбачається включення сили Гука ($F = -kx$), яка прагне виштовхнути іон назад у наноциліндр. Глибина потенційної ями ЦА визначається значенням коефіцієнта Гука.

Ті частинки, які взаємодіють з поверхнею під час проходження циліндричної пори, піддаються пружному розсіюванню на поверхні та захоплюються центрами адсорбції. Залежно від енергії адсорбції (глибини потенційних ям ЦА) мігруючі частинки проводять різний час в адсорбованому стані, що впливає на швидкість проходження іонів (потік частинок) через наноканали. За допомогою моделі отрима-

но експоненціальну залежність середнього часу життя іонів у потенційній ямі ЦА (t) від глибини ями (рис. 7) [10].

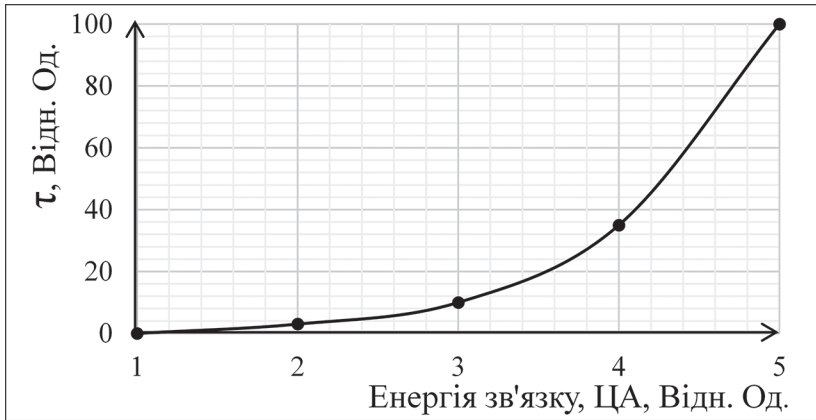


Рис. 7. Залежність часу знаходження МЧ в ЦА від глибини ЦА.

3.2. Дослідження комп'ютерної моделі трекового біосенсора

Як вже відмічалось, параметри трекового біосенсора залежать від форми треків, їх розмірів, атомної та електронної структури внутрішніх поверхонь [9-11]. Характер проходження іонних потоків у треках визначає якість функціонування трекового біосенсора. Як зазначається в [11], ця кінетика істотно залежить від центрів адсорбції на внутрішніх поверхнях треків. При їх рівномірному розподілі на поверхні потік іонів має омичний характер (рис. 8). Цей варіант, є оптимальним для функціонування біосенсора.

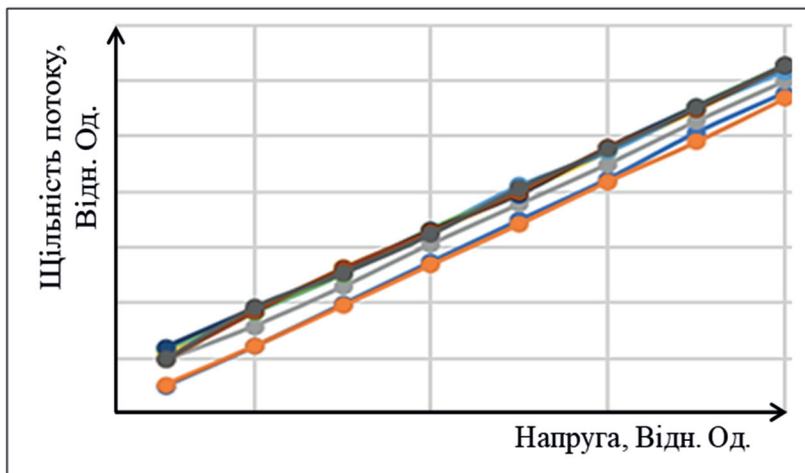


Рис. 8. Залежність густини струму модельних частинок від зовнішньої напруги. Різні криві відповідають різним значенням початкової зовнішньої напруги. Підвищення напруги протягом усіх комп'ютерних експериментів і «вимірювання» кінетики струму в усіх випадках проводили однаково.

Практично неможливо забезпечити рівномірний розподіл центрів адсорбції на внутрішній поверхні треку під час створення треків шляхом бомбардування плівки швидкими іонами. Зазвичай, умови омичного струму не виконуються. Тоді маємо зовсім іншу кінетику несучого струму (рис. 9, 10).

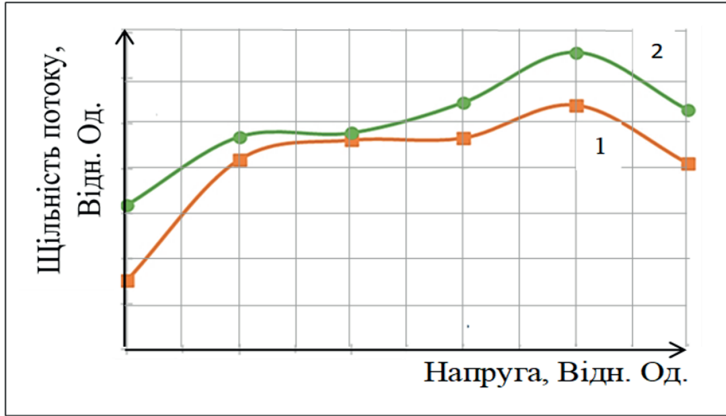


Рис. 9. Залежність густини струму модельних частинок від зовнішньої напруги. Лінійне зменшення щільності ЦА вздовж внутрішньої стінки треку. Криві відповідають різним значенням початкової зовнішньої напруги і різному розподілу ЦА на стінках треку. Підвищення напруги протягом усіх комп'ютерних експериментів і «вимірювання» кінетики струму в усіх випадках проводили однаково.

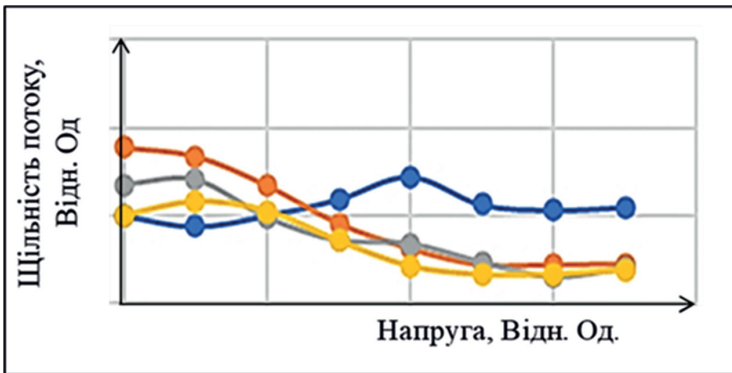


Рис. 10. Залежність густини струму модельних частинок від зовнішньої напруги. Випадкова зміна щільності ЦА вздовж внутрішньої стінки треку. Різні криві відповідають різним значенням початкової зовнішньої напруги і різному розподілу ЦА на стінках треку. Підвищення напруги протягом усіх комп'ютерних експериментів і «вимірювання» кінетики струму в усіх випадках проводили однаково.

Комп'ютерне моделювання [88] дозволило отримати залежність глибини потенційної ями адсорбційного центру від його заряду. Виявилося, що навіть при умові рівномірного розподілу центрів адсорбції по внутрішній поверхні треку, залежність густини струму несучого потоку від величини заряду ЦА немонотонна (рис. 11). Однак при їх нерівномірному розподілі ці залежності більш складні та непередбачувані (рис. 12), що вкрай важливо враховувати при створенні біосенсора [112]. Важливим результатом є залежність впливу щільності струму модельних частинок на їх гальмування центрами адсорбції.

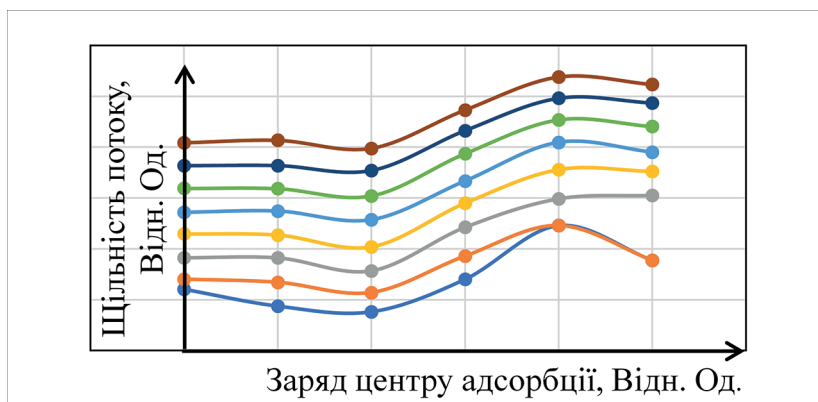


Рис. 11. Залежність густини несучого потоку від величини заряду ЦА при умові рівномірного розподілу центрів адсорбції по внутрішній поверхні треку.

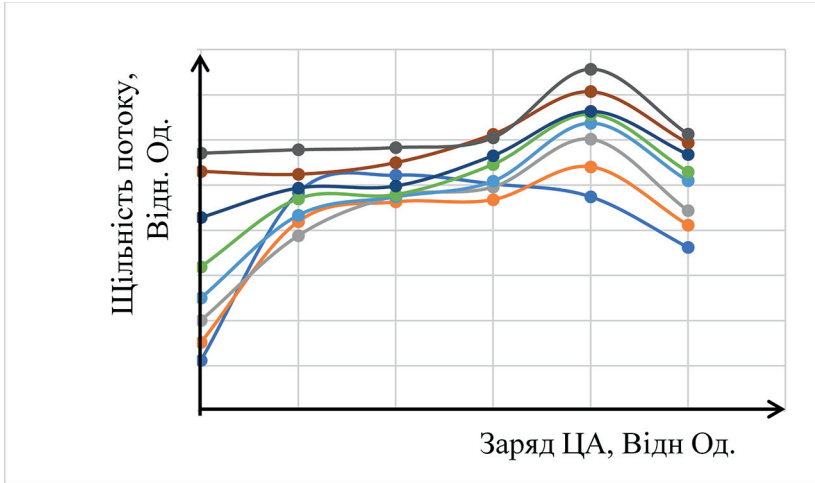


Рис. 12. Залежність густини струму несучого потоку від величини заряду ЦА при умові нерівномірного розподілу центрів адсорбції по поверхні треку.

3.3. Вплив діаметру треку на щільність несучого потоку

Важлива особливість міграції частинок в нанопорах полягає у взаємодії значної частини частинок, що дифундують, з внутрішньою поверхнею нанопор. Тому знати, як доля частинок, що взаємодіють з поверхнею, залежить від діаметра наноциліндра. Програма могла відстежувати проходження всіх частинок через наноциліндр і обчислювати долю частинок від загального потоку, що взаємодіє з поверхнею нанопори (N/N_0). На рис. 13 показано долю іонів, які взаємодіють з поверхнею, відносно загальної кількості іонів у певний момент часу в залежності від діаметра наноциліндра. Видно, що зі збільшенням діаметра наноциліндра

відношення N/N_0 зменшується, а зі зменшенням діаметра N/N_0 прагне до одиниці, тобто майже всі іони в останньому випадку взаємодіють з поверхнею нанопори [10].

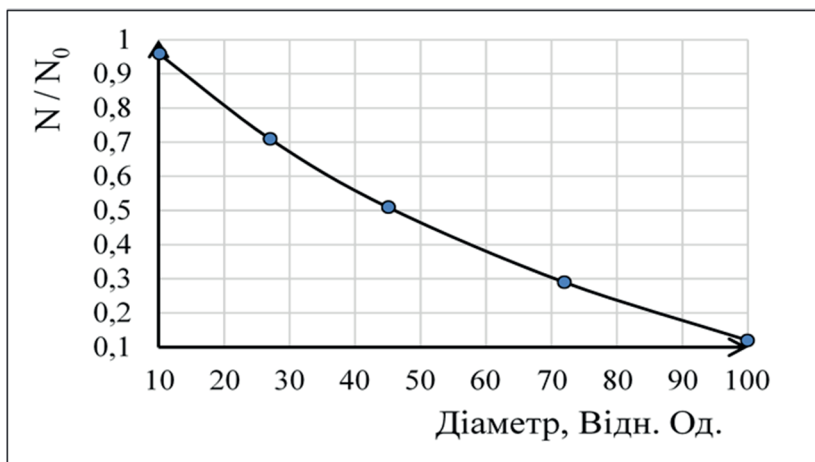


Рис. 13. Залежність долі МЧ, що взаємодіють з поверхнею треку від діаметра нанопори.

На основі рис. 13 можна інтерпретувати рис. 14. При зменшенні діаметра нанопори спочатку спостерігається горизонтальна частина кривої, коли $N/N_0 \ll 1$. Нижня горизонтальна ділянка кривої відповідає умові $N/N_0 \approx 1$. Зменшення потоку між горизонтальними ділянками кривої відповідає поступовому зростанню відношення N/N_0 . Рис. 15 і 16 узгоджуються з експериментальною роботою [113]. Розроблена модель підтверджує наведене на рис. 15 пояснення залежності струму приладу від радіуса у треках біосенсора. Відношення N/N_0 значною мірою визначає характер залежності на рис. 16, хоча інші відіграють також свою роль залежно від реальних умов створення нанотреку та конкретного плівкового матеріалу.

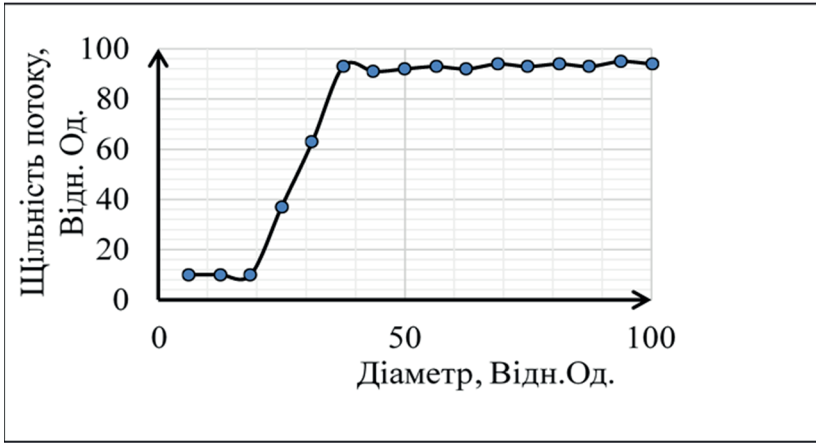


Рис. 14. Залежність іонного струму у наноциліндрі від його діаметра.

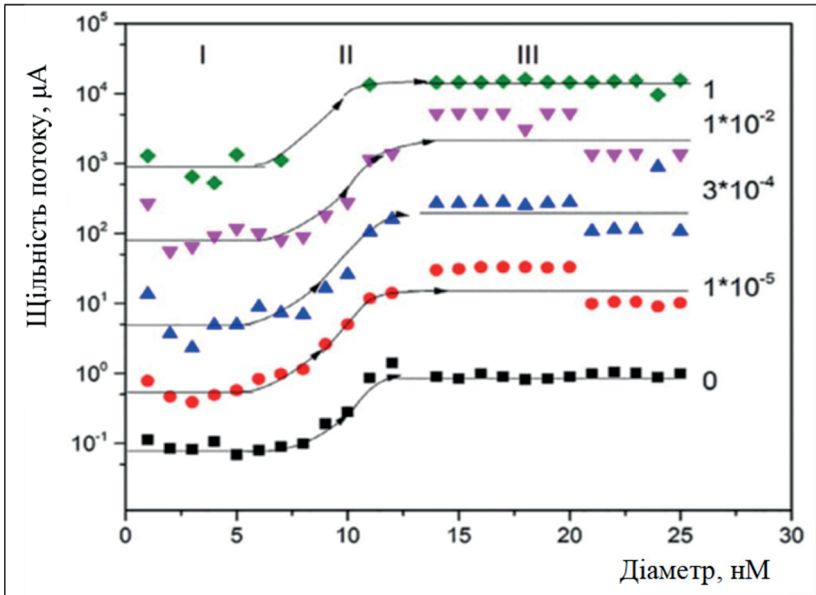


Рис. 15. Записаний струм датчика як функція радіуса датчика, біосенсор для різних концентрацій глюкози [10].

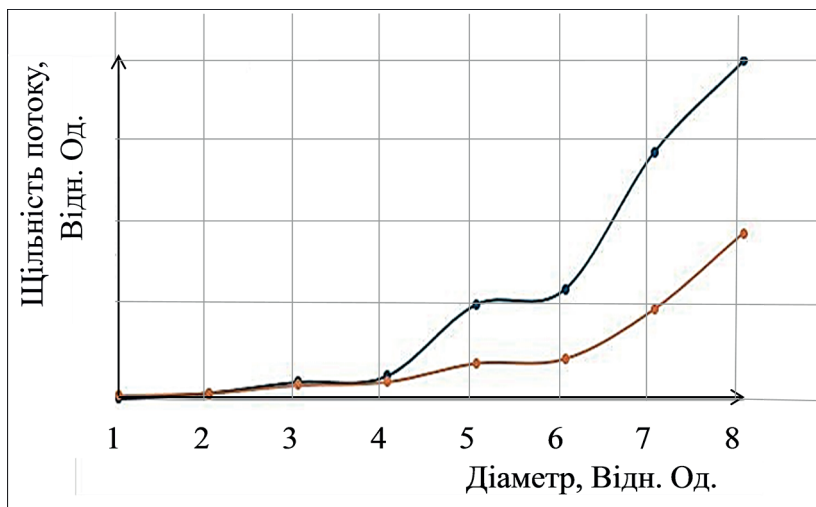


Рис. 16. Вплив заряду модельних частинок несучого потоку на залежність щільності потоку від діаметра трека. Нижня крива (червона) відповідає меншому значенню заряду.

Висновки до розділу 3

1. Проходження іонних потоків через треки визначає ефективність функціонування трекового біосенсора. Особливості дифузії та міграції речовини в трековій структурі важливо враховувати при вирішенні багатьох практичних завдань не тільки в сенсорному приладобудуванні, а й у різних розділах медицини, біології та екології.

2. Метод комп'ютерного моделювання може використовуватись для з'ясування особливостей проходження іонних рідин через циліндричні нанопори, які отримують шляхом імплантації швидких іонів тонкі діелектричні плівки.

3. Метод комп'ютерного моделювання дозволяє одночасно простежити різні характеристики нанотреків, що утворюються у процесі іонного бомбардування. Звичайний лабораторний експеримент потребує тривалих та складних досліджень.

4. Зараз встановлено, що особливості дифузії у нанопорах визначаються в основному взаємодією речовини, що проходить через трек, з дефектами внутрішніх поверхонь треків, зокрема з центрами адсорбції. Також встановлено характерну залежність щільності потоку, що проходить через трек.

РОЗДІЛ 4

МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ ІОННО-ІНДУКОВАНИХ ТРЕКІВ

4.1. Використання змінного потенціалу у методі ММД

Наразі створена комп'ютерна модель для дослідження проходження іонних потоків через циліндричні нанопори, які імітують витравлені іонні треки в сучасних біосенсорах. Такі циліндричні нанопори створюються шляхом іонної імплантації тонких плівок. Але подальше хімічне травлення є необхідним етапом створення біосенсорного приладу.

Існує два шляхи впливу на дефектну структуру нанотреків. Перший підхід заснований на врахуванні механізмів взаємодії швидких іонів з матеріалом плівки під час формування треків. Другий підхід вимагає відповідного хімічного травлення зразків

Хімічне травлення відіграє важливу роль у створенні та дослідженні трекового біосенсора. Формування первинного треку вимагає дії певного травника, щоб запобігти загоєнню індукованого іонами разупорядкованого простору плівки. Травлення можна використовувати також для дослідження дефектної структури області, прилеглої до треку.

Для моделювання процесу хімічної обробки трекової області матеріалу використовується модифікований метод молекулярної динаміки (ММД). В алгоритмі Верле (див.

рівняння (8), (9), (10) у Розділі 2.3) була введена залежність параметрів потенціалу (таблиця 2) від часу.

$$\vec{F}_i^n = - \sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij}, t)}{\partial x_i}, \quad (11)$$

$$U(r_{ij}) = \frac{A(t)}{r_{ij}^{12}} - \frac{B(t)}{r_{ij}^6}, \quad (12)$$

Відповідні часові зміни коефіцієнтів А і В відповідають збільшенню міжатомних відстаней та зменшенню пружності зв'язків, («розм'якшенню») решітки, що моделює процес травлення.

4.2. Мікроструктура стінки треку

Експериментально встановлено, що стінки нанотреку мають багат шарову структуру [114]. Спеціально проведено комп'ютерні експерименти для з'ясування структури стін треку.

Таке дослідження теж проведено шляхом комп'ютерного моделювання треку, заповненого речовиною, що проходить через трек. На даному етапі встановлено, що трекова стінка має приблизно тришарову структуру [96]. Перший шар, найближчий до осі треку, є найбільш разупорядкованим, другий шар більше упорядкований (Penumbra) і, на решті, зовнішній шар, який за структурою мало відрізняється від об'єму (рис. 17).

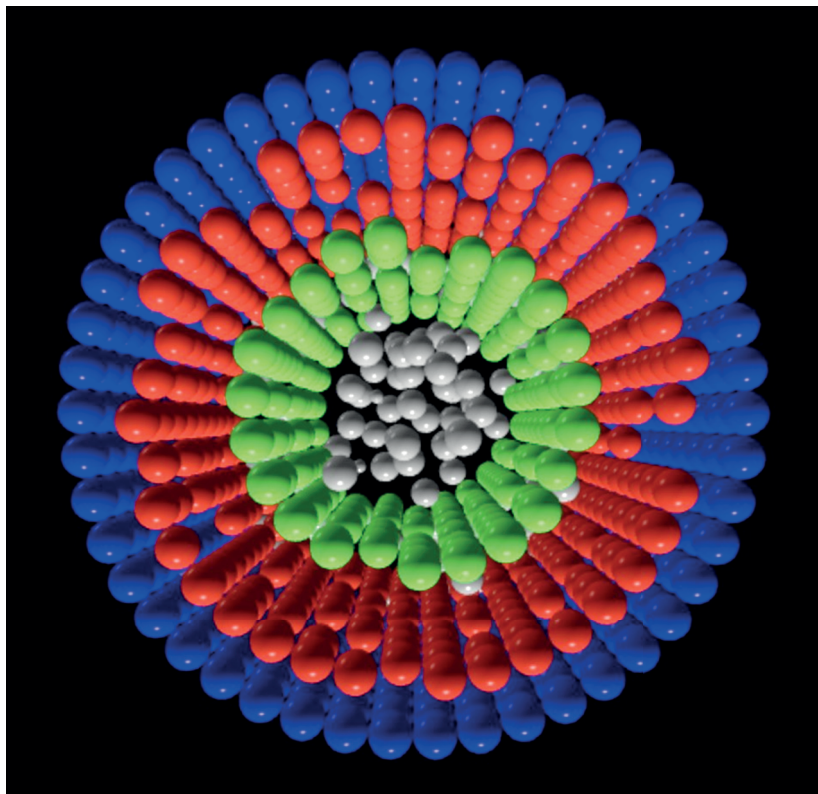


Рис. 17. Комп'ютерна модель тришарової стінки треку.
Вид на трек зверху.

Комп'ютерний експеримент показав, що енергетично найбільш вигідною структурою треку є наноциліндр з розпорядкованими декількома атомними шарами навколо порожнього ядра. Причому має місце певне співвідношення розпорядкованостей від шару до шару.

Хімічне травлення відіграє важливу роль у створенні та дослідженні трекового біосенсора [115-117]. Травлення можна використовувати також для дослідження дефектної

структури області, прилеглої до треку. Таке дослідження було проведено за допомогою комп'ютерного моделювання треку, заповненого речовиною, що проходить через трек. Перший шар, найближчий до осі треку, який є найбільш розупорядкованим, в найбільшій мірі визначає характеристики біосенсора. Але і другий шар, більше упорядкований, (Penumbra) істотно впливає на проходження іонного потоку через трек, але не безпосередньо, а через параметри потенціалу взаємодії з іонами першого шару. Важливо підкреслити, що і зовнішній шар, який за структурою мало відрізняється від об'єму (рис. 17), відіграє важливу роль, коли мова йде про виявлення у біосенсорі дуже малих концентрацій забруднень.

У процесі хімічного травлення відбувається розрив хімічних зв'язків і переміщення атомів шляхом дифузії. Перемішування атомів характеризує процес травлення і водночас стабільність атомної конфігурації.

У процесі моделювання травлення здійснено додаткове вдосконалення класичного метода МД, що полягає у «пом'якшенні» міжатомних потенціалів, що описують хімічні зв'язки. Таким чином частина атомів решітки поступово вивільняється зі своїх вузлів. На рис.18, 19 видно, як в результаті травлення модельні частинки переходять з одного у другий шар. Подальше травлення призводить до додаткового переміщення модельних частинок від ядра до зовнішніх шарів, а також до розупорядкування всіх шарів стінки треку. Таким чином, аналізуючи модель травлення, ми отримуємо інформацію про стійкість стінки треку і механізми травлення [84, 114].

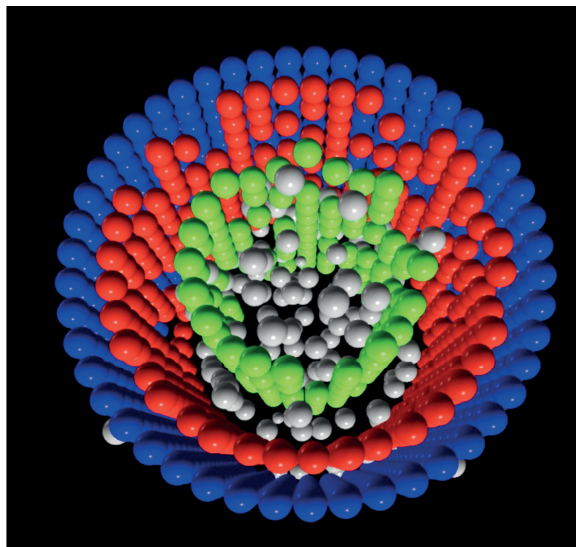


Рис. 18. Поступове переміщення модельних частинок у зовнішні шари у процесі травлення.

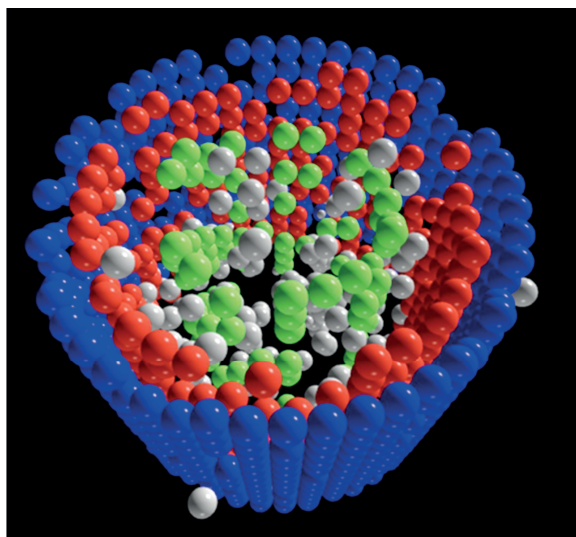


Рис. 19. Подальше переміщення модельних частинок у зовнішні шари у процесі травлення.

Результати, які показано на рис. 18, 19, одержано шляхом поступової зміни параметров у таблиці 2. Це стосується глибини потенційної ями та коефіцієнта пружності хімічного зв'язку. Програма змінювала з часом значення цих параметрів, і таким чином ініціювалася поступове разупорядкування (розм'якшення) решітки, що відповідає процесу травлення.

Висновки до розділу 4

1. Хімічне травлення ще один з ефективних методів дослідження внутрішніх поверхонь нанотреків. Цей процес також можна вивчати за допомогою комп'ютерного моделювання, застосовуючи схему молекулярної динаміки. З цією метою розроблена нова модифікація методу молекулярної динаміки.

2. Нова (друга) модифікація МД полягає у тому, що в ході обчислень в алгоритмі Верле (чи іншому) потенціал взаємодії між атомами не вважається постійним. При будь-яких структурних перетвореннях атоми змінюють свої рівновісні позиції. Має місце те, що називають «розм'ягшенням» матеріалу. Такі процеси відбуваються, зокрема, при хімічному травленні.

3. Ці дослідження привели до висновку, що найбільш ймовірною є трьохшарова структура стінок нанотрека. Виявилось, що важливу роль у проходженні речовини через нанотрек відіграє проміжний шар, т.з. «півтінь». Був зафіксований істотний вплив «півтіні» на кінетику протікаючої речовини, який передається через перший шар.

РОЗДІЛ 5

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРЕКІВ

5.1. Вплив шкідливих «домішок» на щільність несучого потоку

В монографії продемонстрована можливість дослідження сенсорних характеристик треківих структур на основі комп'ютерної моделі. До складу потоку МЧ вводили певну фракцію «домішок». Це досягалось тим, що для деякої частини МЧ у потенціалі взаємодії між «домішками» та між «домішками» і МЧ несучого потоку змінювалась постійна екранування в екранованому кулонівському потенціалі. Потім знаходилась залежність потоку МЧ від концентрації «домішок».

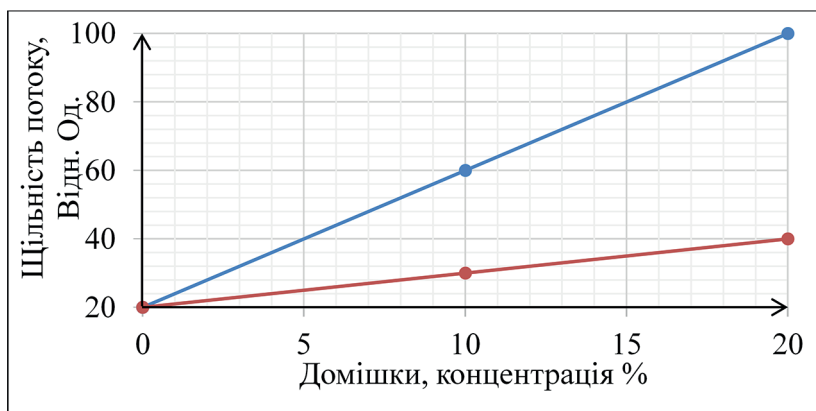


Рис. 20. Відносна зміна струму МЧ в нанотреку в залежності від концентрації «домішок». Червона лінія відповідає вищій початковій щільності несучого потоку.

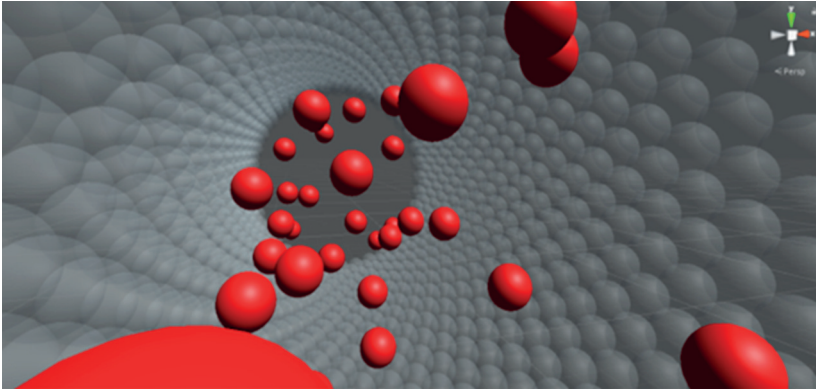


Рис. 21. Модельні частинки більшого розміру, які розглядаються як біозабруднювачі, додаються до несучого потоку частинок. На рисунку видно частинки з верхньої частини треку вздовж його осі.

На рис. 21 показаний випадок, коли забруднюючі частинки відрізняються від частинок несучого потоку розміром. Досліджується кінетика потоку через наноциліндр для різної кількості забруднюючих частинок.

У роботі [84] встановлено, що у випадку включення у потік модельних частинок однієї частинки, яка відрізняється від основного потоку тільки розмірами (назвемо її умовно «бактерією», рис. 22), кінетика струму має різкий негативний пік. Часову залежність щільності іонного струму в нанотреку показано на рис. 22.

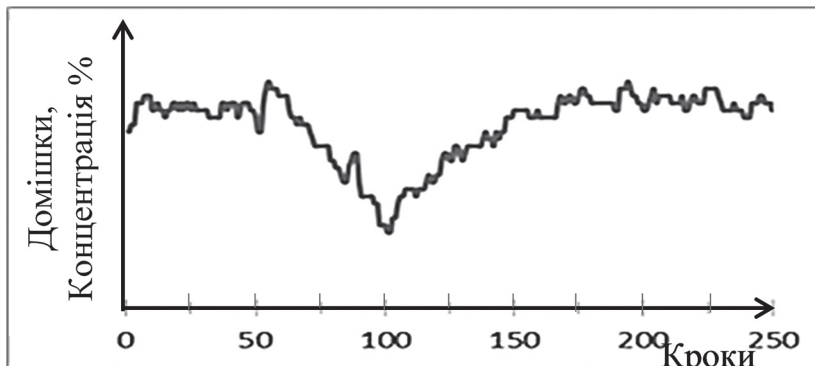


Рис. 22. Кінетика потоку модельних частинок за наявності однієї чужорідної частинки.

Далі був проведений комп'ютерний експеримент із введенням «бактерій» у потік МЧ через певні проміжки часу (кількість кроків інтегрування). Був змінений час між моментами введення чергової «бактерії» у несучий потік частинок. Виявилося, що існує критичний інтервал часу (кількість кроків інтеграції), менший за який не всі «бактерії», що вже опинилися у потоці, фіксуються. Таким чином, стає можливим ввести поняття *роздільної здатності сенсора*. Важливо у процесі створення сенсора домогтися виявлення «бактерій» на початковій стадії їх появи, щоб прийняти необхідні дії перед накопиченням кількості бактерій, що відповідає «сенсорному кворуму» [118].

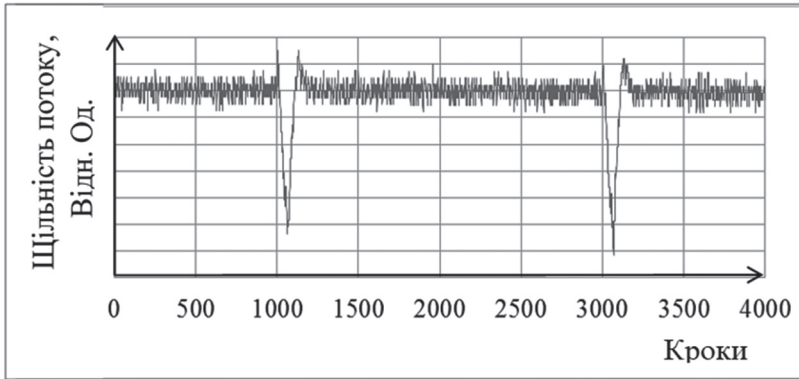


Рис. 23. Фіксація двох «бактерій», які увійшли у несучий потік з інтервалом понад 100 кроків.

У разі інтервалу часу між послідовним внесенням двох «бактерій» менш ніж 100 кроків друга «бактерія» не завжди фіксувалася, рис. 23. Зі зменшенням інтервалу часу ймовірність фіксації обох бактерій зменшується.

Далі був проведений комп'ютерний експеримент із введенням різної кількості «бактерій» в іонний потік з різними інтервалами між введенням наступних «бактерій». На рис. 24 бачимо, що всі 4 «бактерії» проявилися при інтервалі між їх введенням більше 500 кроків, а на рис. 25 всі 17 «бактерій» з'явилися при інтервалі 150 кроків або більше.

Як впливає з наведених комп'ютерних експериментів, механізм проходження іонних потоків через трекові структури залежить від взаємодії іонів несучого потоку з чужородними домішками. Отримання оптимальних співвідношень у таких структурах важливо, зокрема, при виготовленні біосенсорних пристроїв на їх основі.

Наразі комп'ютерні моделі трекових структур, необхідні для вдосконалення сучасних біосенсорів, мало використовуються. Підхід комп'ютерного моделювання передбачає детальне врахування взаємодії іонних потоків і внутрішньої поверхні нанотреку. Цей підхід враховує вплив конструктивних особливостей внутрішньої поверхні треку на проходження іонних потоків через трек. В деяких підходах переважно використовують феноменологічне описання, яке не вказує на шляхи модифікації характеристик матеріалу, необхідного для вдосконалення пристрою.

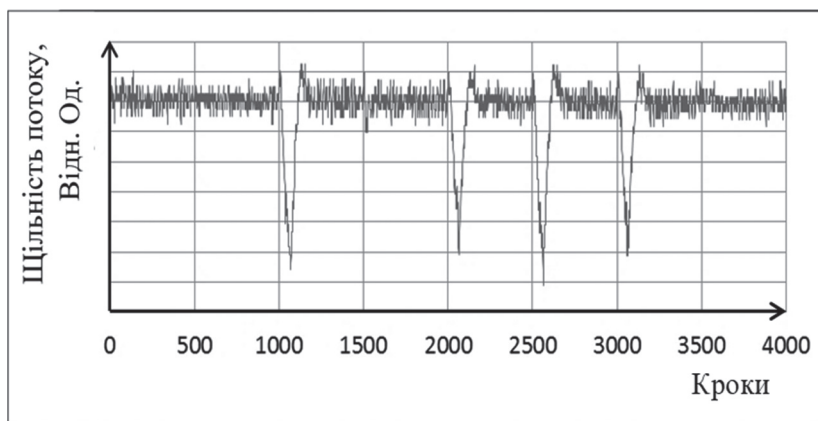


Рис. 24. Фіксація чотирьох «бактерій», які потрапили в несучий потік з інтервалом понад 500 кроків.

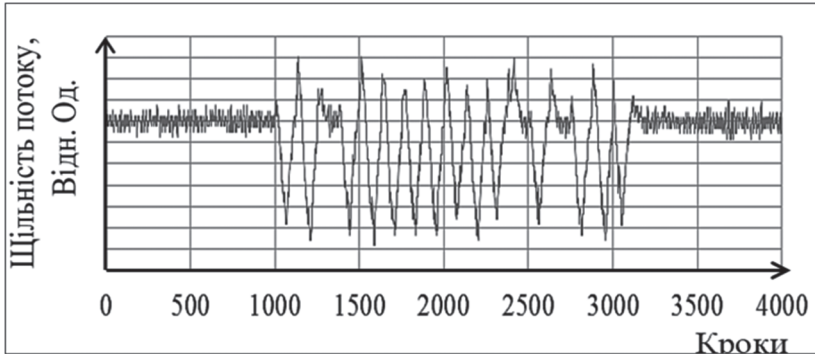


Рис. 25. Фіксація сімнадцяти «бактерій», які увійшли в несучий потік з інтервалом більше 100 кроків.

Таким чином бачимо, що у разі реалізації механізму виявлення забруднень згідно описаної моделі, з'являється можливість введення характеристики роздільної здатності приладу. Це важливо у разі виявлення дуже малих концентрацій біозабруднень.

Таким чином встановлено, що взагалі міграція та дифузія у пористих матеріалах характеризуються специфічними закономірностями, які відрізняються від особливостей відповідних процесів у твердих тілах. Останні дослідження показали, що взаємодія мігруючих частинок зі стінками пор відіграє вирішальну роль у механізмах проходження наночастинок у таких матеріалах.

Особливі умови виникають під час міграції та дифузії заряджених частинок у штучних пористих матеріалах, а саме трекових матеріалах, які створюються під час іонної імплантації тонких плівок. Як вище показано, при створенні треків методом іонної імплантації внутрішні поверхні треків мають складну дефектну структуру та набір локальних

центрів, які суттєво впливають на механізм руху частинок усередині треків. Важливу роль у цих процесах відіграють зарядові стани мігруючих частинок і локальні центри на стінках треку.

При створенні трекового біосенсора необхідно знати закономірності проходження іонних потоків через треки. Порушення цих закономірностей може привести до висновку про наявність певних домішок, які насправді відсутні. Оптимальні параметри трекової структури, на основі якої створено біосенсор, дають омічну залежність іонного струму через трек.

5.2. Механізм виявлення забруднень трековим сенсором

Комп'ютерний експеримент показав, що в найпростішому випадку трековий датчик дозволяє виявляти сторонні частинки, якщо хоча б один параметр (в цьому випадку розглядаємо заряд) сторонньої частки відрізняється від відповідного параметра модельної частинки у потоці носія [84]. Спостерігається відповідна зміна кінетики потоку носія. Детальне комп'ютерне моделювання дозволило дослідити механізми виявлення сторонньої частинки у потоці іонної рідини, що проходить через трековий датчик.

Було встановлено, що має місце збурюючий вплив сторонньої частинки на несучий потік. Використана методика, яка описана в [84]. Наприклад, модельні частинки у потоці іонів мають заряд $+1$. Поетапно вводиться стороння частинка із зарядом $+2$, $+3$ і $+4$. У всіх випадках зміна зви-

чайної кінетики струму (рис. 22) була однотипною, подібною до спостережуваної в [84] (рис. 26). Проте діаметр ями (Δt) зростав пропорційно заряду сторонньої частинки (рис. 27) і зменшувався зі збільшенням діаметра (рис. 28).

На основі отриманих результатів комп'ютерного експерименту можна ввести поняття роздільної здатності сенсора (РЗС). Ця характеристика пристрою визначається часом життя відповідного негативного піку Δt . Оскільки $\Delta t \sim Z^*$, то зрозуміло, що РЗС датчика зменшується зі збільшенням заряду сторонньої частинки. На рис. 14-16 видно характерну залежність щільності потоку від діаметра для фіксованих зарядів модельних частинок. При зменшенні діаметра треку виникає область різкого зниження густини струму. На рис. 28, 29 показані результати дослідження цієї області і виявлено, що нахил кривої у цій області визначається зарядами модельних частинок.

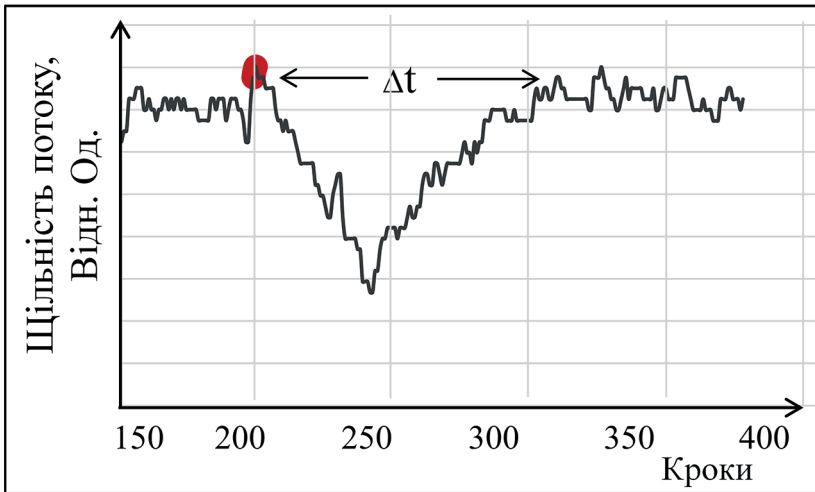


Рис. 26. Зображення на якому вказано час життя збуреного потоку Δt .

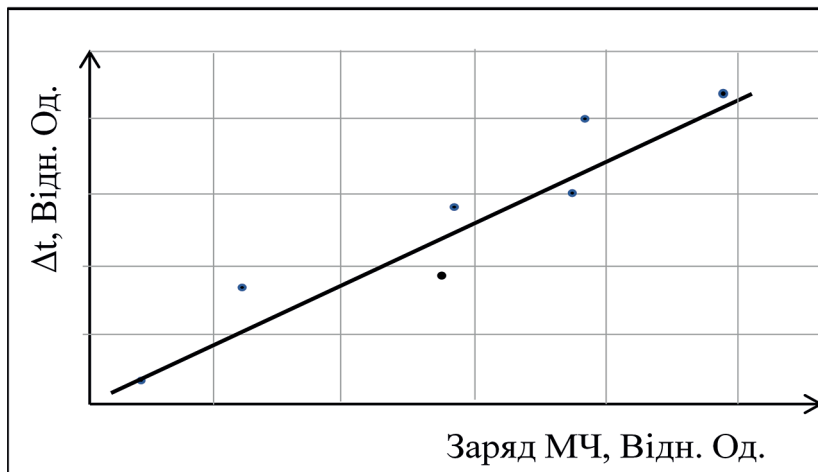


Рис. 27. Залежність часу життя збуреного потоку від заряду модельних частинок.

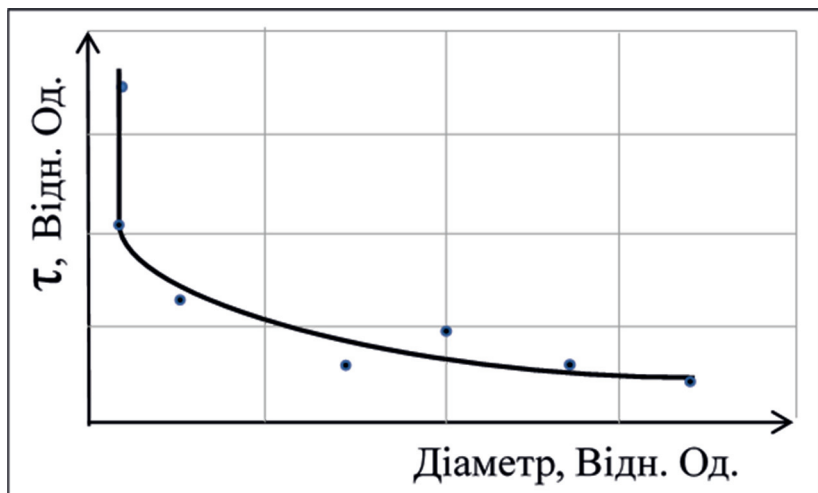


Рис. 28. Залежність часу життя збуреного потоку від діаметру треку.

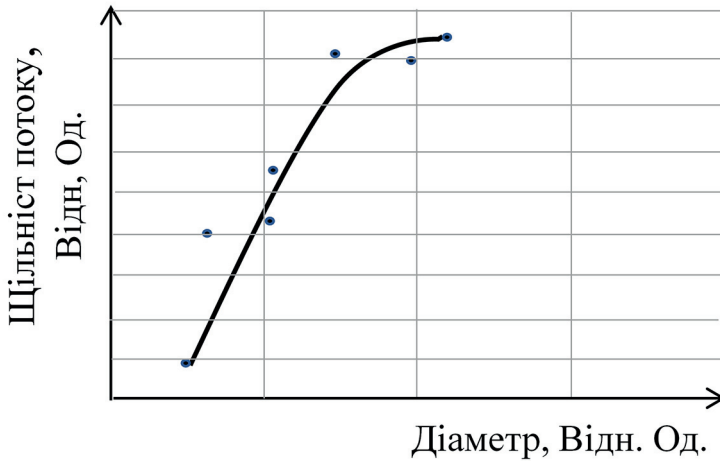


Рис. 29. Перевірка кінетики потоку в області спаду його щільності (див. рис. 15).

Висновки до розділу 5

1. В даний час встановлено можливість виявлення забруднень у рідких середовищах під час протікання чистих іонних рідин через нанопори. Ці результати є основою створення найпростішого сенсора.

2. Трекові матеріали дозволяють створювати сенсорні системи для виявлення конкретного типу забруднюючих частинок, що відрізняються від частинок основного потоку однією характеристикою (розміром, зарядом, масою тощо).

3. Встановлено, що механізм виявлення чужорідної частинки зумовлений виникненням збудженої області в об'ємі іонного потоку, розміри якої залежать у разі від заряду (чи іншої характеристики) чужорідної частинки.

4. Можливість виявлення певного забруднення залежить від розмірів збудженої області та часу її життя. В свою чергу ці характеристики визначаються взаємодією чужородних частинок з модельними частинками потоку. Ця модель дозволяє ввести поняття *роздільної здатності сенсора (РЗС)*, що важливо для детектування вкрай малих концентрацій біозабруднень.

5. Встановлено, що вплив РЗС визначається різницею фізичних характеристик чужорідних частинок та модельних частинок основного потоку. В роботі досліджено варіанти відмінності розміру і заряду частинок.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Результати, викладені у цій монографії та суміжних роботах, показують, що навіть у найпростіших трекових датчиках (включаючи біосенсиори) якість пристрою залежить від великої кількості параметрів трекової структури. Крім того, між ними існують кореляційні зв'язки, що ускладнює вивчення ролі кожного параметра окремо. Тому проведення експериментальних досліджень у лабораторії викликає серйозні труднощі, які виявляється можливим подолати шляхом комп'ютерного моделювання. Але в цьому випадку виникають інші проблеми, які потребують вирішення. Використання класичної молекулярної динаміки у різних модифікаціях дає змогу отримати важливу інформацію про властивості трекових структур, зокрема про механізми міграції та дифузії у таких матеріалах.

У монографії описано новий підхід для дослідження та покращення трекових структур, що становлять основу для створення вдосконалених трекових біосенсорів. Для вирішення актуальних задач створення нових трекових приладів, використано метод комп'ютерного моделювання.

1. Комп'ютерне моделювання дозволяє оптимізувати характеристики трекової структури завдяки незалежній варіації параметрів.

2. Останнім часом для вирішення завдань покращення трекових матеріалів, розроблено нові алгоритми МД та відповідні комп'ютерні програми. Це комп'ютерне забезпечення може бути використане для вирішення широкого кола

завдань (у галузі радіаційної фізики та різних структурних перетворень у матеріалах).

3. З метою вирішення конкретних задач була використана модифікація класичного методу молекулярної динаміки. Схема розрахунків була вдосконалена таким чином, що виявилась можливість окремо розглядати дію кожного інтервала енергетичного спектру інцидентних часток в процесі іонної імплантації плівок.

4. Одержані результати привели до виявлення радіаційно-індукованих «важких» кластерів, що пояснює карбонізацію у випадку іонного опромінення полімерів. Ці процеси необхідно враховувати при виготовленні трекових структур, які є основою для різних застосувань. Одержані результати дозволяють контролювати дефектну структуру треків, яка зокрема впливає на якість біосенсорів.

5. Описано комп'ютерну модель треку. Модель містить на стінках треку локальні центри, включаючи центри розсіювання, адсорбційні центри, і дозволяє зокрема досліджувати якість біосенсора в залежності від його геометричних параметрів.

6. На основі досліджень дифузії у треках встановлено, що специфіка міграційних процесів у пористих матеріалах обумовлена взаємодією мігруючих частинок з локальними центрами на внутрішніх стінках пор. Досліджено вплив дефектної структури на внутрішніх поверхнях треків на переміщення іонних потоків у треках.

7. Встановлено, що визначальний вплив на кінетику іонного потоку в треку мають центри адсорбції. Запропоновано модель центру адсорбції, згідно з якою частка потоку, що потрапила у потенційну яму центру адсорбції, виштовху-

ється в об'єм треку силою Гука. Також проходження іонного потоку через трек залежить від просторового розташування центрів адсорбції на внутрішніх поверхнях треку.

8. Опис дефектної структури внутрішніх поверхонь треку здійснювався також шляхом введення поняття «шорсткості» поверхні. В роботі досліджувався вплив цієї усередненої характеристики на кінетику потоку через трек.

9. Комп'ютерний експеримент показав, що зменшення діаметру треку при певному значенні діаметра призводить до різкого зниження щільності потоку. З'ясувалося, що це відбувається тоді, коли відносна кількість частинок потоку, які взаємодіють із внутрішньою поверхнею треку, різко зростає.

10. Описано проходження через трек іонних потоків, які містять чужорідні частинки. Запропоновано механізм зміни кінетики потоку через трек, коли у потік потрапляють забруднення. Встановлено, що відбувається своєрідна зміна кінетики потоку, залежно від відмінності фізичних характеристик частинок основного потоку та чужорідних частинок. Досліджено варіанти відмінності розмірів та зарядів частинок. Ці результати є основою простішого біосенсора.

11. Запропонований механізм виявлення забруднюючих елементів в іонному потоці, що проходить через трек, дозволяє ввести характеристику роздільної здатності приладу (в даному випадку сенсора). Ця характеристика є особливо важливою, якщо сенсор використовується для виявлення гранично малих біозабруднень.

12. Комп'ютерний експеримент показав, що кінетика іонного потоку через трек залежить від зарядового стану як

частинок в іонному потоці, так і чужорідних частинок, а також локальних центрів на стінках треку.

13. Детальне вивчення комп'ютерної моделі треку дозволяє визначити відповідні технологічні умови виготовлення біосенсорів підвищеної якості, а також прогнозувати їх надійність і експлуатаційний ресурс.

Додаток 1.

ШЛЯХИ РОЗВИТКУ БІОСЕНСОРІКИ

Протягом довгого часу сфера біосенсорів швидко розширюється. Для вимірювання біологічних сигналів вони перетворюються майже на всі можливі фізичні чи хімічні параметри відносно складними способами. Біоіндуковані зміни ваги були визначені ультрачутливими приладами. Були використані біоіндуковані зміни оптичних параметрів, таких як частота, оптичне поглинання, розсіювання або поляризація. Використовуються зміни значень рН, а визначення змін електричних параметрів, таких як провідність і ємність, є звичним явищем. Також широко поширені електрохімічні підходи, такі як реалізовані, наприклад, так звані клітини Кларка, де визначення споживання кисню за характерним падінням потенціалу на робочому електроді використовується для вказівки, наприклад, на існування певної біомолекули [119].

У задачах, пов'язаних зі створенням біосенсорів, корисними виявились наноканали, які досліджувались у цій роботі. Як вже підкреслювалось, велика внутрішня поверхня пористих матеріалів у порівнянні з їх зовнішньою поверхнею дозволяє осадити туди велику кількість реагуючих агентів (наприклад, ферментів), що підвищує інтенсивність відгуку сенсора. Невеликий об'єм окремих каналів дозволяє працювати з найменшими кількостями біорідин, що робить можливим дешевий і чутливий аналіз. Крім того, не існує ризику змішування рідин із сусідніх каналів, і навіть змішування двох рідин в одному наноканалі.

Зараз канали найчастіше закладаються у вигляді вузьких лінійних поглиблень у плоских поверхнях. Це, наприклад, полімери або керамічні матеріали, в які біологічні рідини вбудовані капілярними силами. Так реалізуються складні двовимірні мікро- або нанофлюїдні схеми з приводами, які нагадують звичайні електронні схеми. Найбільш цікавими прикладами є так звані лабораторії на чіпі, які зараз розробляються у світі. Хоча зараз капілярні канали часто виробляються за допомогою неядерних методів, відіграють важливу роль ядерні методи, такі як розпилення іонним пучком через маски або мікропромінь. Розглядались найпростіші канали (іонно-індуковані треки), які мають важливі структурні особливості, що були детально вивчені в роботі.

Враховуючи переваги пористих підкладок, перші сенсори (типу Clark) зараз почали комбінувати з нанопористими фольгами [120]. Тут великі (порівняно з геометричною поверхнею фольги) загальні поверхні паралельних витравлених доріжок у полімерних фольгах, опромінених швидкими важкими іонами, були покриті тонкими шарами золота. Таким чином вміст кисню, наприклад, в акваріумах або басейнах можна визначати шляхом зчитування потенціалу Au. Крім цього потенціометричного підходу (який можна перенести на амперометричний підхід, змусивши потенціал бути постійним за допомогою додавання чутливого струму), також були розроблені інші концепції використання таких нанопористих плівок для біосенсора.

На відміну від біосенсорів на основі іонних треків, використання іонних мікро- або нанопромінів для виробництва біосенсорів все ще знаходиться на початковій стадії. Перші дослідження були присвячені виведенню змін елек-

тронних властивостей полімерної фольги за допомогою високодозового опромінення мікропроменем протонів [121], і були розроблені концепції дизайну клітинних датчиків шляхом поєднання великих глибоких западин, створених мікропроменем, із вигравованими іонними треками в тонкій полімерній фользі [122]. Очікується, що глибокі западини будуть сприятливими для розміщення в них клітин, а також вони сприятимуть зменшенню потенціальної енергії клітини, так що біомолекули, що виділяються з них (тобто продукти метаболізму, сигнальні молекули для клітинної комунікації тощо) було зручніше дослідити. Таким чином, чекає ще велика робота зі створення різноманітних структурних конфігурацій для вирішення задач нанобіології.

Використання пористих (в тому числі трекових) матеріалів має широкі перспективи в напрямку біоімітації. Прикладом біоімітації є імітація випромінювання стрибків електричного струму від нейронів за допомогою стрибків струму, випромінюваних із латентних іонних треків після застосування досить високої напруги [133], а потім дозволу багатьом із цих стрибків взаємодіяти один з одним, таким чином створюючи прості штучні планарні мережі нейронного типу [124]. Подібним чином, біологічна інформація, отримана від певного трекового біосенсора, також може передаватися в імпульсній формі, як це зазвичай відбувається в живих організмах [125].

Подивимося на логіку прийняття рішень, яка є звичайною для всіх істот, що володіють нейронними мережами. У [127] було показано, що функціональні можливості, такі як логічне І - АБО рішення, також можуть бути легко реалізовані в трекових структурах [126,127,64], які можна розуміти

як планарні штучні нейронні мережі, де іонні треки мають роль нейронів. Перетворення будь-якого біологічного сигналу в електричні потенціали є короткий додатковий етап.

Імітуючи нанопористу структуру яєчної шкаралупи, яка дозволяє дихати, але запобігає проникненню мікробів, мікропориста фольга з витравленими іонними треками була покрита наночастинками TiO_2 і згодом також показала стерилізуючий ефект [128]. У той час як помідори, які зберігалися в скляних посудинах, покритих комерційною PET (поліетилентерефталат, майлар) плівкою при температурі навколишнього середовища ($\sim 20^\circ\text{C}$), були помітно зіпсовані лише через два дні, їх можна було зберігати відносно свіжими приблизно через 10 днів у герметично закритих посудинах, вкриті PET-фольгою. Можна не тільки випередити біологічні стратегії для ядерних трекових технологій, але й навпаки. Також здається можливим перейти до стратегій, розроблених для ядерної науки (як, наприклад, у ядерній електроніці) до біотехнології, зокрема до біосенсору. Особливо це може стосуватися методів випадковості (та/або запобігання випадковості), які сьогодні є звичним явищем у всіх видах ядерної діяльності, і які можуть призвести до вдосконалення біотехнології. У цьому випадку два сигнали, виміряні незалежно один від одного, але описують той самий біологічний ефект, повинні бути порівняні один з одним (наприклад, заряди, виділені з ферментів, що реагують з їхніми аналітами, і концентрації відповідних продуктів ферментативної реакції цього аналіту). Сигнали, які з'являються одночасно з обома методами, будуть прийняті, тоді як інші будуть відхилені. Так можливо підвищити ефективність біосенсорів на кілька порядків.

Додаток 2

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНО- СТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ У БАГАТОАТОМНИХ КРИСТАЛАХ

1. Вступ

Радіаційне дефектоутворення у багатоатомних матеріалах має певну специфіку. Особливий інтерес становлять радіаційно-стимульовані процеси у сполуках, до складу яких входять атоми, маси яких істотно відрізняються. До таких матеріалів, поряд з багатьма іншими, відносяться реакторні та полімерні матеріали. Полімерні плівки у сучасній електроніці використовують для створення так званих трекових приладів, які мають унікальні службові характеристики. Треки виникають внаслідок іонного бомбардування. Значна різниця в масах атомів вуглецю і водню у полімерних матеріалах впливає на радіаційно-стимульовані процеси. Як з'ясувалося в результаті комп'ютерного моделювання цих процесів, іонно-стимульоване створення треків супроводжується формуванням вуглецевих кластерів, що згодом впливає на службові характеристики трекового приладу.

В цьому Додатку за допомогою модифікованого методу МД розглядається радіаційне дефектоутворення у модельних трьохатомному та бінарному кристалах. Мо-

дельні кристали складаються з атомів, маси яких значно відрізняються. Таким чином результати, одержані на модельних кристалах, носять загальний характер. Зокрема уперше встановлено, що при певних умовах опромінення в таких кристалах виникають так звані «важкі кластери». Формування таких кластерів значно впливає на фізичні та службові характеристики матеріалів. Тому вивчення їх властивостей та механізмів формування досить актуально.

2. Особливість і утворення «важких кластерів» у модельному бінарному кристалі

Комп'ютерне моделювання проводилось на *модельному бінарному кристалі* кубічної форми, в якому маси атомів значно відрізняються. Маси в модельному кристалі, наприклад, відповідали сполуці U – Al, в якій маса Al приблизно у дев'ять разів менша порівняно з масою U. Приблизно такеж відношення мас C і H у полімерах.

Якщо врахувати середнє значення енергії зміщення $E_d \approx 25$ еВ і припустити, що опромінювання здійснюється іонами азоту (N^+), то у сполуці U-Al маємо порогову енергію зміщення атома Al ≈ 48 еВ та атома U ≈ 425 еВ. Це означає, що в інтервалі переданих енергій $\approx (48 \text{ еВ} - 425 \text{ еВ})$ для N^+ іонів у модельній кристалічній ґратці U-Al зміщення зі своїх вузлів у міжвузля буде можливе тільки для атомів Al.

Зазначимо, що вивчалась не саме ця сполука, і модельна ґратка не відповідає реальній ґратці сполуки U-Al. Далі позначались атоми з різними масами відповідно m_{Al} та m_U . Модельна ґратка містить 1000 атомів.

Модельна ґратка була побудована за допомогою потенціала Ленарда-Джонса з параметрами для модельної ґратки Al: $\sigma = 1.1646 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.2703 \text{ eV}$ та для модельної ґратки U: $\sigma = 1.1836 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.2348 \text{ eV}$ [4]. Параметри різнорідних атомів були визначені як середні для параметрів обох потенціалів:

1. Спочатку була змодельована ґратка, що складається тільки з m_U та підібрані значення параметрів потенціала, які забезпечують її стабільність.

2. Далі була збудована модельна ґратка для m_{Al} , та підібрані відповідні параметри потенціала.

3. Значення параметрів потенціала для різнорідних атомів одержані як середні значення:

$$X_{ij} = \frac{X_{ii} + X_{jj}}{2}, \quad (1)$$

де X_{ij} – значення параметрів потенціала взаємодії між Al-U атомами, X_{ii} – значення параметрів потенціала взаємодії між m_{Al} , X_{jj} – значення параметрів потенціала взаємодії між атомами m_U .

У таблиці 4.1 приведені значення параметрів потенціалів для розглянутої модельної ґратки, де $A1$, $B1$ це значення параметрів потенціалу для m_{Al} , $A2$, $B2$ відповідно для атомів m_U , та $A3$, $B3$ це значення параметрів потенціала для різнорідних атомів. Рядки у таблиці 4.1 відповідають варіаціям параметрів потенціалів, які здійснювались з ціллю перевірити їх вплив на стабільність побудованих ґраток.

Таблиця 1

Значення параметрів потенціалів модельної бінарної ґратки. $A1, B1$ – значення параметрів потенціалу для m_{Al} , $A2, B2$ – відповідно для m_U , $A3, B3$ – значення параметрів потенціалу для різнорідних атомів.

№	A1	B1	A2	B2	A3	B3
1	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$0,017 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$
2	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$0,012 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$0,066 \cdot 10^{-6}$
3	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$0,05 \cdot 10^{-6}$

В процесі вивчення механізмів радіаційного дефектоутворення у модельному кристалі було виявлено формування так званих «важких кластерів», які складаються з більш важких атомів. При бомбардуванні іонами з енергіями у вказаному вище енергетичному інтервалі зміщуються тільки m_{Al} атоми. Встановлено, що «важкі кластери» створюються внаслідок розупорядкування Al підґратки під дією бомбардируючих іонів. Міжатомні відстані, a у початковій модельній ґратці мали значення: між атомами з різною масою $a = 5,3 \text{ \AA}$ та між атомами з однаковою масою $2a = 10,6 \text{ \AA}$. Комп'ютерна програма видає у будь-який момент часу координати всіх атомів, а також відстані між найближчими атомами Δx у процесі бомбардування модельної ґратки. Критерієм створення «важкого кластера» є виникнення конфігурації важких атомів, у якій відстань Δx дорівнює a . Комп'ютерний експеримент дозволив виявити кінетику накопичення «важких кластерів» з двома, трьома та більшою кількістю атомів (рис. 1). На рис. 1 відображена область I переходу двоатомних «важких кластерів» у трьохатомні.

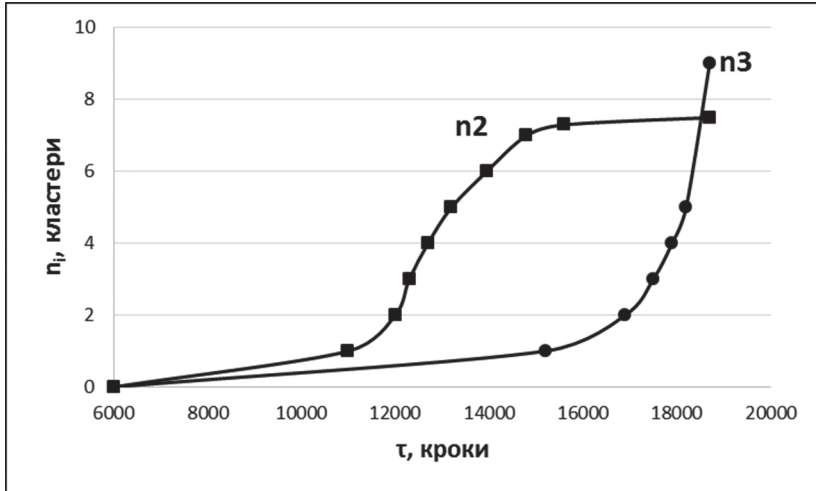


Рис. 1. Кінетика накопичення «важких кластерів» з двох (n_2) та трьох (n_3) атомів за плином часу τ .

Залежність τ від відношення мас атомів кристала m_{Al}/m_U для різних енергій опромінювання відображено на рис. 2. Звісно, величина τ обернено пропорційна ймовірності створення певного «важкого кластера». Були проведені модельні комп'ютерні експерименти зі значеннями мас атомів, що приведені в таблиці 2. Передбачається, що використовуються моноенергетичні іони. Енергії іонів, що бомбардують кристал, варіювались таким чином, щоб вони були розташовані в інтервалах, що відповідають зміщенню більш легких атомів:

- для співвідношення мас атомів m_{Al}/m_{U1} енергії дорівнювали 70 eV, 85 eV, 107 eV, 150 eV, 205 eV, 300 eV, 350 eV, 425 eV.
- для співвідношення мас атомів m_{Al}/m_{U2} енергії дорівнювали 70 eV, 85 eV, 107 eV, 150 eV, 205 eV.

- для співвідношення мас атомів m_{Al}/m_{U3} енергії дорівнювали 70 eV, 85 eV, 107 eV.

Таблиця 4.2

Значення мас атомів у модельних ґратках, що досліджуються у комп'ютерному експерименті, та відповідних порогових енергій іонів ($E_{пор}$) для бомбардуючих іонів (що визначаються у відповідності з виразом (3.10)).

№	m_{Al} , Відн.Од.	m_{U3} , Відн.Од.	$E_{пор}$ для атомів m_{Al} , eV	$E_{пор}$ для атомів m_{U3} , eV
1	27	238	48	425
2	27	115	48	205
3	27	60	48	107

На рис. 3 відображена енергетична залежність τ для різних відношень мас атомів m_{Al}/m_U .

Одержані результати, відображені на рис. 1 і 2, вказують особливості утворення «важких кластерів» в залежності від відношення мас атомів бінарної ґратки та енергії іонних пучків. Природньо, що інтервал енергій, в якому має місце утворення «важких кластерів», звужується при зменшенні відношення m_{Al}/m_U . На рис. 2 бачимо, що для $E > E_5$ «важкі кластери» не утворюються. Результати моделювання показали, що у разі значних зміщень «важких атомів» одночасно з «легкими» ймовірність утворення «важких кластерів» різко зменшується. На рис. 3 бачимо симбатну енергетичну залежність ймовірності утворення «важких кластерів» в енергетичних інтервалах, що відповідають певним відношенням m_{Al}/m_U . Характерно, що для $E = E_3$ ймовірності утворення «важких кластерів» мало відрізняються для всіх досліджених m_{Al}/m_U .

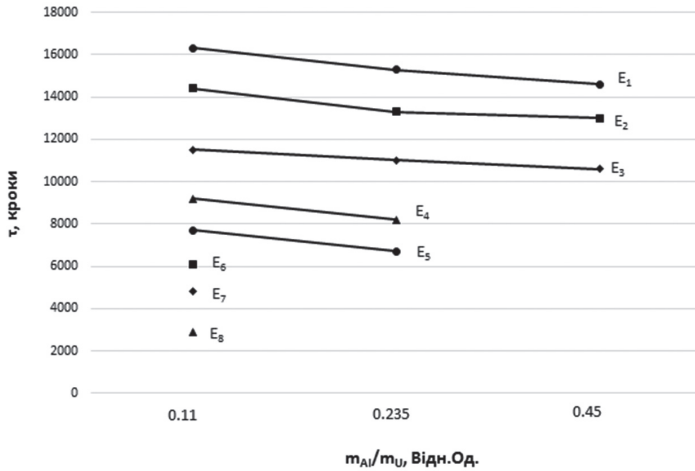


Рис..2. Залежність τ від співвідношення мас атомів кристала m_{Al}/m_{Ui} для різних енергій бомбардируючих іонів:

$E_1 = 70$ eB, $E_2 = 85$ eB, $E_3 = 107$ eB, $E_4 = 150$ eB,
 $E_5 = 205$ eB, $E_6 = 300$ eB, $E_7 = 350$ eB, $E_8 = 425$ eB.

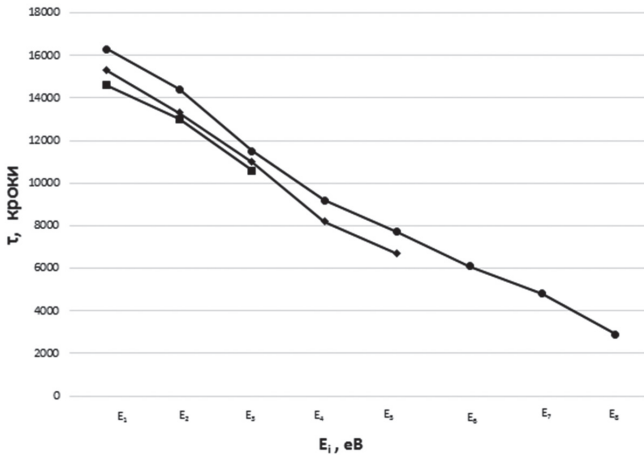


Рис. 3. Енергетична залежність τ для різних відношень мас атомів m_{Al}/m_U (див. рис. 4.2).

3. Утворення «важких кластерів» у модельному трьохатомному кристалі

Далі розглянемо особливості утворення «важких кластерів» у *модельному трьохатомному кристалі*, який піддається іонному бомбардуванню.

Комп'ютерне моделювання проводилось на модельному кристалі кубічної форми, що складається з трьох різних атомів. Відповідна модельна сполука в цьому разі була Si -Ba-U, в якій атомні маси: Si ($m_1=27$), Ba ($m_2=138$) та U ($m_3=238$). Як і в попередньому випадку (розділ 4.2) вивчався не саме цей кристал, а модель, до складу якої входять вказані атоми з різними масами. Фрагмент модельного кристала зображений на рис..4. Далі позначаємо атоми з різними масами відповідно m_1 , m_2 та m_3 .. Процедура створення модельного кристала та ж сама, що була здійснена для створення бінарного кристала (розділ 2).

При побудові модельного кристалу був використаний потенціал Ленарда-Джонса з відповідними параметрами. Параметри потенціалів для різнорідних атомів були визначені як середні для параметрів кожного з потенціалів (як це рписано у 4.2). Крок інтегрування обраний рівним 10^{-14} с.

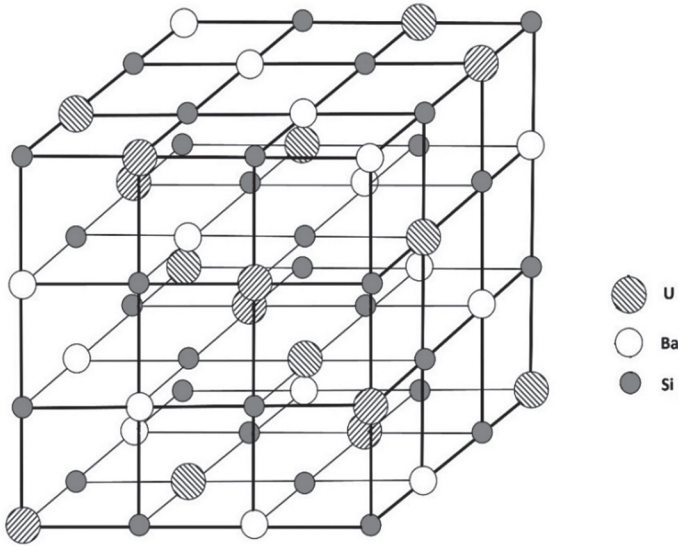


Рис..4. Фрагмент модельного триатомного кристала.

У комп'ютерному експерименті «бомбардування» здійснювалось у двох інтервалах енергій: (I) 34 еВ - 93 еВ та (II) 93 еВ - 142 еВ. Іонне бомбардування в інтервалі енергій (I) призводить до зміщення тільки атомів Si, в той час як бомбардування в інтервалі (II) призводить до зміщення атомів Si і Ba.

Було встановлено, що під час радіаційно-індукованих структурних змін у першому інтервалі енергій в результаті розупорядковування підґратки Si «важкі атоми» (U і Ba) утворюють кластери. Кінетика накопичення таких «важких кластерів» m_2 - m_3 відображена на рис. 5.

При бомбардуванні модельного кристала іонами у другому енергетичному інтервалі (93 еВ - 142 еВ) спостерігали

подібне формування m_2 - m_3 кластерів, які руйнуються з накопиченням дози, як це можна бачити на рис. 6.

У цьому енергетичному інтервалі спочатку відбувається руйнування підґратки Si, що призводить до формування кластерів m_2 - m_3 (U і Ba), та з часом і підґратки Ba. Одночасно з руйнуванням двоатомних кластерів m_2 - m_3 утворюються m_3 кластери. На рис. 7 та .8 показані результати формування аналогічних m_2 - m_3 та m_3 двоатомних кластерів у разі зменшення «інтенсивності» іонного опромінення у порівнянні з рис. 4.6. «Інтенсивність» іонного опромінення визначається як кількість ударів, що припадає на один крок при інтегруванні рівнянь руху.

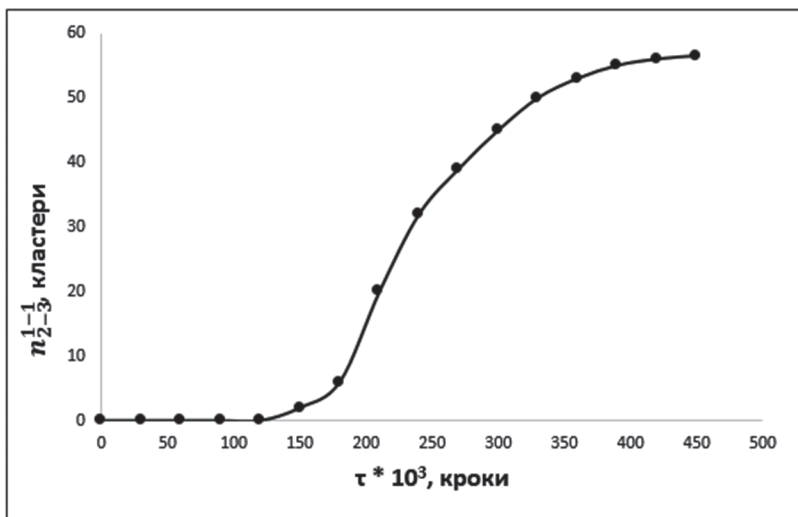


Рис. 5. Кінетика накопичення m_2 - m_3 кластерів в I інтервалі енергій.

n_{2-3}^{1-1} – кількість двоатомних кластерів, які складаються з одного атома з масою m_2 та одного атома з масою m_3 .

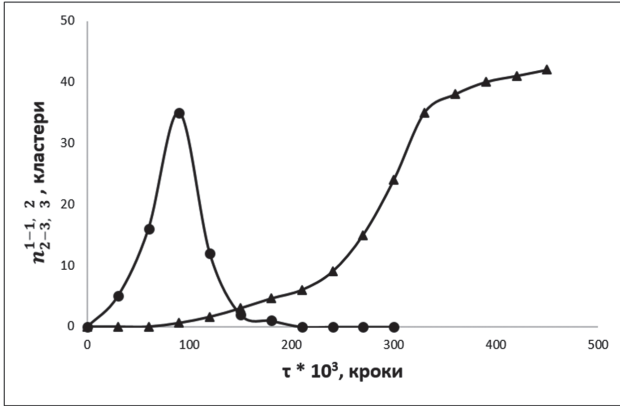


Рис. 6. Кінетика накопичення m_2 - m_3 та m_3 кластерів у II інтервалі енергій при «інтенсивності» іонного опромінення 400 уд/крок. n_{2-3}^{1-1} – кількість двоатомних кластерів, які складаються з одного атома з масою m_2 та одного атома з масою m_3 (кола). n_3^2 – кількість двоатомних кластерів, які складаються з двох атомів з масою m_3 (трикутники).

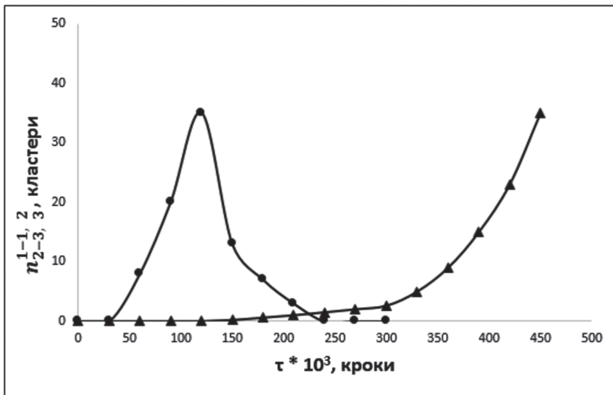


Рис. 7. Кінетика накопичення m_2 - m_3 та m_3 кластерів у II інтервалі енергій при «інтенсивності» іонного опромінення 300 уд/крок. n_{2-3}^{1-1} та n_3^2 – ті ж самі позначення, як на рис. 4.6.

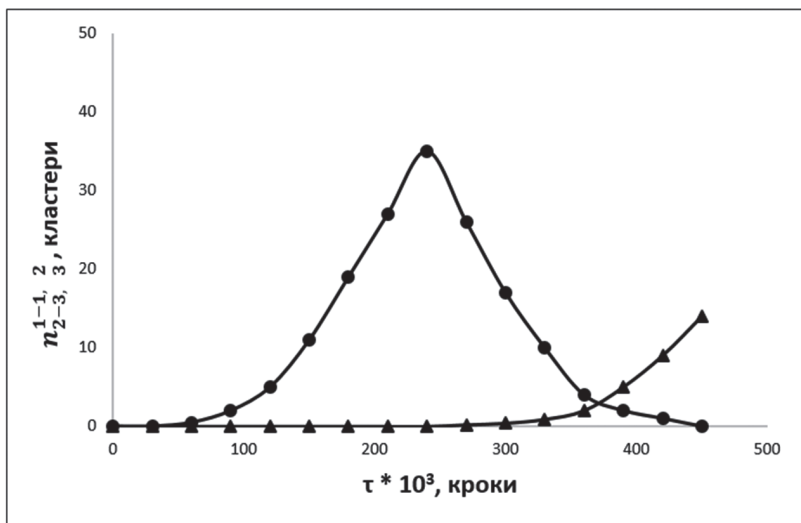


Рис. 8. Кінетика накопичення m_2 - m_3 та m_3 кластерів у II інтервалі енергій при «інтенсивності» іонного опромінення 200 уд/крок. n_{2-3}^{1-1} та n_3^2 - ті ж самі позначення, як на рис. 4.6.

На рис. 9 та 10 показано закономірності формування та руйнування «важких кластерів» в залежності від «інтенсивності» іонного опромінення.

На рис. 9 представлена залежність порогової дози формування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у першому (квадрати) та другому (кола) енергетичних інтервалах. Така майже лінійна залежність означає, що накопичення вакансій «легких» атомів призводить до розупорядкування атомів ґратки, що у свою чергу, змінює положення рівноваги важких атомів і призводить до утворення важких кластерів. На рис. 9 показана також залежність порогової дози формування двоатомних m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі

(трикутники). Нелінійна залежність, яка виявляється в останньому випадку, пояснюється необхідністю попереднього розпаду m_2 - m_3 кластерів при утворенні двоатомних m_3 кластерів.

На рис. 10 представлена залежність порогової дози руйнування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі.

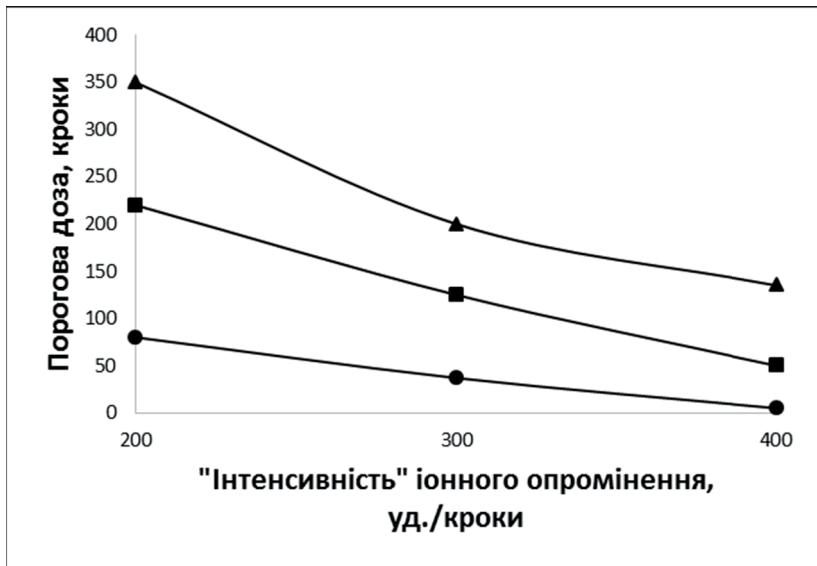


Рис. 9. Залежність порогової дози формування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у першому (квадрати) та другому (кола) енергетичних інтервалах. Залежність порогової дози формування m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі (трикутники).

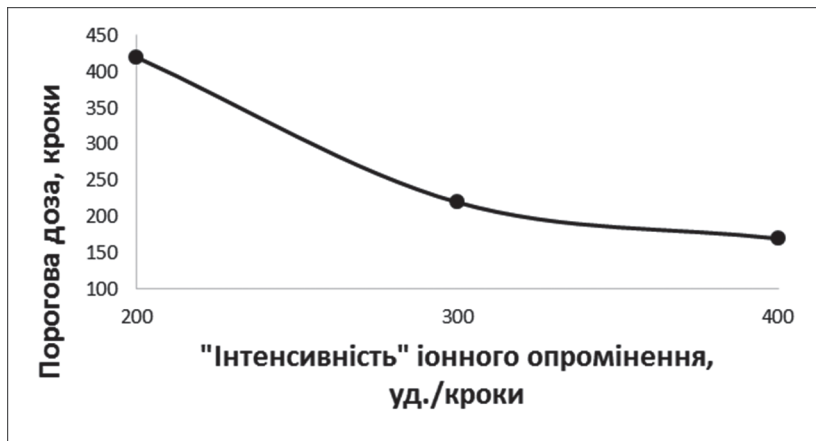


Рис. 10. Залежність порогової дози руйнування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі.

Одержані результати показують, як регулюючи параметри іонного пучка, можна впливати на тип кластерних дефектів, що виникають при іонному опроміненні сполук з масами атомів, що істотно відрізняються. Це означає, зокрема, що таким чином можна впливати на дефектну структуру внутрішніх поверхонь треків в полімерних плівках. Звідси також зрозуміло, що виникнення вуглецевих преципітатів в треках полімерних плівок є наслідком утворення вуглецевих кластерів на їх внутрішніх поверхнях.

Додаток 3

ЕФЕКТ ПУЛЬСАЦІЙ ІОННОГО СТРУМУ У ТРЕКОВИХ СТРУКТУРАХ

1. Вступ

Трекові прилади викликають значний інтерес завдяки їх унікальним властивостям, що не характерні для більшості електронних пристроїв. У цьому розділі описано деякі особливості треккових електронних приладів, способи їх створення, перспективи подальшого використання. Створення треккових електронних приладів вимагає вирішення різних задач, у тому числі пов'язаних з іонно-стимульованим дефектоутворенням у діелектричних плівках та особливостями проходження іонного току через треки. У розділі 4 одержані результати, пов'язані з особливостями радіаційного дефектоутворення в матеріалах, до складу яких входять атоми, маси яких значно відрізняються. До таких матеріалів відносяться і полімерні плівки, в яких створюються треки при іонному бомбардуванні.

Одна з властивостей треккових структур полягає у тому, що при проходженні іонного току через треки спостерігаються його пульсації. На фоні малих коливань іонного току час від часу виникають великі сплески току, характеристики яких певним чином залежать від характеристик прикладеної напруги.

При розробці моделі пульсацій іонного току використовується модифікація методу МД. Модель представлена у вигляді двомірної системи токів. Для моделювання такого

набору токів була використана двомірна кубічна ґратка, що складається з модельних частинок. Введені параметри модельної ґратки відповідають параметрам реального приладу. Виявилось, що розроблена модель добре описує відомі експериментальні закономірності. Встановлено, що пульсації іонного току у трекових приладах є наслідком колективного ефекту взаємодії іонних потоків в окремих треках. Використання розробленої моделі та її подальший розвиток сприяє створенню нових та покращенню існуючих трекових приладів.

2. Коливання іонного струму у трекових приладах

З середини прошлого століття відомо, що опромінення полімерних плівок важкими іонами (з атомними масами, більшими за Ar) призводить до утворення вузьких (декілька nm у діаметрі), але довгих (10-100 μm) паралельних слідів пошкоджень, так званих іонних треків. Ці пошкодження виникають внаслідок формування структурних дефектів - вуглецевих кластерів. Структурні дефекти уздовж треків змінюють їх електронні властивості. При проходженні електроліту у треках утворюються структури, подібні паралельним нанодротам.

Полімерні плівки з треками мають електронні властивості, які імітують біоелектронний функціонал: вони певною мірою нагадують біологічні мембрани, які також мають ряд паралельних нанопор, що заповнені електролітом.

Радіохімічні зміни уздовж іонних треків роблять треки уразливими до витравлення за допомогою агресивних хімічних речовин (таких як NaOH), таким чином, перетворюючи треки в нанопори, так звані витравлені треки. Існують

різні способи витравлення, наприклад, витравлення треку по обидва боки призводить до формування циліндричної форми треку, витравлення з одного боку - до конічної.

Поверхні полімерних плівок заряджаються негативно, якщо вони знаходяться в контакті з електролітом. Отже, якщо конічні треки заповнені електролітом, в яких електричне поле не дорівнює нулю, односпрямована сила діє на іони. При мікроскопічному розгляді такі треки проявляють властивості випрямлення току. Воронкоподібні треки проявляють як властивості випрямлення току, так і ефект сплеску току.

Різні матеріали, що представляють інтерес для електроніки або біотехнології, такі як провідники, напівпровідники і ензими, внесені всередину треку, перетворюють полімерні плівки з треками в наноелектронні пристрої, або в біосенсиори.

В останні роки все більшого значення набувають іонно-променеві методи обробки поверхні полімерів (з використанням мікропучків, спрямованих пучків та опромінення через шаблони). Вони дозволяють створювати чітко визначені радіаційні пошкодження в точно визначених місцях на полімерній плівці, які при витравленні можуть бути перетворені у тривимірні мікроструктури. Залежно від напрямку дії іона та від тривалості витравлення, тривимірні структури набувають бажаної форми (наприклад, форми кратера, траншеї, сітки та інш.), також можна варіювати глибину ушкодження. Такі поверхневі структури обумовлені модифікаціями хімічних матеріалів (за рахунок радіаційно-індукованого збагачення вуглецю і утворення радикалів, ненасиченості, подвійних зв'язків та ін. або за рахунок витрав-

лення, яке видаляє поверхневі забруднювачі), які роблять їх більш біосумісними, ніж неопромінені полімери. Крім того, змінюється сама топологія поверхні біосенсора, що сприяє зчепленню живих клітин.

Іонно-трекова технологія, спрямована, зокрема, на використання при побудові біодатчиків. В цьому випадку іонні треки функціоналізовані безпосередньо шляхом приєднання органічних або біологічно-активних сполук (наприклад, ферментів) на стінки треків. Останні досягнення в цій галузі дозволяють вивчати поведінки біомолекул в таких практичних областях застосування, як охорона навколишнього середовища, харчовій промисловості, біомедицині. Розроблені в даний час наносенсиори на основі іонних треків забезпечують високу чутливість пристрою, низьке енергоспоживання і низьку вартість при побудові.

Створення нових біосенсорів та їх подальше вдосконалення вимагає ретельного вивчення механізмів проходження електролітів через треки.

Зараз розглядаються два типи електроактивних наноструктур: (а) латентні іонні треки в тонких полімерних плівках, що заповнені електролітом; (б) витравлені іонні треки з утвореними при витравленні кластерами в TEMPOS структурах (TEMPOS – структури, що складаються з тонких шарів SiO_2 на підкладках Si). Обидві електроактивні наноструктури придатні до роботи після введення постійної напруги, або шляхом застосування синусоїдальної напруги при низьких частотах. В обох випадках у цих наноструктурах проявляються періодичні значні сплески іонного току. Електроактивні наноструктури можуть впливати на поведінку сусідніх наноструктур, наприклад, змінюю-

чи потенціали. Така поведінка призводить до двох різних ефектів.

По-перше, колективна взаємодія латентних треків, розміщених у розчині електроліту, що проявляють значні сплески току, призводить до синхронізації по відношенню до коливань фазового автопідлаштування, подібно до того, як відбувається «підлаштування» нейронів у теорії нейронних мереж. У TEMPOS структурах колективна взаємодія виведених іонних треків може викликати появу негативного диференційного опору. Це є наслідком ланцюгової реакції, викликаной випадковим створенням або руйнуванням металевих кластерів, що приводить до появи пульсацій.

Ефект пульсацій іонного току при його проходженні через треки представляє значний інтерес при створенні нових біосенсорів. Існують різні пояснення ефекту пульсацій току в треках, розміщених в електроліті. Для опису властивостей нанотреків (зокрема, перенесення іонів в треках) використовуються різні моделі і математичні методи. Наприклад, проходження току через треки описується стаціонарними рівняннями Пуассона – Нернста - Планка. В деяких роботах використовується молекулярно-динамічне моделювання для опису випрямлення іонних потоків.

Інколи коливання іонних потоків пов'язують з виникненням вуглецевих кластерів, які утворюють уздовж треків. Ці кластери можуть вести себе як перешкоди для гладкого проходження іонного току через треки, при введенні постійної напруги. В результаті перед такими кластерами можуть накопичуватись заряди, до тих пір, поки їх власне електричне поле не перевищує величину поля. У цей момент виникають сплески току, які пов'язані з негативним диференціальним

опором. Величина сплесків току змінюється, якщо на внутрішній поверхні треку зустрічаються адсорбції. Завдяки цієї поведінки пульсуючі треки також можуть бути використані при побудові біодатчиків.

Полімерні плівки з треками, в яких виявляється ефект пульсацій іонного току, можуть імітувати нейрони головного мозку людини. Кожен сплеск «синхронізує» себе по відношенню до коливань фазового автопідлаштування, подібно до того, як відбувається «підлаштування» нейронів в людському мозку, де їх взаємодія призводить до утворення мозкових хвиль. Частота таких колективних пульсацій треків становить близько 0,1 ... 30 Гц, що подібно до частоти мозкових хвиль. Існуюча нині теорія нейронних мереж добре описує поведінку пульсуючих треків.

В останній час висловлено припущення, що механізм коливань току в треках пов'язані з наявністю двох процесів в треках: в) адсорбції заряджених іонів на внутрішніх стінках треків, б) сплеску іонного току, коли кількість накопичених іонів досягає деякого критичного значення. Негативний заряд, що знаходиться на стінках треків призводить до адсорбції позитивних іонів. Крім того, хімічні реакції можуть впливати на типи адсорбції. Під час накопичення адсорбованих іонів на внутрішніх поверхнях треків, сили відштовхування починають перешкоджати проникненню нових позитивних іонів в трек, отже, іонний ток зменшується. При деякій пороговій напрузі, що прикладена до треків, та при наявності деякого критичного числа адсорбованих іонів виникає сплеск току, що призводить до десорбції іонів, накопичених всередині треку, отже, до збільшення іонного току. Максимум току відповідає проходженню максимального

числа адсорбованих іонів. Після цього адсорбовані іони знову можуть накопичуватися, так що процес повторюється.

Отже, сплеск току виникає при частоті $\nu = 1/\tau_1$, (де τ_1 - період коливань), яка визначається швидкістю накопичення адсорбованих іонів і ймовірністю того, що іонний сплеск відбувається в залежності від прикладеної напруги. Для того, щоб іони проникали у треки, радіус трека повинен перевищувати деяке порогове значення R_{min} , яке визначається по товщині іонного адсорбованого шару. З іншого боку, при занадто великому радіусі треку R_{max} , адсорбований шар не контролює проникнення іонів через трек. Таким чином, коливання току буде відбуватися тільки при $R_{min} < R_{max}$.

Але ця модель не враховує можливу взаємодію нанотреків. Отже, модель відноситься до випадку одного треку на полімерній плівці. У разі наявності багатьох треків взаємодія між ними змінює умови, які визначають частоту коливань. При цьому мінімум іонів відповідає ситуації, коли більшість треків закриті одночасно. Така ситуація можлива в результаті статистичних процесів взаємодії і вимагає деякого часу (τ_2). Прикладом взаємодії можуть бути іонні процеси заряду для врівноваження між сусідніми треками за допомогою токів, або через (більш мало ймовірно) іонні дифузії через треки при різних умовах адсорбції в треках. Отже маємо $\tau_1 \ll \tau_2 + \tau_3$: при наявності великої кількості треків частота коливань току значно менше, ніж у випадку окремого треку. При цьому коливання току не впаде до нуля, як у разі одного треку.

При виготовленні біосенсорів з іонними треками, можна виділити кілька підходів. У першому підході у пристрої проводиться блокування передачі току через полімерну

плівку, яка містить єдиний витравлений трек з відповідним біологічним агентом або специфічною біомолекулою, що збільшує опір плівки. Перевагою цього підходу є крайня чутливість біодатчика, що дозволяє виявляти поодинокі біомолекули. Недоліком є необхідність високоточної підготувати пори і дуже низькі токи, але такі, що можна виявити вимірюваними приладами.

Є також більш надійний підхід, який вимагає менших зусиль для підготовки біодатчика і оперує набагато більшими токами. Чутливість виявлення, C такого біодатчика не містить будь-яких недоліків для практичного застосування, так як мінімальна чутливість виявлення, C_{min} нижче медичних вимог, C_{med} (наприклад, для датчиків глюкози, $C_{min} \sim 10^{-5} \dots -6$ М, тоді як $C_{med} \sim 5 \cdot 10^{-4} \dots -3$ М). Чутливість може бути досягнута за допомогою безлічі (як правило, $10^6 \dots -9$ см²) паралельних протравлених треків (кожен з треків вкритий відповідним біологічним агентом, наприклад, ферментом), що знаходяться всередині полімерної плівки, а також шляхом одночасного збагачення іонних продуктів підходящими біореакціями з цими треками.

У іншому підході використовуються SiO₂/Si, SiON/Si двошарові структури, що опромінені іонами, витравлені і заповнені провідниковими або напівпровідниковими речовинами. Такі структури використовують для отримання нових електронних пристроїв з особливими властивостями, такими як: тунельний ефект, негативний диференціальний опір, пульсації току, та інші фізичні та хімічні властивості.

Існують різні модифікації вищенаведених підходів. Наприклад, модифікацією другого підходу є виведення адсорбції продуктів біореакції на поверхню плівки, що містить

безліч латентних треків. Це призводить до зменшення її провідності.

3. Модель пульсацій іонного струму у трекових приладах

Принципова схема приладу, в якому проявляється ефект пульсацій іонного току, показана на рис. 1. Полімерна плівка, яка містить в собі іонні треки, розміщена у розчині електроліту. У рівноважному стані, тобто при відсутності прикладеної напруги, треки заповнені практично нерухомим електролітом. При таких малих коливаннях, кількість іонів в треках незначна. Таким чином, в треках утворюються слабкі коливання струмів, які не фіксуються вимірювальними пристроями (рис..2, I область).

При застосуванні змінної напруги треки заповнюються іонами, в результаті чого спостерігається коливання токів в них. Час від часу виникають значні коливання (ефект пельсацій), що відображено на рис. 2, II область.

Експериментально виявлені наступні особливості ефекту пульсацій:

- характер пульсацій залежить від амплітуди і частоти прикладеної напруги;
- для виникнення ефекту пульсацій необхідна досить велика щільність треків;
- величина сплеску току зростає з ростом прикладеної напруги;
- спостерігається екстримальна залежність середньої величини сплеску від частоти прикладеної напруги;
- існує деяка мінімальна частота прикладеної напруги, при якій можливі сплески току.

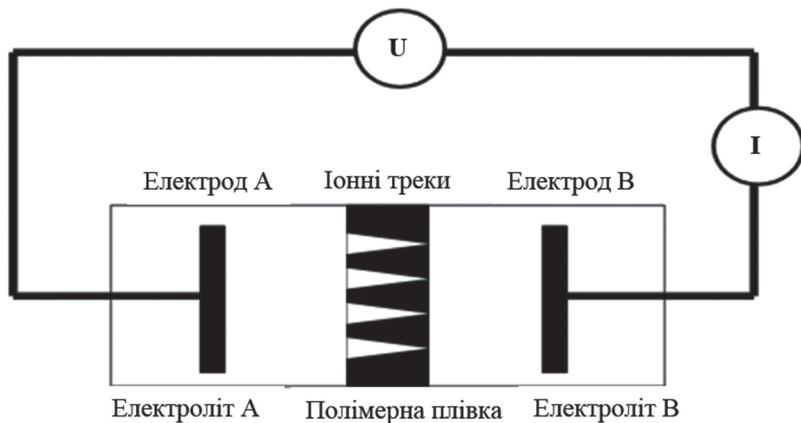


Рис. 1. Принципова схема трекового приладу: полімерна плівка, яка містить в собі іонні треки, розміщена у розчині електроліту.

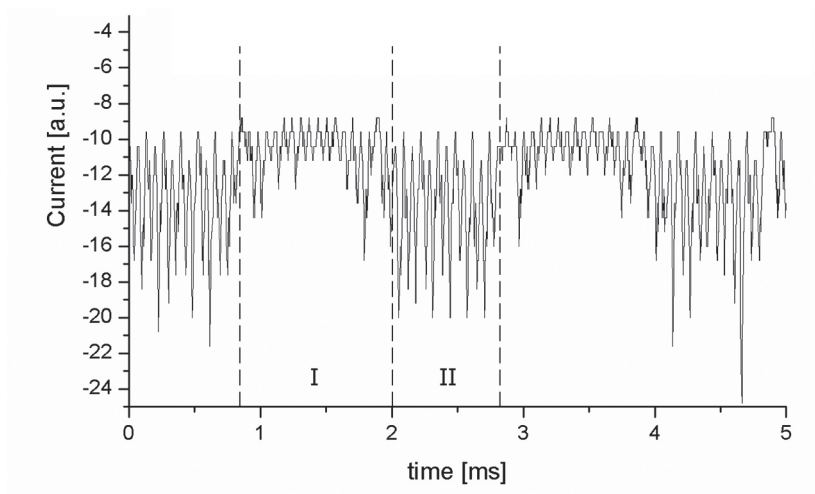


Рис. 2. Пульсації іонного току у трековому приладі [1].

Нижче описано модель для вивчення ефекту пульсації іонного току в треках.

Трекова структура представлена у вигляді двомірної системи токів. Дійсно, для будь-якої площини, що перетинає треки (рис. 3), в певний момент часу існують деякі значення току для кожного треку. Для моделювання такого набору токів була використана двомірна кубічна ґратка, що складається зі 100 модельних частинок (МЧ) (рис. 4, верхній шар), які розташовані у вузлах ґратки. Кожний вузол модельної ґратки відповідає треку. При моделюванні не враховується реальна форма треків. Взаємодія МЧ задається потенціалом Ленарда-Джонса. Параметри потенціала та маси МЧ варіюють таким чином, щоб модельна ґратка без зовнішніх впливів була стабільною. Проте, значення цих параметрів змінювались у межах певного діапазону, щоб визначити їх вплив на поведінку МЧ (таблиця 5.1).

Граничні умови для ґратки МЧ забезпечуються введенням квазіпружних сил. Нижні чотири шари на рис. 4 складаються з фіксованих частинок та визначають граничні умови знизу для модельної двомірної ґратки. Температура модельної ґратки вводилась стандартним шляхом для МД метода. Коливання кожної МЧ відповідає коливанню току у певному треку.

Таблиця 5.1

Параметри моделі: А, В – параметри потенціала Ленарда-Джонса, m – маса МЧ, Т – температура модельної ґратки, а – відстань між МЧ.

№ \ Параметр	А, см	В, см	m, Відн. Од.	Т, К	a, Å
1	$1.354 \cdot 10^{-12}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$5.70 \cdot 10^{-10}$	200	0.9
2	$1.454 \cdot 10^{-12}$	$1.24 \cdot 10^{-6}$	$6.00 \cdot 10^{-8}$	250	1.0
3	$1.654 \cdot 10^{-12}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$6.59 \cdot 10^{-7}$	300	1.1
4	$1.754 \cdot 10^{-12}$	$1.26 \cdot 10^{-6}$	$5.70 \cdot 10^{-5}$	350	1.4

При моделюванні ефекту пульсації іонного току у треках був використаний модифікований метод МД. У моделі введенням ударної сили здійснюється моделювання дії прикладеної напруги у реальному приладі. Значення ударної сили, обрано таким чином, щоб МЧ не виходили необоротно зі своїх вузлів, отже, моделювання проходить в області підпорогових радіаційних ефектів. Напрямки переданого імпульсу знаходяться у межах конуса, що дозволяє враховувати реальні напрямки руху іонів в треках.

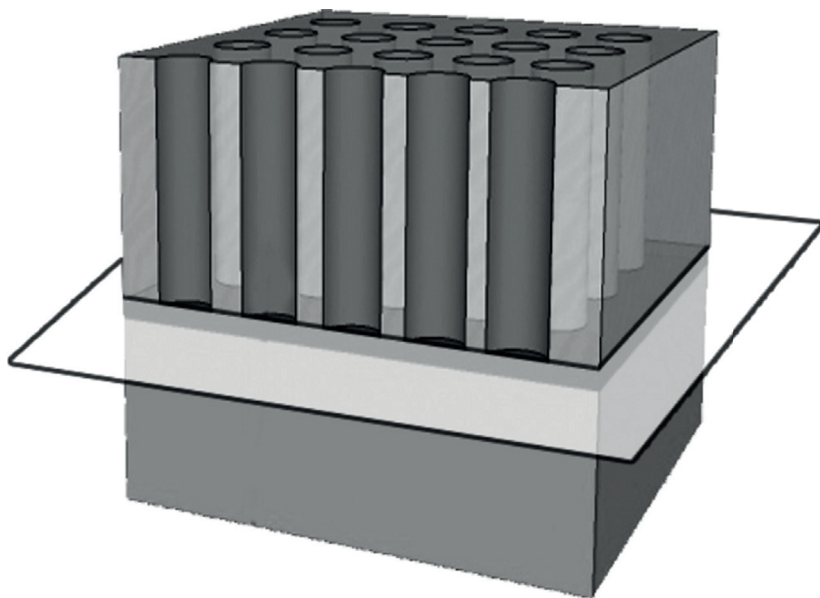


Рис.3. Ілюстрація до моделі: в площині, яка перетинає треки, є система струмів, які коливаються як бачимо на рис 2.

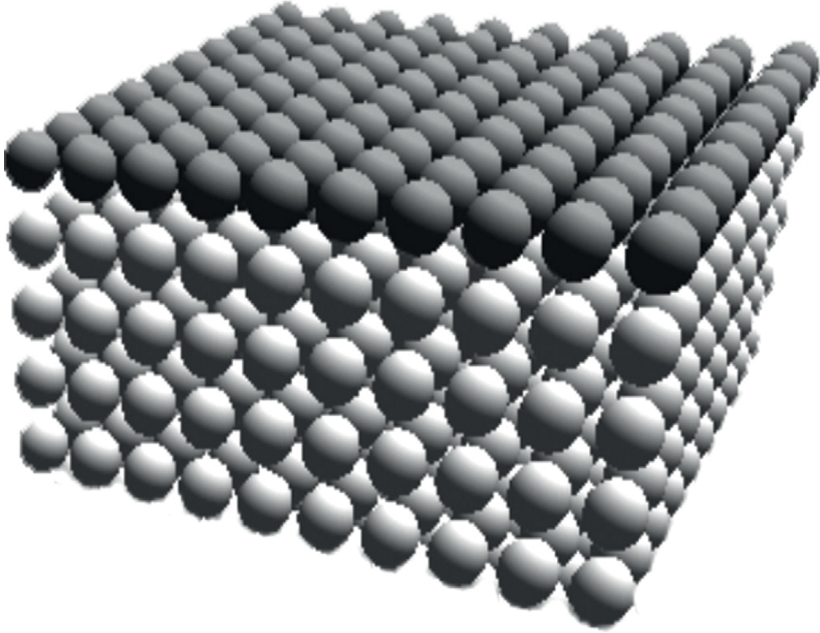


Рис. 5.4. Модель для пояснення ефекту пульсацій: коливання МЧ у верхній площині імітують коливання струму в площині, що перетинає треки (рис. 3).

Комп'ютерний експеримент показав, що під дією ударної сили спостерігаються регулярні коливання МЧ, що відповідають області I на рис. 5.2. Час від часу спостерігаються значні відхилення деяких МЧ від положення рівноваги, але потім ці частинки повертаються у свої вузли. Таким чином для відхилень МЧ від положення рівноваги має місце рис. 5., подібний до рис. 2, що спостерігається в реальному експерименті при пульсаціях іонного току. Відповідності між характеристиками модельної ґратки та реальним експериментом наведено у таблиці.2.

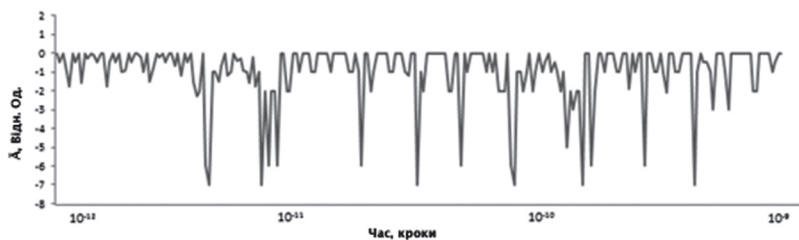


Рис. 5.5. Ілюстрація сплесків у коливаннях МЧ у комп'ютерному експерименті. На вертикальній осі – середня амплітуда коливань $\bar{A}$. Зони I та II відповідають тим самим зонам на рис. 2.

Таблиця 5.2

Відповідність параметрів модельної ґратки параметрам реального приладу.

Середня величина сплеску току	Середня амплітуда осциляцій МЧ
Амплітуда прикладеної напруги	Величина ударної сили
Частота прикладеної напруги	Частота дії ударної сили
Часовий інтервал між сплесками току	Часовий інтервал між сплесками осциляцій МЧ
Поверхнева щільність треків	Щільність вузлів модельної ґратки

Виходячи з відповідності параметрів модельної ґратки параметрам реального приладу, показаного у таблиці 2, було здійснено порівняння теоретичних і експериментальних результатів.

Рис. 6а та 6б вказують, що теоретична залежність середньої амплітуди коливань МЧ від величини ударної сили якісно узгоджується з експериментальною залежністю середньої величини сплеска іонного струму від амплітуди прикладеної напруги.

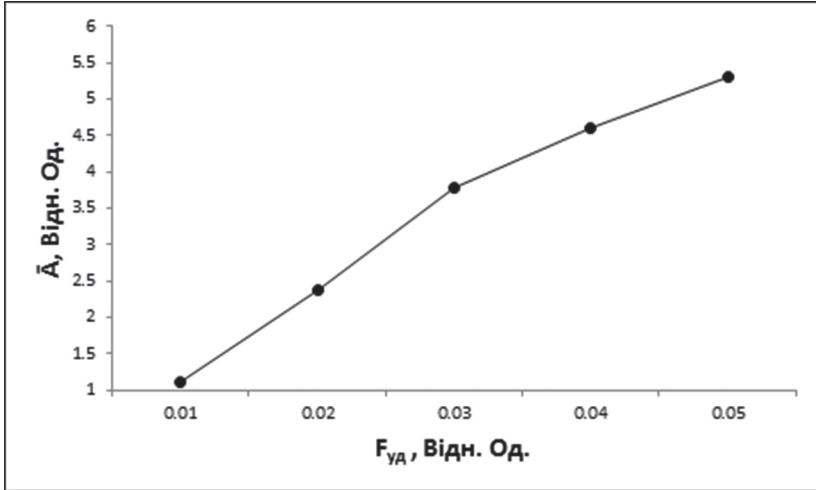


Рис. ба. Залежність середньої амплітуди коливань МЧ ($\bar{A}$) від величини ударної сили ($F_{уд}$).

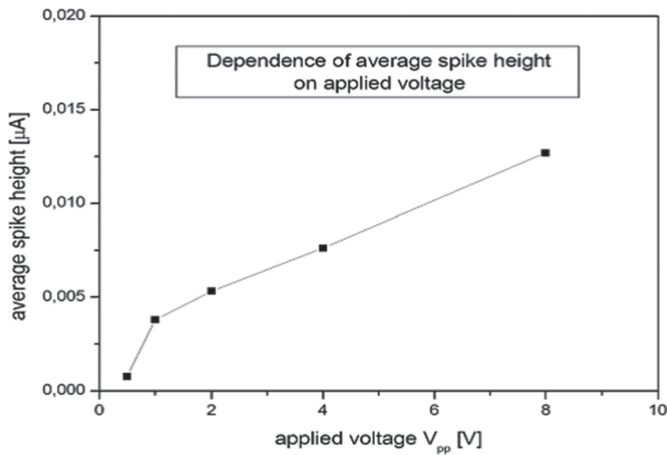


Рис..6б. Залежність середньої величини сплеска іонного струму від амплітуди прикладеної напруги.

Експериментальні спостереження вказують на характерну залежність середньої величини сплеска іонного току від частоти прикладеної напруги (рис. 7б). Дослідження комп'ютерної моделі привели до залежності середньої амплітуди коливань МЧ від частоти дії ударної сили (рис. 7а), яка добре узгоджується з експериментальними результатами на рис. 7б.

Характер залежності на рис. 7б можна пояснити впливом «ефекту пам'яті» при виникненні сплесків. Припустимо, що для виникнення сплеску необхідна певна ступінь розупорядкованості модельної ґратки, яка обумовлена дією ударної сили. Якщо частота дії ударної сили велика, модельна ґратка виявляється занадто розупорядкованою після попереднього сплеску. Це погіршує умови формування подальшого сплеску. З іншого боку, в разі малої частоти дії ударної сили модельна ґратка наближається до ідеальної, так що умови формування подальшого сплеску знову погіршуються.

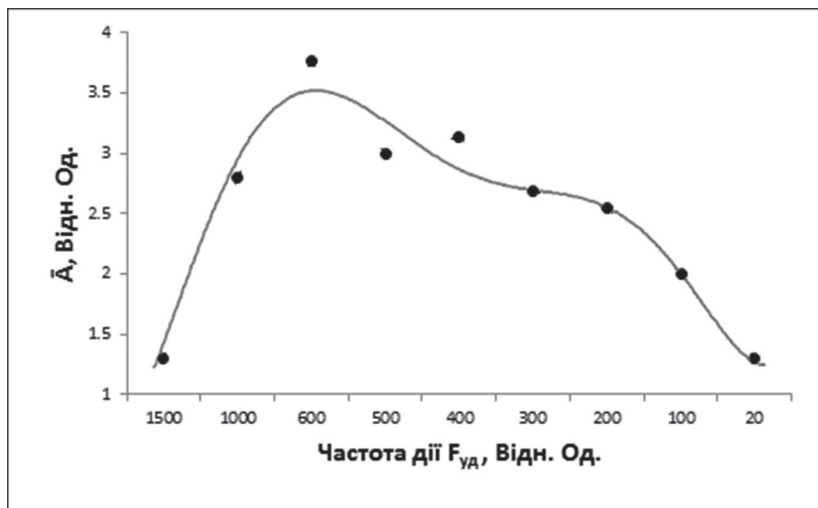


Рис. 7а. Залежність середньої амплітуди коливань МЧ ($\bar{A}$) від частоти дії ударної сили ($F_{уд}$).

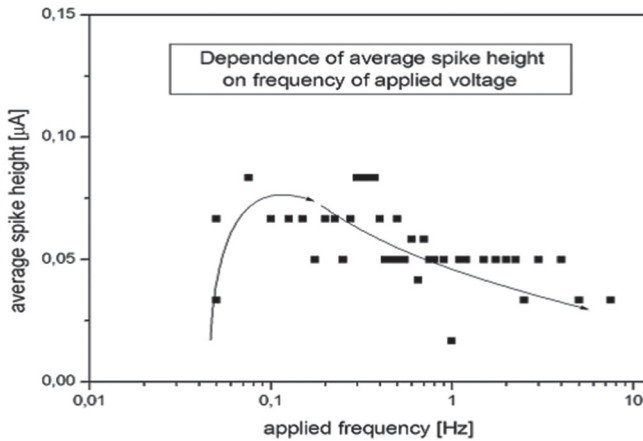


Рис. 76. Залежність середньої величини сплеску іонного току від частоти прикладеної напруги.

Рис. 8 відповідає експериментальному спостереженню, згідно якому для виникнення ефекту пульсацій необхідна досить велика щільність треків. Видно, що зі зростанням щільності МЧ зростає частота сплесків. При зменшенні щільності МЧ середній інтервал часу між сплесками збільшується, так що поступово вони перестають спостерігатися.

На рис. 76 видно, що існує характерна експериментальна залежність середньої величини сплеску іонного току від частоти прикладеної напруги. Але на експерименті не було виявлено помітної залежності максимального значення величини сплеску іонного току від частоти прикладеної напруги. При дослідженні розробленої моделі також не було виявлено помітної залежності максимальної амплітуди коливань МЧ від частоти дії ударної сили (рис. 9).

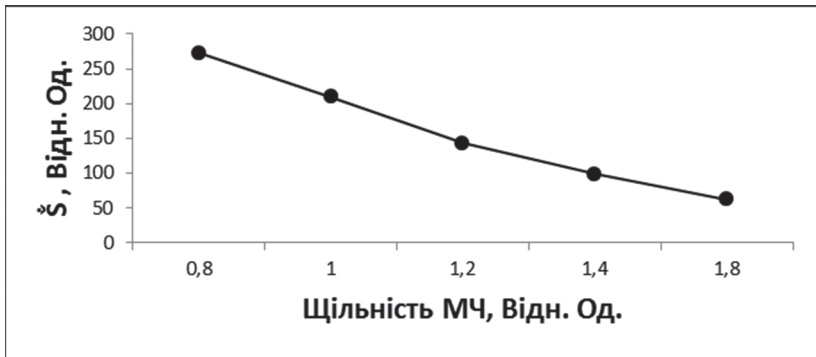


Рис. 8. Залежність середнього інтервала часу між сплесками ($\bar{S}$) від поверхневої щільності МЧ.

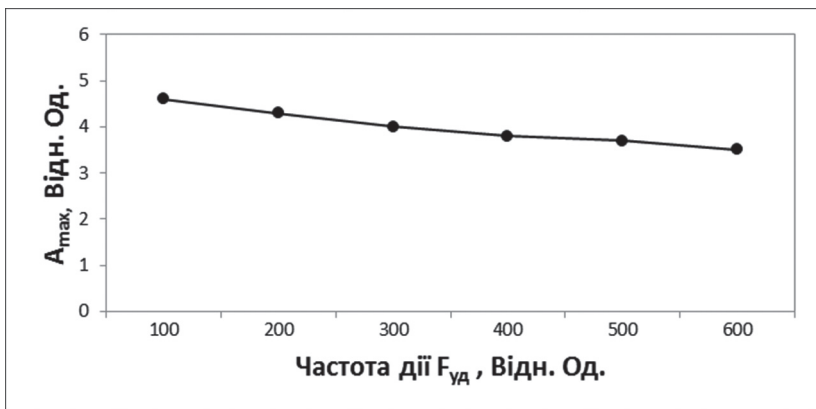


Рис. 9. Залежність максимальної амплітуди коливань МЧ (A_{max}) від частоти дії ударної сили (F_{yd}).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers Ed. D. Fink, Springer Series in Materials Science, 63 Berlin: Heidelberg, 2004.

<https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-07326-1>

2. Ennis, J. L. Anderson, Boundary effects on electrophoretic motion of spherical particles for thick double layers and low ζ -potential, J. Colloid Interface Sci., 185 (1997) 497-514.

<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4596>

3. Hui Liu, Shizhi Qian, Haim H. Bau, The Effect of Translocation Cylindrical Particles on the Ionic Current through a Nanopore, Biophysical Journal, 92 (2007) 1164-1177.

<https://doi.org/10.1529/biophysj.106.089268>

4. Jyh-Ping Hsu, I-Fan Ko, Shiojenn Tseng, Importance of Boundary Effect on the Diffusiophoretic Behavior of a Charged Particle in an Electrolyte Medium, The Journal Phys. Chem. C 116 (7) (2012) 4455-4464.

<https://doi.org/10.1021/jp210927k>

5. Kittipitch Yooprasertchuti and Panadda Dechadilok, Relaxation Effect on Intra-pore Diffusivities of Highly Charged Colloidal Particles Confined in Porous Membranes, Transport in Porous Media 123 (2) (2018) 341-366.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11242-018-1046-x>

6. <https://learn.microsoft.com/en-us/dotnet/csharp>.

7. <https://visualstudio.microsoft.com>

8. D. Fink, I. Klinkovich, O. Bukelman, R.S. Marks, A. Kiv, D. Fuks, W.R. Fahrner, L. Alfonta, Glucose determination using a re-usable enzyme-modified ion track membrane, *Biosens Bioelectronics*, 24 (2009) 2702–2706

<https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.12.001>

9. Effects of UV irradiation and thermal annealing on LiCl derivatives encapsulation in porous PET membranes coated with a thin Au film. J. Vacik, G. Ceccio, A. Cannavò and V. Lavrentiev, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 177 (2022) 112-123

<https://doi.org/10.1080/10420150.2022.2049786>

10. Yuri Bondaruk, Dietmar Fink, Arnold Kiv, Ivan Donchev. Simulation of The Passage of Ion Flows Through Nanotracks. *International Journal of Advanced Computer Technology (IJACT)* ISSN: 2020.-V9, №2, P.1-4.

URL: <https://ijact.org/index.php/ijact/issue/view/46>

11. Monosik R., Stredansky M., Sturdik E. Biosensors – classification, characterization and new trends. *Acta Chimica Slovakia*. 2012. Vol. 5(1). P. 109–120

<https://doi.org/10.2478/v10188-012-0017-z>

12. Hughes WS. The potential difference between glass and electrolytes in contact with the glass. *Journal of American Chemical Society*. 1922. Vol. 44. P. 2860 –2867

<https://doi.org/10.1021/ja01433a021>

13. Li Y.- C. E., Lee I.C. The current trends of biosensors in tissue engineering. *Biosensors*. 2020. Vol. 10(88). P. 1–22

<https://doi.org/10.3390/bios10080088>

14. Fink D., Muñoz H. G., Alfonta L., Ion track-based urea sensing *Sensors and Actuators B* 156 (2011) 467–470

<http://dx.doi.org/10.016/j.snb.2011.04.054>

15. Multiparametric electronic devices based on nuclear tracks. D. Fink, A. Saad, S. Dhamodaran, A. Chandra, W. Fahrner, K. Hoppe, L.T. Chadderton, Radiation Measurements 43 (2008) S546-S551. cовп 127

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.03.034>

16. Allen M. P. 2004. Introduction to molecular dynamics simulation. Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lecture Notes (Attig N., Binder K., Grubmuller H., Kremer K. (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series). Vol.23. P. 1–28.

<https://dasher.wustl.edu/chem430/readings/md-intro-2.pdf>

17. D. Fink, G. Muñoz Hernandez, S. Cruz, H. Garcia-Arellano, J. Vacik, V Hnatowicz, A. Kiv, L. Alfonta Ion track etching revisited: II. Electronic properties of aged tracks in polymers Radiation Effects and Defects in Solids. 2018. Vol.173. №1-2. P.148-164

<https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1442454>

<https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1442454>

18. Donchev I., Fink D., Vinkovskaya A., Kavetsky T., Kushniyazova M., Dyachok D., Bondaruk Y., Pan'kiv L., Kukhazh Y., Mushynska O., Zubrytska O., Matskiv O., Soloviev V., Kiv A. Simulation of track structures as the basis of biosensors. Acta Carpathica. 2023. Vol. 1(39). P. 66–72

<https://doi.org/10.32782/2450-8640.2023.1.8>

19. D. Fink, G. Muñoz Hernández, S. A. Cruz, H. Garcia-Arellano, J. Vacik, V. Hnatowicz, A. Kiv & L. Alfonta Ion track etching revisited: II. Electronic properties of aged tracks in polymers 2018, 173 (1-2) Pages 148-164

<https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1442454>

20. Thevenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S. (1999). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* Vol. 71. P. 2333–2348.

<http://dx.doi.org/10.1351/pac199971122333>

<http://dx.doi.org/10.1351/pac199971122333>

21. Pearson J.E., Gill A., Vadgama P. Analytical aspects of biosensors. *Ann. Clin. Biochem.* 2000. Vol. 37. P. 119–145

<https://doi.org/10.1258/0004563001899131>

22. Mehrotra P. Biosensors and their applications – A review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research.* 2016. Vol. 6. P. 153–159

<https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2015.12.002>

23. Thevenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* 2001 Jan; 16(1-2):121–131

[https://doi.org/10.1016/s0956-5663\(01\)00115-4](https://doi.org/10.1016/s0956-5663(01)00115-4)

24. Sabr A. K. H. Biosensors. *American Journal of Biomedical Engineering.* 2016. Vol. 6(6). P. 170–179

<https://doi.org/10.5923/j.ajbe.20160606.03>

25. Bondaruk Y.V., Kavetsky T.S., Vinkovskaya A.O., Kushniyazova M., Dyachok D. O., Pankiv L.I., Klepach H.M., Mushynska O.R., Zubrytska O.V., Matskiv O.I., Pavlovsky Y.V., Voloshanska S.Y., Monastyrskaya S.S., Bodnar L.V., Kiv A.E.. Improvement of new electronic materials using computer modeling. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* 2023. Vol. 26(4). P. 470–474

<https://doi.org/10.15407/spqeo26.04.470>

26. Turner A.P.F. Biosensors: sense and sensibility. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 3184–3196.

<https://doi.org/10.1039/C3CS35528D>

27. G. Muñoz H., I. Klinkovich, L. Alfonta, D. Fink, Glucose Sensing With Complex Polymer-Electrolyte Systems. *IEEE Sensors J.* 10 (2010) 1849-1854

DOI:10.1109/JSEN.2010.2047256

28. Wang J. Electrochemical glucose biosensors. *Chem. Rev.* 2008. 108. P.814 –825.

<https://doi.org/10.1021/cr068123a>.

29. Z. Siwy, L. Trofin, P. Kohli, L. A. Baker, Chr. Trautmann, Ch. R. Martin, Protein biosensors based on biofunctionalized conical gold nanotubes *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127(14) 5000-1.

<https://doi.org/10.1021/ja043910f>

30. Ion Track Etching Revisited: I. Correlations between track parameters in aged polymers/D. Fink et al. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2018. Vol. 420. P. 57–68.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.009>

31. Theory and Modelling of real-time physical and bio-nanosensor systems / Yu. Shunin et al. *Computer Modelling & New Technologies.* 2016. Vol. 20. P. 7–17.

https://www.researchgate.net/publication/314713510_Theory_and_modelling_of_real-time_physical_and_bio-nanosensor_systems

32. Bacáková L, Filová E, Rypáček F, Svorčík V, Starý V: Cell adhesion on artificial materials for tissue engineering. *Physiol Res.* 2004;53 Suppl 1: S35-45.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15119934/>

33. Zhou M., Shen L., Lin X., Hong Y., Feng Y. Design and pharmaceutical applications of porous particles. *RSC Adv.* 2017. 63. P. 39490–39501.

<https://doi.org/10.1039/C7RA06829H>

34. Kumar V., Goel R., Chawla R., Silambarasan M., Sharma R.K. Chemical, biological, radiological, and nuclear decontamination: Recent trends and future perspective. *J. Pharm. Bioallied Sci.* 2010. 2. P. 220–238.

<https://doi.org/10.4103/0975-7406.68505>.

35. Fink D., Vacik J., Alfonta L., Kiv A., Mandabi Y., Muñoz H. G., Optimization of transport processes in etched track-based biosensors, *Rad. Eff. Def. Solids* 167(2012) 548- 568

<https://doi.org/10.1080/10420150.2011.647914>

36. T. Schlick, *Molecular Modeling and Simulation* (Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 2002). ISSN 0939-6047, ISBN 978-1-4419-6350-5, e-ISBN 978-1-4419-6351-2, Springer New York Dordrecht Heidelberg London

<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6351-2>

37. Kiv A., Mykytenko N., Fuks D., Dahan I., Meshi L., Molecular Dynamics probing of the energy spectrum of particles in radiation stimulated processes *International J. Advanced Comp. Techn*, 4 (6) (2016) 81-86

<https://doi.org/10.55056/nocote.v15i0.662>

38. Nano-sensor devices for CBRN-agents detection: Theory and design / Yu. Shunin et al. *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2018. P. 169–184

https://doi.org/10.1007/978-94-024-1304-5_13

39. T. S. Kavetsky, V.N. Soloviev, R.I. Khalilov, V.A. Serezhnikov, L.I. Pan'kiv, I. S. Pan'kiv, A.N. Nasibova, V.I. Stakhiv, A.S. Ivasivka, M.K. Starchevskyy, Y.V. Pavlovskyy, Y.V. Bondaruk, D.A. Dyachok, L.V. Bodnar, S.Y. Voloshanska. EPR study of self-organized magnetic nanoparticles in biomaterials // *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectronics*, 2022 V 25, #2, P.146-156.

<https://doi.org/10.15407/spqeo25.02.146>

40. Improving the design of ion track-based biosensor / D. Fink et al. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. 2018. P. 185–197.

https://doi.org/10.1007/978-94-024-1304-5_14

41. Comparison of PMMA shrinkage in ion beam lithography: PMMA on glass substrate vs free-standing PMMA film. O. Romanenko, V. Lavrentiev, A. Borodkin, V. Havranek, A. Mackova, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 538 (2023) 123–130.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.02.001>

42. Nanoparticles produced by laser ablation in organic solvent for polylactic acid-based polymer. M. Cutroneo, V. Havranek, A. Mackova, P. Malinsky, R. Miksova, A. Jagerova, L. Torrisi, L. Slipigni, P. Slepicka, D. Fajstavr, A. Michalcova, L. Kovacik, V. Lavrentiev, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 542 (2023) 61–65.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.06.003>

43. Relevance of Rabi splitting effect for tunable enhancement of Raman scattering in self-assembled silver – Fullerene nanocomposite films. V. Lavrentiev, J. Pokorny, D. Chvostova, M. Klementova, I. Lavrentieva, J. Vacik, A. Dejneka, Carbon 196 (2022) 988–1000.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.06.002>

44. Vacik J, Cervena J, Hnatowicz Posta S, Fink D, Klett R, Strauß P, Simple technique for characterization of ion-modified polymeric foils. January 2000 Surf Coat Technol **123** (2-3) p.97-100

[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00515-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00515-0)

45. O. R. Gokhman, L. V. Zagorulko, T. S. Sovkova. Study of the annealing effect on the defect structure of neutron irradiated pure iron by the cluster dynamics method. ISSN 2076-5851. Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки», Випуск №1. 2021 С.44- 54

<https://doi.org/10.31651/2076-5851-2021-44-54>

46. Ion Track Etching Revisited: IV. Thermal Annealing of Fresh Swift Heavy Ion-Irradiated PET in Different Environments. J. Vacik, V. Hnatowicz, A. Kiv, D. Fink, Radiation Effects and Defects in Solids 176 (1-2) (2021) 17-37.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2021.1891056>

47. Coupled Chemical Reactions in dynamic nanometric confinement: IX. Etched tracks with membranes made of calcium carbonate. J. Vacik, V. Hnatowicz, D. Fink, G. Muñoz H., H. García Arellano, A. Kiv, L. Alfonta, Radiation Effects and Defects in Solids 175 (1-2) (2020) 7-25.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2020.1718128>

48. Electric spike emergence and synchronization during wet etching of overlapping low energy light ion microbeam-irradiated polymers, Jiri Vacik, Dietmar Fink, Giovanni Ceccio, Vladimir Havranek, Antonio Cannavo, Arnold Kiv, Radiation Effects and Defects in Solids (2024), in press.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2024.2318728>

49. Ion sputtering for preparation of thin MAX and MXene phases. J. Vacík, P. Horák, S. Bakardjieva, V. Bejsovec, G. Ceccio, A. Cannavo, A. Torrisi, V. Lavrentiev, R. Klie, Radiation Effects and Defects in Solids 175 (1-2) (2020) 177-189.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2020.1718142>

50. Fink D, Cruz S, Vacik J, Hnatowicz V (2010) Electrical current pulsations of funnel-type tracks in electrolytes. *Radiat Eff Defects Solids* 165:818–833

<https://doi.org/10.1080/10420151003758143>

51. Fink D, Kiv A, Fuks D, Saad A, Vacik J, Hnatowicz V, Chandra A (2010) Conducting swift heavy ion track networks. *Radiat Eff Defects Solids* 165:227–244

<https://doi.org/10.1080/10420150903491359>

52. Fink D, Mun˜oz G, Cruz S. A, Gopejenko V, (2010) Neural network-type behavior of some nonbiological systems. In: *Proceedings of the III Congreso Espan˜ol de Informa'tica (CEDI)*, Valencia, Spain, 7–10 Sept 2010

<http://www.morelab.deusto.es/iwaal/>

53. Fink D, Vacik J, Hnatowicz V, Mun˜oz G, Alfonta L, Klinkovich I (2010) Funnel-type etched ion tracks in polymers. *Radiat Eff Defects Solids* 165:343–361

<https://doi.org/10.1080/10420151003743020>

54. Mark Ratner, Ranitl Ratner *Nanotechnology: a gentle introduction to the next big idea*. Publishing as Prentice Hall. Professional Technical Reference Upper Saddle

River, New Jersey 07458, 2002, 198 P.

https://www.researchgate.net/publication/234767925_Nanotechnology_A_Gentle_Introduction_to_the_Next_Big_Idea

55. V. P. Torchilin. Multifunctional nanocarriers // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006. Vol. 58. P. 1532-1555.

<https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.009>

56. Основи нанотехнологій : навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів / О. М. Завражна, О. О. Пасько, І. Салтикова. – Суми: Вид-во Сум ДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. – 184 с

<https://repository.sspu.edu.ua/handle/123456789/1659>

57. Проценко І. Ю., Чорноус А.М., Проценко С. І. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів: Навчальний посібник./І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус, С.І. Проценко.– Суми: Вид-во СумДУ,2007.

<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/1632>

58. P. M. Ajayan. Nanotechnology: how does a nanofibre grow? Nature (London) 427, 402-407. (2004)

<https://doi.org/10.1038/427402a>

59. E. Munoz, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, A. Righi, J. L. Sauvajol, E. Anglaret , Y. Maniette. Single-walled carbon NT produced by CW CO₂ – laser ablation: study of parameters Important for their formation. Appl. Phys. A, 70, 145 (2000).

<https://doi.org/10.1007/s003390050026>

60. P. Launois, P. Poulin. Macroscopically Aligned Carbon Nanotubes, In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 4, 763-774 (2004)

<http://www.aspbs.com/enna-z.html>

61 X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, and Y. Ando. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. Phys. Rev. Lett., 92, 12, 125502 (2004).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.125502>

62. W. Z. Liang, G. H. Chena, Z. Li, and Z.-K. Tang. Absorption spectra and chirality of single-walled 4 Å carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett., 80, 18, 3414-3427 (2000).

<https://doi.org/10.1063/1.1478155>

63. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes Wildoer W.G. Jeroen., L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically

resolved carbon nanotubes. *Nature*, V.391, Issue 6662, pp. 59-62 (1998)

<https://doi.org/10.1038/34139>

64. M. Ahlskog, C. Laurent, M. Baxendale, M. Huhtala. Electronic properties and application of carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 2, 139-161 (2004).

<https://research.aalto.fi/fi/publications/electronic-properties-and-applications-of-carbon-nanotubes>

65. J. Gonzalez. Electronic properties of carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., V. 3, 163-180 (2004).

https://espace.library.uq.edu.au/view/uq:320902/encyclp_of_nanoscience.

66. M. Menon, D. S. Srivastava. Carbon nanotube based molecular electronic devices. *J. Mater. Res.*, 13, 9, 2357-2361 (2001).

<https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0328>

67. A. Rochefort and P. Avouris. Quantum size effects in carbon nanotube intramolecular junction. *Nano Lett.* 2, 3, 253-256 (2002);

<https://doi.org/10.1021/nl015705t>

68. J. Yi, G. Cuniberti, M. Porto. Modeling of carbon-based nanojunctions, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., V. 5, 607-617 (2004).

https://espace.library.uq.edu.au/view/uq:320902/encyclp_of_nanoscience.

69. C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and nano-molecular devices. *Nature* (London) 408, 541-548 (2000).

<https://doi.org/10.1038/35046000>

70. P. Jarillo-Herrero, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven. Quantum supercurrent transistors in carbon nanutubes. *Nature*, 439, 953 (2006).

<https://doi.org/10.1038/nature04550>

71. P. Groning, L. Nilsson, P. Ruffieux, R. Clergereaux, and O. Groning. Carbon

nanostructures for cold electron sources, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. By H. S. Nalwa. Armer. Sci. Puble., v. 1, 547-579, (2004)

<https://doi.org/10.1002/adem.200310098>

72. Y. Cheng, O. Zhou. Electron field emission from carbon nanotubes. *C. R. Physique* 4, 1021 (2003).

[https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(03\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(03)00103-8)

73. C.-Y. Li and T.-W. Chou Strain and pressure sensing using single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 15, 1493-1496 (2004).

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/11/021>

74. H. W. Kroto. Symmetry, space, stars, and C60. *Rev. Mod. Phys.*, 69, 3, 703-722 (1997).

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.703>

75. R. Smalley. Discovering the fullerenes. *Mod. Phys.*, 69 3 723-730 (1997)

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.723>

76. Talal Yusaf, Abu Shadate Faisal Mahamude, Kaniz Farhana et al.,

A Comprehensive Review on Graphene Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications Sustainability 2022, 14(19), p. 1-32, 12336; <https://doi.org/10.3390/su141912336>

77. Berger, C. et al. «Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene», Science 312, 1191 (2006)
<https://doi.org/10.1126/science.1125925>

78. J. Hassel et al. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene. Phys. Rev. Lett. 100, 125504 (2008).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.125504>

79. Avouris, P., Chen, Z. & Perebeinos, V. Carbon-based electronics. Nature Nanotech 2, 605-615 (2007)
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.300>

80. N. A. Havryliuk, E. N. Shevchuk, G. P. Prihod'ko, M. T. Kartel. Оксид графену: одержання, властивості, застосування (огляд). Хімія, фізика та технологія поверхні, 2015, 6 (4), 413-448.
DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp06.04.413>

81. Malik P., Katyal V., Malik V., Asatkar A., Inwati G., Mukherjee T. K. Nanobiosensors: concepts and variations. ISRN Nanomaterials. 2013. Vol. 2013. Article ID 327435, 9 pages.
<https://doi.org/10.1155/2013/327435>

82. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури: навч. посіб. Львів: Львів. політехніка, 2009. 580 с.
https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2021/Zayachuk_2009_581

83. Довгій Я. Фулерени // Світ фізики. – 2000. – №3. – С. 10–17
https://physics.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/svit_fizyky_2000_03

84. I. Donchev, Y. Bondaruk, D. Dyachok, L. Pan'kiv, I. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, O. Zubrytska, T. Kavetsky, D. Fink, A. Kiv. Computer modeling of biological contaminants in a track biosensor // *Acta Carpathica*, 2022, V.1(37), P.5-13.

<https://doi.org/10.32782/2450-8640.2022.1.1>

85. Слада, С. С. Виробництво ПВХ плівки стійкої до дії УФ - опромінення: магістерська дис.: Хімічні технології та інженерія/ Слада Станіслав Сергійович. - Київ, 2022. - 77 с.

<https://ela.kpi.ua/handle/123456789/58206>

86. I. Donchev, Y. Bondaruk, D. Fink, T. Kavetsky, M. Kushniyazova, L. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, O. Zubrytska, A. Vinkovskaya, D. Dyachok, A. Kiv. Optimization of ion track characteristics in a track biosensor // *Acta Carpathica*, 2022, V.2(38), P.31-37.

<https://doi.org/10.32782/2450-8640.2022.2.4>

87. R. Podeszwa and V. Buch. Structure and Dynamics of Orientational Defects in Ice. *Phys. Rev. Lett.* (1999), V. 83, 4570

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4570>

88. I. I. Donchev, T.S. Kavetsky, O.R. Mushynska, O.V. Zubrytska, I.V. Briukhovetska, A.M. Pryima, H.Y. Kovalchuk, N.K. Hoivanovych, L.M. Kropyvnytska, Y.Y. Pavlyshak, T.B. Skrobach, G.M. Kossak, V.I. Stakhiv, S.S. Monastyrskaya, A.E. Kiv. Computer model of track biosensor // *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, 2022, V.25, #4, P.441-445. (Scopus, WoS, SJR = 0.19, Q3 – Electrical and Electronic Engineering; Open Access)

<https://doi.org/10.15407/spqeo25.04.441>

89. Доманцевич Н. І. Вплив УФ-випромінювання та атмосферних факторів на паропроникність тонкоплівкових

модифікованих поліетиленових матеріалів / Н. І. Доманцевич, О. І. Аксіментьєва, Б. П. Яцишин // Фізика і хімія твердого тіла. - 2022. - Т. 23. - № 2. - С. 216-221

<http://hdl.handle.net/123456789/12759>

90. Zimmermann R. L., Ila D., Jenkins G.M., Maleki H., Poker D. B. Ion beam promoted lithium absorption in glassy polymeric carbon. Nucl. Instrum. Methods Phys.

Res. B. 1995. 106. P. 550–554.

[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00768-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00768-7)

91. Lithium encapsulation in etched nuclear pores in polyethylene terephthalate. G. Ceccio, A. Cannavò, P. Horak, A. Torrisi, V. Hnatowicz, Y.P. Apel, J. Vacik, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 469 (2020): 19-23.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.02.029>

92. Distribution of lithium in doped nuclear pores of polyethylene terephthalate by neutron depth profiling. G. Ceccio, P. Horak, A. Cannavò, A. Torrisi, V. Hnatowicz, J. Vacik, Radiation Effects and Defects in Solids 175.3-4 (2020): 325-331.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1701464>

93. Ion transmission spectroscopy of pores filled with Au nanoparticles. G. Ceccio, J. Vacik, S. Trusso, A. Cannavò, P. Horak, V. Hnatowicz, Y.P. Apel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 491 (2021): 29-33.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.01.016>

94. Study of wettability of polyethylene membranes for food packaging. S. Vasi, G. Ceccio, A. Cannavò, P. Pleskunov, J. Vacík, Sustainability 14.10 (2022): 5863.

<https://doi.org/10.3390/su14105863>

95. Etching and Doping of Pores in Polyethylene Terephthalate Analyzed by Ion Transmission Spectroscopy and Nuclear Depth Profiling. G. Ceccio, J. Vacik, J. Siegel, A. Cannavó, A. Choukourov, P. Pleskunov, M. Tosca, D. Fink, *Membranes* 12.11 (2022): 1061.

<https://doi.org/10.3390/membranes12111061>

96. Ion Track Etching Revisited: Influence of Aging on Parameters of Irradiated Polymers as Required for Advanced Devices. Y. Bondaruk, A. Kiv, L. Alfonta, H. Garcia-Arellano, J. Vacik, G. Muñoz Hernández, V. Hnatowicz, I. Donchev, and D. Fink. NATO Science for Peace and Security Series - A: Chemistry and Biology. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN Odessa, Ukraine 2– 6 October 2019, P.149–170

https://doi.org/10.1007/978-94-024-2030-2_10

97. D. Fink, H. Gerardo Muñoz, L. Alfonta, Y. Mandabi, J. F. Dias, C.T. de Souza, L.E. Bacakova, J. Vacík, V. Hnatowicz and A.E. Kiv, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics 2 (2012) 269-279.

https://doi.org/10.1007/978-94-007-4119-5_24

98. Orientational disorder in solvent-free solid C70 / Vaughan G. B., Heiey P. A., Luzzi D. E. et al. *Science*. 1991. Vol. 254, no. 5036. P. 1350–1353.

<https://doi.org/10.1126/science.254.5036.1350>

99. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures / L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil et al. *Science*. 2012. Vol. 335, no. 6071. P. 947-950.

<https://doi.org/10.1126/science.1218461>

100. N. Mykytenko, D. Fink, A. Kiv, Computer modeling of ion current pulsations in track-containing foils, *Journal of Computational Science*, vol. 6, 2015, p. 34–39

<https://doi.org/10.1016/j.jocs.2014.10.005>

101. Mykytenko, N. O. (2016). Radiation-induced formation of “heavy” clusters in binary crystals. *Ukrainian Journal of Physics*, 61 (3), 223-228.

<http://jnas.nbu.gov.ua/article/UJRN-0000732183>

102. Н. О. Микитенко, Новий підхід у використанні молекулярної динаміки для дослідження радіаційних процесів, *Фізика і хімія твердого тіла* т. 16 № 3, 2015, с.453.

<https://doi.org/10.15330/pcss.16.3.453-457>

103. L. Meshi, G. Yaniv, P. Horak, J. Vacik, N. Mykytenko, G. Rafailov, I. Dahan, D. Fuks, and A. Kiv, *Materials* 11, 228 (2018).

<https://doi.org/10.3390/ma11020228>

104. Apel PY, Fink D (2004) Ion-track etching. In: Fink D (ed) *Transport processes in ion-irradiated polymers*. Springer series in materials science, vol 65, pp 147–202

<https://doi.org/10.1007/978-3-662-10608-2>

105. Smutok O., Kavetsky T., Serkiz R., Gonchar M. A novel mediatorless biosensor for non-invasive L-lactate analysis of human liquids based on flavocytochrome b2 from *Ogataea polymorpha* immobilized on gold nanolayers // International Conference “Non-conventional Yeasts: From Basic Research to Application” (Rzeszow, Poland, 15-18 May, 2018) *Book of Abstracts*. – Rzeszow, 2018. – P. 162

<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.04.192>

106. Mykytenko N. Some particular cases of multi-layer feed-forward networks modelling/N. Mykytenko, Ye. Sedov //

Computer Modelling and New Technologies – 2011. - V.15, №4.
- P. 28–34

http://www.cmnt.lv/upload-files/ns_3915_4_cmnt2011.pdf

107. Fink D (2004) Ion-beam radiochemistry. In: Fink D (ed) Fundamentals of ion-irradiated polymers. Springer series in materials science vol 63, pp 251–307

<https://doi.org/10.1007/978-3-662-07326-1>

108. Awasti K (2006) Transport through track etched polymeric blend membrane. Bull Mater Sci 29:261–264

<https://doi.org/10.1007/BF02706494>

109. Bethge K (ed) (1990) Ion track and microtechnology; principles and application. F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH., Braunschweig.

<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-322-83103-3>

110. Mykytenko N, Fink D, Kiv A, Generalized model of pulsating track device, Computer Modelling & New Technologies 2014 18(1), p.7-12.

http://www.cmnt.lv/upload-files/ns_31art01_1801_02_KIV_ET_Nat.pdf

111. Mykytenko, A. Kiv, D. Fuks, Correlation Selection of Perovskites with Optimal Parameters, Journal of Material Science: Materials in Electronics, vol. 9, 2015

<https://doi.org/10.5185/amlett.2016.5918>

112. M. Ali, M. N. Tahir, Z. Siwy, R. Neumann, W. Tremel, W. Ensinger, Hydrogen Peroxide Sensing with Horseradish Peroxidase Modified Polymer Single Conical Nanochannels. Anal. Chem. 83 (2011) 1673-1680

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac102795a>

113. Humberto Garcia Arellano, Gerardo Munoz Hernandez, Dietmar Fink, Jiri Vacik, Vladimir Hnatowicz, Lital Alfon-

ta, Arik Kiv, Dependence of Yield of Nuclear Track-Biosensors on Track Radius and Analyte Concentration, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B 420 (2018) 69-75

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.010>

114. Features of chemical etching of track structures. / A. Vinkovskaya et al. Acta Carpathica. 2023, Vol. 2(40), c 107-113
<https://doi.org/10.32782/2450-8640.2023.2.12>

115. Ion track etching in polyethylene-terephthalate studied by charge particle transmission technique. J. Vacik, V. Hnatowicz, V. Havranek, D. Fink, P. Apel, P. Horak, G. Ceccio, A. Cannavo & A. Torrisci, Radiation Effects and Defects in Solids 174 (1-2) (2019) 148-157.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1579214>

116. Reconstruction of three dimensional range and damage distributions by a modified tomographic technique. D. Fink, M. Müller, L. Wang; J. Appl. Phys. 68 (1990) 958.

<https://doi.org/10.1063/1.346660>

117. Collective interactions in ion track electronics. D. Fink, A. Kiv, D. Fuks, G. Munoz H., S.A. Cruz, W.R. Fahrner, K. Hoppe, Computer Modelling and New Technologies 15 (2011) 7-18.

https://www.researchgate.net/publication/255591013_Collective_Interaction_in_Ion_TrackElectronics

118. Kay E, Humair B, Denervaud V, Riedel K, Spahr S, Eberl L, Valverde C, Haas D 2006. Two GacA-dependent small RNAs modulate the quorum-sensing response in *Pseudomonas aeruginosa*. J Bacteriol 188: 6026–6033

<https://doi.org/10.1128/JB.00409-06>

119. Al₂O₃ Nanopore Sensors for Single Molecule DNA Detection; B. M. Venkatesan, A. B. Shah, J. M. Zuo and R. Bashir;

Microscopy and Microanalysis, Volume 16, Issue S2, 1 July 2010, Pages 1662–1663,

<https://doi.org/10.1017/S1431927610054206>

120. D. Fink, P.Yu. Apel, R. H. Iyer, Ion-Track Applications, in: Transport processes in ion-irradiated polymers. D. Fink, ed. Springer Series in Materials Science V 65, Berlin, Heidelberg 2004, p. 280 -282.

<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-10608-2>

121. C. T. Souza, E. M. Stori, D. Fink, V. Vacik, V. Švorčík, R. M. Papaléo, L. Amaral, J. F. Dias, Electronic behavior of micro-structured polymer foils immersed in electrolyte, Nucl. Instr. Meth. B(2013).

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.031>

122. L. Alfonta, Y. Mandabi, L. Bacakova, J.F. Dias, D.Fink, A.Kiv, D.Fuks, G.Muñoz H. R. M. Papaleo, C.T. De Souza, J.Vacík, V.Hnatowicz, Status And Perspectives Of Ion Track Electronics For advanced biosensing. In: Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security, Eds. Y. N. Shunin and A. E. Kiv, Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security, Riga, Latvia, 20–23 June 2011, pp. 269-279. Published by Springer, Dordrecht 2012

<https://doi.org/10.1007/978-94007-4119-5>

123. D. Fink, S. A. Cruz, G. Muñoz H, A. Kiv, 2010, Current spikes in polymeric latent and funnel-type ion tracks. 2011, Radiation. Effects and Defects Solids 166 (5): 373-388.

DOI: 10.1080/10420150.2011.556116

124 P. M. Raveesha, K. Hareesh, S.D. Dhole, K. Asokan & Ganesh Sanjeev (2019) Comparative study on low energy ion

beam modification of thermoplastic polymers, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 174:5-6, 406-418.

<https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1596108>

125. Fink, D., Muñoz, G. H., Vacik, J., and Alfonta, L., 2011b, Pulsed Biosensing *IEEE Sensors Journal* (Volume: 11, Issue: 4, April 2011), pp.1084-1087

<https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2073461>

126. Alfonta, L., Bukelman, O., Chandra, A., Fahrner, W.R., Fink, D., Fuks, D., Golovanov, V., Hnatowicz, V., Hoppe, K., Kiv, A., Klinkovich, I., Landau, M., Morante, J.R., Tkachenko, N.V., Vacik J., and Valden, M., 2009, Strategies towards advanced ion track-based biosensors. *Radiation Effects & Defects in Solids* 164: 431 – 437.

<https://doi.org/10.1080/10420150902949522>

127. Uberuaga, B. P., Montalenti, F., Germann, T.C., Voter, A.F.: *Handbook of Materials Modeling, Part A: Methods*. Springer – Verlag (2005)

https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8_32

128. D. Fink, J. Rojas-Chapana, A. Petrov, H. Tributsch, D. Friedrich, U. Küppers, M. Wilhelm, P.Yu. Apel, A. Zrineh, The “Artificial Ostrich Eggshell” Project: Sterilizing polymer foils for food industry and medicine. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 2006, 1458–1470

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.10.022>

Для нотаток

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**Іван Дончев, Тарас Кавецький,
Дмитро Дячок, Арік Ків, Юлія Кухаж,
Наталія Гойванович, Світлана Волошанська**

НАНОСТРУКТУРИ І БІОСЕНСОРИКА

Монографія

Макетування та верстка
Василь Герман

Дизайн обкладинки
Олег Лазебний

Здано до набору 22.07.2024 р. Підписано до друку 30.09.2024 р.
Гарнітура Times New Roman. Формат 60х84 1/16.
Друк офсетний. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 8,31. Зам. № 12120.
Наклад 50 примірників.

Свідцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 2509 від 30.05.2006 р.

Друк ПП «ПОСВІТ»
Адреса: вул. І. Мазепи, 7, м. Дрогобич, 82100 Україна
e-mail: posvitdruk@gmail.com