

УДК 621:620.22, 669:53; 533.9+538.9(06)

ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ РОЗВИТКУ ТЕРМОМЕТРІЇ

Богорош О. Т., Воронов С. О., Котовський В. Й.

Фізико-технічний інститут Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», м. Київ, Україна

У роботі наведено огляд сучасних технічних розробок в сфері наномасштабної термометрії і надається опис переваг можливостей їх використання. Розглянуто еволюцію розробки термометрії й доведення сучасних конструкцій до нанорозмірних розмірів, у тому числі динамічний нанотермометр на основі надструктурних наночасток, вуглецевих нанотрубок, начинених фулеренами тощо. У сфері сучасних нано- і біотехнологій досягнення вимагають застосування точної термометрії, де неможливо здійснювати вимірювання за допомогою традиційних методів. Однак, розробка нанорозмірного термометра – проблема, пов'язана не тільки з розміром, але також з потребою у матеріалах із новими фізико-хімічними та термодинамічними властивостями. Тому особливу увагу приділено новому напрямку в термометрії – просування в сфері створення теплових датчиків із використанням молекулярних і біологічних часток, а також нанорозмірних надструктур.

***Ключові слова:** температура, термочутливі матеріали, нанотехнології, нанотрубки, фулерени, нанотермометрія.*

Вступ. Постановка задачі

Термометрія із моменту її виникнення постійно набуває конструктивних змін. Історія розвитку вимірювань температури та їх конструктивні зміни розглянуті у даній роботі. Діапазон вимірювань температур у різних середовищах має свої межі залежно від поставлених практичних завдань, але не охоплює сфери застосування термометрів опору та вимірювання електрорушійної сили (ЕРС).

Актуальною цікавою темою дослідження є точне вимірювання температури із високою роздільною здатністю. Досягнення в сфері сучасних нано- і біотехнологій вимагають використання точної термометрії аж до нанорозмірного режиму, де неможливо здійснювати вимірювання за допомогою традиційних методів. Розробка нанорозмірного термометра є проблемою, пов'язаною не лише із розміром, але також і з потребою в матеріалах із новими фізичними властивостями, оскільки всі фізико-хімічні та термодинамічні властивості докорінним чином змінюються при використанні настільки дрібного масштабу.

З моменту першої спроби розробки термометра із числовою шкалою, зробленою Галілео Галілеєм в 1593 р., точне вимірювання температури завжди було перспективною областю досліджень. Наразі розроблено багато технологій, заснованих на термочутливих матеріалах: теплова реакція, розширення/скорочення об'єму, а також термооптичні та електронні властивості. Останні досягнення в області створення нанорозмірних приладів, наприклад, флюїдних каналів, інтегральних схем, а також електронних і біологічних приладів, вимагають наявності більш точних термометрів з високою роздільною здатністю, ніж ті, які були раніше, для того, щоб досліджувати процеси теплообміну і теп-

лових реакцій. Розробка нанорозмірних термометрів - це питання не лише розмірності, але також і маніпуляцій із новими фізичними властивостями матеріалів.

Отже, зміни фізико-хімічних властивостей матеріалів призводять до створення корінних відмінностей між макро- і нано- режимами. Слід також врахувати і несподіваний теплообмін, і динаміку теплової енергії в межах замкнених нанорозмірних вимірювань. У просторово обмежених областях рідких і твердих матеріалів розробка нанорозмірних теплових датчиків могла б задовольняти і вимозі точності, і вимозі роздільної здатності. Подібні технології точного локального вимірювання температури датчиками необхідні у багатьох сферах. Наприклад, реєстрація параметрів термодинамічного потоку із високою роздільною здатністю, яка є важливою в нанолітографічних моделях інтегральних схем для підвищення стабільності, при діагностиці та лікуванні пошкоджених, або таких, що мають захворювання, кровоносних судин і спинного мозку, де необхідно отримувати теплове зображення із високою точністю та високою роздільною здатністю. Вимоги до просторової роздільної здатності температурних профільних зображень при використанні в електронних і біологічних приладах (особливо в нанофлюїдиці) також стають усе більш строгими. Вимірювання локальної температури в окремій клітині в об'ємах менш ніж 10^{-18} л є переднім фронтом сучасних технологій. Розробка термометрів, які можуть експлуатуватися при просторових обмеженнях експлуатаційного середовища повинна здійснюватися із використанням нанорозмірних чутливих модулів із високою точністю, які потенційно можуть бути використані для біологічних цілей завдяки своїй біологічній сумісності. У цій короткій статті ми торкаємося сучасних розробок різних нанорозмірних термометрів, описуємо їх переваги і можливість використання. Зокрема, розробка теплових датчиків із використанням молекулярних і біологічних часток, а також нанорозмірних надструктур, виділяється як новий підхід до розвитку термометрії.

Нанолітографічна термометрія

Одним із поширених способів для ведення спостережень за локальною температурою є використання термоелектричного детектора, створеного літографічно або методом послідовного осадження. Такі методи виготовлення застосовні для нанорозмірних датчиків температури і термопар на основі напівпровідникових матеріалів, або металів. Для того, щоб нанести один метал на наносмужки, зроблені з іншого металу, для створення нанорозмірного біметалічного датчика, використовується технологія вакуумного напилення. Параметричний відгук, наприклад, нанорозмірного з'єднання платини і вольфраму Pt/W (із домішками галію Ga в обох металах) дає температурний коефіцієнт $5,4 \text{ мВ}/^\circ\text{C}$, що в 130 разів більше, ніж в звичайних термопарах. Літографія робить можливим з'єднання двох нанодротяних електродів типів p- і n- на підложки для того, щоб створювати нанорозмірні термопари, з'єднані паралельно. Атомно-силова мікроскопія може створювати відображення

термічного реагування підкладок за допомогою провідного полімеру або скануючої голівки з вуглецевою нанотрубкою (CNT). Для підвищення просторової роздільної здатності температурних вимірювань також використовується нанорозмірний капілярний ефект.

В усіх перерахованих термометрах, просторова роздільна здатність здебільшого визначається геометричним розміром термопар. Крім того, в нанорозмірному капілярі, наприклад, прилад вимірює температуру швидше в місці дотику модуля датчика капіляра з областю виявлення, ніж в самій рідині. Це може бути потенційним недоліком через складність механізму передачі тепла усередині капіляра, перешкоди з боку вживаних електричного або електромагнітного полів і порушення параметрів потоку динамічної системи.

Термометрія на основі наноматеріалів

Потреба в термометричній технології досягла такого рівня, коли вживання традиційних мікророзмірних матеріалів вже недостатньо. Недоліки традиційних технологій є, здебільше, наслідком внутрішніх властивостей матеріалів, з яких виготовлений термометр, таких як, неправильна форма, розподіл за розмірами і шорсткість поверхні, які можуть привести до малого співвідношення сигнал/шум (S/N). За останнє десятиліття досягнення синтезу наноматеріалів спричинили створення нових розробок в області нанорозмірної термометрії. Типовим прикладом є використання вуглецевих нанотрубок (CNT). Тонка плівка (7 нм) CNT утворює відносно простий термометр із діапазоном вимірювань 100 – 327°C у вакуумі. Температура довкілля нанотрубки точно відповідає збудженню поля та струму емісії прикладеного електронного поля. Наноструктурні плівки з сульфіду свинцю PBS також є засобом створення безконтактних термометрів завдяки широкому діапазону вимірювань від 200 до 1200°C. Гао та ін. повідомляють про нанорозмірний термометр, який є аналогічним за формою традиційному ртутному термометру, але в мільярд разів менше його. Він складається з наповнених галієм (Ga) нанотрубок з вуглецю/оксиду марганцю, в яких Ga служить індикатором температури завдяки розширенню і скороченню усередині нанотрубки в діапазоні 30 – 205°C (рис. 1).

Такі термометри із вуглецевими нанотрубками або нанотрубками з окислу марганцю мають великий потенціал для використання в середовищах із надвисокими температурами завдяки своїм чудовим тепловим якостям. Проте, одним з істотних недоліків тут є той факт, що для такого нанотермометра потрібна камера високого вакууму, наприклад, трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ), для причитування, попередньої ідентифікації та калібрування, незважаючи навіть на те, що вимірювання температури можна здійснювати у повітрі. Лише розробка іншого методу перетворення сигналу може надати можливість здолати дану проблему.

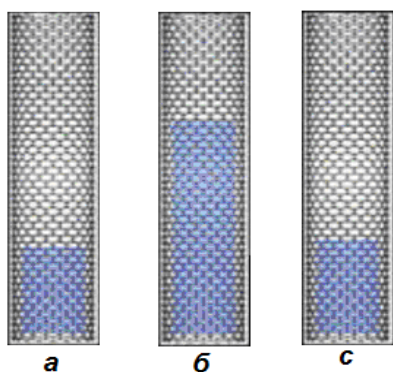


Рис. 1. Вуглецевий нанотермометр, наповнений Ga, що показує розширення Ga усередині CNT при температурах (а) 58°C, (б) 490°C, і (с) 45°C

Термометрія з флуоресцентними матеріалами

Окрім електронного та мікроскопічного аналізу температури, розроблялися також методи оптичного виявлення. Подібні технології ґрунтуються на інтенсивності та зміні положення піків люмінесцентних кристалічних матеріалів. Швидкість безвипромінювального енергетичного переходу і тривалість збудженого стану відповідають температурі. Наприклад, зрушення фази та розпад впродовж терміну існування люмінофорних рубінів ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$); $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy ; і $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Nd знаходиться в лінійній залежності від температури. Окрім кристалів люмінофорів, також використовувався флуоресцентний фарбник, наприклад, родамін В у мікрофлюїдному каналі. Термічна характеристика може відстежуватися за допомогою мікроскопії або спектрофотометрії з діапазоном 0,03 – 3,5°C для вимірювання температури однієї живої клітини для діагностики рака. Відомий термометр в обмеженому діапазоні температур з часток CdTe і $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, що дають оборотну лінійну температурну характеристику в межах фізіологічного діапазону.

Молекулярна термометрія/термометрія з біоматеріалів

Новим захоплюючим підходом до вимірювання температури є використання температурно залежних молекул або біочасток, що ґрунтується на термотрансформуємому відгуку, який дає в результаті високу роздільну здатність і збільшену біологічну сумісність завдяки зменшеному розміру часток і безпосередньої застосовності при біомедико/клінічному виявленні та отриманні зображення. Наприклад, зміна двониткової структури ДНК від В- до Z-DNA говорить про потенціальну можливість використання як молекулярного нанотермометра. Рівновага між конформаціями Z- і В- може контролюватися за допомогою температури. Конформаційна зміна температурно-чутливої РНК може відстежуватися за допомогою ультрафіолетової та ядерно-магнітної резонансної спектроскопії.

Термометрія нанорозмірних надструктур

Молекулярні пружинні складки та надструктури можуть бути особливо добре пристосовані для термометрії при біологічних дослідженнях, що включає динамічну надструктуру двох типів наночасток, сполучених полімерними спей-

серами, які діють як молекулярні пружини у водній фазі (рис. 2) за зміною конформації поліетіленгліколю (PEG) в температурному діапазоні 2 – 60°C.

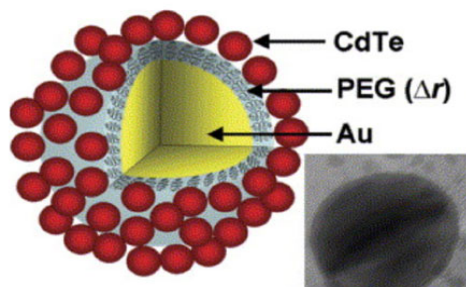


Рис. 2. Динамічний нанотермометр на основі надструктурних наночасток

Нанотехнології майбутнього

Наразі найбільш актуальним напрямом розвитку термометрії є нанотехнології, де потрібні зменшення габаритів і відповідні градування. Так, наприклад, параметричний відгук нанорозмірного з'єднання платини і вольфраму Pt/W (із домішками галію Ga в обох металах) надає температурний коефіцієнт в 130 разів більше, ніж у звичайних термопарах із біметалів, хром-нікелю тощо. У той же час вуглецевий нанотермометр, наповнений Ga, показує розширення Ga усередині вуглецевих нанотрубок від 45 до 450°C, а люмінофорні рубіни від 0,03 до 3,5°C подібні молекулярним нанотермометрам із наночастиць CdTe на плівках із поліетіленгліколю PEG на Au в межах фізіологічного діапазону 20 – 60°C.

У майбутньому може використовуватись топографія та нанотермометрія при модифікації схеми скануючої атомно-силової мікроскопії, рН-метрії та термометри від -50 °C до +200 °C. Разом із тим дослідження показали, що на основі вуглецевих нанотрубок є можливість отримати нанотермометри у вигляді у порожнечі усередині нанотрубок, де у вуглецевих каркасних структурах можна помістити молекули, або нанокластери будь-якої речовини, які у подальшому можна використовувати у якості наноконтейнера для нанотермометрії.

Водночас, були отримані багатошарові нанотрубки, які можуть перетворюватися в телескопічні нанорозмірні конструкції, в тому числі з начинкою і виштовхуванням наночастинок із внутрішніх порожнин нанотрубок (див. зображення, отримані методом скануючої електронної мікроскопії (А) – вихідні нанотрубки, (В) CNT-OH, (С) CNT-NH₂, (D) C₆₀-d-CNTs) та (рис. 3).

Багато зусиль треба для закріплення квантових крапок на вуглецевій нанотрубці для локалізації лікарських засобів і термометрії на нанорівні, наприклад у системах ДНК.

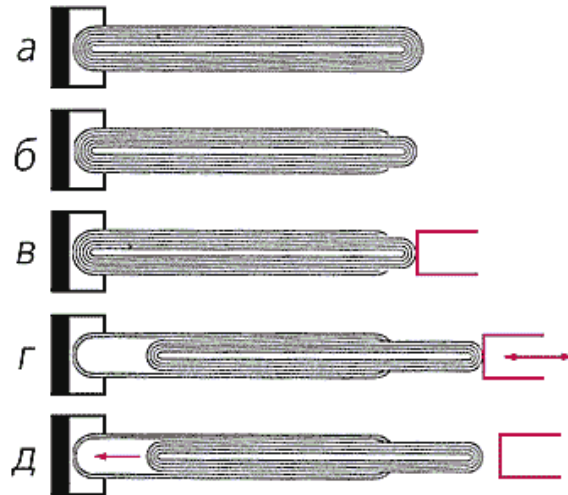


Рис. 3. Створення телескопічної нанотрубної системи, де: а) вихідна нанотрубка; б) нанотрубка після видалення зовнішніх шарів на вершині; в) нанотрубка із маніпулятором; г) рух маніпулятора викликає оборотне переміщення внутрішніх шарів нанотрубки щодо зовнішніх; д) від'єднання маніпулятора від нанотрубки призводить до повернення внутрішніх шарів нанотрубки у вихідне положення

Висновки

Розглянуто проблеми створення точної термометрії в нанорозмірній області з можливим застосуванням у біотехнології та нанобіотехнології.

Крім розмірів термометрів, конструктори для їх створення повинні враховувати їх нові фізичні, хімічні та термодинамічні властивості матеріалів, а також можливість застосування нових термометрів і приладів нанотермометрії в локальних точках в майбутньому.

Література

1. Головин Ю. И. Нанотехнологическая революция стартовала! // Природа. – 2004. – № 1. – С. 25 – 36.
2. Нанорозмірний термометр: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=521; <http://scilib.com/article/171.html>
3. W. E. Тео. Nanotechnology 17, R89 (2006).
4. Фізика твердого тіла, 2008, том 50, вып. 8 Структура и диэлектрический отклик наноконкомпозитных твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ 1495.
5. M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov. Ferroelectrics 348, 67 (2007).
5. <http://www.ioffe.rssi.ru/journals/ftt/2008/08/p1489-1495.pdf>.
6. Гусев А. В. Нанокристаллические материалы / А. В. Гусев, А. А. Ремпель – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
7. Богорош О. Т. Навчальний посібник до курсу «Нові речовини та матеріали», том 3, Наноматеріали і матеріали з унікальними властивостями. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 187 с.

Надійшла до редакції
14 листопада 2013 року

© Богорош О. Т., Воронов С. О., Котовський В. Й., 2013