

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. М. Анищик, В. М. Капцевич, Н. К. Толочко

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальности 1-31 04 01 Физика (по направлениям)*

Минск
БГАТУ
2014

УДК 620.22(07)
ББК 30.3я7
А67

Рецензенты:
кафедра электронной техники и технологии Белорусского
государственного университета информатики и радиоэлектроники;
директор Научного инженерного центра «Плазмотег»
Физико-технического института НАН Беларуси, доктор технических наук,
доцент *И. Л. Поболь*

Анищик, В. М.

А67 Интеллектуальные материалы : пособие / В. М. Анищик,
В. М. Капцевич, Н. К. Толочко; под ред. Н. К. Толочко. –
Минск : БГАТУ, 2014. – 316 с.
ISBN 978-985-519-643-4.

Рассмотрены разнообразные виды интеллектуальных материалов, особен-
ности их структуры и свойств, а также их применение в различных областях
техники.

Для студентов естественнонаучных и технических факультетов высших
учебных заведений.

**УДК 620.22(07)
ББК 30.3я7**

ISBN 978-985-519-643-4

© БГАТУ, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ГЛАВА 1. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТАМИ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ.	8
1.1. Материалы с обратным пьезоэлектрическим эффектом.....	8
1.2. Электрострикционные материалы.....	22
1.3. Магнестрикционные материалы.....	25
1.4. Полимерные гели с эффектами набухания и коллапса..	29
1.5. Ауксетичные материалы.....	39
1.6. Материалы с эффектами нелинейной упругости.....	44
1.7. Сплавы с эффектом памяти формы	45
1.8. Термобиметаллические материалы.....	56
1.9. Электроактивные полимеры.....	60
1.10. Магнитоэластики.....	63
1.11. Материалы с эффектом адаптивного изменения формы.....	66
ГЛАВА 2. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	70
2.1. Пирозлектрические и электрокалорические материалы	70
2.2. Материалы с прямым пьезоэлектрическим эффектом	76
2.3. Акустоэлектрические материалы.....	86
2.4. Магнитоупругие материалы	88
2.5. Мультиферроики.....	91
2.6. Термоэлектрические материалы.....	94
2.7. Терромагнитные материалы.....	99
2.8. Материалы с гальваномагнитными эффектами.....	100
2.9. Терморезистивные материалы.....	106
2.10. Тензорезистивные материалы.....	110
2.11. Фотоэлектрические материалы.....	113
2.12. Магнитокалорические материалы.....	121
2.13. Электро-, магнито- и пьезооптические материалы.....	124
2.14. Нелинейные оптические материалы.....	134
2.15. Хромогенные материалы	139
2.16. Люминесцентные материалы	147

ГЛАВА 3. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	166
3.1. Направленно-адгезивные материалы.....	166
3.2. Самосмазывающиеся материалы.....	167
3.3. Самоохлаждающиеся материалы.....	172
3.4. Самоочищающиеся материалы.....	174
3.5. Самоуплотняющиеся материалы.....	179
ГЛАВА 4. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	181
4.1. Биохромные материалы.....	181
4.2. Биоллюминесцентные материалы.....	184
4.3. Биodeградирующие материалы	188
4.4. Материалы для имплантатов	190
4.5. Материалы для систем управляемой доставки веществ.....	198
ГЛАВА 5. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ СТРУКТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ	208
5.1. Самодиагностирующиеся материалы.....	208
5.2. Самовосстанавливающиеся материалы.....	216
5.3. Саморазрушающиеся материалы.....	228
ГЛАВА 6. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ЖИДКОСТИ	233
6.1. Неньютоновские жидкости.....	233
6.2. Электро- и магнитореологические жидкости	238
6.3. Магнитные жидкости	246
ГЛАВА 7. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ	259
7.1. Наносенсоры.....	259
7.2. Наноактуаторы.....	274
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	311

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие человечества неразрывно связано с совершенствованием трудовой деятельности, которое находит свое отражение в техническом прогрессе, т.е. в появлении новых эффективных видов производства. Исторически технический прогресс условно можно представить в виде трех последовательных фаз: 1) инструментализация – применение ручных средств труда; 2) механизация – применение машинной техники взамен ручных средств труда; 3) автоматизация – применение саморегулирующих технических средств, частично или полностью освобождающих человека от непосредственного участия в процессе производства.

Современная техника характеризуется наличием разнообразных систем автоматического управления, повышающих эффективность ее функционирования. В последние годы все больше внимания уделяется разработке интеллектуальной техники, способной обеспечивать автоматическое управление своей работой путем соответствующего реагирования на изменения условий эксплуатации и технического состояния. Перспективным направлением создания такой техники является применение интеллектуальных материалов, что позволяет значительно упростить конструкцию соответствующих интеллектуальных устройств, повысить их надежность и расширить их функциональные возможности.

Интеллектуальные материалы – это разнообразные по химическому составу, структуре и агрегатному состоянию материалы, которые объединяет проявление свойств, значительно (обратимо или необратимо) изменяющихся в соответствии с изменяющимися условиями внешней среды, а также в силу особенностей их внутреннего строения. Такие материалы способны контролируемым образом реагировать на внешние и внутренние воздействия с целью обеспечения возможности выполнения ими определенных функций и, как следствие, обеспечения работоспособности изготовленных на их основе устройств в изменившихся условиях. Они также способны адаптироваться к новым условиям и самостоятельно регулировать степень своей реакции на новые условия в соответствии с уровнем их изменения.

Интеллектуальные материалы по виду выполняемых функций, определяющих их практическое применение, подразделяются на следующие типы:

- пассивные – материалы-сенсоры, которые способны реагировать на внешние или внутренние факторы, что позволяет их использовать для создания различных видов сенсоров (датчиков), устройств контроля и индикации;

- активные – материалы-актуаторы, которые, реагируя на внешние или внутренние факторы, способны оказывать непосредственное влияние на внешнюю среду или на свое строение и свойства, что позволяет их использовать для создания исполнительных устройств, выполняющих функции управления или регулирования, а также играющих роль приводных механизмов; особой разновидностью таких материалов являются материалы-трансформеры, которые, реагируя на внешние факторы, способны их трансформировать, в частности, изменять параметры внешних воздействий, а также преобразовывать один вид энергии в другой, что позволяет их использовать для создания различных видов преобразователей.

Интеллектуальные материалы в ответ на действие внешних или внутренних факторов могут характеризоваться проявлением эффектов изменения размеров и формы, физических, химических, биологических или структурных свойств. В отдельную группу выделяются жидкофазные интеллектуальные материалы, которые могут особым образом изменять свое структурное состояние или характер своего поведения.

Значительным стимулом для совершенствования существующих и создания новых интеллектуальных материалов является развитие нанотехнологий.

Многие интеллектуальные материалы имитируют свойства природных материалов или являются созданными на основе принципов, реализованных в живой природе. Такие материалы называются биомиметическими. Обращение к биологическим примерам, вдохновляющим ученых и инженеров к разработке новых материалов, обусловлено тем, что за миллиарды лет эволюции природа создала оптимальные живые конструкции, которые превосходят по эффективности конструкции, созданные человеком.

Существует большое разнообразие интеллектуальных материалов. Одни из них известны уже довольно давно, но в последние го-

ГЛАВА 1 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТАМИ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ

1.1. Материалы с обратным пьезоэлектрическим эффектом

Пьезоэлектричество («пьеzo» (piezo) заимствовано из греческого и означает «давлю») – явление возникновения поляризации диэлектрика под действием механических напряжений (прямой пьезоэлектрический эффект) и возникновения механических деформаций под действием электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект).

Пьезоэлектричество открыли французские физики братья Пьер и Жак Кюри в 1880-1881 годах.

Пьезоэффект наблюдается в диэлектриках, называемых пьезоэлектриками. К ним относятся некоторые виды монокристаллов, а также поликристаллических материалов, структура которых упорядочена предварительной поляризацией в электрическом поле (пьезокерамика).

Механизм пьезоэффекта объясняется возникновением или изменением дипольного момента элементарной ячейки кристаллической решетки в результате смещения элементарных электрических зарядов в ячейке под действием механических напряжений T (прямой пьезоэффект) или перемещением элементарных электрических зарядов под действием электрического поля напряженностью E и, как следствием, изменением средних расстояний между ними, т.е. деформацией (обратный пьезоэффект).

Прямой и обратный пьезоэффекты в первом приближении линейны и описываются линейными зависимостями, связывающими электрическую поляризацию P с механическим напряжением T (прямой пьезоэффект):

$$P = dT,$$

или деформацию S с напряженностью электрического поля E (обратный пьезоэффект):

$$S = dE,$$

где d – пьезомодуль (имеет одно и то же значение для прямого и обратного пьезоэффектов).

Схема проявления пьезоэффектов показана на рис. 1.1.

ды начали находить все более широкое использование в связи с развитием современной техники, другие – являются принципиально новыми, созданными в настоящее время. Все эти материалы характеризуются различным строением и свойствами, технологиями получения и сферами применения. Соответственно, для решения задач по их дальнейшему развитию необходимо основываться на научно-технических подходах, носящих междисциплинарный характер. Как следствие, специалистам, занимающимся проблемами интеллектуальной техники, необходимо владеть базовыми знаниями в области ряда смежных наук. В частности, специфическое распределение и уникальная интеграция сенсорных и актуаторных компонентов в интеллектуальных материалах и устройствах требуют при их разработке навыков комплексного решения сложных материаловедческих и конструкторско-технологических задач.

В настоящем пособии впервые предпринята попытка по возможности полно рассмотреть многочисленные виды интеллектуальных материалов, особенности их структуры, свойств, применения в различных устройствах.

Пособие предназначено для студентов естественнонаучных и технических факультетов высших учебных заведений. Оно также может быть полезно магистрантам, аспирантам, преподавателям высших учебных заведений, научным и инженерным работникам, интересующимся вопросами создания и применения новых материалов и технических устройств.

При написании книги использовались многочисленные литературные источники (монографии, учебные пособия, научные статьи), список которых представлен в конце книги.

Книга подготовлена коллективом авторов в следующем составе: доктор физико-математических наук, профессор В.М. Анищик (гл. 2, 7), доктор технических наук, профессор В.М. Капцевич (гл. 1, 2, 6, 7), доктор физико-математических наук, профессор Н.К. Толочко (гл. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

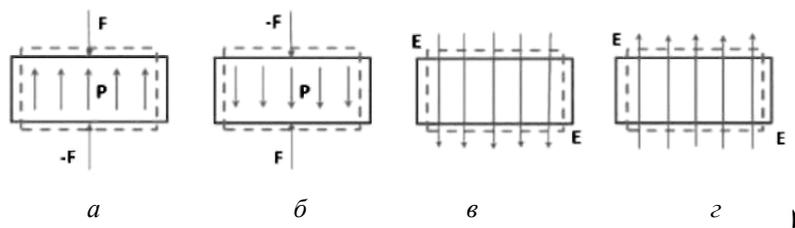


Рис. 1.1. Схеме проявления прямого (а, б) и обратного (в, г) пьезоэффектов: стрелками P и E изображены внешние воздействия – механическая сила и напряженность электрического поля; штриховыми линиями показаны контуры пьезоэлектрика до внешнего воздействия, сплошными линиями – контуры деформации пьезоэлектрика (для наглядности во много раз увеличены); P – вектор

Пьезоэлектрическими свойствами обладают кристаллы, у которых кристаллическая решетка не имеет центра симметрии, например, кристаллы кварца SiO_2 , сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (КДП) и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (АДП).

Кварц – широко распространенный в природе минерал. Наряду с природными используются синтетические кристаллы кварца.

Кристаллы сегнетовой соли, а также КДП, АДП и другие подобные им кристаллы выращиваются из водных растворов. Общими недостатками этих кристаллов, существенно ограничивающими их применение, являются хрупкость и гигроскопичность – влагопоглощение, из-за чего они в условиях повышенной влажности со временем растворяются, если их не покрыть специальными защитными пленками.

В настоящее время наиболее широко применяемый пьезоэлектрический материал – пьезокерамика. По физическим свойствам она является поликристаллическим сегнетоэлектриком.

Сегнетоэлектрики (названы по первому материалу, в котором был обнаружен сегнетоэлектрический эффект – сегнетова соль) – это твердые диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур собственным электрическим дипольным моментом, который может быть переориентирован за счёт приложения внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики характеризуются наличием в своем объеме доменов – областей спонтанной (самопроизвольной) поляризации.

По структуре неполяризованная пьезокерамика представляет собой совокупность зёрен (кристаллитов) со случайной ориентацией кристаллографических осей, причём каждое зерно имеет сложную доменную структуру, а полная спонтанная поляризация $P = 0$. В процессе поляризации в постоянном электрическом поле дипольные моменты доменов всех зёрен ориентируются вдоль направления поля. После выключения поля эта ориентация доменов в основном сохраняется, так что керамика приобретает полярную анизотропию (рис. 1.2).

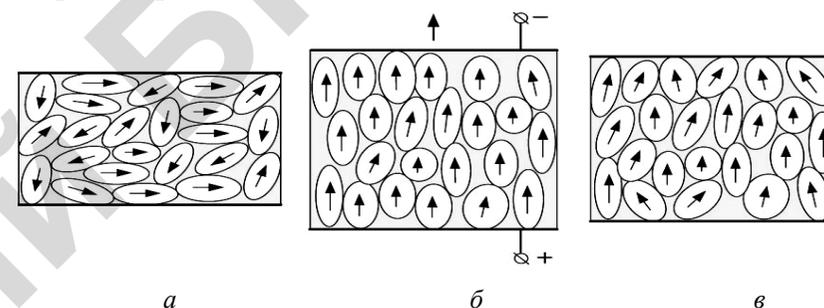


Рис. 1.2. Схема процесса поляризации: а – исходное состояние; б – состояние керамики в процессе действия электрического поля; в – конечное состояние

Путем изменения основного соотношения исходных материалов и введения добавок синтезируют разные пьезокерамические составы с определенными пьезоэлектрическими характеристиками. Большинство этих составов представляют собой химические соединения с формулой ABO_3 (например, титанат бария BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3) и различные твердые растворы на их основе (например, система $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$). Особенно широко применяются в качестве пьезоэлектриков составы системы $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ (так называемая система ЦТС).

Пьезоэлементы

Базовым компонентом любого пьезоэлектрического устройства является пьезопреобразователь. Основная часть его состоит из отдельных или объединенных в группы электрически и механически связанных друг с другом пьезоэлементов. В свою очередь, пьезоэлементы представляют собой изготовленные из пьезокерамики (или ионного

пьезоэлектрического материала) детали простой геометрической формы (пластины, диски, кольца, бруски, стержни, цилиндры и т.п.) с нанесенными на определенные ее поверхности электродами (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Пьезоэлементы

Технологический процесс изготовления пьезокерамических элементов включает следующие основные стадии: синтез материала (получение однородного мелкодисперсного порошка из исходного сырья – оксидов PbO, TiO₂, ZrO₂ и др.); формование и спекание заготовок (получение элемента заданной формы с плотной керамической структурой); нанесение металлических (обычно серебряных) электродов и поляризация керамики.

Механическое сжатие или растяжение, прикладываемое к поляризованному пьезокерамическому элементу, вызывает изменение дипольного момента, который, в свою очередь, создает электрическое напряжение (прямой пьезоэффект).

Если приложить к электродам пьезоэлемента электрическое напряжение, то в нем возникает механическое напряжение, которое приводит к его деформации (обратный пьезоэффект). Причем при подаче напряжения с противоположной напряжению поляризации полярностью, элемент станет короче и толще, а если к пьезокерамическому элементу приложить напряжение, совпадающее по полярности с напряжением поляризации, то элемент удлинится и станет тоньше. Если приложить переменное напряжение, то элемент будет удлиняться или укорачиваться циклически в соответствии с частотой приложенного напряжения.

Обычно пьезоэлементы по отдельности редко используются в качестве пьезопреобразователей, поскольку один пьезоэлемент может работать в весьма ограниченном диапазоне перемещений (0,01...0,1 мкм). Для расширения функциональных возможностей пьезопреобразователей, в частности, увеличения диапазона перемещений пьезоэлементы объединяют в более сложные конструкции.

На практике широкое распространение получили пьезопреобразователи пакетной конструкции. Они представляют собой набор из отдельных пьезоэлементов, число которых может находиться в

пределах от 5 до 200 шт. и определяется требуемым диапазоном перемещений (рис. 1.4). Небольшое перемещение каждого пьезоактивного слоя суммируется в общее перемещение, которое может достигать до 10 мкм и более.

В последние годы вместо пакетных конструкций все большее применение находят тонкопленочные многослойные конструкции,

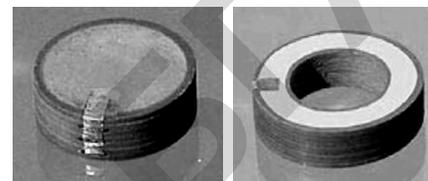


Рис. 1.4. Пакеты из пьезокерамических дисков и колец

состоящие из чередующихся тонких слоев пьезокерамики и электродов. В них каждый слой соединен с последующим слоем электрически параллельно. Смежные слои пьезокерамики поляризованы во встречном направлении, в результате перемещение, создаваемое структурой, является суммой перемещений всех слоев.

Многослойные пьезопреобразователи по сравнению с пакетными имеют более высокую деформацию и способны развивать значительные усилия пропорционально площади сечения. Вместе с тем они имеют большие значения собственной емкости, что объясняется большим количеством параллельно соединенных слоев керамики малой толщины. Этот недостаток приводит к снижению их быстродействия.

Особый практический интерес представляют биморфные пьезопреобразователи (рис. 1.5), которые состоят из соединенных между собой двух пьезоэлементов либо одного пьезоэлемента и металлической пластины.

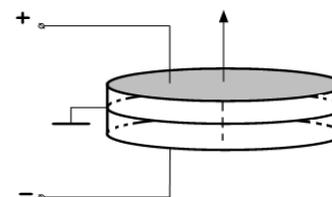


Рис. 1.5. Схема биморфного пьезокерамического преобразователя

Биморфная конструкция используется для увеличения диапазона линейных перемещений (до нескольких мм) и получения угловых перемещений объектов (до нескольких градусов).

Примером такой конструкции являются две склеенные между собой пьезокерамические пластины, напряжение на которые подается таким образом, чтобы одна из них сокращалась, а другая расширялась. При этом происходит изгиб всей конструкции (по аналогии с

биметаллической пластиной). Если конструкция закреплена только с одной стороны (рис. 1.6, а), то свободный конец совершает угловые перемещения, а если с двух сторон (рис. 1.6, б), то ее центральная часть совершает линейные перемещения, равные прогибу всей конструкции.

Пьезоэлементы (пьезопреобразователи), работающие в режиме обратного пьезоэффекта, составляют основу исполнительных пьезоустройств – пьезоактуаторов. К ним относятся пьезодвигатели (пьезоприводы) и пьезоизлучатели.

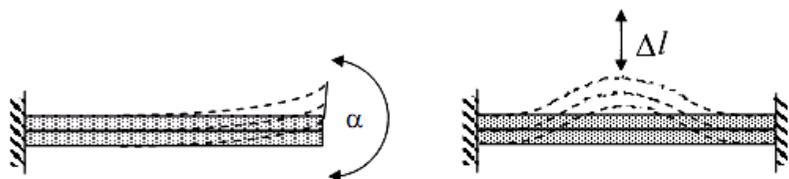


Рис. 1.6. Биморфные конструкции:
а – с угловым перемещением; б – с линейным перемещением

Пьезодвигатели

Существуют разнообразные пьезокерамические двигатели, которые по конструкции и принципу действия делятся на два основных типа: вращающиеся и линейные.

На рис. 1.7 показана схема вращающегося пьезодвигателя с пьезоэлементом, совершающим продольные и изгибные колебания. На активном статоре установлен пьезоэлемент 1, выполненный в виде пьезокерамической пластины с расположенными на её боковых поверхностях электродами. Один конец пластины закреплен в статоре с помощью эластичной акустически изолирующей прокладки, а на другом, обращенном к пассивному ротору 2, установлена износоустойчивая прокладка 4. Ротор выполнен в виде гладкого цилиндра, вал ротора закреплен в подшипниках. Статор и ротор прижимаются друг к другу силой F , создаваемой упругим элементом 3. К электродам пьезоэлемента подводится переменное напряжение возбуждения U .

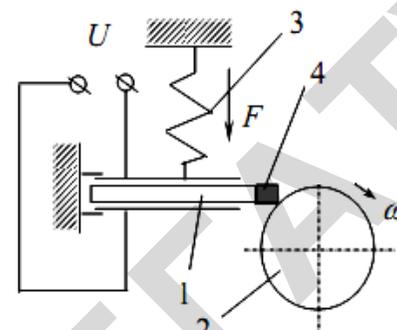


Рис. 1.7. Схема вращающегося пьезодвигателя:
пьезоэлемент совершает продольные и изгибные колебания

Электроды расположены таким образом, что при подаче на них переменного напряжения пьезокерамическая пластина совершает продольные колебания. При продольном смещении свободного конца пластины в сторону ротора пластина оказывает давление на ротор и заставляет его поворачиваться с угловой скоростью ω . Поперечная составляющая силы, действующей на пластину в зоне контакта, возбуждает ее изгибные колебания. При обратном продольном смещении пластины её конец отходит от ротора, и ротор движется по инерции. В результате установившихся продольных и изгибных колебаний происходит преобразование электрической энергии, потребляемой пьезоэлементом, в механическую энергию вращения ротора.

Рассмотренный двигатель работает в непрерывном режиме. Двигатель аналогичной конструкции может также работать в шаговом режиме: при подаче на обкладки пьезоэлемента одиночных импульсов напряжения ротор совершает вращение дискретными угловыми шагами.

На рис. 1.8 показана схема вращающегося пьезодвигателя с пьезоэлементом, совершающим радиальные колебания.

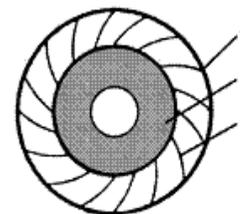


Рис. 1.8. Схема вращающегося пьезодвигателя:
пьезоэлемент совершает радиальные колебания

Внешний пассивный ротор 1 выполнен в виде тонкостенного цилиндра. Внутри него находится статор – кольцевой дисковидный пьезоэлемент 2, у которого на торцевых поверхностях нанесены электроды, а внутренняя поверхность покрыта акустически изолирующим материалом. По внешней образующей статора закреплены упругие пластины – тол-

катели 3, установленные под определенным углом к внутренней поверхности ротора и прижатые к нему с некоторым усилием. При подаче переменного напряжения на торцевые электроды внешняя поверхность пьезоэлемента начинает совершать радиальные колебания. При положительной полуволне сигнала диаметр пьезоэлемента увеличивается и толкатели, оказывая давление на ротор, поворачивают его на некоторый угол. Отрицательная полуволна сигнала вызывает уменьшение диаметра пьезоэлемента, и толкатели проскальзывают по внутренней стороне поворачивающегося ротора.

Линейные пьезодвигатели, совершающие относительно большие (несколько миллиметров и даже сантиметров) возвратно-поступательные перемещения, по принципу действия не отличаются от вращающихся пьезодвигателей.

На рис. 1.9, а изображена схема линейного пьезодвигателя с пьезоэлементом, совершающим продольные и изгибные колебания. Неподвижный пьезоэлемент 1 прижимается силой F к подвижной части 3 через износостойкие прокладки 2. Подвижная часть представляет собой стальной позиционер 3, перемещающийся на роликах 4. Если фазы продольных и изгибных колебаний согласовать таким образом, чтобы при удлинении пьезоэлемента он прижимался к позиционеру через левую прокладку, то позиционер будет перемещаться влево. При укорочении вибратора он прижимается к позиционеру через правую прокладку и позиционер продолжает двигаться влево. Изменение фазы продольных колебаний на 180° вызывает возвратное движение позиционера. У линейных пьезодвигателей рассмотренной конструкции разрешающая способность по перемещению сравнительно мала (не превышает 1-10 мкм).

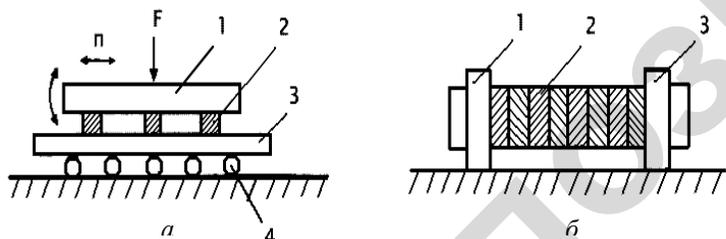


Рис. 1.9. Схемы линейных пьезодвигателей:

а – пьезоэлемент совершает продольные и изгибные колебания; б – пьезоэлемент с управляемой деформацией

В некоторых видах прецизионных технологических установок, используемых, например, в производстве микроэлектронных приборов, требуются исполнительные механизмы, осуществляющие перемещение в десятые или сотые доли микрометров. В качестве таких механизмов используются линейные пьезодвигатели с управляемой деформацией пьезоэлемента. У этих двигателей (рис. 1.9, б) рабочее перемещение осуществляет пьезопреобразователь 2, выполненный в виде стержнеобразного пакета из пьезокерамических шайб. На торцах стержня расположены зажимы 1 и 3. Если зафиксировать зажим 1 и подать на электроды пьезоэлемента постоянное напряжение, приводящее к удлинению стержня, то конец стержня с зажимом 3 переместится вправо. Перемещение будет зависеть от приложенного напряжения. На этом же принципе могут быть построены линейные шаговые двигатели с шагом в доли микрометров. После того, как правый конец стержня (рис. 1.9, б) переместился на заданный шаг, фиксируется зажим 3, освобождается зажим 1 и снимается напряжение с пьезоэлемента. Стержень сжимается до исходной длины, и его левый конец подтягивается к правому. После этого вновь фиксируется зажим 1, освобождается зажим 3 и подается напряжение на пьезоэлемент. В результате происходит шаговое перемещение двигателя и связанного с ним объекта управления на требуемое расстояние.

На рис. 1.10 показана конструкция мощного линейного пьезодвигателя на основе пьезопреобразователя пакетной конструкции.

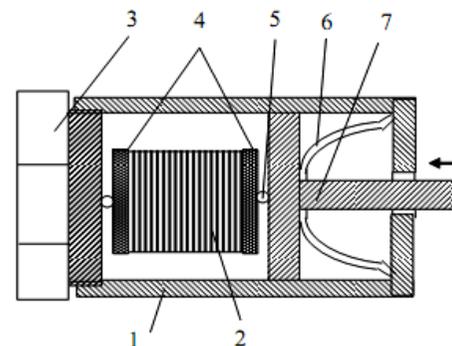


Рис. 1.10. Пакетный пьезодвигатель

Пьезопакет 2, состоящий из пьезодисков и силопередающих прокладок 4, устанавливается в корпусе 1 между винтом 3 и штоком 7. Механический контакт штока и винта с силопередающими прокладками осуществляется через стальные центрирующие шарики 5. Тарелочная пружина 6 служит для обеспечения предварительного сжатия пакета

при повороте винта 3. Такой двигатель может развивать значитель-

ные усилия (до 200 Н) и служит для линейных перемещений объектов довольно большой массы (десятки килограмм) на расстояние от 2 до 50 мкм (зависит от количества элементов и напряжения управления).

Современные пакетные пьезодвигатели имеют встроенные измерительные преобразователи перемещений, которые обеспечивают обратную связь по положению (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Пьезодвигатель с встроенным индуктивным датчиком микроперемещений

В последние годы, в связи с развитием нанотехнологий, пьезодвигатели нашли применение в системах сверхточного позиционирования, используемых в зондовых микроскопах, позволяющих исследовать наноразмерные объекты.

На рис. 1.12 схематично показана одна из разновидностей таких микроскопов – сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), в котором в качестве зонда используется остро заточенная металлическая игла. Принцип действия СТМ основан на туннельном эффекте – квантовом переходе электронов через область, запрещенную классической механикой. В СТМ такой областью является зазор между острием зонда и ближайшей точкой на поверхности образца. Ширина этого зазора соответствует ширине туннельного перехода.

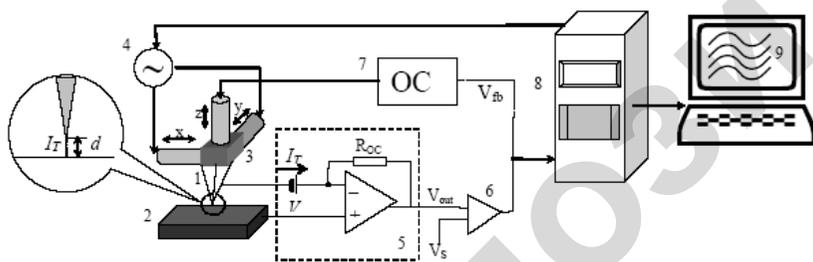


Рис. 1.12. Схема сканирующего туннельного микроскопа: 1 – зонд; 2 – образец; 3 – пьезоэлектрические двигатели x , y , z ; 4 – генератор развертки x , y ; 5 – туннельный сенсор; 6 – компаратор; 7 – электронная цепь обратной связи; 8 – компьютер; 9 – изображение $z(x, y)$

При наличии внешнего электрического напряжения, когда острие зонда оказывается на расстоянии около 0,5 нм от образца, электроны из образца начинают туннелировать через промежуток в зонд или, наоборот, в образец – в зависимости от знака напряжения. Возникающий при этом ток туннелирования изменяется экспоненциально с зазором «зонд – образец» и измеряется туннельным сенсором. Пространственное положение зонда регулируется тремя пьезоэлементами путем подачи на них управляющего напряжения. Зонд подводят к образцу на расстояние, обеспечивающее протекание туннельного тока, и с помощью пьезоэлементов, задающих его положение в плоскости x, y , сканируют вдоль поверхности.

Пакетные пьезопреобразователи составляют основу конструкции различных пьезопроводов, которые благодаря обеспечению высокой точности позиционирования широко применяются в автоматах точной дозировки жидкостей и газов; в фото- и рентгенолитографии для точного совмещения шаблонов; в медицинской аппаратуре, например, для точной подачи инструмента при микрохирургических и глазных операциях; в ускорителях элементарных частиц для юстировки магнитных секций, задающих траектории частиц; в оптической и электронной микроскопии для микроперемещений предметного столика; в ткацком производстве для микроперемещений игл; в сканирующих системах лазерной техники и т.д.

Особенно разнообразны применения пьезопроводов в автомобилях, где они играют роль управляющих элементов в системах регулировки положения сидений, зеркал, фар; в системах подвески и антиблокировки тормозов.

Одним из основных направлений использования пьезопроводов в автомобилях является создание пьезокерамических высокоскоростных клапанов для топливной аппаратуры дизельных двигателей. Дело в том, что в дизельном двигателе процесс сгорания топлива в цилиндре тесно связан с процессом впрыскивания топлива. В последнее время разработана усовершенствованная система впрыска дизельного топлива с помощью пьезопроводов. Такая система впрыска топлива уменьшает задержку воспламенения топлива за счет: высокого давления впрыска, что приводит к сверхтонкому распылению топлива; быстрого и независимого управления форсунками, что позволяет осуществлять несколько впрысков в один и тот же цилиндр в течение одного цикла; дозирования с высокой точностью количества

топлива на различных фазах работы двигателя, что увеличивает КПД двигателя, увеличивает срок службы, снижает расходы топлива и улучшает экономичность автотранспорта.

Электронный быстродействующий клапан со встроенным пьезоприводом позволяет управлять формой и длительностью импульса впрыска, что приводит к улучшению рабочих характеристик и гибкости системы управления впрыска топлива по заданному алгоритму для различных режимов управления, включая следующие: экономичный режим, обеспечивающий максимальное КПД и минимальное потребление топлива; экологически чистый режим, обеспечивающий минимальный уровень выброса вредных примесей в атмосферу; режим форсажа, обеспечивающий максимальную тягу.



Рис. 1.13. Пьезофорсунка для впрыска бензина: подача электрического напряжения вызывает расширение пьезокерамического столба, который приподнимает дозирующую иглу

Подобная система впрыска топлива с помощью пьезоприводов применяется также для бензиновых двигателей (рис. 1.13).

Перспективным направлением применения пьезоприводов является точная настройка металло-режущих станков, что, в свою очередь, обеспечивает высокую точность обработки деталей режущим инструментом. Кроме того, пьезоприводы используются для подавления (компенсации) вибрации станков, которую можно компенсировать за счет работы пьезоприводов в противофазе с вибрациями. Пьезокомпенсаторы

вибраций могут найти применение не только в станкостроении, но и в других сферах.

Примером эффективного использования пьезоприводов является система управления многосегментным адаптивным зеркалом телескопа (рис. 1.14).

В телескопах адаптивная оптика используется для улучшения разрешающей способности телескопа при наблюдении звезд через турбулентную атмосферу. Кроме того, необходимость разработки многосегментных зеркал в астрономическом приборостроении обу-

словлена тем, что диаметр современных наземных телескопов достиг критической величины, превышение которой ведет к большим технологическим сложностям в их изготовлении и эксплуатации. Следует также учитывать, что стоимость телескопа резко возрастает с диаметром, в то время как применение составного зеркала телескопа позволяет существенно ее уменьшить. Наилучшие результаты применения пьезоприводов достигаются, если обеспечивается возможность управления наклоном и линейным перемещением каждого сегмента адаптивного зеркала.

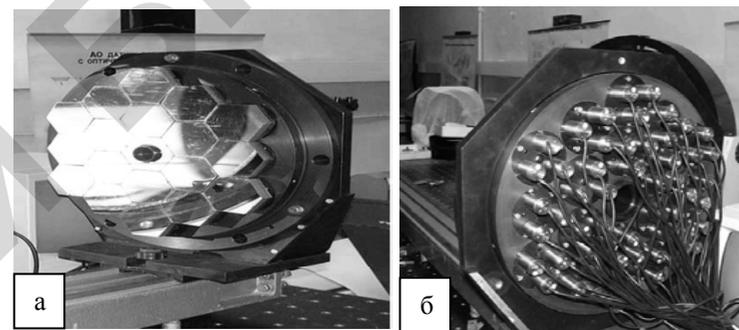


Рис. 1.14. Многосегментное адаптивное зеркало телескопа (а) и система управления им (б)

В практическом отношении весьма эффективны пьезоприводы на основе пьезопреобразователей биморфной конструкции. В частности, такие биморфные конструкции с угловым перемещением используются в системах сканирования и пространственного управления оптическим излучением (дефлекторах), а с линейным перемещением – в системах юстировки и позиционирования оптико-механических систем.

Пьезоизлучатели

Основу конструкции пьезоизлучателей составляют пьезокерамические преобразователи. Различают пьезоизлучатели, служащие для генерации звука слышимого диапазона и ультразвука.

Пьезоизлучатели звука широко применяются в телефонных аппаратах, часах-будильниках, микрофонах, бытовой технике, офисном оборудовании (ноутбуки, принтеры и др.), системах аварийной, противопожарной и охранной сигнализации, электронных игрушках.

Они также используются в охранных целях в качестве источников зашумления, обеспечивающих защиту от утечки речевой информации в помещениях путем создания заградительного шума. При этом становится возможным нейтрализовать как непосредственное подслушивание в условиях плохой звукоизоляции помещения, так и подслушивание, осуществляемое с помощью специальных технических средств: микрофонов, установленных в полостях стен, в надпотолочном пространстве, вентиляционных коробах и т.п.; стетоскопов, установленных в стенах, потолках или полах, а также в трубах водо- (тепло-, и газо-) снабжения и т.п.; лазерных и микроволновых систем съема аудиоинформации с окон и элементов интерьера.

Одним из эффективных применений пьезоизлучателей звука является создание звуковых индикаторов, предназначенных для повышения безопасности вождения автомобилей, особенно в ночное время. Такие устройства препятствуют засыпанию водителя во время движения. Благодаря специальной конструкции их можно закреплять за ухом, так что при глубоком наклоне головы (в момент засыпания) они включатся, генерируя громкий сигнал, который мгновенно будит водителя.

Пьезоизлучатели ультразвука получили большое распространение, прежде всего, благодаря особенностям воздействия ультразвука на различные вещества. В частности, пьезокерамические преобразователи играют роль активных элементов в ультразвуковой (УЗ) аппаратуре, предназначенной для обработки жидких и жидкодисперсных сред (рис. 1.15). При этом под действием ультразвука в этих средах интенсифицируются процессы диспергирования, экс-



Рис. 1.15. Ультразвуковые колебательные системы на основе пьезокерамических преобразователей для воздействия на жидкие среды

тракции, растворения, кристаллизации, очистки, гомогенизации и др. Разновидностью такой аппаратуры, используемой в быту, являются ультразвуковые стиральные машины.

Подобного рода ультразвуковая аппаратура широко используется для мелкодисперсного распыления жидкостей, например, при сушке кофе, молока, молочных продуктов, рас-

тительных лекарственных препаратов, полировальных составов в электронной промышленности.

Важная область применения ультразвуковых пьезоизлучателей – медицина.

В терапии используются разнообразные аппараты, действие которых основано на явлениях, возникающих в биологических тканях при прохождении через них ультразвуковых волн, а именно: локальный нагрев тканей в результате поглощения ультразвука, эффекты физико-химического характера, инициированные ультразвуком, и т.п. (рис. 1.16).

В хирургии используются непосредственный контакт ультразвукового излучателя с тканью, а также воздействие на ткани фокусированным ультразвуком, что особенно эффективно для создания

локальных разрушений в тканях организма.

В стоматологической практике получили распространение ультразвуковые инструменты для механической обработки поверхностей зубов. Кроме того, ультразвуковая аппаратура применяется для приготовления экстрактов из растительного сырья, приготовления кремов, мазей и других лекарственных препаратов.



Рис. 1.16. Рабочие наконечники блока ультразвуковой терапии

Одним из хорошо известных применений ультразвуковых пьезоизлучателей является создание устройств отпугивания грызунов и насекомых, которые не переносят действие ультразвуковых колебаний и покидают места своего обитания.

1.2. Электрострикционные материалы

Электрострикция – это деформация диэлектрических материалов в электрическом поле, пропорциональная квадрату напряжённости электрического поля (рис. 1.17).

Электрострикция обусловлена поляризацией диэлектриков в электрическом поле, т. е. смещением под действием внешнего элек-

трического поля атомов, несущих на себе электрические заряды (ионы, электрические диполи), или изменением ориентации диполей. Она наблюдается практически у всех диэлектриков.

В твердых анизотропных диэлектриках (кристаллах) электрострикция описывается с помощью специальной тензорной формы, учитывающей неоднородное развитие деформаций по разным направлениям в объеме твердого тела. В изотропных диэлектриках электрострикция описывается формулой

$$\Delta V/V = qE^2,$$

где $\Delta V/V$ – относительная объёмная деформация;

E – напряжённость электрического поля;

q – постоянная электрострикции, зависящая от сжимаемости, плотности и диэлектрической проницаемости диэлектрика.

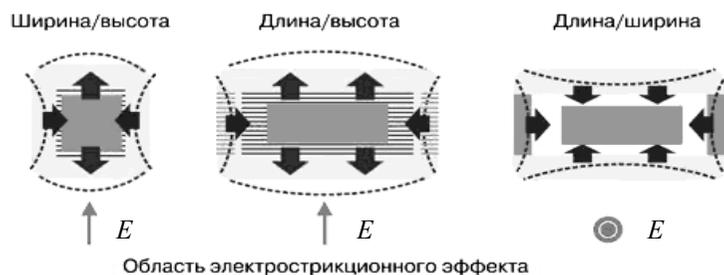


Рис. 1.17. Схема проявления электрострикции

Электрострикцию следует отличать от обратного пьезоэлектрического эффекта, который так же, как и электрострикция, проявляется в деформации диэлектрических материалов в результате воздействия внешнего электрического поля. Эффект электрострикции является квадратичным (четным), в то время как обратный пьезоэлектрический эффект – линейным (нечетным) (рис. 1.18). Это значит, что в случае электрострикции деформация прямо пропорциональна квадрату напряжённости поля, причем знак деформации (сжимается или растягивается тело под действием поля) не зависит от направления электрического поля; в случае же пьезоэлектрического эффекта деформация прямо пропорциональна напряжённости поля, причем с изменением направления поля на противоположное

знак деформации меняется. Кроме того, под действием переменного электрического поля частотой ω в случае электрострикции диэлектрик колеблется с удвоенной частотой 2ω , в случае же пьезоэлектрического эффекта частота поля и деформации совпадают.

Электрострикция имеет место в кристаллических диэлектриках с любым типом симметрии внутреннего строения, в то время как пьезоэлектрический эффект – только в кристаллических диэлектриках с определённым типом симметрии (пьезоэлектриках). Как правило, деформация при электрострикции значительно меньше, чем при пьезоэффекте. Электрострикция всегда возникает и при пьезоэффекте, но вследствие малости в расчет обычно не принимается.



Рис. 1.18. Зависимость деформации от напряженности электрического поля для электрострикции и пьезоэффекта

В отличие от пьезоэффекта электрострикция является необратимым эффектом: создание механических напряжений в диэлектриках, характеризующихся электрострикцией, но не являющихся пьезоэлектриками, не сопровождается возникновением электрической поляризации и, соответственно, электрического поля. Поэтому, в принципе, электрострикция может использоваться для возбуждения звука (с удвоенной по отношению к электрическому полю частотой), но не для преобразования звуковых колебаний в электрические.

Электрострикция играет особую роль у сегнетоэлектриков, имеющих аномально высокий пьезоэффект, обусловленный так на-

зываемой линеаризованной электрострикцией, которая имеет место благодаря наличию в сегнетоэлектриках постоянной, не зависящей от внешнего поля, спонтанной поляризации. Характерным примером сегнетоэлектрических материалов, у которых проявляется линеаризованная электрострикция, является пьезокерамика, обладающая устойчивым пьезоэффектом в результате ее поляризации во внешнем постоянном электрическом поле.

Эффект электрострикции применяется в преобразователях, предназначенных для измерения колебаний поверхностей твердых тел. Электрострикционная сегнетокерамика используется в исполнительных механизмах для создания точных перемещений.

1.3. Магнитоэлектрические материалы

Магнитоэлектрическими материалами называются магнитные материалы (магнетики), у которых достаточно сильно проявляется магнитоэлектрический эффект – изменение формы и размеров тела при его намагничивании.

Явление магнитоэлектричества открыто английским физиком Дж. Джоулем в 1842 г. Магнитоэлектрический эффект обратим: при изменении линейных размеров тела под действием внешних сил его магнитные свойства соответственно изменяются (это явление называется магнитоупругим эффектом).

К магнетикам относятся материалы, обладающие определенными магнитными свойствами, которые обуславливают их практическое применение. В основном это ферромагнетики – вещества, в которых ниже определенной критической температуры (точки Кюри T_C) устанавливается дальний порядок магнитных моментов атомов или ионов (в неметаллических кристаллах) или моментов коллективизированных электронов (в металлических кристаллах), т.е. проявляется способность намагничиваться в отсутствие внешнего магнитного поля. Ферромагнетики характеризуются большой положительной магнитной восприимчивостью, которая определяется отношением намагниченности единицы объема вещества к напряженности намагничивающего магнитного поля. Соседние атомы ферромагнетика спонтанно (самопроизвольно) ориентируют свои магнитные моменты в одном из направлений лёгкого намагничивания кристаллов в пределах локальных областей – доменов. Магнит-

ные моменты соседних доменов направлены по-разному, так что в общем объеме вещества они компенсируют друг друга и результирующая намагниченность равна нулю. Однако под воздействием внешних магнитных полей магнитные моменты доменов легко изменяют своё направление, усиливая эти поля во много раз.

Ферромагнитными свойствами обладают железо, никель, кобальт и некоторые редкоземельные металлы (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy и др.), а также многие сплавы.

Магнитоэлектричество оценивается относительным изменением размеров магнетика $\lambda = \Delta l/l$, где Δl – удлинение (или укорочение) при включении магнитного поля, l – длина образца. В экспериментах обычно измеряется $\lambda_{||}$ – продольная магнитоэлектричность, когда напряженность поля H совпадает с направлением измерения, λ_{\perp} – поперечная магнитоэлектричность, когда указанные направления взаимно перпендикулярны.

Различают два вида магнитоэлектричества: изотропную (обменную) и анизотропную (магнитодипольную и одноионную).

Изотропная магнитоэлектричность возникает в результате изменения обменного взаимодействия между магнитными моментами атомов $M_{ат}$ в кристаллической решетке. Сущность данного явления заключается в следующем. Магнетизм атома обусловлен электронами атома, которые участвуют в создании $M_{ат}$ двойко. Во-первых, каждый электрон, вращаясь вокруг ядра, образует микроскопический замкнутый ток, величина которого равна произведению микроскопического тока на площадь орбиты электрона (орбитальный магнитный момент $M_{орб}$). Во-вторых, согласно положениям квантовой механики, каждый электрон имеет собственный магнитный момент (спиновый магнитный момент $M_{сп}$). Внутри атома $M_{орб}$ и $M_{сп}$ связаны магнитными силами (спин-орбитальным взаимодействием).

Между электронами соседних магнитных атомов возникает особый вид взаимодействия – так называемое обменное взаимодействие, результатом которого является то, что моменты $M_{сп}$ электронов устанавливаются параллельно друг другу, возникает спонтанная намагниченность, которая обращается в нуль при температуре T_C , поскольку при этой температуре тепловое движение разрушает упорядоченное расположение моментов $M_{ат}$, созданное обменным взаимодействием.

Возникновение изотропной магнитострикции можно наглядно пояснить с помощью рис. 1.19. В области T_C атомы отстоят друг от друга на некотором равновесном расстоянии r_0 (рис. 1.19, а). При включении магнитного поля с напряженностью H моменты $M_{ат}$ поворачиваются по полю (рис. 1.19, б), что приводит к изменению обменной энергии, поскольку эта энергия зависит от направления спинов взаимодействующих электронов, принадлежащих соседним атомам. Состоянию ферромагнетика на рис. 1.19, б соответствует

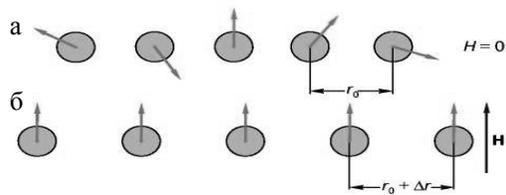


Рис. 1.19. Схема возникновения изотропной магнитострикции

другое равновесное расстояние между атомами: $r_0 + \Delta r$, где Δr есть обменная магнитострикция. В ферромагнетиках, кристаллическая решетка которых обладает кубической симметрией, величина Δr

не зависит от направления в кристалле, следовательно, обменная магнитострикция будет изотропной. Это означает, что в кубическом кристалле величина Δr является одной и той же во всех направлениях последнего. Эта магнитострикция проявляется в изменении объема кристалла $\Delta V/V$, при этом в большинстве ферромагнетиков она положительна, т.е. при включении внешнего магнитного поля объем образца увеличивается.

Кроме рассмотренной выше изотропной магнитострикции в ферромагнетиках при приложении магнитного поля возникает анизотропная магнитострикция. Она сопутствует процессам намагничивания в сравнительно слабых полях. Анизотропия ее состоит в том, что относительное изменение размеров магнетика λ по различным осям кристалла имеет разные величины и знаки. Характерная черта анизотропной магнитострикции состоит в том, что при ней меняется форма образца.

Известны два механизма анизотропной магнитострикции: 1) магнитодипольный и 2) одноионный. В первом из них имеет место магнитное взаимодействие магнитных моментов $M_{ат}$, при котором последние ведут себя подобно магнитным диполям. Магнитодипольное взаимодействие в кристаллах кубической симметрии вдоль ребер и диагоналей куба является различным, следовательно, рав-

новесные расстояния между магнитными атомами в этих направлениях также различны, т.е. магнитострикция имеет разную величину в этих направлениях. Данный механизм дает незначительный вклад в анизотропию магнитострикции ферромагнетиков. Доминирующим для анизотропной магнитострикции является одноионный механизм, в котором определяющую роль играет наличие у магнитного атома или иона орбитального магнитного момента $M_{орб}$. В этом случае электронное орбитальное облако иона приобретает анизотропную (эллипсоидную) конфигурацию и поворачивается в направлении внешнего магнитного поля, возмущая электростатическое поле окружающих ионов. В результате кристаллическая решетка испытывает анизотропные деформации в соответствии с симметрией кристалла.

Магнитострикционные материалы широко используются для изготовления магнитострикционных преобразователей – излучателей ультразвука. По конструкции такие преобразователи представляют собой сердечник из магнитострикционного материала с

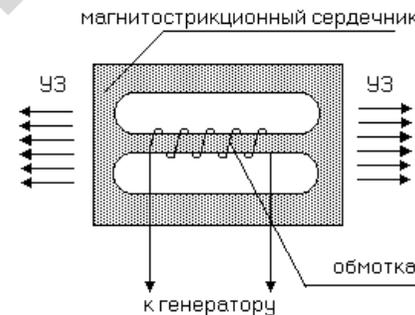


Рис. 1.20. Магнитострикционный преобразователь – излучатель ультразвука

нанесённой на него обмоткой, на которую подается напряжение от электрического генератора (рис. 1.20). Сердечник обычно состоит из набора тонких листов, выполненных чаще всего их никеля и его сплавов (инвар и монель) либо других ферромагнитных материалов. Если сердечник находится в переменном магнитном поле, то он попеременно сжимается и растягивается, т.е. деформируется. Так как знак деформации

не зависит от направления поля, то частота колебаний деформации будет в два раза больше частоты переменного возбуждающего поля. Для получения больших деформаций используют постоянное подмагничивание сердечника. Магнитострикционные излучатели, как правило, работают в условиях резонанса, когда частота возбуждающего поля совпадает (настроена в резонанс) с частотой собственных упругих колебаний сердечника. Такие излучате-

ли отличаются большими относительными деформациями, повышенной механической прочностью, малой чувствительностью к температурным воздействиям. Вместе с тем по сравнению с пьезоэлектрическими излучателями они обеспечивают гораздо меньшие (на 1-2 порядка) частоты ультразвуковых колебаний.

В начале 1960-х годов было установлено, что анизотропная магнитострикция кристаллов некоторых магнетиков, в частности, тербия Tb, диспрозия Dy и их сплавов, при низких температурах во много раз превышает анизотропную магнитострикцию железа, кобальта, никеля и их сплавов. Позднее такая гигантская магнитострикция была обнаружена в интерметаллических соединениях TbFe₂ и DyFe₂. Явление гигантской магнитострикции представляет практический интерес с точки зрения конструирования новых устройств: генераторов мощного звука и ультразвука, устройств микроперемещений, нажимных устройств и др.

1.4. Полимерные гели с эффектами набухания и коллапса

Гели представляют собой структурированные дисперсные системы, состоящие из двух типов компонентов: высокомолекулярных, образующих дисперсную фазу, и низкомолекулярных, образующих дисперсионную среду.

Важной особенностью гелей является способность частиц дисперсной фазы, связываясь друг с другом, формировать пространственную макромолекулярную структурную сетку (каркас). При этом дисперсионная среда лишается подвижности (иммобилизуется) в результате механической фиксации в ячейках структурной сетки. Как следствие, гели приобретают некоторые свойства твердых тел (отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность, упругость, пластичность).

В качестве дисперсной фазы гелей, из которой формируется структурная сетка, могут служить различные по своему составу вещества как неорганической, так и органической природы. Дисперсионной средой, заполняющей ячейки структурной сетки, обычно является вода (соответствующие гели называются гидрогелями), а также некоторые органические соединения.

Особое практическое значение имеют полимерные гели, характеризующиеся интеллектуальными свойствами, которые проявля-

ются в развитии процессов набухания и коллапса гелей, в том числе протекающих в автоколебательном режиме.

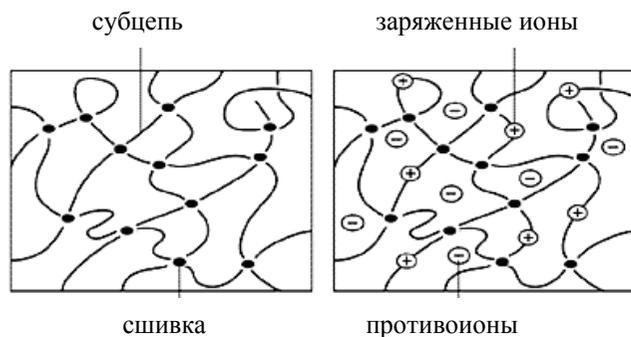
Набухающие и коллапсирующие гели

Полимерные гели представляют собой длинные полимерные цепи, которые образуют структурную сетку в результате сшивания друг с другом поперечными ковалентными связями (сшивками) (рис. 1.21). Такие гели способны поглощать и удерживать в себе огромное количество воды: до 2 кг на 1 г сухого полимера, из-за чего их называют молекулярными губками.

Высокая способность поглощать воду наиболее характерна для полиэлектролитных гелей, т.е. гелей, содержащих заряженные группы. В водной среде они диссоциируют с образованием заряженных звеньев и низкомолекулярных противоионов (ионов противоположного знака) подобно тому, как соли диссоциируют на катионы и анионы. Однако при диссоциации полиэлектролитных гелей ионы одного заряда, например, положительные, остаются связанными с полимерной цепью, в то время как отрицательные ионы (т.е. противоионы) оказываются в свободном состоянии в воде (рис. 2.21). Звенья полимерной сетки, будучи одноименно заряженными, отталкиваются друг от друга, и потому цепи, в исходном состоянии свернутые в клубки, сильно вытягиваются. В результате образец геля значительно увеличивается в размерах, т.е. набухает, поглощая воду. Существенная роль в набухании гелей также отводится низкомолекулярным противоионам. Они свободно перемещаются в воде внутри геля, однако не могут покинуть его, поскольку это приведет к нарушению электронейтральности геля. При этом, находясь взаперти, они стараются занять как можно больший объем, в результате чего создается «распирающее» осмотическое давление, вызывающее набухание геля. Таким образом, набухание полиэлектролитных гелей в воде обусловлено как электростатическим отталкиванием одноименно заряженных звеньев, так и осмотическим давлением противоионов.

Подобное поведение полимеров, сопровождающееся их набуханием, бывает крайне нежелательным при работе технических устройств. Например, утечка рабочей жидкости, вызванная несанкционированным набуханием уплотнительной прокладки, может стать причиной не только выхода из строя устройства, но и создания опасной аварийной ситуации. С другой стороны, полимеры при условии их контро-

лируемого набухания широко используются на практике, например, в качестве впитывающих материалов в пищевой промышленности, наполнителей в строительстве, средств для сбора различных химических веществ.



а

б

Рис. 1.21. Схема строения полимерного геля: а – незаряженная сетка; б – полиэлектролитная сетка, в которой за счет диссоциации ионогенных групп в воде образуются заряженные звенья на полимерных цепях и низкомолекулярные противоионы

В последние годы набухающие полимеры начали применяться в нефтегазовой промышленности, в частности, в набухающих пакерах для разобщения пластов и эффективной борьбы с водопроявлениями в скважинах (рис. 1.22). Для разобщения пластов в скважине устанавливаются нефтечувствительные пакеры, которые под действием нефти набухают и

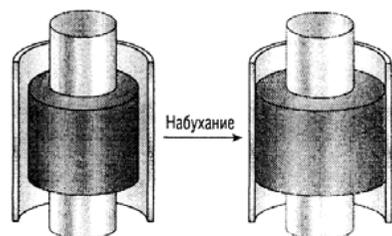


Рис. 1.22. Схема действия набухающего пакера в скважине

плотно изолируют стенку пласта. Для борьбы с водопроявлениями в скважине устанавливаются водочувствительные пакеры, которые под действием воды набухают и герметизируют скважину, в результате чего приток воды уменьшается, а добыча нефти увеличивается.

Из-за большого количества воды в набухших гелях возможны фазовые переходы, которые, как правило, вызваны усилением при-

тяжения между звеньями сетки, что приводит к вытеснению воды из геля в наружный раствор. В итоге объем геля скачкообразно уменьшается в сотни раз. Такое резкое уменьшение объема геля, происходящее при небольшом изменении внешних условий, называется коллапсом. Как только какой-либо внешний фактор (например, температура или рН) делает преобладающими силы притяжения, переход геля в сколлапсированное состояние становится неизбежным. Таким образом, полимерные гели, находящиеся «на пороге» коллапса, могут чрезвычайно резко и обратимо изменять свой объем в ответ на небольшие изменения параметров среды (рис. 1.23).

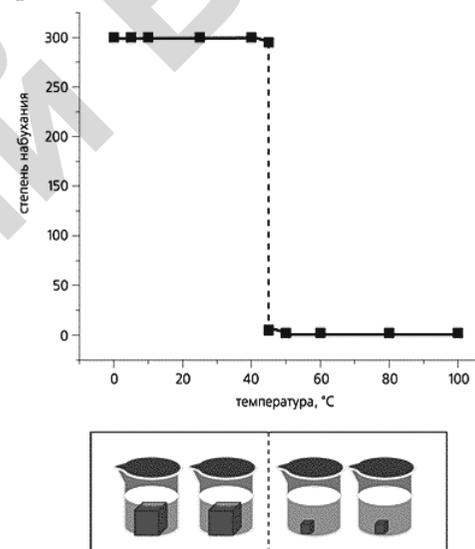


Рис. 1.23. Коллапс полимерного геля при нагревании

тяжения между звеньями сетки, что приводит к вытеснению воды из геля в наружный раствор. В итоге объем геля скачкообразно уменьшается в сотни раз. Такое резкое уменьшение объема геля, происходящее при небольшом изменении внешних условий, называется коллапсом. Как только какой-либо внешний фактор (например, температура или рН) делает преобладающими силы притяжения, переход геля в сколлапсированное состояние становится неизбежным. Таким образом, полимерные гели, находящиеся «на пороге» коллапса, могут чрезвычайно резко и обратимо изменять свой объем в ответ на небольшие изменения параметров среды (рис. 1.23).

Коллапс гелей обусловлен особенностями их пространственной структуры, которые определяются следующими видами взаимодействий: электростатическими взаимодействиями, гидрофобными взаимодействиями, силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями. Электростатические взаимодействия между одноименными зарядами полимерной цепи являются силами отталкивания, вызывающими набухание гелей. Кроме того, набуханию гелей способствует осмотическое давление

Одним из важных условий коллапса набухших гелей является наличие так называемого «плохого» растворителя, в котором силы притяжения между сегментами полимерной цепи могут преодолеть силы отталкивания. При этом для разных типов гидрогелей вода может стать достаточно плохим растворителем за счет добавления к ней органических соединений, а также изменения ее температуры или pH.

Особый практический интерес представляют восприимчивые к pH гели, содержащие группы слабой кислоты или слабого основания, способные к ионизации при изменении кислотности внешнего раствора. Будучи незаряженными, эти материалы находятся в сколлапсированном состоянии, ионизация же вызывает их набухание из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев и «распирающего» осмотического давления противоионов. Гидрогели с кислотными группами набухают в щелочной среде и коллапсируют в кислой, где ионизация подавлена, а если они содержат основные группы, то, напротив, набухают в кислой среде и коллапсируют при повышении pH (рис. 1.24).

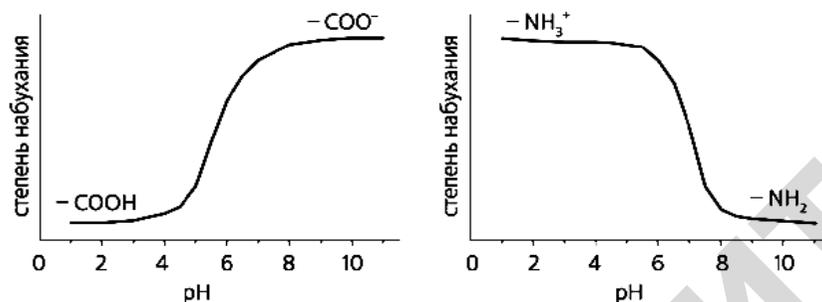


Рис. 1.24. Влияние pH на набухание геля с группами слабой кислоты (слева) и с группами слабого основания: если полимерные цепи не имеют ионизованных групп, гель находится в сколлапсированном состоянии; заряженный гель набухает

Важной областью применения полимерных гидрогелей является доставка лекарственных препаратов.

Полимерные гели могут быть эффективно использованы в процессах концентрирования белковых растворов и обезвоживания суспензий благодаря способности гелей поглощать в больших количествах воду, а затем отдавать ее после незначительного изме-

нения внешних условий. При реализации таких процессов предварительно дегидратированный гель сначала набухает в исходном растворе, «забирая» воду. При этом низкомолекулярные вещества, способные проникать в поры геля, диффундируют внутрь геля, а высокомолекулярные вещества, не способные проникать в поры, наоборот, остаются в сконцентрированном виде в растворе. Затем набухший гель отделяют от раствора и регенерируют, вызывая коллапс (например, нагревают или изменяют pH). Гель, коллапсируя, выделяет поглощенную ранее воду с растворенными в ней низкомолекулярными веществами. После отделения фильтрацией или центрифугированием дегидратированный гель вновь готов для использования. Регулируя состав и степень сшивки геля, можно селективно настраивать его на поглощение определенных видов веществ.

В подобных процессах наиболее эффективно использовать термочувствительные гидрогели, коллапсирующие при нагревании. С помощью термочувствительного гидрогеля на основе сульфированного полистирола, сшитого дивинилбензолом, растворы казеина и бычьего сывороточного альбумина концентрируются в 4,6-4,8 раза, выход белка при этом составляет 95-99 %. Путем дегидратации маточной жидкости с помощью термочувствительного гидрогеля на основе поли-N-изопропилакриламида получают соевый белок. При этом из 100 кг исходного сырья вырабатывают 45 кг продукта, а выход по белку превышает 80 %.

Способность полимеров в водном растворе образовывать отдельную фазу при незначительном изменении внешних условий используется для выделения и очистки белков. Такой процесс, получивший название «аффинное осаждение», реализуется по следующей схеме. К исходной смеси, содержащей целевой белок, добавляют полимер, связанный с лигандом, обладающим сродством к данному белку, который образует комплекс с целевым белком. При изменении внешних условий (например, pH или температуры) этот комплекс выделяется в виде отдельной полимерной фазы, а примеси остаются в растворе. Затем целевой белок извлекают из полимерной фазы.

Способность полимеров в водном растворе образовывать отдельную фазу может быть также использована для получения обратимо растворимых биокатализаторов, если молекула фермента ко-

валентно связана с полимером. Обратимо растворимый биокатализатор имеет достоинства ферментов, иммобилизованных в твердых матрицах (простота отделения от реакционной смеси и возможность многократного использования), и при этом позволяет преодолеть такие недостатки иммобилизованных ферментов, как диффузионные затруднения транспорта веществ, а также невозможность использования в реакциях с нерастворимыми веществами.

Способность молекул полимерных гелей резко изменять конформацию, т.е. переходить из развернутой глобулы в компактный клубок, используется для создания мембран с контролируемой проницаемостью.

Контролируемое изменение проницаемости мембраны с изменением рН или температуры среды происходит за счет изменения конформации молекул полимеров, иммобилизованных на поверхности мембраны. Принцип действия таких мембран иллюстрирует рис. 1.25. В развернутой конформации полимерные молекулы, иммобилизованные на поверхности мембраны, не препятствуют проникновению растворенных веществ внутрь пор, в то время как в компактной конформации они блокируют или сильно затрудняют их доступ внутрь пор.

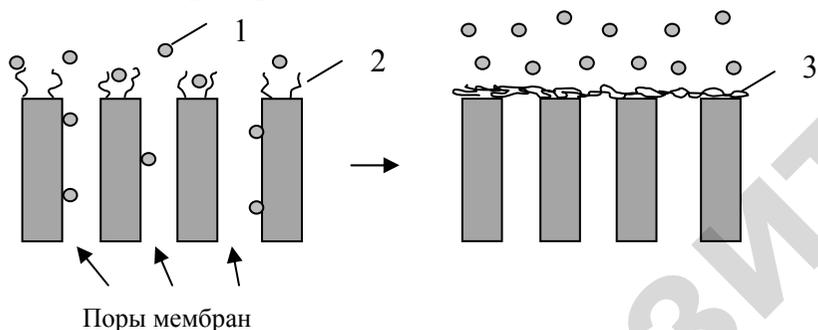


Рис. 1.25. Регулируемая проницаемость мембраны при изменении конформации полимера:

1 – растворенное вещество; 2 – полимер в развернутой конформации; 3 – полимер в компактной конформации

Если мембрана целиком состоит из полимерного гидрогеля, то ее проницаемость значительно меняется при изменении степени набухания геля.

Полимерные гидрогели можно использовать для создания различных систем с обратной связью в биотехнологии и медицине. Фактически гидрогели, чувствительные к изменениям свойств внешней среды, представляют собой уже готовые сенсоры этих свойств. Так, набор растворов полимеров с различными значениями нижней критической температуры растворения (НКТР) может служить в качестве термометра. В основу создания сенсорных систем может быть также положено видимое изменение прозрачности гидрогелей, вызываемое детектируемым агентом. Например, раствор диметилакриламид-4-фенилазофенилакрилата при температуре выше НКТР в отсутствие ультрафиолетового облучения является мутным (из-за образования нерастворимой полимерной фазы), но при наличии облучения, которое повышает НКТР, он светлеет. Критические явления в полиэлектролитных гелях, происходящие при экстремальных значениях внешней среды, представляют значительный интерес с точки зрения возможностей моделирования биомеханических систем. В последние годы созданы модели искусственных мышц, в которых гель способен сильно набухать в щелочной среде и сокращаться в кислой. При этом удлинение достигает 80 % за 2 с, а развиваемое усилие составляет $12 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$, что сравнимо по эффективности со скелетными мышцами.

Автоколебательные гели

Для живых систем характерны автоколебательные процессы, протекание которых сопровождается периодическим изменением каких-либо параметров процесса, осуществляемым самопроизвольно, т.е. без каких-либо внешних регулирующих факторов. К таким процессам относятся биение сердца, пульсирующая секреция (выделение) гормонов, циклическое деление клеток, биоритмы и др.

Автоколебательные процессы реализуются и в полимерных гелях, которые называют, соответственно, автоколебательными гелями. Их действие основано на реакции Белоусова – Жаботинского (БЖ), объединяющая целый класс химических реакций, при протекании которых определенные параметры реакции (цвет, концентрация компонентов, температура и др.), периодически изменяясь, образуют сложную пространственно-временную структуру реакционной среды. К БЖ-реакциям относятся различные виды близких по механизму процессов окисления-восстановления, которые различаются ис-

пользуемыми органическими восстановителями (малоновая кислота, лимонная кислота, яблочная кислота и др.), окислителями (броматы, иодаты и др.) и катализаторами (ионы ряда металлов). В ходе БЖ-реакции в реакционной среде формируются концентрические волновые структуры, которые соответствуют колебаниям окисления и восстановления и называются «химическими волнами».

В автоколебательных гелях «химические волны» проявляются в виде чередования процессов набухания и коллапса, происходящих при постоянных внешних условиях (рис. 1.26).



Рис. 1.26. Периодические колебания набухания – коллапса в геле

Типичным примером автоколебательного геля является сополимер, цепочки молекул которого состоят из двух структурных звеньев на основе N-изопропилакриамида и трис(2,2'-бипиридин) рутения. Когда гель погружается в водный раствор, содержащий компоненты БЖ-реакции, эти компоненты проникают в гель и в нем происходит БЖ-реакция. Как следствие, в геле наблюдается серия сменяющих друг друга набуханий и коллапсов.

Распространение «химических волн» в образце геля и соответствующее им образование последовательности локальных зон расширения и сжатия приводят к эффекту перистальтического движения (рис. 1.27). Этот эффект положен в основу создания микротранспортеров конвейерного типа.

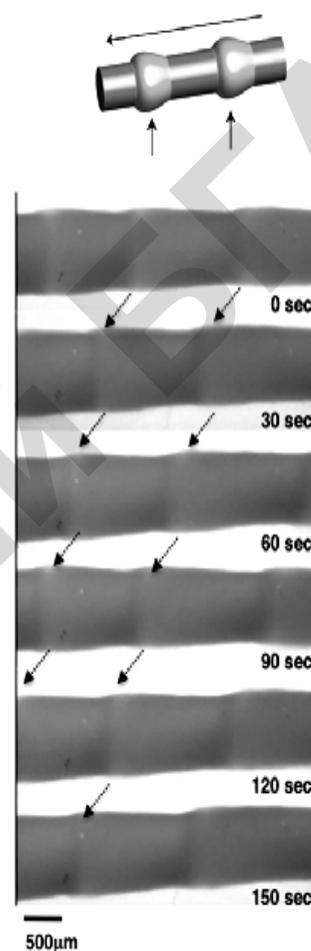


Рис. 1.27. Временной ход перистальтического движения геля в соответствии с протеканием БЖ-реакции: темные и светлые зоны соответствуют стадиям окисления и восстановления (состояниям набухания и сжатия)

На рис. 1.28 показана схема транспортера, в котором однонаправленное перемещение объекта осуществляется путем его перекачивания по поверхности геля благодаря цепочке волн набухания и сжатия, возникающих на поверхности геля и подталкивающих объект в направлении своего распространения.

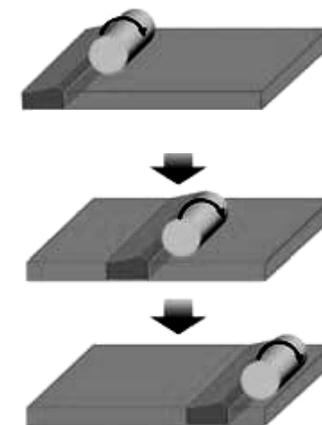


Рис. 1.28. Схема конвейерного транспорта на поверхности автоколебательного геля

На рис. 1.29 показана схема аналогичного транспортера, в котором объект однонаправленно перемещается с помощью специальных ресничек — стержневидных выступов, сформированных на поверхности геля, которые подвергаются периодическим изгибам при распространении волн набухания и сжатия. Подобного рода ресничный

механизм движения имеется у некоторых видов простейших организмов (ресничных червей, инфузорий и др.). Эти организмы перемещаются с помощью покрывающих их тело ресничек, которые совершают колебания, вызываемые сокращением мышц.

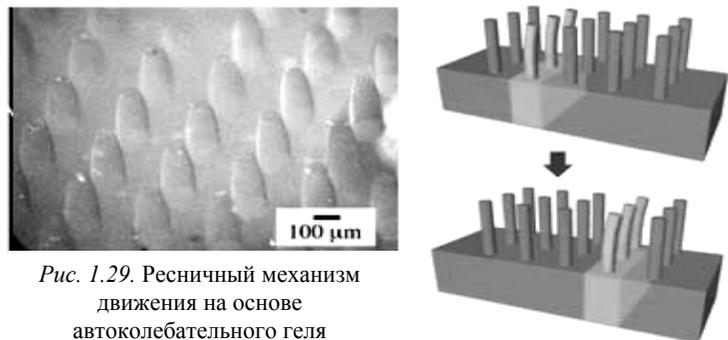


Рис. 1.29. Ресничный механизм движения на основе автоколебательного геля

1.5. Ауксетичные материалы

Для большинства материалов характерно следующее: при приложении к образцу материала растягивающего усилия он удлиняется, т.е. его продольная длина увеличивается, а поперечное сечение, наоборот, уменьшается, а при приложении сжимающего усилия он укорачивается, т.е. его продольная длина уменьшается, а поперечное сечение, наоборот, увеличивается. Величина, показывающая, во сколько раз изменяется поперечное сечение деформируемого образца материала при его растяжении или сжатии, называется коэффициентом Пуассона (коэффициентом поперечной деформации), который определяется как отношение поперечной деформации к продольной деформации, взятое со знаком минус:

$$\mu = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon},$$

где ε' – поперечная деформация (относительное изменение размера в поперечном направлении);

ε – продольная деформация (относительное изменение размера в продольном направлении).

Для большинства материалов деформация ε' отрицательна при растяжении и положительна при сжатии, а деформация ε , наоборот, положительна при растяжении и отрицательна при сжатии, т.е. коэффициент Пуассона имеет положительные значения.

Вместе с тем, существуют материалы, для которых значения коэффициента Пуассона отрицательны ($\mu < 0$). Их называют ауксетичными материалами, или ауксетиками (от греческого «auxetos» – «разбухающий») (название предложено в 1990 г. английским ученым К. Эвансом). Для таких материалов поперечное сечение образца увеличивается при приложении растягивающего усилия, и, соответственно, уменьшается при приложении сжимающего усилия, т.е. деформации ε' и ε положительны при растяжении и отрицательны при сжатии.

Утолщение ауксетиков в направлении, перпендикулярном приложенной растягивающей силе, происходит из-за их шарнирно-подобной структуры, которая деформируется при растяжении.

Одним из наиболее распространенных видов ауксетиков являются ячеистые материалы (пороматериалы), в частности, пенопласты (вспененные пластмассы), структура которых характеризуется наличием ячеек с вогнутыми стенками (рис. 1.30).

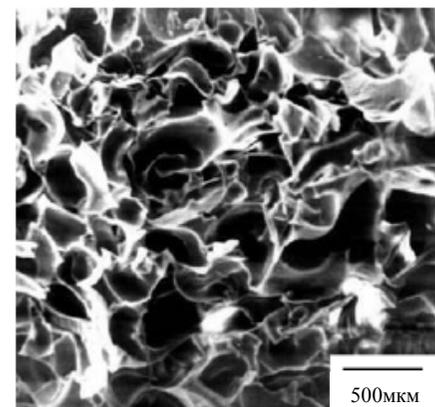


Рис. 1.30. Структура пенополиуретана, состоящая из ячеек с вогнутыми стенками

На рис. 1.31, а показана (для сравнения) схема деформирования обычного ячеистого материала с положительным коэффициентом Пуассона, структура которого образована шестиугольными ячейками с выпуклыми стенками. Под действием приложенной одноосной растягивающей нагрузки ячейки расширяются в направлении растяжения и одновременно сокращаются в поперечном направлении.

На рис. 1.31, б, в показаны схемы деформирования ячеистых ауксетиков, структуры которых образованы различными по конфи-

гурации ячейками с вогнутыми стенками. Под действием приложенной одноосной растягивающей нагрузки ячейки расширяются как в направлении растяжения, так и в поперечном направлении.

Проявление ауксетичного эффекта в ячеистых материалах обусловлено особенностями их строения на макро- и мезомасштабах, осуществляемого по принципу структурно-механического сочетания жестких и податливых элементов структуры. Следует заметить, что этот принцип может быть перенесен также на микроскопический (молекулярный) уровень. Например, методами молекулярной механики установлено, что ауксетичный эффект может наблюдаться в полимерах, фрагменты макромолекул которых имеют вид, показанный на рис. 1.32. Нетрудно видеть, что такие фрагменты подобны по конфигурации элементам структуры ячеистого ауксетика, изображенной на рис. 1.31, б.

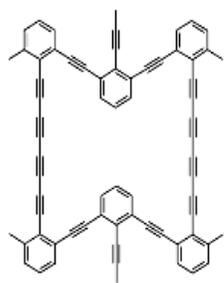


Рис. 1.32. Фрагмент макромолекулы ауксетичного полимера

К ауксетикам относятся некоторые виды композиционных материалов. На рис. 1.33 показана схема деформирования ауксетичного композита ламинатного типа. При его растяжении увеличение ширины (AB) прямо пропорционально увеличению длины (CD). Если вертикально совместить ряд таких конструкций, то полученный при этом «штабель» будет проявлять ауксетичный эффект.

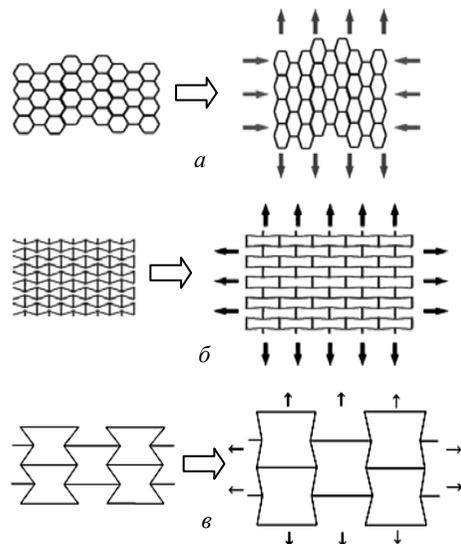


Рис. 1.31. Схемы деформирования обычного ячеистого материала (а) и ячеистых ауксетиков (б, в)

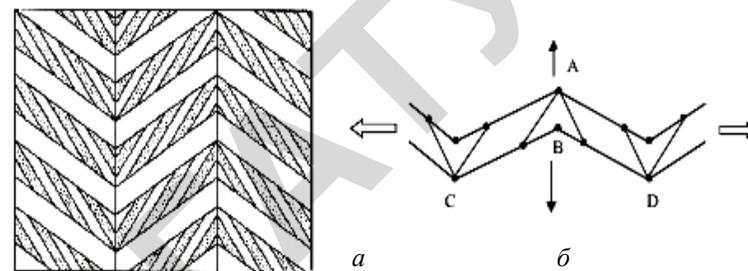


Рис. 1.33. Ауксетичный композит ламинатного типа: а – структура; б – схема деформирования

На рис. 1.34 показана схема деформирования ауксетичного волокнистого композита.

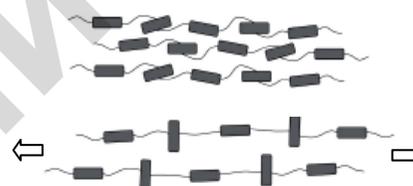


Рис. 1.34. Схема деформирования ауксетичного волокнистого композита

Следует заметить, что подобная схема деформирования, проявляющаяся на молекулярном уровне, присуща полимерам с молекулярным строением, изображенным на рис. 1.35.

В композитах, армированных ауксетичными волокнами или тканями, значительно повышается прочность, что делает их перспективными для применения в ударо- и энергопоглощающих конструкциях, а также в средствах индивидуальной защиты (жилеты, шлемы, щитки).

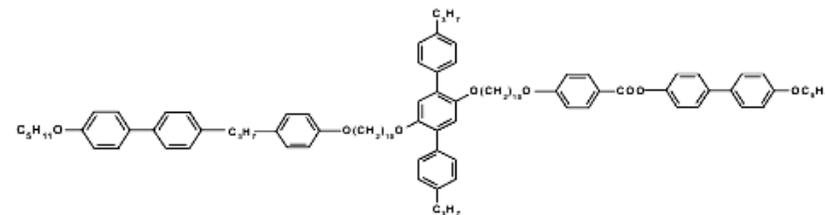


Рис. 1.35. Молекулярное строение ауксетичного полимера

Пористые ауксетичные материалы могут служить в качестве фильтрующих элементов. При их растяжении размер пор возрастает, позволяя проходить более крупным частицам; тем самым регулируется размерная селективность фильтра.

Ауксетики применяются в пьезоэлектрических преобразователях, усиливая отклик пьезоэлектрика, помещенного между двумя ауксетичными электродами, на прилагаемую нагрузку.

Экспериментально показана возможность использования ауксетичного политетрафторэтилена (тефлона) в качестве протезов для крупных кровеносных сосудов. Кроме того, ауксетичные пороматериалы могут найти еще одно применение в медицине: в качестве подушек и прокладок для лежачих больных, предотвращая образование у них «пролежней».

Ауксетичный эффект может проявляться в тканях, структурные особенности которых представлены на рис. 1.36.

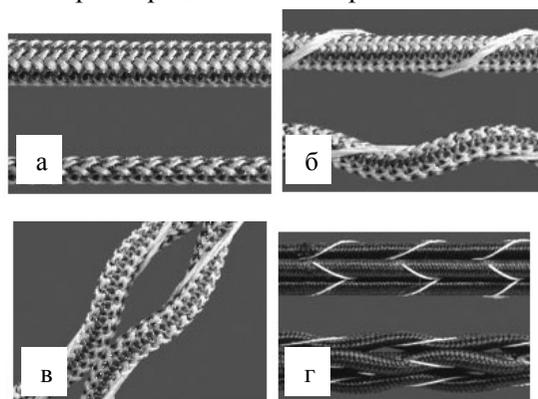


Рис. 1.36. Схема формирования ауксетичной ткани:

а – обычный шнур, толщина которого уменьшается при растяжении; *б* – шнур, обернутый тонкой прочной нитью, растяжение которой приводит к увеличению суммарной толщины шнура за счет его изгиба; *в* – два параллельных шнура, обернутых тонкой прочной нитью; *г* – набор шнуров, обернутых тонкой прочной нитью (ауксетичная ткань)

Практический интерес к ауксетикам обусловлен возможностью создания на их основе изделий с особыми деформационно-прочностными характеристиками. Ауксетики можно использовать для изготовления интеллектуальных элементов крепежных соединений типа фиксаторов и заклепок, которые при наложении нагруз-

ки плотнее прилегают к сопряженной поверхности, увеличивая несущую нагрузку соединения.

Ауксетики встречаются в природе, в частности, среди минералов. Ауксетичные эффекты наблюдаются в некоторых образцах гранитных пород, содержащих микротрещины, а также пористых песчаниках. Они также экспериментально установлены для сильно анизотропной древесины березы и хвойных пород.

Ауксетичные свойства могут проявлять пористые биоткани, в частности, трубчатые кости человека. Экзотическим представителем ауксетиков являются эритроциты, при деформировании которых определяющую роль играет конформация внешнего белкового скелета.

1.6. Материалы с эффектами нелинейной упругости

Раздел механики сплошных сред, в котором изучаются деформации упругих твердых тел, их поведение при статических и динамических нагрузках, называется теорией упругости. Упругие материалы характеризуются способностью полностью восстанавливать свои первоначальные размеры и форму после снятия нагрузки. Для большинства конструкционных материалов в процессе нагружения связь между напряжениями и деформациями носит линейный характер (т.е. выполняется закон Гука). Соответственно, такие материалы являются линейно-упругими, а их свойства описываются линейной теорией упругости.

Вместе с тем имеется ряд конструкционных материалов, для которых обнаруживается нелинейная связь между напряжениями и деформациями. В частности, некоторые виды резин и пластиков допускают большие упругие деформации, что невозможно объяснить с помощью линейной теории упругости. Кроме того, линейная теория упругости не позволяет объяснить такие экспериментально наблюдаемые эффекты, как относительное изменение длины стержня при закручивании (эффект Пойнтинга), относительное изменение толщины стержня при изгибе, самозатягивание скручиваемого соединения (как результат возникновения радиальных перемещений в образце в зоне контакта упругой среды с опорой) и др. Для описания этих явлений служит бурно развивающаяся в последнее время нелинейная теория упругости.

Среди известных эффектов нелинейной упругости наибольший практический интерес представляет эффект Пойнтинга, сущность которого состоит в том, что при закручивании стержней из упругих материалов (металлических, полимерных) они не только закручиваются, но также упруго удлиняются (это явление было обнаружено в начале XX в. английским физиком Д.Г. Пойнтингом в экспериментах со стальными и медными проволоками). Удлинение стержней пропорционально квадрату угла закручивания, а при заданном значении угла закручивания удлинение пропорционально квадрату радиуса. Диаметр стержней при закручивании уменьшается, при этом величина радиального сжатия пропорциональна квадрату угла закручивания. Удлинение стержней при закручивании не связано с изменениями модуля Юнга, это свидетельствует о том, что свойства материала остаются без изменений.

Эффект Пойнтинга используется в машиностроении. Так, при демонтаже прессовых соединений деталей типа вал-втулка путем воздействия на вал усилием выпрессовки для снижения этого усилия перед выпрессовкой вал скручивают. Этот эффект также может использоваться при изготовлении прецизионной измерительной аппаратуры, например стержневых динамометров.

1.7. Сплавы с эффектом памяти формы

Эффект памяти формы (ЭПФ) заключается в способности некоторых сплавов после предварительной деформации возвращаться к первоначальной форме при нагреве.

В основе ЭПФ лежит явление термоупругого мартенситного превращения (ТУМП), открытое в 1949 г. российским физиком Г.В. Курдюмовым в сплавах Cu–Al–Ni и Cu–Sn. ЭПФ экспериментально обнаружен американскими учеными Л. Чангом и Т. Ридом в 1951 г. в сплаве Au–Cd. На рубеже 1950-х – 1960-х гг. XX века этот эффект был обнаружен в практически важных сплавах Ti–Ni и Cu–Al. С тех пор его наблюдали на сплавах многих систем: Cu–Zn, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Si, Cu–Zn–Sn, Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Mn–Al, Mn–Cu, Fe–Mn–Si, In–Tl, Ni–Al, Fe–Pt и др.

ЭПФ можно определить как способность металла изменять и восстанавливать свою исходную форму по структурным механизмам, отличным от механизма классической упругой деформации,

описываемого законом Гука. Другими словами, этот эффект представляет собой одно из проявлений полной или частичной обратимости неупругой деформации.

Теория мартенситных превращений основывается на фундаментальных представлениях о закономерном характере перестройки кристаллической решетки и когерентности сосуществующих фаз: высокотемпературной – аустенита (А) и низкотемпературной – мартенсита (М).

Для сплавов с ТУМП характерна зависимость фазового состава от температуры (рис. 1.37).

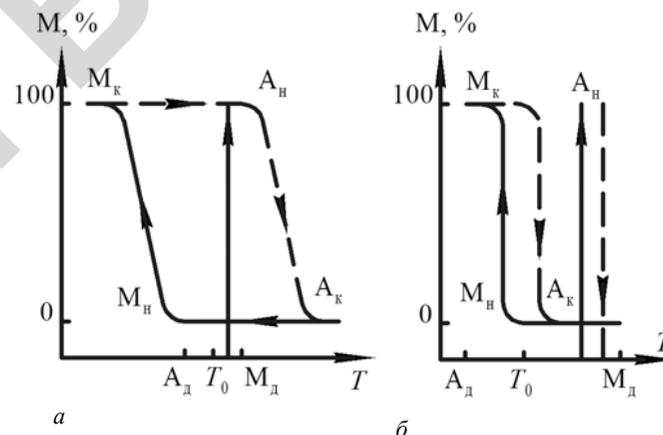


Рис. 1.37. Зависимость фазового состава сплава от температуры: а – широкий гистерезис; б – узкий гистерезис

Из аустенитного состояния при охлаждении сплава с некоторой температурой M_n начинает образовываться мартенсит. По мере дальнейшего охлаждения количество мартенситной фазы увеличивается. Полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температуре M_k , ниже которой устойчивой остается только мартенситная фаза. При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается с некоторой температуры A_n и полностью заканчивается при температуре A_k . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля, ширина которой по температурной шкале $A_k - M_n$ или $A_n - M_k$ может быть различной для разных сплавов: широкой или узкой (рис. 2.37, а, б). При наличии механических напряжений

Для размещения на орбитальных станциях различных крупногабаритных агрегатов необходимо доставлять на станцию отдельные части агрегатов и затем монтировать их в условиях открытого космоса. Однако используемые в обычном производстве способы соединения деталей, такие как сварка, пайка, склеивание, клепка и другие, часто оказываются непригодными в космических условиях. С учетом этих особенностей разработаны уникальные технологии соединения деталей в открытом космосе с использованием муфт из сплавов с ЭПФ. В частности, эти технологии успешно использовались при сборке громоздких агрегатов из алюминиевых сплавов, состоящих из трубчатых деталей, которые соединялись между собой с помощью муфты из сплава Ti-Ni (рис. 1.39). Муфту деформировали с помощью дорна при низкой температуре так, чтобы ее внутренний диаметр был больше наружного диаметра соединяемых элементов. После нагрева выше температуры обратного мартенситного превращения внутренний диаметр муфты восстанавливался до прежнего значения, которое было перед расширением. При этом создавались большие обжимающие усилия, соединяемые элементы пластически деформировались, что обеспечивало их прочное соединение.

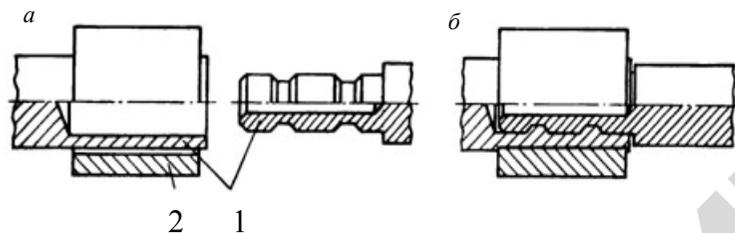


Рис. 1.39. Соединение трубчатых деталей (1) с помощью муфты (2) из сплава с памятью формы:
а – до сборки; б – после нагрева

Такие же принципы выполнения монтажных работ могут быть использованы для строительства на больших глубинах крупногабаритных морских подводных сооружений.

Муфты из сплавов с ЭПФ применяют для соединения трубопроводов гидросистем самолетов, атомных подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта трубопроводов для перекачки нефти со дна моря.

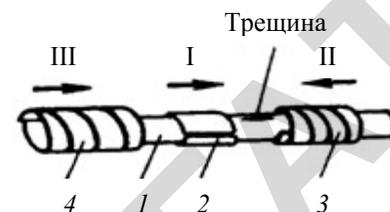


Рис. 1.40. Схема устройства для ремонта трубы с трещиной:
1 – труба; 2 – разъемная вставка;
3, 4 – элементы из материала с ЭПФ
(I, II, III – последовательность сборки)

На рис. 1.40 показана схема устройства для ремонта трубы, находящейся в аварийном состоянии. На участок трубы с трещиной надвигают разъемную вставку, которую обжимают свертывающимися в кольцо спиральными лентами или проволокой из сплава с ЭПФ.

Подобным образом, с помощью муфт из сплавов с ЭПФ, можно скреплять не только трубы, но и стержни, изготовленные из различных материалов, включая, металлы, керамику, стекло, пластмассы. Также можно выполнять опрессовку деталей, используя память формы как свойство инструмента.

Соединения, получаемые с помощью сплавов с ЭПФ, характеризуются высокой прочностью. Например, трубы диаметром 20 мм, скрепленные наружной (стягивающей) или внутренней (распорной) муфтой из сплава Ti-Ni при ее толщине около 2 мм, способны выдерживать внутреннее давление до 200 атм. и более.

Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки или болты. Если же невозможно осуществлять какие-либо действия на противоположной стороне скрепляемых деталей (например, в герметичной пустотелой конструкции), то выполнение операций крепления вызывает трудности. В этих случаях применяются стопоры из сплава с ЭПФ.

В исходном состоянии стопор имеет раскрытый торец (рис. 1.41, а), а перед осуществлением операции крепления он погружается в сухой лед или жидкий азот и охлаждается, после чего торец выпрямляется (рис. 1.41, б). Затем стопор вводится в неподвижное отверстие для крепления (рис. 1.41, в), при нагревании до комнатной температуры происходит восстановление формы, торец расходится (рис. 1.41, г) и операция крепления завершается.

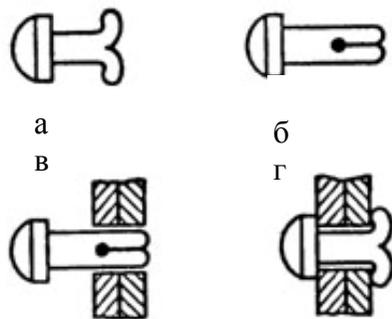


Рис. 1.41. Принцип действия стопора с эффектом памяти формы

Сплавы с ЭПФ играют роль силовых элементов блокировочных устройств, срабатывающих как на запираение (собственно блокировка), так и в обратном направлении. Обычно эти устройства представляют собой приводы одноразового срабатывания для приведения в действие исполнительных механизмов (рис. 1.42).

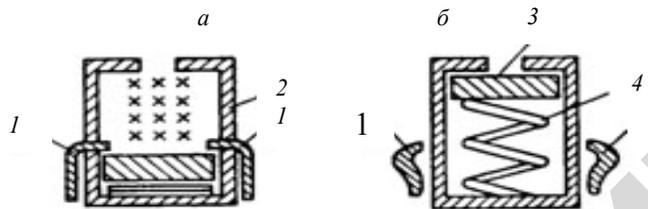


Рис. 1.42. Привод разблокировки запирающего (замкового) устройства: а – исходное положение; б – положение после нагрева элемента с ЭПФ; 1 – стопор; 2 – контейнер; 3 – запорная шайба; 4 – пружина с ЭПФ

Сплавы с ЭПФ используют в силовых конструкциях прессов, домкратов. Так, трубчатый силовой элемент пресса с наружным диаметром 14 мм и толщиной стенки 1 мм развивает усилие до 2 т. Для экономии полезного пространства можно использовать устройства комбинированной конструкции, в которых все рабочие элементы являются активными. Примером такого устройства является

телескопический малогабаритный домкрат, в котором простые цилиндры развивают деформацию сжатия, а фигурные – деформацию растяжения (рис. 1.43).

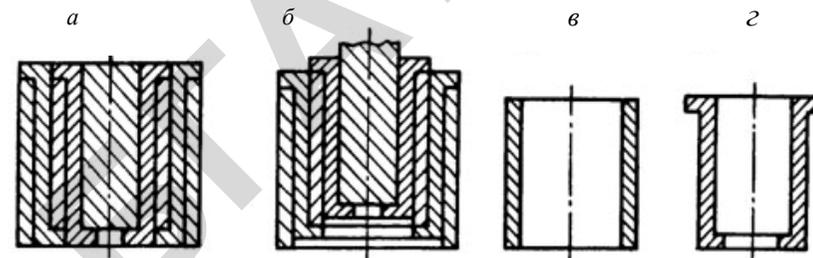


Рис. 1.43. Телескопический малогабаритный домкрат, состоящий из простых (в) и фигурных (г) цилиндров: а – компактный вид (исходное состояние); б – после восстановления формы; в – элементы, восстанавливающие деформацию сжатия; г – элементы, восстанавливающие деформацию растяжения

Особенностью исполнительных элементов из сплавов с ЭПФ является их миниатюрность, что обусловлено простотой механизма их действия, а также тем, что элемент состоит из одного сплава. На действие таких исполнительных механизмов не влияет агрессивная среда. Их можно устанавливать в таких средах, как вакуум или вода, при этом нет необходимости в герметизированном подвижном узле, как, например, при установке гидропневматических цилиндров.

Сплавы с ЭПФ могут применяться в простых тепловых двигателях, использующих разность температур горячей и холодной воды или горячей воды и холодного окружающего воздуха. Такие двигатели работают за счет преобразования низкотемпературной бросовой тепловой энергии (например, энергии горячей отходящей воды, геотермической или солнечной энергии) в механическую энергию.

На рис. 1.44 показан принцип действия двигателя с кривошипно-шатунным механизмом на основе сплавов с ЭПФ. Двигатель действует с помощью шести спиралей из сплава Ti-Ni. Оси рабочего колеса и кривошипного вала смещены относительно друг друга. Удлинение и сокращение спиралей в зависимости от разности температур горячей и холодной сред (10–20 °С) действуют подобно возвратно-поступательному движению поршня в обычных двигателях и вызывают вращение рабочего колеса.

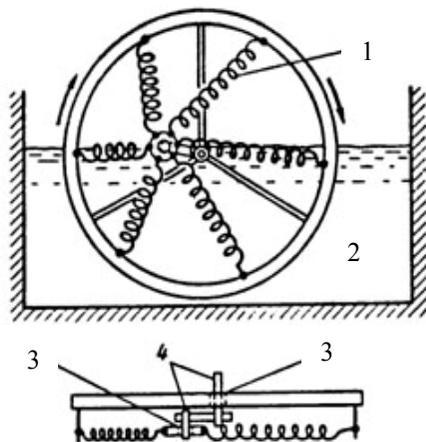


Рис. 1.44. Схема двигателя с кривошипно-шатунным механизмом:
1 – спираль из сплава Ti–Ni; 2 – горячая вода; 3 – подшипник;
4 – фиксированные оси

Приводы на основе сплавов с ЭПФ могут эффективно использоваться в робототехнике. Адаптивные хватные устройства, предназначенные для робототехнических систем, способны длительное время удерживать объекты различной формы и разной плотности, например, тяжелые стальные или хрупкие стеклянные (рис. 1.45).

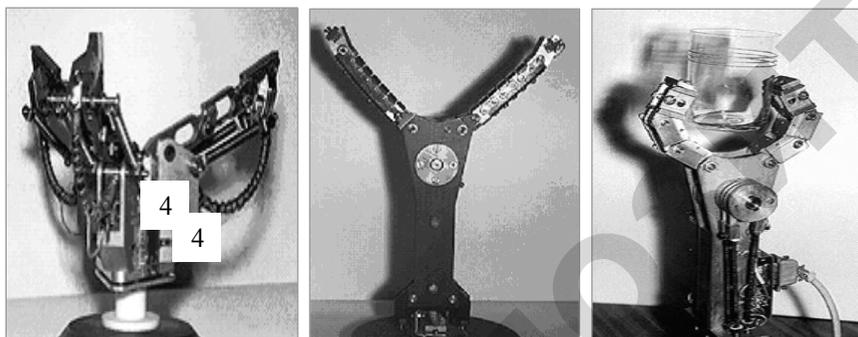


Рис. 1.45. Разновидности робототехнических систем с адаптивными хватными устройствами на основе сплавов с эффектом памяти формы

Такие устройства не требуют использования электромеханических, гидравлических или пневматических силовых приводов, просты по конструкции, эффективны при работе в экстремальных условиях, например, в зонах повышенной радиации, в вакууме, в агрессивных средах. Роботы-манипуляторы на основе сплавов с ЭПФ характеризуются плавностью действия, которая обусловлена тем, что заданная величина усилия (силы восстановления формы) определяется регулируемой температурой и не зависит от положения элементов, что приближает действие робота к действию мускульного механизма.

Одной из важнейших областей применения сплавов с ЭПФ является медицина, где они используются для вытяжения костей и лечения переломов, соединения костных фрагментов, при лечении сколиоза и кровеносных сосудов и т.д. Наибольшее распространение в медицинской практике получили сплавы Ti–Ni, которые имеют биологическую совместимость не хуже применяемых обычно коррозионно-стойких сталей и кобальтохромовых сплавов и могут играть роль функциональных материалов в биологических организмах.

В настоящее время разработано и успешно применяется в клинической практике большое количество разнообразных медицинских устройств, в которых используются сплавы с ЭПФ.

В ортопедической хирургии при проведении операций по коррекции позвоночника обычно используют специальные корректирующие стержни, изготовленные из коррозионно-стойкой стали. Недостатком этих стержней является уменьшение со временем корректирующего усилия. Дополнительная корректировка силы требует повторных операций. Если стержни изготавливать из сплавов с ЭПФ, то их можно установить один раз, т.е. необходимость повторных операций отпадает. Наиболее эффективными для этой цели являются сплавы Ti–Ni с добавками Cu, Fe, Mo, проявляющие после восстановления формы высокую эластичность в интервале температур от 35 до 41 °С. Корректирующие стержни из таких сплавов создают постоянное по величине напряжение воздействия на позвоночник в течение всего периода лечения независимо от смещения точек опоры.

Для фиксации грудно-реберного комплекса служат специальные фиксирующие пластины из сплава Ti–Ni. Такие пластины охлаждаются, приобретая необходимую форму, и вводятся в грудную клетку (рис. 1.46, а), а затем (благодаря эффекту памяти формы) после нагревания до температуры тела принимают прежнюю форму (рис. 1.46, б).

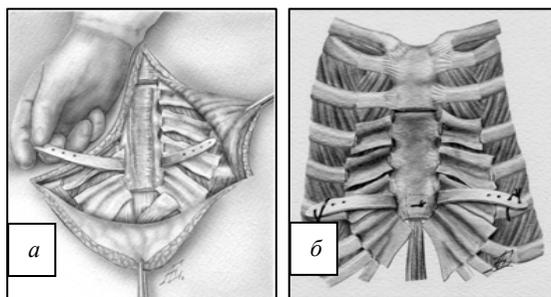


Рис. 1.46. Фиксация грудно-реберного комплекса с помощью пластины из сплава с эффектом памяти формы

В стоматологии для исправления положения зубов обычно применяют проволоку из коррозионно-стойкой стали, создающую упругие усилия. Ее недостаток состоит в снижении упругих усилий в процессе лечения и необходимости периодической коррекции. При изготовлении проволоки брекет-системы (рис. 1.47) из сплава Ti-Ni обеспечивается оптимальная корректирующая сила в течение всего периода лечения.

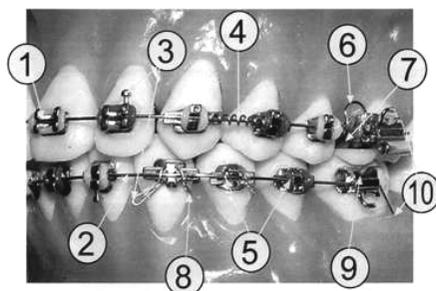


Рис. 1.47. Устройство брекет-системы:

- 1 – брекет; 2 – проволочная дуга из сплава Ti-Ni; 3 – лигатурный крючок; 4 – пружина; 5 – металлическая и эластичная лигатуры; 6 – петля; 7 – кольцо; 8 – кончик лигатуры; 9 – замок; 10 – конец проволочной дуги

В операциях по зубному протезированию из сплава Ti-Ni изготавливают стоматологические штифты, которые устанавливают в лунки удаленных зубов, где они прочно фиксируются (рис. 1.48).

В сердечно-сосудистой хирургии для восстановления кровотока в кровеносных сосудах в случаях их местного сужения является эффективным применение спиральных проволочных каркасов, выполненных из сплава Ti-Ni. Такой каркас в специальном устройст-

ве выпрямляется и фиксируется, затем этим же устройством вводится в сосуд через прокол в месте сужения, после чего фиксация снимается. Каркас восстанавливает первоначальную спиральную форму и расширяет местное сужение сосуда.

У больных тромбофлебитом существует опасность отрыва тромбов и закупорки ими сосудов. Таким больным в вены вставляют фильтры-тромболовушки (рис. 1.49), изготовленные из сплава Ti-Ni, которые под действием температуры крови расправляются и надежно крепятся в кровеносном сосуде.



Рис. 1.48. Стоматологический штифт из сплава с эффектом памяти формы

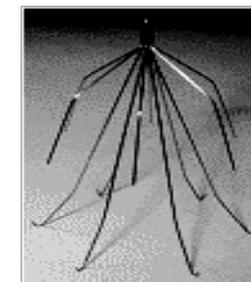


Рис. 1.49. Фильтры-тромболовушки из сплава с эффектом памяти формы

Примерами применения сплавов с ЭФП в повседневной жизни являются антенны мобильных телефонов, обладающие большим сопротивлением изгибу, что предохраняет их от случайных повреждений; оправы очков, которые могут подвергаться большим деформациям без разрушения и к тому же возвращаться к первоначальной форме, и т.д.

1.8. Термобиметаллические материалы

Термобиметаллическими материалами называются материалы, состоящие из двух или более слоев металлов или сплавов с различными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР), разность которых обеспечивает их упругую деформацию при изменении температуры.

Слой металла или сплава (компонент термобиметалла) с большим ТКЛР называют активным, с меньшим – пассивным. Между активным и пассивным слоями может находиться промежуточный

слои. Слои термобиметалла прочно соединены друг с другом по всей поверхности соприкосновения (обычно сваркой) и, таким образом, представляют собой единое целое.

На различии в ТКЛР слоев термобиметалла, обуславливающим его способность к деформации при изменении температуры, основаны принцип действия и практическое применение термобиметаллических элементов.

Действие этих элементов происходит по следующему механизму. При исходной температуре элемент (в виде полосы, ленты, диска) имеет плоскую форму. В процессе нагрева он деформируется (изгибается) за счет неравномерного распределения внутренних напряжений в его сечениях, вызванного различием в ТКЛР его слоев. Изгиб происходит таким образом, что при нагреве слой с большим ТКЛР (испытывающий напряжения сжатия) находится с выпуклой стороны, а слой с меньшим ТКЛР (испытывающий напряжения растяжения) – с вогнутой стороны. При охлаждении элемент изгибается в противоположном направлении.

Важно отметить, что термобиметаллические элементы могут фиксировать не только изменение температуры окружающей среды, но и все изменения состояния, процессов, параметров, связанные с вышеуказанным изменением температуры. Поэтому термобиметаллы могут выполнять функции измерительных, компенсационных, регулирующих или защитных устройств.

Выбор материала компонентов термобиметалла определяется, в первую очередь, его служебным назначением. Основными требованиями, предъявляемыми к термобиметаллу с учетом его функциональных особенностей, являются: высокая (или заданная) температурная чувствительность, выражаемая значительной (или заданной) величиной удельного изгиба термобиметалла при изменении его температуры; линейная зависимость деформации от температуры; отсутствие механического гистерезиса, т.е. отсутствие гистерезиса деформации при изменении температуры (термобиметалл не должен иметь остаточную деформацию, т.е. после прекращения действия на него температуры он должен возвращаться в свое первоначальное положение); стабильность размеров и свойств во времени.

Высокая температурная чувствительность термобиметалла обеспечивается сочетанием компонентов, значительно отличающихся друг от друга по ТКЛР. Линейная зависимость деформации от тем-

пературы и отсутствие гистерезиса этой деформации достигаются в основном за счет применения для компонентов термобиметалла материалов с высокими упругими свойствами, сохраняющимися во всем диапазоне рабочих температур. Высокие упругие свойства компонентов термобиметалла обеспечивают высокую точность работы, высокую работоспособность и надежность термобиметаллических элементов.

Для изготовления термобиметаллов наиболее часто используются сплавы системы Fe–Ni. Никель оказывает большое влияние на физические свойства железа, резко изменяя его электропроводность, теплопроводность и ТКЛР. Для изготовления пассивных компонентов применяют сплавы указанной системы с большим содержанием Ni (до 50 %), для изготовления активных компонентов – с малым содержанием Ni (20–25 %). Следует отметить, что значение ТКЛР для этих сплавов может существенно изменяться при введении в них легирующих добавок.

Изменяя в процессе производства составы сплавов активной и пассивной составляющих, соотношение их толщин в термобиметаллическом образце, а также вводя промежуточный слой той или иной толщины, можно в значительных пределах управлять термочувствительностью производимых термобиметаллов.

Термобиметаллические элементы составляют основу конструкции различных устройств, в том числе тепловые реле, электропредохранители, автоматы защиты электросетей и т.п. Основными частями термобиметаллических элементов являются термобиметаллическая пластина и источник ее подогрева (рис. 1.50). Возможны следующие способы подогрева пластины: I – непосредственный (пропусканием электрического тока), II – косвенный (с помощью внешнего электронагревателя) и III – комбинированный (объединяет первый и второй способы).

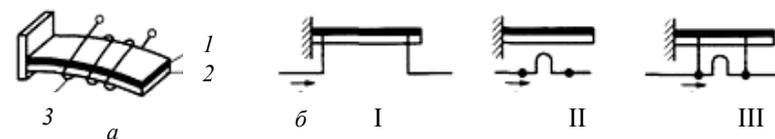


Рис. 1.50. Термобиметаллическая пластина с источником подогрева (а) и способы подогрева пластины (б):

1, 2 – термоактивные материалы; 3 – нагревательный элемент

На рис. 1.51 схематично показаны различные конструктивные варианты тепловых реле.

Термобиметаллическая пластина *1* (рис. 1.51, *а*) при нагреве изгибается в направлении усилия P_1 и, воздействуя на штифт *3*, перемещает подвижный пружинный контакт *2* до размыкания с неподвижным контактом *4*. После охлаждения пластины реле возвращается в исходное положение. Данное устройство имеет малое быстродействие. Этого недостатка лишена конструкция, представленная

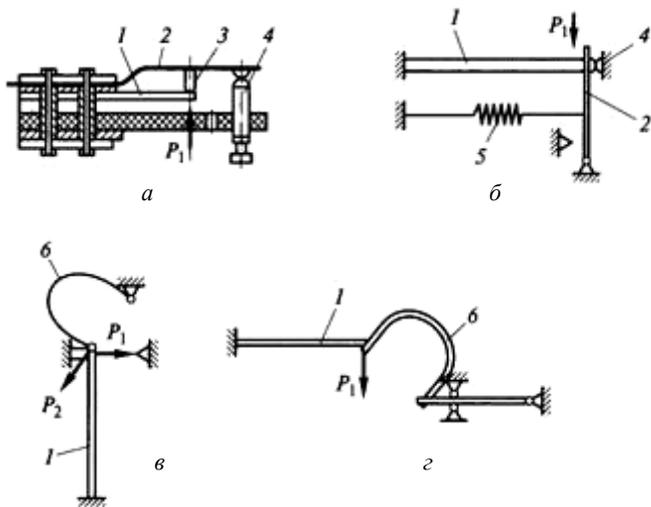


Рис. 1.51. Схемы тепловых реле:

1 – биметаллическая пластина; *2, 4* – подвижный и неподвижный контакты; *3* – штифт; *5, 6* – пружины

на рис. 1.51, *б*. Термобиметаллическая пластина *1* служит защелкой, удерживающей контакты *2* и *4* в замкнутом состоянии. При нагреве пластина изгибается и освобождает контакты, которые размыкаются под действием пружины *5*. Возврат пластины в исходное состояние осуществляется вручную. Еще большее быстродействие достигается в конструкции, показанной на рис. 1.51, *в*. Пластинчатая пружина *6* удерживает контакты реле в замкнутом состоянии до тех пор, пока усилие P_1 , развиваемое пластиной при ее нагреве, не становится больше усилия P_2 , развиваемого пружиной. При этом

пластина скачком выгибается и размыкает контакты реле. Возврат системы в исходное состояние происходит автоматически после остывания пластины. Разновидностью подобной конструкции является устройство, представленное на рис. 1.51, *г*. Здесь одновременно происходят скачкообразные перемещения пластины и контактов. Система имеет самовозврат.

1.9. Электроактивные полимеры

Электроактивными полимерами (ЭАП) называются такие полимеры, образцы которых способны изменять форму при приложении к ним электрического напряжения. При этом в них, наряду со значительными деформациями, развиваются значительные усилия. Благодаря схожести с живыми мускулами по развиваемым усилиям, такие полимеры также часто называют искусственными мышцами.

Типичным примером ЭАП являются слоистые структуры, выполненные в виде диэлектрической пленки, покрытой с двух сторон электродами. Активация таких структур происходит в результате действия электростатических сил, возникающих между электродами, сжимающими полимер. Обычно для активации требуются довольно высокие электрические напряжения – в сотни и даже тысячи вольт.

Фактически диэлектрические ЭАП представляют собой конденсатор, который изменяет свою емкость при приложении электрического напряжения, позволяя полимеру утончаться, увеличивая при этом площадь под действием электрического поля. Как правило, диэлектрические ЭАП характеризуются высокой эластичностью. Принцип их действия поясняется на рис. 1.52.

Эластичная пленка диэлектрического полимера расположена между двумя эластичными электродами. При подаче электрического напряжения на противоположных электродах скапливаются положительные и отрицательные заряды, в результате чего электроды притягиваются друг к другу, вызывая сжатие пленки. Последняя сжимается вдоль силовых линий поля и, соответственно, расширяется перпендикулярно им.

Пленка толщиной 30–60 мкм изготавливается из эластичных силиконовых и акриловых пластиков. Электроды выполняются в виде слоев проводящих углеродных частиц, взвешенных в эластичной полимерной матрице.

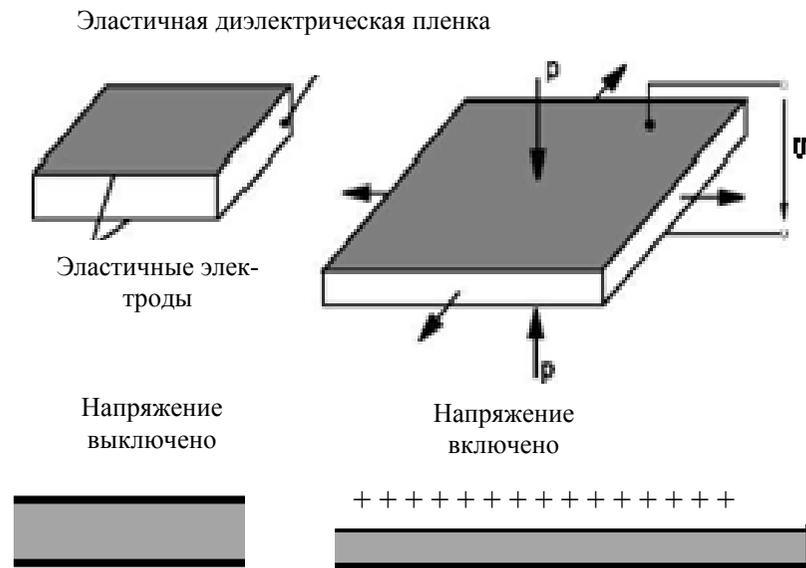


Рис. 1.52. Принцип действия диэлектрического ЭАП

Давление, которое вызывает электрическое поле, определяется выражением

$$p = \epsilon \epsilon_0 \frac{U^2}{d^2},$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость полимера;
 ϵ_0 – диэлектрическая постоянная;
 U – приложенное электрическое напряжение;
 d – толщина полимерной пленки.

Диэлектрические ЭАП применяются для создания линейных приводов, предназначенных для приведения в действие исполнительного органа машин по линейному поступательному движению.

На рис. 1.53, *а* показан в качестве примера валковый привод, который представляет собой сжатую спиральную пружину, обернутую слоем пленки из диэлектрического эластомера, ламинирован-

ного с обеих сторон эластичными электродами. Такой привод может применяться во всех случаях, когда нужно обеспечить простое линейное перемещение, например, в механизмах роботов, протезов, клапанов и насосов. Для повышения эффективности устройства можно соединить несколько элементарных приводов последовательно или параллельно.

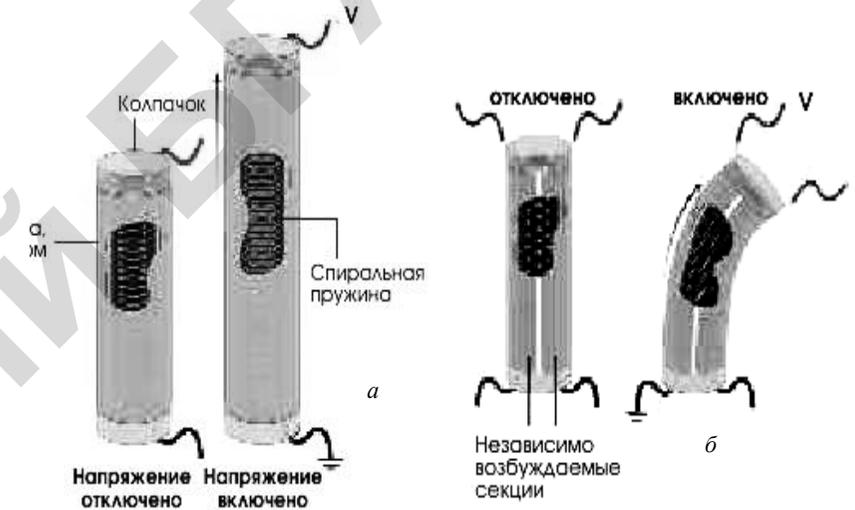


Рис. 1.53. Валковые приводы на основе ЭАП:
а – прямолинейное движение; *б* – изгибное движение

В результате небольшой доработки валковый привод может обеспечивать управляемые изгибные движения (рис. 1.53, *б*). Для этого электроды специальной формы наносятся на пленку из диэлектрического эластомера таким образом, что валик фактически представляет собой два независимо возбуждаемых привода. Так, если подать напряжение только на левую сторону валика, его правая часть остается неподвижной, и валик изогнется вправо. При подаче напряжения на обе половины цилиндр удлинится. Усложнив конфигурацию независимых электродов, можно добиться более сложного движения. Такие изгибающиеся валики могут найти применение в роботах, манипуляторах, управляемых катетерах и эндо-

скопах, шагающих машинах и антенных механизмах. На рис. 1.54 показан пример их применения в качестве схвата.

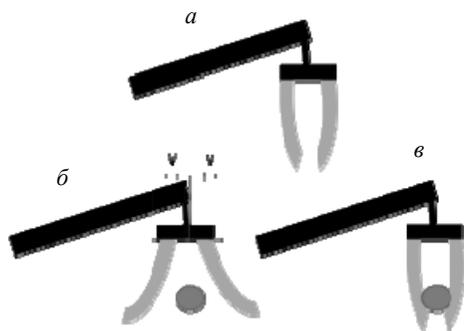


Рис. 1.54. Принцип работы ЭАП-схвата:
а – исходное состояние; б – при приложении напряжения ЭАП-пластины расходятся и схват подводится к объекту; в – при снятии напряжения ЭАП-пластины принимают первоначальную форму и удерживают объект

Диэлектрические ЭАП перспективно использовать для изготовления поверхностей с управляемым рельефом. Например, регулируя рельеф поверхности крыла самолета или корпуса корабля, можно добиться лучшего обтекания воздухом и водой.

В большинстве приводов диэлектрические эластомеры деформируются вдоль плоскости довольно тонкой пленки, поэтому изменение их толщины мало. Однако, покрывая тонкопленочные слои с узорными эластичными электродами более толстыми эластичными слоями полимерного геля, можно достичь гораздо более значительного изменения толщины.

При этом гель вытекает из области расширения пленки за счет ее утончения и создает выступы там, где она сжимается.

1.10. Магнитоэластики

Существуют разнообразные виды полимерных магнитных материалов, представляющих собой композиты, состоящие из полимерной матрицы, наполненной высокодисперсными магнитными частицами. Среди них особое место занимают магнитные эластомеры (ферроэласты), выполненные на основе упругой (вязкоупругой) полимерной матрицы.

Магнитоэластики применяются для создания микродвигателей, обеспечивающих микроперемещения, уплотнителей аппаратов, клапанов, приборов для измерения магнитных полей, датчиков ускорений и вибраций, манипуляторов с мягким захватом, электромагнитных гасителей колебаний.

В основе всех практических применений магнитоэластиков лежит магнитодеформационный эффект, который заключается в том, что образец феррогеля, помещенный в магнитное поле, изменяет свои размеры, форму и упругие свойства.

Наиболее значительный практический интерес вызывают мягкие магнитные эластомеры (мягкие ферроэласты, или феррогели). С одной стороны, феррогели можно рассматривать как «загущенные» аналоги магнитных жидкостей, а с другой – как магнитные резины, упругость которых резко ослаблена. Феррогели могут иметь разнообразную полимерную основу (от желатина до каучука) и различные наполнители (металлы, ферриты), масштаб дисперсности которых может быть как микронным, так и нанометровым.

Деформация феррогелей при наложении магнитного поля может достигать многих десятков процентов. Большая величина магнитодеформационного эффекта делает феррогели весьма привлекательными для практики. Однако они обладают и другими замечательными особенностями. Во-первых, это зависимость модуля упругости и коэффициента внутреннего трения от приложенного магнитного поля. Во-вторых, это эффект магнитной памяти формы, когда материал, упругий в отсутствие магнитного поля, при включении последнего резко меняет свою реологию и превращается в «магнитный пластилин». После выключения поля образец феррогеля вновь переходит в упругое состояние и восстанавливает свою форму.

Особенности магнитомеханического поведения феррогелей обусловлены сильным взаимодействием их упругой и магнитной подсистем. Главный вклад в эти особенности вносит перегруппировка магнитных частиц в мягкой матрице. Механизм деформации феррогелей иллюстрирует рис. 1.55. В отсутствие магнитного поля монодоменные частицы имеют случайную ориентацию векторов намагниченности. При приложении магнитного поля частицы выстраиваются в линии вдоль магнитного поля и движутся в область с наибольшей интенсивностью поля, т.е. к поверхности магнита. Матрица, будучи эластичной, движется вместе с частицами, т.е.

подвергается объемному деформированию. Магнитному притяжению противодействует внутреннее трение эластичной матрицы.

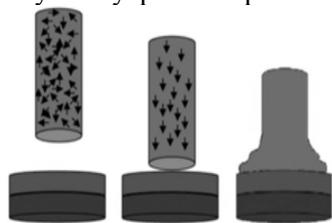


Рис. 1.55. Деформационный механизм в феррогелях: магнитное поле притягивает магнитные частицы и деформирует эластичную матрицу

Феррогели перспективно использовать в медицине. В частности, разработаны специальные пористые феррогели, имплантируемые в организм подобно «магнитной губке» (рис. 1.56), из которой можно «выжимать» клетки, лекарственные препараты или другие вещества, проводя над ней магнитом.



Рис. 1.56. Структура «магнитной губки»

Такие феррогели могут быть сжаты до 70 % магнитным полем (рис. 1.57). Они изготавливаются из биоразлагаемого материала, поэтому их не нужно удалять из организма.

Область технического применения феррогелей может быть оценена путем сравнения этих материалов с другим классом подобных интеллектуальных материалов, а именно с магнитными жидкостями. Магнитные жидкости уже нашли довольно широкое применение в технике. По сравнению с магнитными жидкостями феррогели пока еще не получили большого распространения, но у них есть бесспорные преимущества: отсутствие вытекания жидкости и возможность плавного управления вязкостью и упругостью материала.

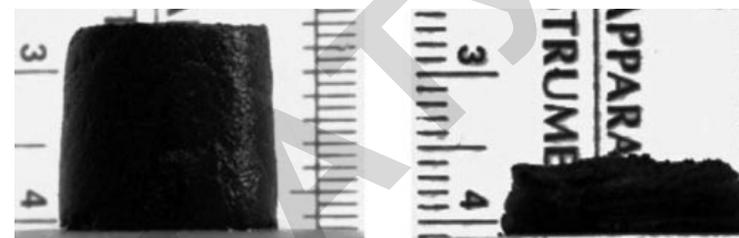


Рис. 1.57. Сжатие пористого феррогеля магнитным полем: а – поле отсутствует; б – поле включено

1.11. Материалы с эффектом адаптивного изменения формы

Проблеме разработки адаптирующихся материалов уделяется значительное внимание в различных отраслях современной индустрии, но, пожалуй, наиболее остро эта проблема стоит в авиастроении. В частности, авиаконструкторы уже давно работают над созданием крыла самолета, которое, имея цельную конструкцию, могло бы менять свою форму в полете, т.е. было бы по функциональным возможностям наиболее близким к крыльям птиц.

Как известно, птицы способны совершать фигуры высшего пилотажа, которые до сих пор не в состоянии воспроизвести самые совершенные самолеты. Аэродинамика птичьего полёта весьма сложна и на сегодняшний день полостью не исследована. Во время полета птиц происходят разнообразные изменения положения, формы и площади крыльев, разные их части двигаются с разной скоростью и под разными углами и т.д. (рис. 1.58). Это становится возможным благодаря особой скелетно-мышечной системе крыльев, а также их особому оперению.



Рис. 1.58. Эпизоды полета птиц

Традиционно на протяжении десятилетий совершенствование аэродинамических характеристик крыла самолета велось по пути модифицирования его конструкции за счет введения дополнительных конструктивных элементов, таких как предкрылки и закрылки, служащие для улучшения несущей способности крыла при взлете и посадке, а также элероны, предназначенные для управления углом крена. Наиболее кардинальное модифицирование конструкции крыла связано с обеспечением изменения его стреловидности: при больших скоростях полёта устанавливается большее значение угла стреловидности, при малых (взлет, посадка) – меньшее значение (рис. 1.59).

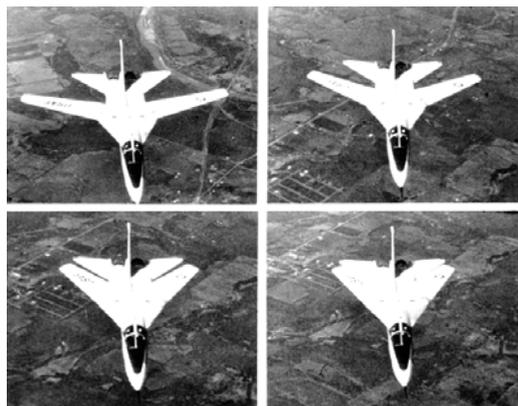


Рис. 1.59. Различные положения крыла изменяемой стреловидности бомбардировщика F-111

Однако такой путь повышения аэродинамических характеристик крыла требует встраивания в него приводных механизмов, необходимых для обеспечения контролируемого перемещения соответствующих конструктивных элементов. Как правило, эти механизмы являются довольно сложными, что ведет к уменьшению надежности самолета, а также увеличению его массы. Особенно большой сложностью отличается механизм, изменяющий стреловидность крыла (рис. 1.60).



Рис. 1.60. Механизм, изменяющий стреловидность крыла истребителя МиГ-23

В современном авиастроении широкое применение находят композиционные полимерные материалы (КПМ), обладающие исключительным сочетанием механических, теплофизических и специальных свойств. Особенно важным достоинством этих материалов являются высокая удельная прочность и жесткость. В конструкции современных самолетов КПМ составляют около 25 %, что обеспечивает существенное снижение веса и увеличение ресурса самолетов.

□□□□.

Дальнейший прогресс в области применения КПМ связывается с разработкой адаптирующихся КПМ, характеризующихся слоисто-волокнистой анизотропной структурой. В частности, адаптирующиеся КПМ типа углепластиков обладают анизотропией, обусловленной нетрадиционной укладкой армирующих углеродных волокон в полимерной матрице. При этом ось анизотропии составляет некоторый угол с линией действия нагрузки в плоскости элементов конструкции летательных аппаратов, например, обшивок, балок и т.п. Благодаря этому при силовом давлении на элемент конструкции и определенной структуре материала, характеризующегося разницей в углах между линией действия сил и главной осью анизотропии, происходит изменение формы элементов конструкции. Это приводит к перераспределению действующих нагрузок, что выражается в уменьшении нагрузок, действующих на конструкции в целом, и как следствие, в снижении ее массы (рис. 1.61).

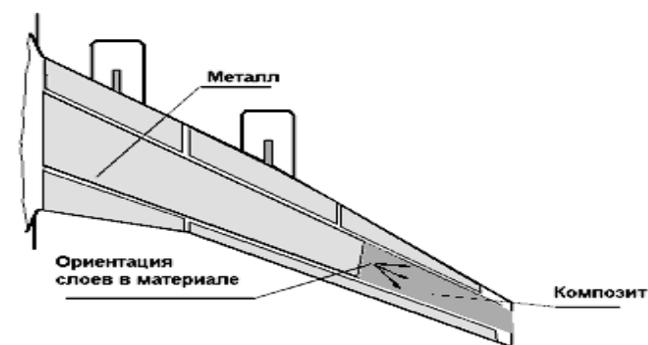


Рис. 1.61. Схема крыла самолета с адаптивным элементом конструкции из композита с регулируемой анизотропией
Применение адаптирующихся КПМ дает значительно больший

эффект по сравнению с применением обычных КПМ. Так, применение обычных КПМ в концевой части крыла самолета на одной трети размаха приводит к уменьшению массы на 150 кг, в то время как использование адаптирующихся КПМ, деформирующих крыло в требуемом направлении, позволяет уменьшить массу на 3200 кг (согласно расчетам, выполненным для самолета, вмещающего 700 пассажиров при взлетной массе 600 т).

На практике показана возможность значительного снижения массы и улучшения аэродинамических характеристик при использовании адаптирующихся КПМ типа углепластиков в крыле обратной стреловидности истребителя С-37 «Беркут» АО «ОКБ Сухого». Из этого материала изготовлены панели кессона (силовой основы крыла) размером 7×2 м и толщиной в корневой части около 20 мм. Высокая жесткость материала по размаху крыла $1,1 \cdot 10^5$ при удельной массе $1,6 \text{ г/см}^3$ в сочетании с требуемой адаптирующейся способностью обеспечила постоянство углов атаки при различных маневрах самолета, что было продемонстрировано в процессе летных испытаний.

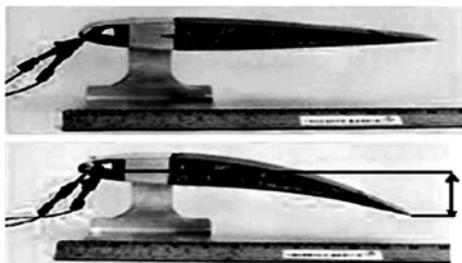


Рис. 1.62. Макет изгибающегося крыла

В последние годы ведется разработка цельных трансформирующихся крыльев на основе использования пьезоэлектрических актуаторов, благодаря которым крылья смогут изгибаться в зависимости от аэродинамических условий полета (рис. 1.62).

ГЛАВА 2 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

2.1. Пироэлектрические и электрокалорические материалы

Пироэлектрическими материалами (пироэлектриками) называются кристаллические диэлектрические материалы, у которых проявляется пироэлектрический эффект. Для этого эффекта существует обратный ему электрокалорический эффект. Таким образом, пироэлектрические материалы также являются и электрокалорическими.

Пироэлектрические материалы

Пироэлектрический эффект (пироэффект, пироэлектричество) представляет собой явление, заключающееся в возникновении в кристаллических диэлектрических материалах электрического поля при изменении их температуры. Это явление было известно и описано ещё древнегреческими учёными. Его природа была объяснена в 1756 г. русским физиком Ф. У. Т. Эпинусом.

Механизм пироэффекта связан с особым проявлением в пироэлектриках электрической поляризации – состояния, которое характеризуется наличием электрического дипольного момента у каждого элемента объема диэлектрика. Обычные диэлектрики способны поляризоваться только во внешнем электрическом поле. В отличие от них пироэлектрики имеют важную особенность: они обладают электрической поляризацией при отсутствии внешнего электрического поля. Существование такой спонтанной (самопроизвольной) электрической поляризации приводит к появлению связанного электрического поверхностного заряда на гранях кристалла пироэлектрика и обусловленного ими электрического поля. С учетом указанной особенности пироэлектриков можно дать следующее определение пироэффекта, отражающее его физическую сущность: пироэффект – это изменение спонтанной поляризации диэлектрического кристалла при изменении его температуры, что может быть описано уравнением $\Delta P = \gamma \Delta T$, где γ – пироэлектрический коэффициент, зависящий от природы кристалла, а также от температуры, причем характер температурной зависимости γ может быть различен для разных пироэлектриков.

Если кристалл пьезоэлектрика долгое время находится при постоянной температуре, то обнаружить в нем спонтанную поляризацию нельзя, так как связанные заряды на поверхности оказываются скомпенсированными свободными зарядами собственной (ничтожно малой) проводимости кристалла и зарядами, пришедшими из окружающей среды (ионами воздуха) (рис. 2.1, а). С изменением температуры кристалла в нем анизотропно изменяются расстояния и углы между атомами (ионами). Как следствие, изменяется существующая внутри кристалла спонтанная поляризация и на гранях кристалла, перпендикулярных определенному направлению, называемому полярной осью, возникают некомпенсированные электрические заряды (рис. 3, б) и связанное с ними электрическое поле, убывающее со скоростью, зависящей от притока (или оттока) свободных зарядов. Наличие полярной оси в кристалле связано с ассиметричным расположением атомов (ионов) в кристаллической решетке (несовпадением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в элементарной ячейке).

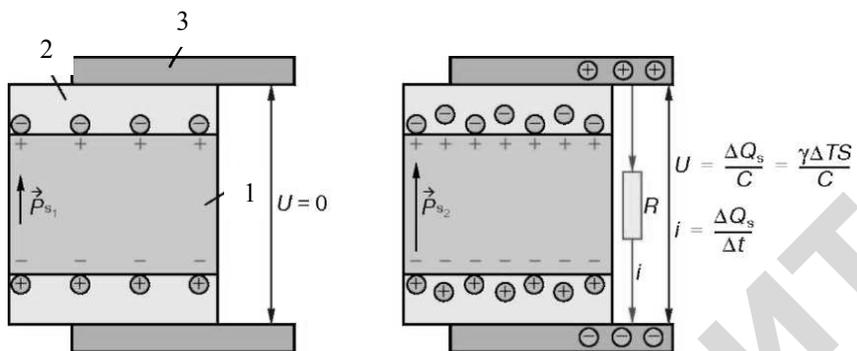


Рис. 2.1. Образование заряда ΔQ_s при изменении температуры пьезоэлектрика: а – электрическое состояние пьезоэлектрического образца 1, покрытого металлическими электродами 2 с внешними выводами 3 после длительного выдерживания при температуре T_1 ; б – электрическое состояние образца сразу после изменения температуры на $\Delta T = T_2 - T_1$. Некомпенсированный связанный заряд ΔQ_s вызывает во внешних выводах свободный заряд того же знака и такой же величины. Между выводами возникает разность потенциалов U , по которой определяется пьезокоэффициент; C – электрическая емкость образца; S – площадь грани образца, перпендикулярной полярной оси

Наблюдение пьезоэффекта осложняется проводимостью кристалла. Кроме того, каждый пьезоэлектрик также является и пьезоэлектриком. Поэтому изменение температуры кристалла пьезоэлектрика, особенно неоднородное, вызывает деформацию кристалла, приводящую к пьезоэлектрической поляризации, которая добавляется к поляризации, вызванной пьезоэффектом.

Типичными пьезоэлектриками являются турмалин, сахароза, сульфат лития моногидрата и др. Среди пьезоэлектриков особое место занимают сегнетоэлектрики, которые обладают довольно большими значениями пьезоэлектрического коэффициента. Однако спонтанная поляризация у сегнетоэлектриков может наблюдаться только лишь в определенном диапазоне температур, ограниченном температурой Кюри T_K (при повышении температуры спонтанная поляризация уменьшается и исчезает в точке фазового перехода T_K).

Для того чтобы сегнетоэлектрический кристалл приобрел высокие пьезоэлектрические свойства, необходимо сделать его поляризацию однородной, а сам кристалл – монодоменным. Для достижения монодоменного состояния в сегнетоэлектрическую матрицу вводят полярные дефекты (примеси), создающие внутреннее смещающее поле, постоянно поляризующее кристалл. Например, для сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата такими примесями являются полярные молекулы L-аланина. В сегнетоэлектриках с высокой температурой Кюри (ниобат лития LiNbO_3 , $T_C = 1000$ °C; танталат лития LiTaO_3 , $T_C = 665$ °C и др.) монодоменное состояние может быть получено охлаждением кристалла в электрическом поле через точку Кюри до комнатной температуры. Монодоменное состояние также можно формировать непосредственно в процессе выращивания кристаллов.

На практике широко используются керамические сегнетоэлектрики на основе твердых растворов титаната свинца и цирконата свинца ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$) с различными добавками. Керамические образцы, охлажденные в электрическом поле с прохождением точки Кюри, сохраняют довольно высокую остаточную электрическую поляризацию, что позволяет их эффективно использовать в качестве пьезоэлементов.

Кроме того, важную в практическом отношении группу пьезоэлектрических материалов составляют полярные пленочные полимеры типа поливи-

нилиденфторида. После специальной обработки (механическое растяжение, охлаждение в электрическом поле) такие полимерные пленки приобретают спонтанную поляризацию и пироэлектрический эффект.

Пироэлектрики широко применяются в качестве сенсорных устройств различного назначения, детекторов и приемников излучений, датчиков теплотрических приборов (рис. 2.2). В этих устройствах используется основное свойство пироэлектриков: любой вид излучения, попадающий на пироэлектрический образец, вызывает изменение его температуры и соответствующее изменение поляризации. Для плоскопараллельного образца с поверхностью S и направлением спонтанной поляризации P_0 , перпендикулярным этой поверхности (рис. 6), нагревание на малую величину dT приводит к изменению связанного заряда на поверхности на dq и

$$\frac{dq}{S} = \frac{dP}{dT} dT.$$

Если поверхности S покрыты проводящими электродами и эти электроды соединены проводником, то по нему будет протекать ток

$$i = S\gamma \frac{dT}{dt}.$$



Рис. 2.2. Пироэлектрический детектор излучений

Таким образом, на входе такого преобразователя имеем поток излучения, вызывающий изменение температуры образца, а на выходе – электрический ток или заряд, изменяющиеся с изменением температуры. Особенно перспективно применение пироэлектрических приемников в области ИК-диапазона, которые практически решают проблему детектирования потоков тепловой энергии малой мощности; измерения формы и мощности коротких импульсов лазерного излучения; чувствительного контактного и бесконтактного измерения температуры (чувствительность пироэлектрических термометров достигает 10^{-6} К).

Большой практический интерес представляет использование пироэффекта для индикации пространственного распределения излучений в системах визуализации ИК-изображений. В частности, созданы пироэлектрические видиконы – тепловые передающие телевизионные трубки с пироэлектрической мишенью (рис. 2.3). С внешней стороны через окно 5 на мишень 1 в виде тонкой (10–100 мкм) пироэлектрической пластины проецируется изображение объекта, в то время как внутренняя сторона обращена к считывающему электронному лучу 2.

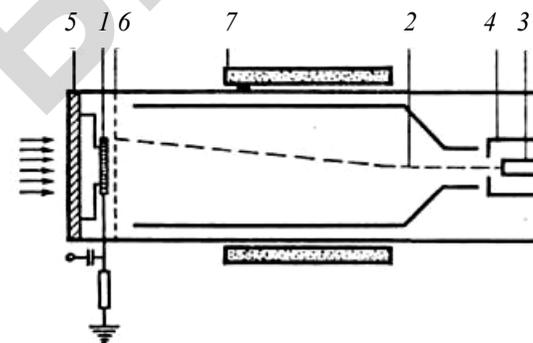


Рис. 2.3. Схема пироэлектрического видикона:

1 – пироэлектрическая мишень; 2 – электронный луч; 3 – катод; 4 – ускоряющий анод; 5 – окно; 6 – сетка-коллектор; 7 – фокусирующие и отклоняющие катушки

Изображение объекта формирует на мишени температурный и соответствующий ему зарядовый и потенциальный рельеф. Этот рельеф модулирует ток, который протекает в цепи нагрузочного сопротивления при сканировании мишени электронным лучом. Создаваемое током напряжение управляет яркостью луча, который воспроизводит изображение на телевизионном мониторе.

Электрокалорические материалы

Электрокалорический эффект представляет собой явление, заключающееся в изменении температуры кристаллических диэлектрических материалов, вызванном изменением приложенного к ним электрического поля. Этот эффект является обратным пироэффекту и, таким образом, наряду с пироэффектом, его следует рассматривать как характерное свойство пироэлектриков.

Уравнение электрокалорического эффекта имеет вид

$$\Delta T = q\Delta E,$$

где ΔT – изменение температуры;

ΔE – изменение напряженности электрического поля;

q – коэффициент электрокалорического эффекта.

Впервые электрокалорический эффект наблюдали русские физики И. Курчатов и П. Кобеко в 1930 г. при исследовании кристаллов сегнетовой соли. В дальнейшем было показано, что это явление имеет место и у других сегнетоэлектриков, причем в области сегнетоэлектрического фазового перехода оно может давать заметные изменения температуры. Так, в кристалле дигидрофосфата калия KN_2PO_4 , помещенном в сильное электрическое поле, температура фазового перехода может измениться вследствие электрокалорического эффекта приблизительно на 2°C . Поэтому в практическом отношении сегнетоэлектрики являются наиболее интересными материалами.

Электрокалорический эффект используется для создания твердотельных охлаждающих систем. На рис. 2.4 схематично показана электрокалорическая холодильная машина. В двух одинаковых блоках 2 и 3 размещены сегнетоэлектрические пластины 1 с расположенными между ними каналами 4 для прокачки теплоносителя. В блоках 2 и 3 в противофазах создается сильное электростатическое поле, причем таким образом, что когда оно приложено в блоке 2, то отсутствует в блоке 3, и наоборот. Например, вначале теплоноситель с помощью поршня 7 прокачивается через блок 3; электрическое поле в данный полупериод в этом блоке отключено и, соответственно, сегнетоэлектрик в блоке 3 имеет пониженную температуру вследствие электрокалорического эффекта. Затем охладившийся теплоноситель протекает через охлаждаемую камеру 5 и нагревается в блоке 2, в котором в данный полупериод включено электрическое поле, и сегнетоэлектрик в нем разогрет. Далее нагретый теплоноситель охлаждается в теплообменнике 6. На протяжении следующего полупериода электрическое поле отключено в блоке 2, но создано в блоке 3, и теплоноситель прокачивается в противоположном направлении.

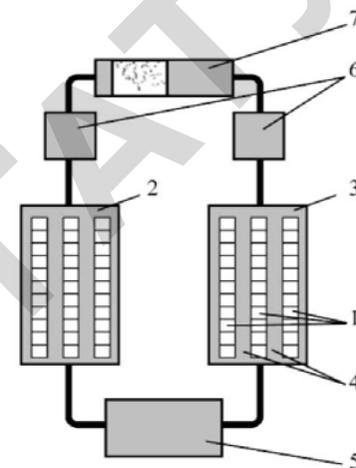


Рис. 2.4. Схема электрокалорической холодильной машины:
1 – сегнетоэлектрические пластины; 2, 3 – активные блоки; 4 – трубки для теплоносителя; 5 – охлаждаемая камера; 6 – теплообменники; 7 – тепловой ключ

Для уменьшения электрического напряжения в электрокалорических установках применяют тонкие керамические пластины и пленки толщиной от 100 мкм до 100 нм вместо массивных сегнетоэлектрических образцов. В случае использования таких пленок при сохранении большой напряженности электрического поля значения электрического напряжения остаются сравнительно малыми, что позволяет уменьшить риск электрического пробоя образца и обеспечивает электробезопасность.

2.2. Материалы с прямым пьезоэлектрическим эффектом

В разделе 2.1 были рассмотрены основные свойства пьезоэлектрических материалов, а также области применения пьезопреобразователей, работающих в режиме обратного пьезоэффекта. В данном разделе рассматриваются области применения пьезопреобразователей, работающих в режиме прямого пьезоэффекта. Такие пьезопреобразователи используются, в основном, для изготовления различных видов пьезодатчиков, а также пьезогенераторов электрического напряжения (тока).

Пьезодатчики

Существуют два основных типа пьезодатчиков: осевые (механическая сила действует вдоль оси поляризации) и гибкие (механическая сила действует перпендикулярно оси поляризации). В осевых датчиках в качестве пьезоэлементов обычно используются пьезокерамические диски, кольца, цилиндры и пластины. К датчикам данного типа относятся датчики ускорения (акселерометры), датчики давления, датчики детонации, датчики разрушения и т. п. Гибкие датчики строятся на основе последовательных (слои керамики имеют противоположную направленность поляризации) и параллельных (направленность поляризации слоев керамики совпадает) пьезокерамических биморфов. Среди датчиков данного типа наиболее распространены датчики силы и ускорения.

На рис. 2.5 показана конструкция осевого пьезодатчика давления. Под действием измеряемого давления на внешней и внутренней сторонах пары пьезопластин возникают электрические заряды, причём суммарная ЭДС (между выводом и корпусом) изменяется пропорционально давлению.

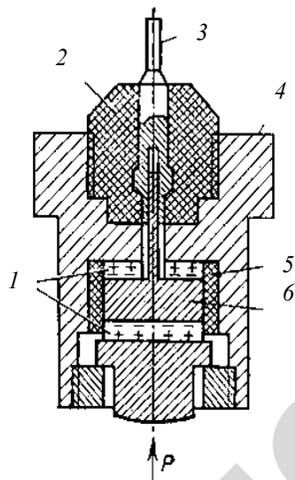


Рис. 2.5. Пьезодатчик давления:

P – измеряемое давление; 1 – пьезопластины; 2 – гайка из диэлектрика;
3 – электрический вывод; 4 – корпус (служащий вторым выводом);
5 – изолятор; 6 – металлический электрод

Электрические сигналы, полученные с помощью датчика, подвергаются последующей обработке и регистрации различными приборами. Датчик такого типа целесообразно применять для измерения быстроменяющегося давления, поскольку при медленном изменении давления возрастает погрешность преобразования из-за «стекания» электрического заряда с пластин на корпус. Основные достоинства датчика – высокие динамические характеристики и способность воспринимать колебания давления в широком диапазоне частот (от десятков Гц до десятков МГц). Он применяется для измерения вибраций и деформаций, в весовых и сортировочных (по весу) устройствах и т.д.

На рис. 2.6 показана конструкция осевого пьезодатчика ускорения. Пьезоэлемент 1 в виде пьезопластины располагается в корпусе прибора 2 между инерционной массой 3 и подпятником 4. Для увеличения силы, действующей на пьезоэлемент при ускорениях, инерционная масса имеет относительно большие размеры и изготовлена из металла. Пакет из инерционной массы, пьезоэлемента и подпятника прижимается к основанию корпуса гайкой 5 через сферическую пяту 6, изоляционную прокладку, пружинную шайбу и контактную пластину. Датчик такого типа используется в виброизмерительной аппаратуре. Он позволяет измерять ускорения от 0,2 до 200 g, минимальная частота виброускорений составляет 5 Гц.

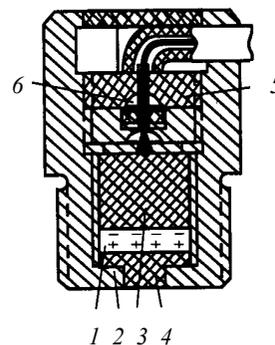


Рис. 2.6. Пьезодатчик ускорения:

1 – пьезоэлемент; 2 – корпус; 3 – инерционная масса; 4 – подпятник; 5 – гайка;
6 – пята

Типичная конструкция биморфного пьезодатчика состоит из двух тонких (толщиной ~0,3 мм) склеенных между собой пьезокерамических пластин. На пластины наносятся электроды из серебра или никеля, после чего пластины поляризуются в сильном постоянном электрическом поле, приобретая пьезоэлектрические свойства. Между пластинами может размещаться металлическая прокладка, которая увеличивает механическую прочность, но уменьшает величину перемещения. Механическое усилие вызывает изгиб биморфа, при этом происходит сжатие одной из пластин и растяжение другой, что вызывает в биморфе образование электрического заряда.

Пьезодатчики находят весьма разнообразное применение в автомобилестроении. В состав конструкции автомобилей входят датчики поворота для определения угла положения дроссельной заслонки; датчики детонации для определения момента возникновения детонации в двигателях внутреннего сгорания; датчики уровня заправочных жидкостей; датчики давления для измерения давления в топливном баке с целью определения утечки топлива; датчики подушек безопасности; датчики скорости и т.п.

Важная область применения пьезодатчиков – медицина, где они, в частности, служат для регистрации артериального пульса.

Пьезодатчики используются в охранной сигнализации: реагируя на механические вибрации, они позволяют контролировать разбитие стекла, механическое повреждение дверей и стен зданий, корпусных деталей автомобилей и т.д. Они также играют роль звукоснимателя в электроакустических гитарах: преобразуют механические колебания струн и деки гитары в электрический сигнал.

Пьезогенераторы

Для обеспечения надежного подрыва боевой части в конструкцию некоторых видов снарядов (например, винтовочных гранат, авиационных ракет) вводятся пьезовзрыватели. Их преимущество по сравнению с обычными механическими взрывателями состоит в обеспечении меньшего времени срабатывания детонационной цепи, большей надежности и лучшем действии при стрельбе по броне при малых углах встречи.

Основные части конструкции пьезовзрывателя: пьезогенератор, состоящий из пьезоэлемента и ударника, и искровой электродетонатор. Ударник служит для сжатия пьезоэлемента при ударе о

преграду. При сжатии пьезоэлемента в искровом промежутке электродетонатора возникает электрический разряд, который вызывает взрыв его, передаточного заряда, детонатора, который, в свою очередь, вызывает взрыв основного заряда снаряда.

На рис. 2.7 показана конструкция реактивного снаряда, предназначенного для поражения бронированных целей, разрушения укрытий и уничтожения огневых средств противника. Снаряд приводится в действие с помощью пьезовзрывателя, установленного в его головной части.

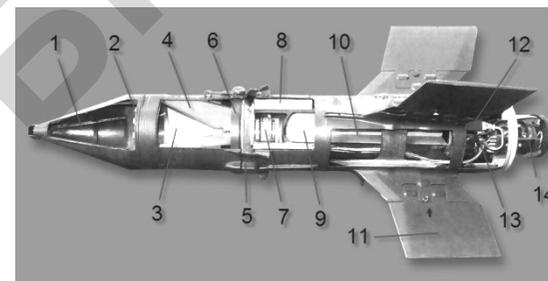


Рис. 2.7. Разрез реактивного снаряда:

- 1 – баллистический наконечник; 2 – пьезоэлектрический элемент;
- 3 – кумулятивный вкладыш; 4 – взрывчатое вещество; 5 – замок боевой части;
- 6 – диафрагма; 7 – взрыватель; 8 – стартовый двигатель; 9 – маршевый двигатель;
- 10 – катушка с проводом; 11 – стабилизатор; 12 – бортовая аппаратура;
- 13 – система управления; 14 – гироскоп

Подобный принцип действия имеют пьезозажигалки. Основу их конструкции составляют пьезоэлементы, которые в момент нажатия вырабатывают электрическую искру, достаточную для воспламенения газа. Пьезозажигалки предназначены для воспламенения газа в горелках газовых плит, духовок, водонагревательных колонок и других газовых приборов. В отличие от других типов зажигалок пьезозажигалки не требуют дополнительных источников питания, более надежны и пожаробезопасны в эксплуатации.

На рис. 2.8 показана конструкция преобразователя энергии, работающего на основе применения пьезокерамических материалов, который может служить в качестве маломощного источника тока. Пьезогенератор содержит ротор 1 с деформирующими роликами 2, биморфный дисковый пьезоэлемент 3, закрепленный с помощью полого штыря 4 на статоре 5. В креплении пьезоэлемента 3 имеют-

ся изолирующие шайбы 6, а по краю диска пьезоэлемента 3 закреплена гибкая изолирующая прокладка 7. В многоэлементном варианте пьезогенератора применяется пакет пьезоэлементов. При вращении ротора 1 от внешнего источника механической энергии ролики 2, которые установлены относительно дисковых пьезоэлементов таким образом, что обеспечивается их деформация, прокатываются по прокладке 7. При деформации пьезоэлемента на электродах вследствие прямого пьезоэффекта возникают заряды, при этом на внешних электродах пьезоэлемента – заряды противоположного знака, которые составляют разности потенциалов. При вращении ротора и круговой деформации пьезоэлемента на электродах возникает постоянная разность потенциалов, соответствующая величине деформации.

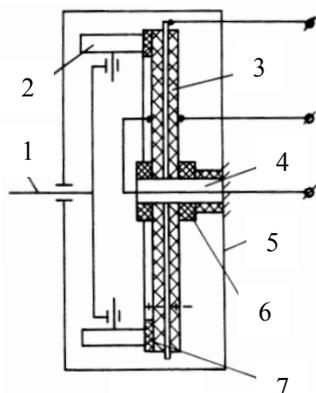


Рис. 2.8. Пьезогенератор постоянного тока:

1 – ротор; 2 – ролики; 3 – дисковый пьезоэлемент; 4 – штыврь; 5 – статор; 6 – шайба; 7 – изолирующая прокладка

Комбинированное применение прямого и обратного пьезоэффектов

Комбинированное применение пьезопреобразователей, работающих в режимах как прямого, так и обратного пьезоэффекта, получило широкое распространение в локационной технике, дефектоскопии, медицинской диагностике, а также при изготовлении кварцевых генераторов и пьезотрансформаторов.

Ультразвуковой (УЗ) локатор представляет собой устройство, состоящее из излучателя и связанного с ним приёмника ультразвука. Излучатель через определённые промежутки времени посылает короткие ультразвуковые сигналы. Эти сигналы распространяются по определённому направлению, пока не встретят на своём пути какого-либо препятствия. Натолкнувшись на него, они отражаются и частично возвращаются обратно к излучателю, как возвращается к нам эхо. Зная скорость распространения ультразвука и время, прошедшее от момента посылки сигнала до его возвращения, можно рассчитать расстояние до предмета, отразившего ультразвук.

В 1917 г. французский математик и физик П. Ланжевен впервые предложил использовать ультразвуковой локационный прибор на основе применения пьезоэффекта. Дальнейшее его усовершенствование привело к созданию современных ультразвуковых локаторов, предназначенных для обнаружения подводных объектов. Такие локаторы обычно устанавливаются на кораблях. С их помощью определяются глубины морей и океанов, обнаруживаются мели, рифы, другие опасные для плавания места. На рыболовецких судах локаторы помогают отыскивать косяк рыбы. В военное время они служат для обнаружения неприятельских подводных лодок и мин.

По принципу ультразвуковых локаторов действуют ультразвуковые уровнемеры, в которых используется эффект отражения ультразвука от границы раздела жидкость – газ. Положение уровня определяется по времени прохождения ультразвуковых волн от источника до приёмника после отражения их от поверхности раздела. Локация уровня может проводиться либо через газовую среду над жидкостью, либо снизу через слой жидкости. Схема ультразвукового уровнемера с локацией уровня со стороны газа представлена на рис. 2.9. Источником и одновременно приёмником отражённых ультразвуковых колебаний служит пьезоэлемент, размещённый в акустическом преобразователе 1. Локация осуществляется ультразвуковыми импульсами, которые возбуждаются пьезоэлементом в результате подачи на него электрических импульсов от генератора 2. Одновременно генератор включает блок измерения времени 4. Отражённый ультразвуковой импульс возвращается на пьезоэлемент через время t , соответствующее контролируемому уровню в соответствии с выражением $t = 2(H - h)/c$, где c – скорость ультразвука в газе. Пьезоэлемент преобразует отражённый ультразвуко-

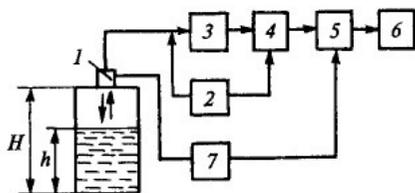


Рис. 2.9. Схема ультразвукового уровнемера:

- 1 – акустический преобразователь;
- 2 – генератор; 3 – усилитель; 4 – блок измерения времени;
- 5 – электронный преобразователь;
- 6 – вторичный прибор;
- 7 – блок температурной компенсации

вой импульс в электрический сигнал, который усиливается усилителем 3 и подается на блок измерения времени 4. Преобразователь 5 преобразует значение времени в электрический сигнал, измеряемый вторичным прибором 6. Для уменьшения влияния изменения температуры газа имеется блок температурной компенсации 7, включающий в себя термопреобразователь сопротивления, расположенный внутри акустического преобразователя. В настоящее время

выпускаются десятки типов ультразвуковых уровнемеров, предназначенных для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства.

В последние годы ультразвуковые локаторы начали использоваться в сельскохозяйственном машиностроении. Дело в том, что современные многорядные сеялки и многокорпусные плуги, имея большую ширину захвата, не могут обеспечить для каждого рабочего органа одинаковую глубину погружения в почву, поскольку поверхность поля не является идеально ровной. Ультразвуковой локатор на основе пьезокерамических преобразователей, установленный на оси подвеса сельхозмашины, может измерять расстояние до грунта и с помощью бортового компьютера подавать управляющий сигнал на исполнительные механизмы навесного устройства трактора. Благодаря этому плуг или высевающие органы поднимаются и опускаются синхронно с изменением рельефа, обеспечивая оптимальную глубину вспашки и заделки семян.

Принцип ультразвуковой локации лежит в основе методов поиска дефектов материалов (пор, включений, неоднородностей структуры и пр.) и контроля качества неразъемных соединений, получаемых путем сварки, пайки, склейки и пр. Ультразвуковой контроль является обязательной процедурой при изготовлении и эксплуатации многих ответственных изделий: деталей и узлов авиаци-

онных двигателей, трубопроводов атомных реакторов, железнодорожных рельсов.

В медицине широкое распространение получила ультразвуковая диагностика. Ультразвуковые колебания, введенные в тело пациента, отражаются от исследуемых тканей, крови, а также таких поверхностей, как границы между органами, и, возвращаясь в ультразвуковой сканер, обрабатываются и измеряются после их предварительной задержки для получения фокусированного изображения. Результирующие данные поступают на экран монитора, позволяя производить оценку состояния внутренних органов. С увеличением частоты генерируемых ультразвуковых колебаний улучшается разрешение изображения, но уменьшается глубины проникновения колебаний. Поэтому используемые в диагностической практике пьезодатчики с высокой частотой колебаний обеспечивают лучшее разрешение изображения при исследовании неглубоко расположенных тканей, так же как низкочастотные датчики позволяют обследовать более глубоко расположенные органы, уступая высокочастотным по качеству изображения.

Ультразвуковое исследование (УЗИ) играет большую роль в диагностике заболеваний различных внутренних органов: печени, желчного пузыря, поджелудочной железы, селезенки, почек, мочевого пузыря, предстательной железы и др. Важной разновидностью УЗИ является эхокардиография – ультразвуковая диагностика заболеваний сердца. С ее помощью оцениваются размеры сердца и его отдельных структур (желудочки, предсердия, межжелудочковая перегородка, толщина миокарда желудочков, предсердий и др.), состояние клапанов сердца, сократительная способность сердца и т.д.

Особой разновидностью устройств, работающих на основе одновременного использовании прямого и обратного пьезоэффектов, являются пьезоэлектрические резонаторы, которые представляют собой пьезообразователи с ярко выраженными резонансными свойствами вблизи собственных частот колебаний механической системы. Они применяются в полосовых фильтрах, обеспечивающих пропускание электрических сигналов в определенной полосе частот; линиях задержки, предназначенных для задержки электрических сигналов на определенном промежутке времени; преобразователях перемещения или присоединенной массы в частоту для датчиков уровня, плотности и др.

Широко распространенным представителем таких устройств являются кварцевые генераторы (кварцевые резонаторы), которые используются во многих современных приборах, когда возникает необходимость получения электромагнитных колебаний фиксированной частоты. Кварцевые генераторы играют роль стандартов частоты – высокостабильных по частоте источников электромагнитных сигналов, которые применяются в качестве эталонов в метрологических измерениях, а также при производстве высокоточных средств измерений частоты и времени, в цифровой технике, радионавигации, радиоастрономии и других сферах. Наибольшее применение они получили в продукции массового потребления – кварцевых часах.

Принцип действия кварцевого генератора заключается в следующем. Главным его элементом является кварцевая пластинка, которая подвергается деформированию при подаче на нанесенные на нее электроды внешнего электрического напряжения. Деформация пластинки, в свою очередь, приводит к появлению зарядов на ее поверхности. В результате этого механические колебания кварцевой пластины сопровождаются синхронными с ними колебаниями электрического заряда на её поверхности и наоборот. Если при этом частота подаваемого напряжения равна или близка к частоте собственных механических колебаний пластинки, то затраты энергии на поддержание колебаний пластинки оказываются намного ниже, нежели при большом отличии частоты.

Несмотря на то, что вместо кварца часто используются и другие пьезоэлектрики, например, пьезокерамика, название «кварцевый» является общепотребительным для всех устройств такого типа.

Еще одним распространенным видом устройств, действие которых основано на использовании прямого и обратного пьезоэффектов, являются пьезотрансформаторы. Они служат для преобразования электрической энергии или сигнала с целью изменение амплитуды напряжения или гальванической развязки (передачи энергии или сигнала между электрическими цепями без электрического контакта между ними) и применяются в генераторах высокого напряжения для газоразрядных ламп (подсветка ЖКИ-экранов ноутбуков, мониторов). Основу конструкции пьезотрансформатора составляет пьезоэлемент в форме пластинки (кольца или бруска) с нанесенными электродами в виде токопроводящих полосок

(рис. 2.10). При подаче переменного напряжения на электроды первичной цепи, благодаря обратному пьезоэффекту в пластинке возникают деформации, которые благодаря прямому пьезоэффекту вызывают изменение напряжения во вторичной цепи.

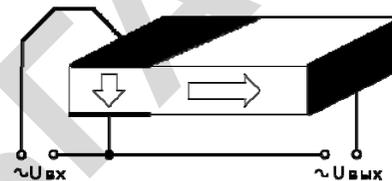


Рис. 2.10. Конструкция пьезотрансформатора, применяемого для генерации высокого напряжения

2.3. Акустоэлектрические материалы

Акустоэлектрическими материалами называются электропроводящие материалы, у которых проявляется акустоэлектрический эффект – явление, заключающееся в появлении в проводнике постоянного электрического тока в замкнутой цепи или электрического напряжения (электродвижущей силы – ЭДС) на концах разомкнутого проводника при распространении в нём бегущей ультразвуковой (УЗ) волны [1, 2].

Ультразвуковая волна, распространяясь в твердом теле, воздействует на внутрикристаллические электрические поля. Последние существуют вследствие того, что электрические поля, созданные положительными и отрицательными ионами в промежутках между атомами кристаллической решетки, являются некомпенсированными. При взаимодействии ультразвуковой волны с электронами проводимости каждый фотон, взаимодействующий с электроном, передает ему импульс hw/c (h – постоянная Планка, w и c – частота и скорость звука соответственно). При этом электрон получает дополнительную скорость $\Delta v = hw/cm$ в направлении распространения звука (m – масса электрона) и возникает акустоэлектрический ток, плотность которого

$$I_{ae} = en_e \Delta \vartheta = \frac{en_e hw}{mc}, \quad (2.1)$$

где e – заряд электрона;

n_e – число электронов проводимости в единице объёма.

Акустоэлектрический эффект был предсказан американским физиком Р. Парментером в 1953 г. и впервые обнаружен американскими физиками Г. Вайнрайхом и Х. Дж. Уайтом в 1957 г.

Экспериментально акустоэлектрический эффект наблюдается в металлах и полупроводниках. Однако в металлах и центросимметричных полупроводниках, таких, как Ge и Si, он невелик из-за слабого акустоэлектронного взаимодействия. Значительный эффект имеет место в пьезополупроводниках (CdS, CdSe, ZnO, CaAs, InSb и др.).

Механизм возникновения акустоэлектрического эффекта поясняется на рис. 2.11. Через пьезополупроводниковый кристалл с металлическими электродами, перпендикулярными направлению распространения звука, проходит ультразвуковая волна и если электрическая цепь разомкнута, то между электродами возникает акустоэлектрическая разность потенциалов (акусто-ЭДС) $E_{аз}$. Если же цепь замкнута, то протекает акустоэлектрический ток.

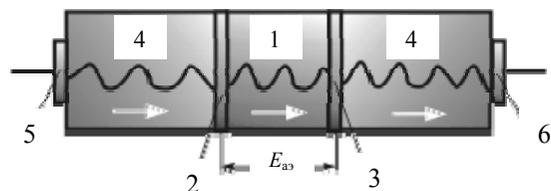


Рис. 2.11. Схема возникновения продольного акустоэлектрического эффекта:
1 – пьезополупроводниковый кристалл; 2, 3 – электроды; 4 – звукопроводы;
5, 6 – излучающий и приёмный электроакустические преобразователи

Акустоэлектрический эффект может возникать как во всем объеме звукопровода, так и в поверхностном слое – при прохождении поверхностных акустических волн (ПАВ).

Приборы на основе акустоэлектрического эффекта применяются для измерения интенсивности ультразвука в твердых телах, частотных характеристик ультразвуковых преобразователей, структуры звукового поля, а также для исследования электрических свойств

полупроводников (измерения подвижности носителей, контроля неоднородности электронных параметров, примесных состояний и др.). Они также используются для преобразования и обработки сигналов (задержка сигналов во времени или изменение их длительности, частотные и фазовые преобразования, усиление и модуляция амплитуды, кодирование, декодирование, интегрирование и т.д.). На их основе создаются пассивные (линии задержки, фильтры) и активные (усилители, генераторы, модуляторы) элементы электронных устройств.

2.4. Магнитоупругие материалы

Магнитоупругими материалами называются магнитные материалы (магнетики), у которых проявляется магнитоупругий эффект – явление, заключающееся в изменении намагниченности магнетика под действием механических деформаций. Это явление иначе называют эффектом Виллари – по имени открывшего его в 1865 г. итальянского физика Э. Виллари.

Магнитоупругий эффект обратен магнитострикционному эффекту (см. раздел 1.3). Ферромагнетики, например, Ni, которые при намагничивании уменьшаются в размерах (отрицательный магнитострикционный эффект), при растяжении соответственно уменьшают свою намагниченность (отрицательный магнитоупругий эффект). Наоборот, ферромагнетики, например, сплав Ni (65 %) – Fe (35 %), которые при намагничивании увеличиваются в размерах (положительный магнитострикционный эффект), при растяжении соответственно увеличивают свою намагниченность (положительный магнитоупругий эффект). При сжатии знак магнитоупругого эффекта меняется на обратный.

В состоянии полного размагничивания ферромагнитный образец состоит из большого числа доменов, каждый из которых намагничен до насыщения, но при этом их векторы намагниченности J_s направлены так, что суммарный магнитный момент образца равен нулю. Намагничивание в ферромагнетике заключается в переориентации векторов намагниченности доменов в направлении приложенного магнитного поля. Магнитоупругий эффект объясняется тем, что при действии механических напряжений изменяется доменная структура ферромагнетика, определяющая его намагниченность.

Магнитоупругие материалы применяются для создания магнитоупругих датчиков, действие которых основано на использовании зависимости магнитных характеристик магнитоупругих материалов (например, пермаллоя 45% Ni + 55 % Fe) от механических напряжений в них.

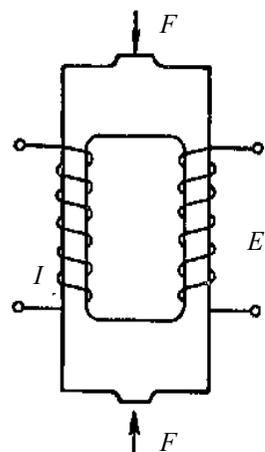


Рис. 2.12. Схема магнитоупругого датчика

На рис. 2.12 показана простейшая конструкция магнитоупругого датчика. Он представляет собой измерительный преобразователь механических усилий (деформаций) или давления в электрический сигнал. Рабочим элементом датчика является магнитопровод, на котором расположены обмотки. Магнитопровод укрепляется на поверхности детали в направлении действующих усилий или деформаций. Первичная обмотка питается переменным током, в результате чего магнитопровод намагничивается. Во вторичной (измерительной) обмотке возникает индукционный ток, который измеряется специальным прибором. Если деталь начнет деформироваться, то вместе с ней будет деформироваться и магнитопровод, что приведёт к изменению его намагниченности и, следовательно, индукционного тока во вторичной обмотке. По изменениям индукционного тока определяется величина и характер деформации, возникающей в испытываемой детали.

Магнитоупругие датчики наиболее эффективно применять для измерения малых деформаций в твёрдых телах, а также давлений жидкостей и газов, когда требуется высокая чувствительность измерений.

На рис. 2.13 показана конструкция датчика измерителя давления, предназначенного для непрерывного контроля давления промывочной жидкости в буровом насосе [3]. Датчик с помощью тройника 11 устанавливается в напорную магистраль насоса и закрепляется гайкой 10. Датчик работает по схеме магнитоупругого датчика усилий:

$$F = pS,$$

где p – давление в напорной магистрали;

S – площадь дна сильфона 1, прижатого к торцу чувствительного (магнитоупругого) элемента 2.

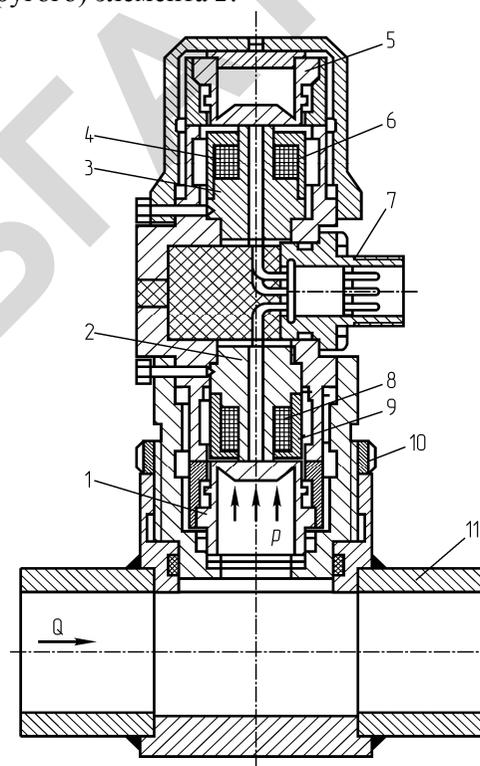


Рис. 2.13. Датчик давления жидкости:

- 1 – сильфон; 2 – чувствительный элемент; 3 – компенсационный элемент;
- 4 – катушка; 5 – сильфон; 6 – магнитопровод; 7 – штепсельный разъем;
- 8 – катушка; 9 – магнитопровод; 10 – гайка; 11 – тройник

Элемент 2 является измерительным, элемент 3 – компенсационным. Катушки 8 (измерительная) и 4 (компенсационная) размещены внутри магнитопроводов 6 и 9, соединены между собой встречно и подключены к штепсельному разъему 7. Электрический сигнал от датчика подается через выпрямитель на измерительный прибор.

Достоинством магнитоупругих датчиков является высокая чувствительность, а также возможность измерять большие усилия (до нескольких тысяч тонн).

2.5. Мультиферроики

Мультиферроиками называются материалы, объединяющие в себе два вида «ферроупорядочений»: магнитное (ferromagnetic) и сегнетоэлектрическое (ferroelectric) (рис. 2.14). Этим материалам присущи как свойства, характерные для каждого из классов в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект), так и совершенно новые свойства, связанные с взаимодействием магнитной и электрической подсистем: магнитоэлектрический эффект (индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность), эффект магнитоэлектрического контроля (переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем), магнитодиэлектрический эффект или «магнитоемкость» (изменение диэлектрической постоянной под действием магнитного поля).

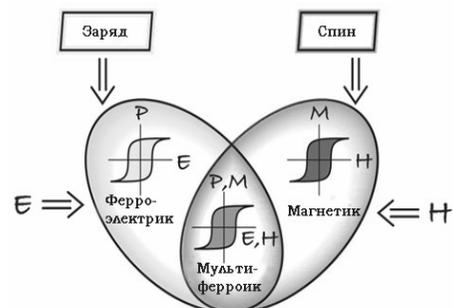


Рис. 2.14. Схема проявления свойств мультиферроиков

Существуют два основных типа мультиферроиков. В мультиферроиках I типа магнитное и электрическое упорядочения связаны слабо, магнетизм и сегнетоэлектричество возникают независимо друг от друга. Для них температура магнитного упорядочения ниже температуры электрического упорядочения. В мультиферроиках II типа существует сильная связь между двумя типами упорядочения, появление сегнетоэлектрического упорядочения является следствием существования магнитного упорядочения. Для них температура магнитного перехода выше температуры сегнетоэлектрического перехода.

Поскольку гомогенных мультиферроиков существует сравнительно немного и, кроме того, магнитоэлектрические константы гомогенных мультиферроиков довольно малы, что делает их мало пригодными для практического использования, то обычно применяют композиты, состоящие из магнитного и сегнетоэлектрического материалов (рис.

2.15). В качестве магнитного компонента таких композитов используют феррит кобальта CoFe_2O_4 , феррит никеля NiFe_2O_4 , оксид железа Fe_3O_4 , манганит лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, а также металлы, в качестве сегнетоэлектрического – титанат бария BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3 , титанат-цирконат свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ и др.

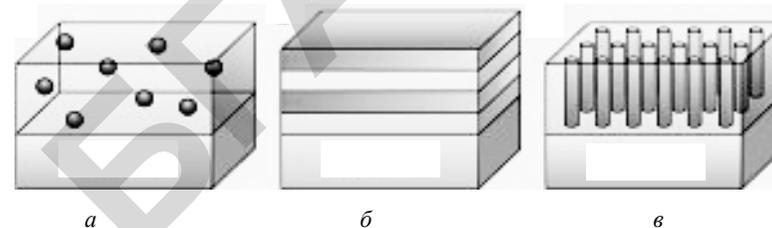


Рис. 2.15. Разновидности структур композиционных мультиферроиков:
 а – магнитные частицы распределены в пленочной сегнетоэлектрической матрице;
 б – чередующиеся магнитные и сегнетоэлектрические слои;
 в – сегнетоэлектрическая (или магнитная) пленка сформирована на магнитной (или сегнетоэлектрической) подложке

Мультиферроики позволяют создавать на единой материальной платформе устройства, преобразующие информацию в форме намагниченности в электрическое напряжение и обратно, что является весьма привлекательным решением задач сенсорной техники, магнитной памяти, микроэлектроники.

В настоящее время для детектирования магнитного поля обычно используются датчики, действие которых основано на эффекте Холла или эффекте гигантского магнитосопротивления. Работа таких устройств предполагает протекание электрического тока, что приводит к омическим потерям. Кроме того, при высоких скоростях считывания информации в жестких дисках значительными становятся потери на вихревые токи, возникающие в проводящих частях устройств. Еще большую трудность представляет решение задачи генерации магнитного поля в устройствах магнитной памяти. Дальнейшее увеличение плотности записи информации требует создания все более сильных полей в малых объемах. Однако применяющиеся в настоящее время индуктивные элементы уже не удовлетворяют этим возрастающим требованиям: генерация сильных магнитных полей требует увеличения токов в катушках записи, что влечет за собой увеличение омических потерь, разогрев и пере-

горание элементов. Кроме того, магнитные катушки страдают от вихревых токов и сложны в изготовлении.

Использование мультиферроиков для магнитоэлектрических преобразователей может стать естественным решением указанных проблем, поскольку преобразование магнитного поля в электрическое напряжение с их помощью не требует протекания электрических токов, что снижает омические потери, и, кроме того, диэлектрические свойства мультиферроиков избавляют также от потерь на вихревые токи. Емкостные элементы на основе магнитоэлектриков лучше совместимы с применяемой в микроэлектронике планарной технологией и обеспечивают возможности создания больших напряженностей магнитного поля в малых объемах.

Особый интерес представляет использование мультиферроиков в спинтронике, использующей транспортные свойства спин-поляризованных электронов. Многие мультиферроики кристаллизуются в структуры, схожие с магнитными полуметаллами, что позволяет комбинировать эти материалы в многофункциональные эпитаксиальные гетероструктуры, где слой мультиферроика будет использоваться как сегнетоэлектрический туннельный переход, управляемый магнитным полем, или магнитный туннельный переход, управляемый электрическим полем.

Устройства на основе мультиферроиков могут составить серьезную конкуренцию датчикам Холла в таких традиционных приложениях магнитных сенсоров как датчики положения, уровня жидкости, счетчики оборотов вращающихся деталей, устройства ввода информации в компьютер и др.

Указанные выше области применения мультиферроиков позволяют сформулировать следующие основные критерии для их практического использования: температуры магнитного и электрического упорядочения выше комнатной; значительные величины магнитоэлектрического эффекта; малая электропроводность. Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута BiFeO_3 , что в значительной мере связано с высокими температурами электрического и магнитного упорядочений. В тонких пленках феррита висмута (толщина 50–500 нм) проявляется гигантский магнитоэлектрический эффект $\sim 3 \text{ В}/(\text{см}\cdot\text{Э})$, на несколько порядков превышающий наблюдавшиеся в других материалах при комнатных температурах.

2.6. Термоэлектрические материалы

Термоэлектрическими материалами называются такие материалы, в которых проявляется совокупность термоэлектрических явлений, обусловленных взаимосвязью между тепловыми и электрическими процессами. К этим явлениям относятся эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона [1–3].

Материалы с эффектом Зеебека

Эффект Зеебека заключается в возникновении электродвижущей силы (ЭДС) в замкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединённых разнородных проводников, контакты между которыми находятся при различных температурах (данное явление открыто в 1821 г. немецким физиком Т.И. Зеебеком).

Проявление эффекта Зеебека поясняется на рис. 2.16. В электрической цепи, составленной из разных проводников М1 и М2, возникает термо-ЭДС, если места контактов А и В поддерживаются при разных температурах. Если же цепь замкнута, то в ней течет термоиндуцированный электрический ток (термоток) I_T , причем изменение знака у разности температур спаев сопровождается изменением направления термотока.

Цепь, составленная из двух разных проводников М1 и М2, называется термоэлементом, а ее ветви – термоэлектродами. Величина термо-ЭДС зависит от абсолютных значений температур спаев T_A и T_B , разности этих температур ΔT и от природы материалов, составляющих термоэлемент.

В небольшом интервале температур термо-ЭДС E_T можно считать пропорциональной разности температур:

$$E_T = \alpha_{AB}(T_A - T_B),$$

где α_{AB} – термоэлектрическая способность (коэффициент термо-ЭДС).

Эффект Зеебека обусловлен следующими причинами:

- преимущественной диффузией носителей тока в проводнике от нагретого конца к холодному (объемная составляющая термо-ЭДС);

- зависимостью контактной разности потенциалов от температуры, связанной с зависимостью химического потенциала от температуры (контактная составляющая термо-ЭДС);

- увлечение электронов фононами (квантами поля колебаний кристаллической решетки), которые преимущественно перемещаются от нагретого конца проводника к холодному и, взаимодействуя с электронами, вызывают преимущественное перемещение их в том же направлении (фононная составляющая термо-ЭДС).

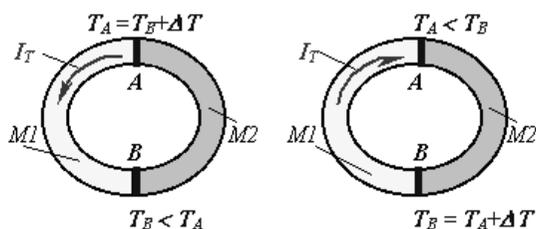


Рис. 2.16. Схема возникновения термоиндуцированного электрического тока в двух спаянных проводниках при различных температурах контактов

Так как в электрических схемах обычно имеются контакты различных проводников, то при колебаниях температуры в местах контактов возникает термо-ЭДС, которую необходимо учитывать при точных измерениях.

Наиболее важной технической реализацией эффекта Зеебека являются термопары, которые представляют собой термочувствительные элементы в устройствах для измерения температуры. Термопара состоит из двух разнородных металлических проводников, соединенных пайкой или сваркой. В сочетании с электроизмерительными приборами она образует термоэлектрический термометр. Существуют две схемы включения термопары в измерительную цепь: 1) измерительный прибор подключается с помощью соединительных проводов в разрыв одного из термоэлектродов (рис. 2.17, а) или 2) измерительный прибор подключается к концам двух термоэлектродов (рис. 2.17, б).

Диапазон температур, измеряемых с помощью термопар, весьма широк: от температуры жидких газов до температуры в доменных печах. Точность измерения температуры с помощью термопар может достигать сотых долей градуса.

Для изготовления термоэлектродов используются следующие пары металлов или сплавов (для разных температурных областей): золото – медь, медь – константан, хромель – копель, хромель – алюмель, платинородий – платина, вольфрам – рений.

С помощью эффекта Зеебека, кроме температуры, можно определять и другие физические величины, измерение которых может быть сведено к измерению температур: электрического тока, потока лучистой энергии, давления газа и т.д.

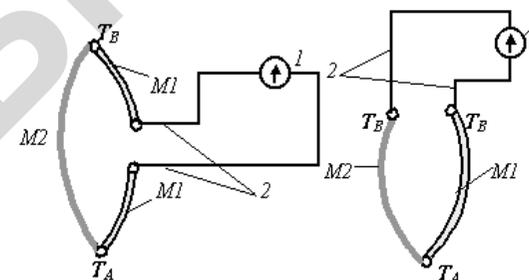


Рис. 2.17. Схемы включения термопары в измерительную цепь с подключением измерительного прибора в разрыв одного из термоэлектродов (а) и к концам двух термоэлектродов (б):
1 – измерительный прибор; 2 – соединительные провода;
M1, M2 – термоэлектроды; T_A , T_B – температуры соответственно «горячего» и «холодного» контактов термопары

Для повышения чувствительности термопары соединяют последовательно в термобатареи. При этом все четные спаи поддерживаются при одной температуре, а все нечетные – при другой. Термо-ЭДС такой батареи равна сумме термо-ЭДС отдельных элементов.

Термобатареи могут играть роль термоэлектрогенераторов, для создания которых обычно используются полупроводниковые термоэлектрические материалы, обеспечивающие наиболее высокий коэффициент преобразования тепла в электричество. Основная область применения термоэлектрогенераторов – маломощные автономные источники электроэнергии.

На рис. 2.18 показана типичная конструкция термоэлектрогенератора, установленного на тепловой трубе, по которой может проходить, например, добываемая нефть или природный газ, топочные или выхлопные газы.



Рис. 2.18. Термо-электрогенератор на тепловой трубе

Термоэлектрогенераторы находят применение в транспортных средствах, работающих на двигателях внутреннего сгорания. Такие двигатели весьма неэффективно используют энергию (потребляют только 20–25 % энергии, произведенной в результате сгорания топлива). Чтобы улучшить КПД двигателя по топливу, можно с помощью термоэлементов преобразовывать тепловую энергию от двигателя в электрическую энергию, а затем использовать её для питания различных устройств, расположенных транспортных средствах (рис. 2.19).

Термоэлектрогенераторы также применяются в системах преобразования солнечной энергии. При этом увеличение плотности теплового потока, проходящего через



Рис. 2.19. Автомобиль с интегрированным в выхлопную систему термоэлектрогенератором

каждый термоэлемент, осуществляются с помощью гелиоконцентраторов, выполненных в виде системы зеркал или линз, собирающих (фокусирующих) солнечные лучи, либо с помощью теплопроводящих пластин.

Солнечные термоэлектрогенераторы перспективны для применения в качестве источников электропитания в установках для

подъёма грунтовых вод в сельском хозяйстве, в устройствах навигации и связи, в космических аппаратах и т.д.

Материалы с эффектом Пельтье

Эффект Пельтье заключается в выделении или поглощении теплоты при прохождении электрического тока в месте контакта двух разнородных проводников (данное явление открыто в 1834 г. французским физиком Ж. Пельтье). Эффект Пельтье обратен эффекту Зеебека.

Теплота Пельтье $Q_{\text{п}}$ пропорциональна силе протекающего тока I времени прохождения тока t :

$$Q_{\text{п}} = \Pi It,$$

где Π – коэффициент Пельтье (зависит от природы материалов, образующих контакт).

Причина возникновения эффекта Пельтье связана с наличием контактной разности потенциалов, которая создаёт внутреннее контактное поле. При этом в одном из контактов электроны, движущиеся под действием внешнего электрического поля, тормозятся контактным полем. Их кинетическая энергия уменьшается и, соответственно, спай охлаждается. Другой спай, наоборот, нагревается, так как в нем протекают противоположные процессы. Таким образом, знак теплоты Пельтье зависит от направления протекающего тока.

Эффект Пельтье лежит в основе действия преобразователей, называемых элементами Пельтье. На практике такие элементы обычно изготавливают из полупроводников, поскольку при контакте металлов эффект Пельтье настолько мал, что почти незаметен на фоне омического нагрева и явлений теплопроводности. Достоинством элементов Пельтье являются небольшие размеры и простота конструкции.



Рис. 2.20. Кулер с элементом Пельтье для процессора

Элементы Пельтье широко используются для создания маломощных холодильников, когда необходимо охлаждение с небольшой разницей температур, например, маленьких автомобильных холодильников, поскольку применение компрессора в этом случае невозможно из-за ограниченных размеров. Также элементы Пельтье используются для охлаждения процессоров (рис. 2.20), кондиционеров, устройств с зарядовой связью в цифровых фотокамерах, приёмников излучения в

инфракрасных сенсорах, для термостатирования диодных лазеров с тем, чтобы стабилизировать длину волны излучения.

Элементы Пельтье могут служить для отопления помещений: тёплый спай помещается внутри помещения, охлаждающийся – снаружи (летом следует поменять направление тока, и помещение будет охлаждаться).

Материалы с эффектом Томсона

Эффект Томсона заключается в выделении или поглощении теплоты в однородном неравномерно нагретом проводнике током, дополнительно к теплоте, выделяемой в соответствии с законом Джоуля – Ленца (данное явление открыто английским физиком У. Томсоном (Кельвином) в 1856 г.).

Теплота Томсона Q_T пропорциональна силе тока I , времени прохождения тока t и перепаду температур $(T_1 - T_2)$:

$$Q_m = (T_1 - T_2)It,$$

где Π – коэффициент Пельтье (зависит от природы материала).

В более нагретой части проводника тепловые скорости электронов выше, поэтому их диффузия к холодной части больше, чем в обратном направлении. Соответственно энергия в нагретой части больше. Если ток течет в направлении возрастания температуры, то электроны переносят в холодную часть дополнительную энергию, выделяющуюся в виде дополнительного тепла и наоборот.

Эффект Томсона до сих пор не нашел технического применения, однако его следует учитывать в точных расчетах термоэлектрических устройств; кроме того, его можно использовать для определения типа примесной проводимости полупроводников.

2.7. Термомагнитные материалы

К термомагнитным материалам относятся такие магнитные материалы (ферромагнитные сплавы), у которых наблюдается резко выраженная температурная зависимость намагниченности в заданном магнитном поле. Это свойство проявляется в определенном интервале температур вблизи точек Кюри, значения которых у термомагнитных материалов находятся между 0 и 200 °С.

Известны следующие основные группы термомагнитных сплавов: медно-никелевые (30–40 % Cu), железоникелевые (30 % Ni) и железоникелевые (30–38 % Ni), легированные Cr (до 14 %), Al (до 1,5 %), Mn (до 2 %). Медно-никелевые сплавы могут применяться в области температур от –50 до 80 °С. Недостаток этих сплавов – сравнительно низкие значения намагниченности. Железоникеле-

вые сплавы предназначены для работы при температурах от 20 до 80 °С. При отрицательных температурах в этих сплавах возможно изменение кристаллической структуры, сопровождающееся повышением точки Кюри и снижением температурного коэффициента намагниченности. Наибольшее распространение получили легированные железоникелевые сплавы. В зависимости от состава они могут применяться в разных температурных областях: узкой (от –20 до 35 °С) либо широкой (от –60 до 170 °С). На базе легированных железоникелевых сплавов создаются многослойные термомагнитные материалы, имеющие улучшенные магнитные характеристики.

Типичными представителями термомагнитных сплавов указанных групп являются: кальмаллой (система Ni–Cu), термаллой (система Fe–Ni) и компенсатор (система Fe–Ni–Cr).

Основная область применения термомагнитных сплавов – терморегуляторы и термокомпенсаторы магнитного потока в измерительных приборах (гальванометрах, счётчиках электроэнергии, спидометрах и т.п.), выполняемые в виде шунтов, ответвляющих на себя часть потока постоянного магнита. Принцип действия такого шунта состоит в том, что с повышением температуры резко уменьшается его намагниченность, вследствие чего увеличивается поток в зазоре магнита, благодаря чему компенсируется погрешность прибора, связанная с температурными изменениями индукции магнита, электрического сопротивления измерительной обмотки, жёсткости противодействующих пружин. Термомагнитные сплавы также применяются в реле, момент срабатывания которых зависит от температуры.

2.8. Материалы с гальваномагнитными эффектами

Гальваномагнитные эффекты – это группа эффектов, связанных с воздействием магнитного поля на электрические свойства проводящих тел (металлов или полупроводников), по которым течёт электрический ток. К гальваномагнитным эффектам, представляющим наиболее значительный практический интерес, относятся эффект Холла и эффект магнитосопротивления.

Материалы с эффектом Холла

Эффект Холла – явление возникновения поперечной разности электрических потенциалов при помещении проводящего тела с постоянным электрическим током в магнитное поле. Это явление было открыто в 1879 г. американским физиком Э. Холлом.

Эффект Холла проявляется следующим образом (рис. 2.21). В проводящей пластине, помещенной в магнитное поле, при прохождении по ней электрического тока I возникает разность потенциалов (холловское напряжение) U в направлении, перпендикулярном вектору индукции магнитного поля B и направлению тока I . Эффект обусловлен действием силы Лоренца на заряды, движущиеся в проводнике. Разность потенциалов U пропорциональна индукции магнитного поля B и силе тока I и обратно пропорциональна линейному размеру пластины в направлении магнитного поля:

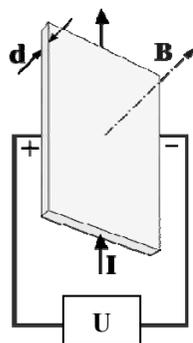


Рис. 2.21. Схема проявления эффекта Холла

$$U = R \frac{BI}{d},$$

где R – постоянная Холла.

Для металлов и примесных полупроводников с одним типом проводимости

$$R = \frac{A}{nq},$$

где q и n – заряд и концентрация носителей тока;

A – безразмерный коэффициент, связанный со статистическим характером распределения скоростей носителей тока.

По знаку постоянной Холла можно судить о типе проводимости проводника или полупроводника (при электронной проводимости $q = -e$ и $R < 0$, при дырочной проводимости $q = e$ и $R > 0$), а по ее величине можно определять концентрацию носителей тока, что позволяет использовать эффект Холла для исследования свойств полупроводников.

На основе эффекта Холла работают датчики Холла – приборы, измеряющие напряженность магнитного поля. Обычно конструкция такого датчика представляет собой тонкую прямоугольную пластину или пленку, изготовленную из полупроводника (Si, Ge, InSb, InAs) и имеет четыре электрода для подвода тока и съема холловского напряжения. При помощи датчиков Холла можно измерять любую физическую величину, которая однозначно связана с магнитным полем: силу электрического тока, линейное и угловое перемещение, расход, скорость вращения и т.д. Бесконтактное срабатывание (полное отсутствие механического износа), низкая стоимость, простота использования делают их широко востребованными в разных отраслях промышленности.

Одним из наиболее распространенных применений датчиков Холла является измерение электрического тока. В простейшем случае датчик устанавливается около провода, по которому течет измеряемый ток (рис. 2.22, а). При этом выходное напряжение датчика будет пропорционально индукции магнитного поля, окружающего проводник, а величина индукции, в свою очередь, будет пропорциональна току. Чувствительность датчика тока может быть значительно увеличена с помощью концентратора магнитного потока в виде магнитопровода с прорезью, в которую помещается датчик (рис. 2.22, б). Важным достоинством холловских датчиков тока является полное отсутствие электрической связи с измеряемой цепью.

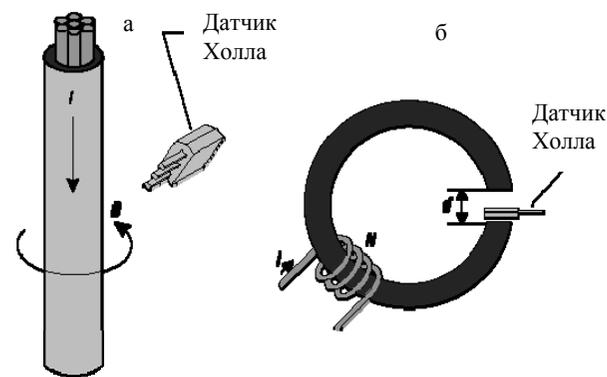


Рис. 2.21. Холловский датчик электрического тока

Датчики Холла используются во многих видах позиционных приводов. При этом положение перемещаемой части, на которой закреплен магнит, устанавливается автоматически таким образом, чтобы разность между сигналом регулировки положения и сигналом датчика равнялась нулю. В частности, с помощью датчиков Холла можно получать информацию о положении ротора для управления электронным коммутатором (рис. 2.23). Необходимую для работы датчиков конфигурацию магнитного поля создают постоянные магниты, установленные на валу ротора. Датчики считывают угловую позицию вала и передают соответствующие данные схеме управления, которая обеспечивает своевременное отпирание и запираание силовых ключей электронного коммутатора обмоток статора.

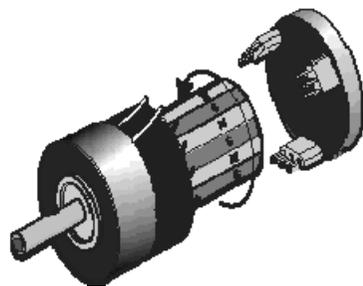


Рис. 2.23. Холловский датчик положения ротора бесколлекторного двигателя постоянного тока

Еще одной весьма распространенной областью применения датчиков Холла являются расходомеры. Так, в примере, показанном на рис. 2.23, магнитное поле создается постоянными магнитами, установленными на лопастях рабочего колеса, которое вращается потоком жидкости, протекающим по трубопроводу. Датчик Холла считывает обороты колеса и выдает импульсы, которые считываются внешним устройством и таким образом измеряется расход жидкости. При этом каждое изменение магнитного потока через датчик соответствует некоторой порции жидкости или газа, прошедшей через трубопровод. В частности, в схеме, показанной на рис. 2.24, датчик выдает два импульса за один оборот колеса.

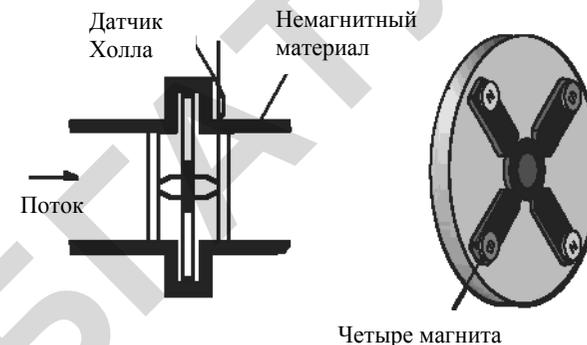


Рис. 2.24. Холловский датчик расхода

Материалы с эффектом магнитосопротивления

Эффект магнитосопротивления (магниторезистивный эффект) – явление изменения электрического сопротивления проводящих тел в магнитном поле. Это явление было обнаружено в 1856 г. английским физиком У. Томсоном (Кельвином). Оно объясняется тем, что в присутствии магнитного поля на носители электрического тока действует сила Лоренца, изменяющая траекторию их движения. Без магнитного поля носители тока под действием приложенного к проводящему телу электрического напряжения перемещаются по кратчайшему направлению (прямолинейно). Изменение траектории под действием магнитного поля удлиняет путь носителей тока, что проявляется в увеличении сопротивления.

На использовании эффекта магнитосопротивления основано действие магниторезисторов и магнитодиодов, а также различных видов магниторезистивных датчиков.

Магниторезисторы представляют собой резисторы переменного сопротивления, величина которого зависит от напряженности приложенного магнитного поля (рис. 2.25). Основу конструкции магниторезистора составляет пластина полупроводника, на поверхность которой нанесены металлические полосы. Каждая часть пластины между смежными металлическими полосами представляет собой отдельный магниторезистор. Металлические полосы играют роль шунтов, уменьшающих ЭДС Холла, возникающую на боковых гранях пластины. Важнейшими полупроводниковыми материалами,

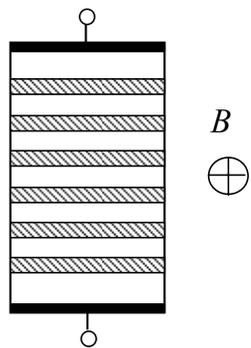


Рис. 2.25. Конструкция магниторезистора

используемыми для изготовления магниторезисторов, являются антимоид индия InSb и арсенид индия InAs, которые характеризуются большой подвижностью носителей заряда.

Магнитодиоды представляют собой диоды с толстой базой, сопротивление которой увеличивается в поперечном магнитном поле в результате уменьшения подвижности основных и неосновных носителей заряда (как в обычном магниторезисторе) (рис. 2.26). Увеличение сопротивления базы диода может быть связано также с уменьшением

времени жизни неосновных носителей, если из-за искривления траектории движения неосновные носители будут достигать поверхности базовой области, где велика скорость их рекомбинации. В качестве материала для изготовления магнитодиодов обычно используются полупроводниковые кристаллы – германий или кремний, имеющие большую подвижность носителей заряда.

Магниторезистивные датчики представляют собой специальные резисторы, выполненные из тонкой пермаллоевой пленки, нанесенной на кремниевую пластину. При их изготовлении пленка помещается в сильное магнитное поле для ориентации магнитных областей в одинаковом направлении, определяя тем самым направление вектора намагничивания. Затем, при попадании во внешнее магнитное поле, перпендикулярное пленке, вектор намагничивания начинает вращаться или изменять угол, что, в свою очередь, меняет сопротивление пленки. Магниторезистивные датчики широко применяются в разных отраслях промышленности, например, в автомобилестроении для измерения частоты вращения (антиблокировочная система, коробка передач, управление двигателем) и измерения угловой координаты (системы регулировки фар и

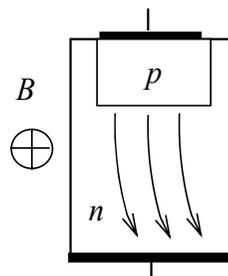


Рис. 2.26. Конструкция магнитодиода

сидений, рулевое управление). Их перспективно применять в системах промышленной автоматики (робототехнические устройства), а также в системах навигации (определение положения объекта относительно магнитного поля Земли).

2.9. Терморезистивные материалы

Терморезистивными материалами называются электропроводящие материалы, у которых проявляется терморезистивный эффект – явление, заключающееся в изменении удельного электрического сопротивления под действием температуры.

Материалы, у которых этот эффект имеет ярко выраженный характер, используются в качестве термочувствительных элементов в датчиках температуры – терморезисторах. Чувствительность терморезистора к изменению температуры характеризуется температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), который представляет собой относительное изменение сопротивления на единицу приращения температуры.

Терморезисторы бывают металлическими и полупроводниковыми. Для тех и других зависимость сопротивления от температуры имеет свои особенности.

Зависимость сопротивления металлов от температуры впервые установил английский физик Х. Дэви в 1821 г., а в 1871 г. немецкий изобретатель и промышленник В. Сименс сделал первый резистивный термометр из платиновой проволоки.

Для большинства металлов ТКС является положительным: их сопротивление растёт с ростом температуры (нагрев на 1 °С увеличивает сопротивление приблизительно на 0,5 %). Зависимость сопротивления от температуры для чистых металлов объясняется зависимостью длины свободного пробега электронов от температуры. Электроны испытывают рассеяние на фононах – тепловых колебаниях кристаллической решетки, причем тем больше, чем выше температура. При этом длина свободного пробега электронов изменяется обратно пропорционально абсолютной температуре.

Металлы, из которых изготавливают терморезисторы, должны иметь большой и постоянный ТКС, а также большое удельное сопротивление; кроме того, их физические и химические свойства должны быть устойчивы при высоких температурах. Для изготов-

ления терморезисторов используют чистые металлы: медь, платину, никель, железо, реже молибден и вольфрам. Наиболее распространенными являются платиновые и медные терморезисторы. Медь по сравнению с платиной обладает меньшим удельным сопротивлением и, кроме того, окисляется при высоких температурах. Вместе с тем она довольно дешевая и ее легко получить в химически чистом виде. Железные и никелевые терморезисторы, хотя и имеют приблизительно в полтора раза большее значение ТКС, чем медные и платиновые, однако применяются реже. Это объясняется тем, что железо и никель сильно окисляются и при этом значительно изменяют свои свойства. Сплавы металлов для изготовления терморезисторов не применяются, поскольку добавление в металл незначительного количества примесей уменьшает ТКС.

В тех случаях, когда необходимо измерять высокие температуры, приходится применять жаропрочные металлы, такие как вольфрам и молибден, хотя терморезисторы из них обладают сравнительно низкой стабильностью рабочих характеристик.

В последние годы все более широкое применение находят полупроводниковые терморезисторы, которые иначе называют *термисторами*. Для их изготовления используют оксиды марганца, никеля и кобальта, германий и кремний с различными примесями и др. Для термисторов характерны большой ТКС (в десятки раз больше, чем у металлов), простота устройства, способность работать в различных климатических условиях при значительных механических нагрузках, стабильность характеристик во времени. Термистор был изобретен С. Рубеном в 1930 г. в США.

Характерным признаком беспримесных полупроводников, отличающим их от металлов, является отрицательный ТКС; иными словами, в отличие от металлов сопротивление полупроводников уменьшается с ростом температуры. Зависимость сопротивления от температуры для полупроводников объясняется тем, что при повышении температуры всё большее число электронов переходит в зону проводимости и, соответственно, увеличивается концентрация дырок.

По сравнению с металлическими терморезисторами полупроводниковые имеют на порядок больший ТКС (этот коэффициент является отрицательным), однако его значение непостоянно: с ростом температуры ТКС сильно падает.

Если терморезистор нагревать проходящим через него электрическим током, то его температура будет зависеть от интенсивности теплообмена с окружающей средой. Но поскольку интенсивность теплообмена зависит от физических свойств газовой или жидкой среды (например, от теплопроводности, плотности, вязкости), в которой находится терморезистор, а также от скорости перемещения терморезистора относительно газовой или жидкой среды, то это

позволяет использовать терморезисторы для измерения таких неэлектрических величин, как скорость, расход, плотность и др.

На рис. 2.27 показан возможный вариант применения металлического терморезистора в термоанемометре – устройстве для измерения скорости газового потока. Терморезистор представляет собой тонкую платиновую проволоку 1, припаянную к двум манганиновым стержням 2, закрепленным в изоляционной втулке 3. С помощью выводов 4 терморезистор включается в измерительную схему. Через терморезистор пропускается ток, вызывающий его нагрев. При этом температура и, следовательно, сопротивление терморезистора определяется скоростью газового потока, в который он помещен: чем больше эта скорость, тем интенсивнее отводится

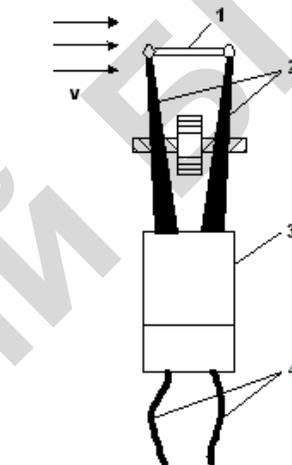


Рис. 2.27. Схема

термоанемометра:

- 1 – платиновая проволока;
- 2 – манганиновые стержни;
- 3 – изоляционная втулка;
- 4 – выводы

ся теплота от терморезистора.

На аналогичном принципе основано действие электрического газоанализатора. Если два одинаковых терморезистора с собственным нагревом поместить один в камеру, наполненную воздухом, а другой – в камеру, наполненную смесью воздуха с углекислым газом CO_2 , то из-за различной теплопроводности воздуха и углекислого газа сопротивление терморезисторов будет разным. Поскольку теплопроводность углекислого газа значительно меньше теплопроводности воздуха, то и отвод теплоты от терморезистора в камере с углекислым газом будет меньше, чем от терморезистора в

камере с воздухом. По разнице сопротивлений терморезисторов можно судить о содержании углекислого газа в газовой смеси.

Зависимость теплопроводности газа от его давления позволяет использовать терморезисторы с собственным нагревом в электрических вакуумметрах.

На рис. 2.28 показана схема вакуумметра с терморезистором. В вакуумной камере 1 находится терморезистор 2 (с собственным нагревом). Терморезистор 2 нагревается от электрического тока, проходящего через него. Изменение сопротивления терморезистора 2 при изменении давления газа в камере 1 приводит к изменению показаний амперметра А и вольтметра В. При этом вольтметр В измеряет падение напряжения на терморезисторе 2, а амперметр А измеряет ток, проходящий через него. Терморезистор 2 изготовлен из материала с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), то есть его сопротивление уменьшается при повышении температуры.

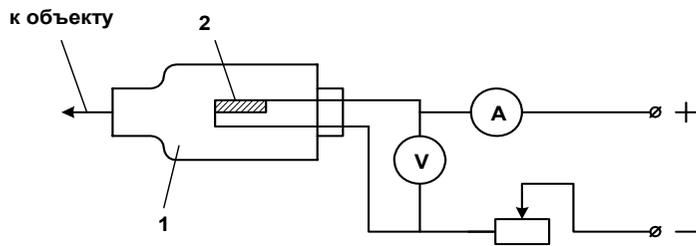


Рис. 2.27. Схема вакуумметра с терморезистором:
1 – вакуумная камера; 2 – терморезистор

Таким образом, с помощью терморезисторов можно измерять скорости и расход газов и жидкостей, давление и плотность газов, определять содержание газов в смеси. Кроме платины в таких измерительных устройствах используют вольфрам, никель, полупроводниковые материалы.

Особый практический интерес представляют терморезисторы с положительным температурным коэффициентом, изготовленные из полупроводниковой керамики на основе титаната бария $BaTiO_3$. Такие терморезисторы обычно называют позисторами. Позисторный эффект проявляется при температуре, близкой к температуре перехода керамического материала из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу. Сущность данного эффекта состоит в резком (на несколько порядков) росте сопротивления керамики при достижении температуры фазового перехода –

точки Кюри. Позисторы широко используют в качестве термостатирующих и регулирующих устройств. Одной из наиболее перспективных областей использования позисторов является автомобилестроение (в частности, термостатирование систем топливоподачи автомобильных двигателей, что позволяет существенно снизить расход топлива в зимнее время или использовать зимой летнее топливо, что, в свою очередь, уменьшает токсичность выхлопных газов, способствует увеличению срока службы двигателей).

2.10. Тензорезистивные материалы

Тензорезистивными материалами (тензорезисторами) называются электропроводящие материалы, у которых наблюдается тензорезистивный эффект (пьезосопротивление) – явление, заключающееся в изменении электрического сопротивления материала под действием механических деформаций.

Этот эффект наблюдается как в металлах, так и в полупроводниках, однако особенно ярко он выражен в полупроводниках (открыт американским физиком Ч. Смитом в 1954 г. в германии Ge и кремнии Si).

Тензорезистивный эффект обусловлен изменениями внутренней структуры материалов, происходящими в результате деформационных сдвигов в кристаллической решетке, вызывающих изменения расстояний между атомами.

В полупроводниках изменение расстояний между атомами при деформации приводит к изменению ширины запрещенной зоны. При этом ширина запрещенной зоны может быть выражена соотношением

$$E_G(X) = E_G(0) - \beta X,$$

где $E_G(0)$ – ширина запрещенной зоны недеформированного полупроводника;

β – барический коэффициент сопротивления, характеризующий чувствительность электрического сопротивления материала R к изменению давления ΔP ($\beta = (\Delta R/R)/\Delta P$);

X – механическое напряжение.

Вследствие изменения ширины запрещенной зоны изменяется концентрация носителей заряда в зоне проводимости. В свою очередь, изменение концентрации, а также подвижности носителей

заряда под действием деформации вызывает изменение удельного электрического сопротивления полупроводника, т.е. имеет место тензорезистивный эффект:

$$\rho(X) = \rho_0(1 + \pi_l X),$$

где ρ_0 – удельное электрическое сопротивление полупроводника до деформации;

π_l – продольный коэффициент пьезосопротивления (характеризуется параметрами кристаллической решетки, кристаллографическим направлением и типом проводимости полупроводника).

Тензорезистивный эффект лежит в основе работы датчиков деформации (тензодатчиков), которые служат для измерения деформаций и механических напряжений в деталях машин и механизмов. Они также используются для измерения других механических величин (давления, силы, веса, деформации, крутящего момента, перемещения, ускорения, вибрации и др.), которые предварительно преобразуются в деформацию.

Простейший по конструкции полупроводниковый тензодатчик представляет собой пластинку из тензорезистивного полупроводника с омическими контактами на концах (рис. 2.29). Один конец пластины закреплен в неподвижном основании, на другой действует сила F . Для характеристики изменения сопротивления при деформации используется коэффициент тензочувствительности α , равный отношению относительного изменения сопротивления $\Delta R/R$ к относительной деформации $\Delta l/l$ в данном направлении:

$$\alpha = (\Delta R/R)/(\Delta l/l),$$

где l – размер полупроводника в направлении деформации.

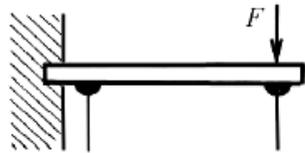


Рис. 2.29. Схема тензодатчика из полупроводниковой пластины

На рис. 2.30 показана конструкция тензодатчика на основе тонкопленочного полупроводникового тензорезистора, который наклеивается на упругий элемент датчика. Основные части конструкции датчика: полупроводниковый слой (сульфид самария SmS) размером 0,4×0,6 мм (тензорезистор); металлические электроды (алюминий, никель) размерами 0,8×0,8 мм (выводы тензорезистора); изоляционный слой (монооксид кремния SiO) толщиной 3 мкм для изолирования датчика от подложки; подложка из фольги (константан) толщиной 3 мкм. Тензорезистор имеет одинаковую чувствительность как по оси X, так и по оси Y. Датчики такого типа могут быть установлены

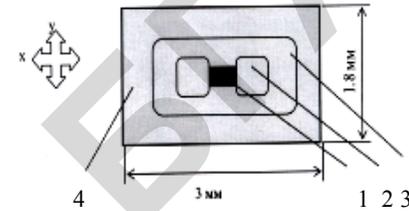


Рис. 2.30. Конструкция тензодатчика на основе тонкопленочного полупроводникового тензорезистора

наклеены) непосредственно на эксплуатируемом объекте, например, на несущих конструкциях для контроля степени их загрузки, на креплении режущего инструмента для контроля усилий при обработке материалов, на корпусах объектов, подвергающихся критическим нагрузкам в процессе эксплуатации и пр.

На рис. 2.31 показана конструкция тензодатчика, основными частями которого являются: упругий элемент – тело воспринимающее нагрузку; конструктивно изготовлен в виде стержня, кольца, консоли и т.п.; тензорезистор – фольговый или провололочный резистор, приклеенный к упругому элементу; изменяет свое сопротивление пропорционально деформации упругого элемента, которая, в свою очередь, пропорциональна нагрузке; корпус – служит для защиты упругого элемента и тензорезистора от механических

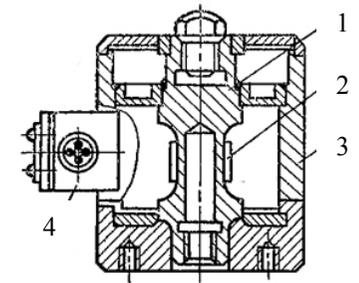


Рис. 2.31. Конструкция тензодатчика:
1 – упругий элемент;
2 – тензорезистор; 3 – корпус;
4 – кабельный разъем

Простейшим фотоэлементом с внешним фотоэффектом является вакуумный фотоэлемент, представляющий собой откачанный стеклянный баллон, внутренняя поверхность которого (за исключением окошка для доступа излучения) покрыта фоточувствительным слоем, служащим фотокатодом. В качестве анода обычно используется кольцо или сетка, помещаемая в центральной части баллона. Фотоэлемент включается в цепь электрической батареи, ЭДС которой выбирается такой, чтобы обеспечить фототок насыщения. Выбор материала фотокатода определяется рабочей областью спектра: для регистрации видимого и инфракрасного излучения используется кислородно-цезиевый катод, для регистрации ультрафиолетового излучения и коротковолновой части видимого света – сурьмяно-цезиевый.

Поскольку вакуумные фотоэлементы безынерционны, то для них наблюдается строгая пропорциональность фототока интенсивности излучения. Это свойство обеспечивает возможности широко их использовать для создания фотометрических приборов. К таким приборам относятся: экспонетры, позволяющие выбирать и устанавливать необходимую экспозицию в зависимости от освещенности объекта съемки и светочувствительности фотоматериала (применяются в фотографии); люксметры, служащие для измерения освещенности, создаваемой различными источниками света (применяются для аттестации рабочих мест); спектрометры, служащие для исследования спектров электромагнитного излучения (применяются для неразрушающего контроля состава веществ); пирометры, позволяющие осуществлять бесконтактное измерение температуры тел (применяются для дистанционного определения температуры различных объектов в сталелитейной, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности, где большое значение приобретает контроль температур на различных технологических этапах производства, в строительстве и жилищно-коммунальном хозяйстве для определения тепловых потерь в зданиях и на тепло-трассах, в энергетике для быстрого и точного контроля температуры на участках, не доступных или мало доступных для других способов измерения).

На рис. 2.33 показана схема фотоэлектрического пирометра. Фотоэлемент поочередно освещается то источником излучения, то эталонной лампы. При неравенстве создаваемых ими освещенно-

стей в электрической цепи фотоэлемента возникает переменная составляющая фототока, амплитуда которой пропорциональна разности освещенностей. При измерениях ток накала лампы регулируют так, чтобы переменная составляющая фототока стала равна нулю.

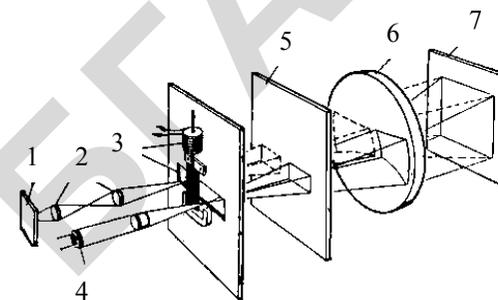


Рис. 2.33. Схема фотоэлектрического пирометра:
1 – источник излучения; 2, 6 – линзы; 3 – модулятор, попеременно пропускающий излучение источника и эталонной лампы 4 к фотоэлементу 7;
5 – фильтр с узкой частотной полосой пропускания

Материалы с внутренним фотоэффектом

Внутренний фотоэффект – это вызванные электромагнитным излучением (светом) переходы электронов внутри полупроводника или диэлектрика из связанных состояний в свободные без вылета наружу, в результате чего концентрация носителей тока внутри тела увеличивается, что приводит к возникновению фотопроводимости (повышению проводимости полупроводника или диэлектрика при его освещении) или к возникновению ЭДС.

Электрон при поглощении фотона переходит из валентной зоны в зону проводимости. В результате образуется пара носителей заряда: электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Оба этих носителя заряда при приложении к полупроводнику напряжения создают электрический ток. При возбуждении фотопроводимости в собственном (беспримесном) полупроводнике энергия фотона должна превышать ширину запрещенной зоны. В полупроводнике с примесями поглощение фотона может сопровождаться переходом из уровня, расположенного в запрещенной зоне, что позволяет увеличить длину волны света, который вызывает фотопроводимость. Данное обстоятельство важно для детектирования инфракрасного излучения.

Фотоэлементы с внутренним фотоэффектом, называемые полупроводниковыми фотоэлементами или фотосопротивлениями (фоторезисторами), характеризуются гораздо большей интегральной чувствительностью, чем вакуумные. Для их изготовления используют различные полупроводники, выбор которых позволяет получать избирательную фоточувствительность. Так, фоторезисторы на основе CdS и CdSe чувствительны к видимому и ультрафиолетовому излучению, а фоторезисторы на основе InSb и CdHgTe – к длинноволновому инфракрасному излучению. Фоторезисторы обладают стабильностью фотоэлектрических характеристик во времени, довольно малой инерционностью, а также простотой устройства, допускающей различные конструктивно-технологические решения.

Так как фоторезисторы предназначены для регистрации слабых световых потоков, то обычно величина полезного сигнала сравнима с шумовым током. Поэтому для фоторезисторов с целью уменьшения шумов используют специальные конструкции, позволяющие охлаждать фоторезистор (рис. 2.34).

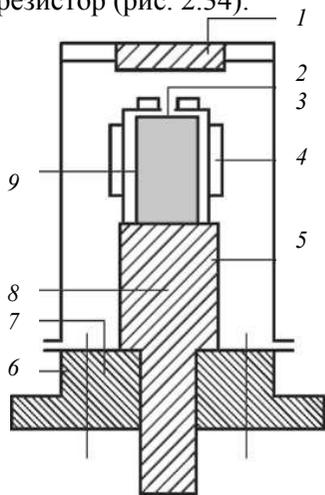


Рис. 2.34. Конструкция фоторезистора с термоэлектрическим охлаждением; 1 – входное окно; 2 – фоточувствительный элемент; 3 – контактная колодка; 4 – предусилитель; 5 – теплоотвод; 6 – электрические выводы; 7 – основание; 8 – терморезистор; 9 – термоэлектрический охладитель

Фотодатчики применяются для измерения мощности импульсных ультрафиолетовых лазеров и распределения энергии по сечению пучка лазера. Их используют в приборах ночного видения, в устройствах для ксерографии, при которой электрические заряды стекают с засвеченных мест предварительно наэлектризованной поверхности полупроводникового барабана. С их помощью можно измерять перемещение и подсчитывать число предметов, определять прозрачность и цвет различных материалов, оценивать качество обработанной поверхности (блеск, шероховатость, окраска), анализировать электрические свойства полупроводниковых структур.

На рис. 2.35 в качестве примера показано применение фотодатчика в устройстве автоматического затемнения зеркала заднего вида автомобиля. Как показывает практика вождения, при ослеплении ярким светом через зеркало заднего вида наблюдается кратковременная потеря зрения и увеличивается время реакции водителя. Поэтому находят все более широкое распространение специальные затемняющие зеркала заднего вида, не допускающие ослепление водителей светом фар сзади движущегося транспортного средства.

Ранние варианты зеркал, изменяющих обратный световой поток, были устроены аналогично жидкокристаллическим дисплеям: между двумя стеклянными пластинами находился тонкий слой жидкости, которая изменяла коэффициент поглощения света под воздействием приложенного электрического напряжения. Недостатком таких зеркал являлось уменьшение быстродействия при низких температурах. Для устранения этого нежелательного явления был необходим подогрев зеркал, что усложняло конструкцию.

Ранние варианты зеркал, изменяющих обратный световой поток, были устроены аналогично жидкокристаллическим дисплеям: между двумя стеклянными пластинами находился тонкий слой жидкости, которая изменяла коэффициент поглощения света под воздействием приложенного электрического напряжения. Недостатком таких зеркал являлось уменьшение быстродействия при низких температурах. Для устранения этого нежелательного явления был необходим подогрев зеркал, что усложняло конструкцию.

Ранние варианты зеркал, изменяющих обратный световой поток, были устроены аналогично жидкокристаллическим дисплеям: между двумя стеклянными пластинами находился тонкий слой жидкости, которая изменяла коэффициент поглощения света под воздействием приложенного электрического напряжения. Недостатком таких зеркал являлось уменьшение быстродействия при низких температурах. Для устранения этого нежелательного явления был необходим подогрев зеркал, что усложняло конструкцию.



Рис. 2.35. Автоматически темнеющее зеркало заднего вида:
1 – фотодатчик, направленный назад; 2 – электронная плата; 3 – ветровое стекло;
4 – фотодатчик, направленный вперед

В более современных вариантах зеркал используется эффект обратимого изменения светопропускания. Его обеспечивают электрохромные пленки окислов ряда металлов, в частности, оксида вольфрама, которые наносятся непосредственно на стекло. Зеркало получается однослойным, не боится холода и к тому же потребляет ток лишь в моменты переключения. Такие зеркала сегодня применяются на автомобилях многих марок.

В последние годы начали производить автоматически темнеющие зеркала. Прозрачность стекла в них регулируется контроллером, сравнивающим сигналы от двух фотодатчиков. Первый датчик, направленный вперед, измеряет общую освещенность, второй, обращенный назад, ловит лучи фар автомобилей, едущих сзади. При слишком большой разнице между показаниями датчиков (спереди темно, сзади ярко), свидетельствующей об опасности ослепления, выдается команда затемнить стекла зеркал.

Разновидностью внутреннего фотоэффекта является вентильный фотоэффект – возникновение ЭДС при освещении контакта двух разных полупроводников или полупроводника и металла (при отсутствии внешнего электрического поля). Вентильный фотоэффект лежит в основе действия фотодиодов.

В фотодиодах используется односторонняя проводимость $p-n$ -перехода. Различают два режима работы фотодиодов: фотогальванический и фотодиодный.

В фотогальваническом режиме фотодиоду не требуется источник питания, так как при освещении $p-n$ -перехода появляется ЭДС, под действием которой возникает ток во внешней цепи. Таким об-

разом, фотодиоды, работая в этом режиме, непосредственно преобразуют энергию света в электрическую энергию.

Фотодиоды, работающие в фотогальваническом режиме, применяются для создания солнечных батарей – систем преобразователей энергии солнечного света в электрический ток (рис. 2.36). Такие батареи уже в течение многих лет работают на космических спутниках и кораблях, где они являются одним из основных источников получения электрической энергии, поскольку могут работать долгое время без расхода каких-либо материалов и в то же время являются экологически безопасными (в отличие от ядерных и радиоизотопных источников энергии). В последние годы солнечные батареи все шире используются в качестве источников электроэнергии для бытовых и производственных нужд. Они служат для обеспечения электричеством и/или подзарядки аккумуляторов различной бытовой электронной техники (калькуляторов, плееров, фонариков и т.п.), для подзарядки электромобилей. Их устанавливают на крышах зданий, а также на открытых территориях довольно значительной площади (прежде всего, в регионах с большим количеством солнечных дней в году).



Рис. 2.36. Солнечные батареи:
слева направо – на крыше дома, на крыше автомобиля, на борту космической станции

В фотодиодном режиме к фотодиоду прикладывается напряжение обратной полярности, т. е. такое, при котором обычный диод не проводит ток (находится в запертом состоянии). При освещении фотодиода (области $p-n$ -перехода) обратный ток резко увеличивается, фотодиод начинает проводить ток в обратном направлении.

Фотодиоды, работающие в фотодиодном режиме, применяются в схемах фотореле (такое же применение находят фототранзисторы, совмещающие свойства фотодиода и усилительного транзистора).

Фотореле в общем случае состоит из осветителя, создающего световой поток, и приемника излучения (фоторезистора, фотодиода или фототранзистора). Приемник излучения включается в цепь обмотки электромеханического реле (непосредственно или чаще через усилитель). При воздействии светового потока на приемник скачком изменяется фототок и срабатывает реле, осуществляя необходимые переключения в схеме управления каким-либо устройством. Такие фотореле используются в турникетах, пропускающих пассажиров в метро, фиксируют достижение различными механизмами определенных положений. Они широко применяются в автоматических устройствах защиты обслуживающего персонала от производственных травм (например, когда рука рабочего случайно пересекает световой барьер, ограждающий опасную зону, подается предупреждающий сигнал или механизм вообще останавливается). Линейку фотодиодов используют для измерения размеров детали, перемещаемой на конвейере: деталь перекрывает световой поток и затемняет такое количество фотодиодов, которое соответствует высоте детали. Измерять длину перемещаемой детали можно и по сигналу одного фотодатчика. В этом случае деталь, пересекая передней кромкой световой барьер, дает сигнал на подсчет числа импульсов. Когда фотодатчик снова освещается, подсчет импульсов завершается. По количеству импульсов, зафиксированному счетчиком, определяется длина движущегося предмета. Датчик импульсов с помощью кинематической схемы связан с приводом конвейера, поэтому колебания скорости движения детали не влияют на точность измерения ее длины.

2.12. Магнитокалорические материалы

К магнитокалорическим относятся магнитные материалы, обладающие магнитокалорическим эффектом, который заключается в изменении температуры материала при его намагничивании или размагничивании во внешнем магнитном поле в адиабатических условиях, т.е. в отсутствие теплового обмена с окружающей средой.

Магнитокалорический эффект возникает в результате перераспределения внутренней энергии магнитного вещества между сис-

темой магнитных моментов его атомов и кристаллической решеткой. Максимальной величины этот эффект достигает при температурах магнитного фазового перехода, например, в области температуры Кюри ферромагнетиков. Приложение магнитного поля вызывает нагрев ферромагнетика, а снятие поля – его охлаждение. Адиабатические условия протекания процесса на практике достигаются быстрым изменением магнитного поля.

Среди магнитокалорических материалов наиболее перспективными являются гадолиний, а также соединения на основе $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$, $MnFe(P_xAs_{1-x})$ и $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$, характеризующиеся высокими значениями магнитокалорического эффекта.

Магнитокалорические материалы эффективно применять, прежде всего, в роли рабочего тела магнитных холодильных машин (рис. 2.37). Это позволяет упростить и существенно повысить надежность конструкции холодильных устройств, добиться существенно (до 50 %) снижения энергопотребления.

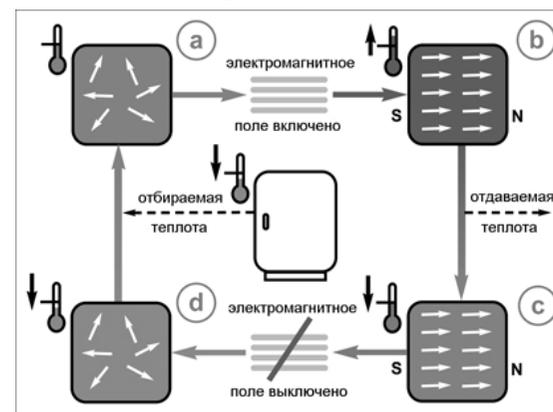


Рис. 2.37. Схема работы холодильника на основе магнитокалорического материала: магнитокалорический материал нагревается при намагничивании (b); при охлаждении и последующем размагничивании (c) его температура резко падает (d), за счет чего и поддерживается температурный режим внутри холодильника

Еще одним важным преимуществом таких систем, основанных на магнитном цикле охлаждения, являются их сравнительно небольшие габаритные размеры. Это делает их идеальным решением для широкого спектра задач – от охлаждения электронных компонентов до холодильников и кондиционеров. Кроме того, они не

предусматривают использования газообразных хладагентов, что снижает уровень шума и уменьшает вибрацию по сравнению с современным холодильным оборудованием компрессорного типа.

В одном из вариантов таких холодильников (рис. 2.38) используется магнитокалорический материал (порошок гадолиния), помещенный в колесо. Конструкция холодильника спроектирована таким образом, что колесо прокручивается через рабочий зазор постоянного магнита, в котором сконцентрировано магнитное поле. При вхождении сегмента с гадолинием в магнитное поле в гадолинии возникает магнитокалорический эффект и он нагревается. Это тепло отводится теплообменником, охлаждаемым водой. Когда гадолиний выходит из зоны магнитного поля, возникает магнитокалорический эффект противоположного знака и материал дополнительно охлаждается, охлаждая теплообменник с циркулирующим в нем вторым потоком воды. Этот поток и используется для охлаждения холодильной камеры. Такое холодильное устройство, которое может быть установлено, например, на автомобиле, работает при комнатной температуре и обеспечивает такой же диапазон охлаждения, что и традиционный кондиционер.

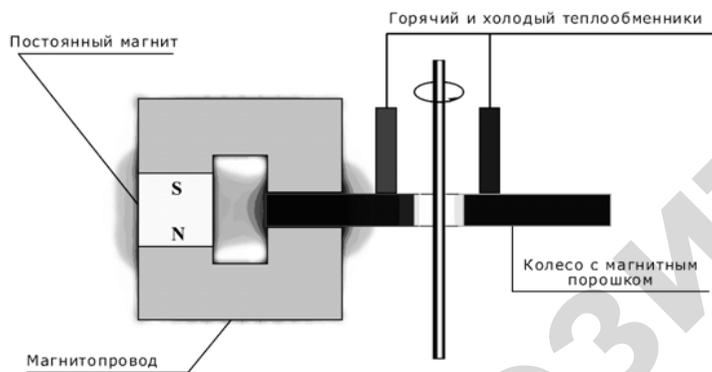


Рис. 2.38. Схема работы магнитного холодильника колесной конструкции

Интерес к охлаждению с помощью магнитных твердотельных хладагентов сильно возрос за последние 10 лет, что в большой степени связано с глобальными проблемами электропотребления и снижения выбросов вредных газовых составляющих при работе газовых холодильных устройств. Сегодня около 15 % общего миро-

вого энергетического потребления затрачивается на работу различных рефрижераторов (кондиционеры, холодильники, морозильники, установки для закаливания материалов и т.д.).

Для обеспечения высокого КПД магнитных рефрижераторов необходима разработка эффективных магнитокалорических материалов для работы как при комнатной, так и при более низких температурах. Эти материалы должны обладать не только большим магнитокалорическим эффектом, но также слабым магнитным гистерезисом, большой намагниченностью, значительной хладоёмкостью, необходимыми технологическими свойствами.

2.13. Электро-, магнито- и пьезооптические материалы

Электро-, магнито- и пьезооптическими материалами называются такие материалы, в которых наблюдаются изменения оптических свойств под действием, соответственно, электрических и магнитных полей и механических напряжений. Причины этих изменений связаны с особенностями распространения электромагнитного излучения (света), проявляющимися в явлениях поляризации и двойного лучепреломления.

Поляризация электромагнитной волны определяется характером изменения во времени пространственной ориентации векторов напряженности электрического и магнитного полей (E и H соответственно). Поскольку эти векторы взаимно перпендикулярны (а также перпендикулярны к направлению распространения волны), то, говоря о поляризации, обычно оперируют только вектором напряженности электрического поля E .

Волна называется линейно (или плоско) поляризованной, если положение плоскости, в которой лежат вектор E и направление распространения волны, не изменяется во времени. Волна называется эллиптически поляризованной, если в каждой точке пространства вектор E вращается в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения волны, одновременно изменяясь периодически по модулю так, что его конец описывает эллипс. Частным случаем эллиптической поляризации является круговая поляризация, при которой величина вектора E при вращении не изменяется и его конец описывает окружность.

Двойное лучепреломление имеет место в оптически анизотропных средах. Оптическая анизотропия свойственна всем кристаллам в силу анизотропии (неодинаковости по различным направлениям) поля сил, связывающих атомы их кристаллической решетки. Исключения составляют кристаллы, у которых кристаллическая решетка обладает центром симметрии, в частности, кристаллы с кубической кристаллической решеткой.

При падении электромагнитной волны на поверхность анизотропной среды в ней в общем случае распространяются две линейно поляризованные компоненты (два луча) с взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации. Поскольку реакция атомов анизотропной среды на воздействие электромагнитного поля зависит от его направления, то условия прохождения этих лучей через среду различны. В общем случае они распространяются в разных направлениях с разными скоростями и испытывают разное поглощение.

В любой анизотропной среде имеются одно или два направления, при распространении вдоль которых скорость волны не зависит от ее поляризации, т.е. двойное лучепреломление отсутствует. Эти направления называются оптическими осями, по числу которых кристаллы делятся на одно- и двухосные.

Применительно к одноосному кристаллу один из распространяющихся в нем лучей принято называть обыкновенным, а другой – необыкновенным. Обыкновенный луч поляризован в направлении, перпендикулярном к плоскости, в которой лежат оптическая ось и направление распространения, в то время как необыкновенный же луч поляризован в этой плоскости. Поведение обыкновенного луча не отличается от поведения луча в изотропной среде: для него показатель преломления n не зависит от направления распространения луча. Для необыкновенного луча показатель преломления зависит от направления распространения и изменяется в пределах между n_o и некоторым значением n_e , которые называются главными показателями преломления одноосного кристалла.

Двойное лучепреломление может наблюдаться не только в естественно-анизотропных средах, но и в средах с искусственной анизотропией, вызванной внешними воздействиями, в частности, приложением электрических или магнитных полей (электрооптический и магнитооптический эффекты) и механических напряжений (пьезооптический эффект).

Электрооптические материалы

Электрооптический эффект представляет собой явление изменения показателя преломления материалов под действием электрического поля. Различают два вида электрооптического эффекта: квадратичный электрооптический эффект, или эффект Керра (открыт шотландским физиком Д. Керром в 1875 г.) и линейный электрооптический эффект, или эффект Поккельса (изучен немецким физиком Ф. Поккельсом в 1893 г.).

Эффект Керра состоит в том, что многие изотропные среды под воздействием электрического поля становятся оптически анизотропными с оптической осью, ориентированной вдоль направления поля. При этом разность показателей преломления n_o и n_e изменяется пропорционально квадрату напряженности электрического поля E :

$$\Delta n = n_e - n_o = KE^2,$$

где K – коэффициент, зависящий от свойств данной среды, а также от длины волны излучения и температуры (постоянная Керра).

Эффект Керра имеет место в centrosимметричных кристаллах, а также в жидкостях и газах. Его можно наблюдать в ячейке Керра – устройстве, состоящем из плоского конденсатора, заполненного исследуемым веществом (жидкостью) и размещенным между двумя поляризаторами. Если поляризаторы скрещены, то в отсутствие электрического поля свет через ячейку Керра не проходит. При наложении поля между пластинками конденсатора жидкость становится анизотропной и свет, прошедший через кювету, поворачивает плоскость поляризации, так что система становится прозрачной. Таким образом, с помощью ячейки Керра можно управлять параметрами светового излучения путем варьирования потенциалом электродов конденсатора, помещенного в ячейку (рис. 2.39).

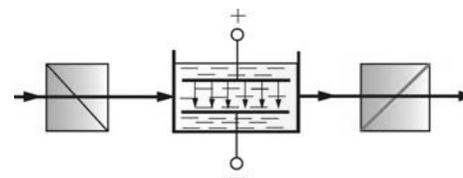


Рис. 2.39. Ячейка Керра

Эффект Керра обладает чрезвычайно малой инерционностью, благодаря чему он широко используется при создании быстродействующих (время срабатывания до 10^{-12} с) оптических модуляторов и затворов света, необходимых для лазерной техники и скоростной фотографии.

Эффект Погеля состоит в изменении двойного лучепреломления в кристаллах под действием внешнего электрического поля. При этом разность показателей преломления n_o и n_e изменяется пропорционально напряженности электрического поля E (в отличие от эффекта Керра, где показатели преломления пропорциональны квадрату напряженности):

$$\Delta n = n_e - n_o = kE,$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Этот эффект может наблюдаться только в кристаллах, не обладающих центром симметрии (в кристаллах пьезоэлектриков): в силу линейности при изменении направления внешнего электрического поля эффект должен менять знак, что невозможно в centrosymmetrical кристаллах, для которых оба взаимно противоположных направления поля физически совершенно эквивалентны.

Эффект Погеля так же безынерционен, как и эффект Керра, поэтому он, наряду с эффектом Керра, применяется при создании быстродействующих (время срабатывания до 10^{-12} с) оптических модуляторов и затворов света. Соответствующее устройство называется ячейкой Погеля, которая по принципу действия подобна ячейке Керра.

Среди материалов с квадратичным электрооптическим эффектом наибольшее использование получили кристаллы группы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 и кристаллы группы перовскитов (титанат бария BaTiO_3 и твердые растворы на его основе). Наиболее распространенными материалами с линейным электрооптическим

эффектом являются кристаллы группы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 и кристаллы ниобата лития LiNbO_3 .

В качестве электрооптического материала применяют также оптически прозрачную сегнетокерамику. Так, керамика на основе титаната-цирконата свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ в сегнетоэлектрической фазе проявляет линейный электрооптический эффект, а в параэлектрической фазе вблизи точки Кюри – квадратичный эффект.

К жидкостям, проявляющим значительный квадратичный электрооптический эффект, относятся нитробензол, хлорбензол, сероуглерод, хлороформ, этиловый спирт, ацетон и др.

Магнитооптические материалы

Различают два вида магнитооптического эффекта: эффект Коттона-Мутона, который в применении к кристаллам называется эффектом Фогта (открыт в коллоидных системах французским физиком Д. Коттоном в 1901 г. и далее детально исследован французским физиком А. Мутонем в 1907 г., а в кристаллах – немецким физиком В. Фогтом), и эффект Фарадея (обнаружен английским физиком М. Фарадеем в 1854 г.). Магнитооптические свойства наиболее ярко выражены у магнетиков типа гранатов и ферритов.

Эффект Коттона-Мутона состоит в возникновении в оптически изотропных средах двойного лучепреломления под действием магнитного поля. В результате среда ведет себя подобно одноосному кристаллу, оптическая ось которого параллельна магнитному полю. Таким образом, магнитооптический эффект Коттона-Мутона является аналогом электрооптического эффекта Керра. При этом двойное преломление можно наблюдать так же, как это делается в случае наблюдения эффекта Керра. Разность показателей преломления n_o и n_e изменяется пропорционально квадрату напряженности магнитного поля H :

$$\Delta n = n_e - n_o = KH^2,$$

где K – коэффициент, зависящий от свойств данной среды, а также от длины волны излучения и температуры (постоянная Коттона-Мутона).

Эффект Коттона-Мутона используется для измерений анизотропии диамагнитной восприимчивости молекул, изучения структуры примесных центров и магнитных свойств электронных оболочек.

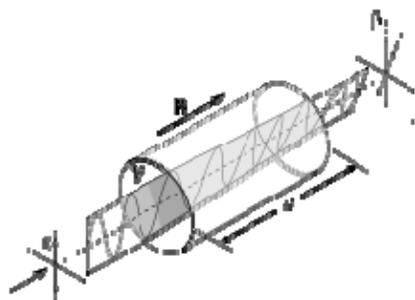


Рис. 2.40. Вращение плоскости поляризации света за счет эффекта Фарадея

Эффект Фарадея заключается в том, что при распространении линейно поляризованного света через оптически неактивное вещество, находящееся в магнитном поле, наблюдается вращение плоскости поляризации света (рис. 2.40). Угол поворота плоскости поляризации

$$\beta = V l B,$$

где l – длина пути света в веществе;

B – индукция магнитного поля;

V – коэффициент, зависящий от свойств данной среды, а также от длины волны излучения и температуры (постоянная Верде).

Эффект Фарадея используется для создания различных типов магнитооптических приборов, которые позволяют управлять интенсивностью светового пучка, направлением его распространения, его поляризацией, спектральным составом и пространственной структурой, а также для создания магнитооптических систем обработки информации. Он используется в лазерных гироскопах и другой лазерной измерительной технике.

Одним из наиболее распространенных применений магнитооптических материалов является создание магнитооптических дисков. Они представляют собой запоминающие устройства, в которых запись или считывание выполняется с помощью светового луча, а хранение и представление информации – с помощью магнитных состояний носителя. Впервые магнитооптические диски появились в начале 1980-х годов.

В магнитооптических дисках используют пленочные ферромагнитные материалы, запись на которые осуществляется локальным нагревом участка среды до температуры, при которой может произойти перемагничивание. Наиболее распространена запись с нагревом до температуры вблизи так называемой точки Кюри. Из-

вестно, что при нагреве выше точки Кюри материал переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное. При последующем охлаждении и обратном переходе перемагничивание участка в нужном направлении может осуществляться сравнительно слабым магнитным полем.

Информационный носитель для магнитооптического диска выполняется в виде двухслойной системы: прозрачной подложки и нанесенной на нее магнитной пленки. Наиболее часто используют в качестве материала носителя марганец-висмутовую пленку, обладающую способностью намагничиваться перпендикулярно плоскости пленки. Запись проводится магнитным полем в сочетании с воздействием лазерного луча. Если пленку поместить в однородное магнитное поле, недостаточное для изменения магнитного состояния, то после нагрева некоторого ее участка выше точки Кюри, этот участок приобретает намагниченность, определяемую внешним полем. Запись информации осуществляется с высокой скоростью (несколько наносекунд). Считывание информации происходит при анализе плоскости поляризации света при его отражении или прохождении через пленку. При этом поворот плоскости поляризации определяется анализатором, на выходе которого интенсивность света регистрируется фотодатчиком. Направление вращения плоскости поляризации зависит от направления вектора намагниченности магнитной пленки, благодаря чему различают «1» и «0».

Пьезооптические материалы

Пьезооптический эффект (фотоупругость) состоит в возникновении оптической анизотропии в первоначально изотропных твердых телах (в том числе полимерах) под действием механических напряжений. Данное явление открыто немецким физиком Т.И. Зеебеком в 1813 г. и впервые описано шотландский физиком Д. Брюстером в 1816 г.

Фотоупругость является следствием зависимости диэлектрической проницаемости материалов от деформации и проявляется в виде возникающего под действием механических нагрузок двойного преломления, а также дихроизма (обнаружения у материалов двух различных окрасок в проходящем через них свете при рассмотрении по различным направлениям). При одноосном растяжении или сжатии изотропное тело приобретает свойства оптические

ски одноосного кристалла с оптической осью, параллельной оси растяжения или сжатия. При более сложных деформациях, например при двустороннем растяжении, тело становится оптически двухосным.

Мерой оптической анизотропии, возникающей под действием механических напряжений, служит разность показателей преломления n_o и n_e , которая пропорциональна напряжению в данной точке тела P :

$$\Delta n = n_e - n_o = KP,$$

где K – коэффициент, зависящий от свойств материала (постоянная Брюстера).

Явление фотоупругости широко используется при исследовании напряжений в механических конструкциях, расчёт которых слишком сложен. В частности, оно лежит в основе поляризационно-оптического метода (метода фотоупругости), с помощью которого изучают напряжённо-деформированные состояния деталей машин и сооружений на прозрачных моделях из оптически чувствительных материалов (стекла, целлулоида, пластмасс и др.), в которых под действием напряжений наблюдается двойное лучепреломление. Для этого фотоупругие модели помещают между поляризатором и анализатором и подвергают их различным механическим нагрузкам.

Особым проявлением пьезооптического эффекта является акустооптический эффект, под которым понимается совокупность явлений дифракции, преломления, отражения или рассеяния оптического излучения на неоднородностях среды, вызванных упругими деформациями при прохождении в ней акустической волны.

Первые попытки практического использования явления дифракции света на акустических волнах относятся к 1930-м годам. Но лишь в 1960-е годы с появлением лазеров, началась активная разработка акустооптических методов обработки сигналов, чему способствовали также разработка эффективных пьезопреобразователей ультразвука и создание материалов с высокими акустическими и оптическими свойствами.

К наиболее распространенным акустооптическим материалам относятся плавный кварц SiO_2 , молибдат свинца PbMoO_4 , двуокись теллура TeO_2 , германий Ge , стекло (типа тяжелых флинтгов).

Они применяются для создания различных типов акустооптических приборов: модуляторов (для управления интенсивностью оптического излучения); deflectоров и сканеров (для управления направлением оптических пучков в пространстве); фильтров (для пропускания оптического излучения в определенном частотном диапазоне); процессоров (для обработки информации путем преобразования оптических и акустических сигналов). Применяемые материалы должны быть прозрачными в соответствующей области оптического спектра излучения.

Практически в любом акустооптическом устройстве акустические волны возбуждаются с помощью определенных электроакустических преобразователей, чаще всего пьезоэлектрических (на основе ниобата лития).

На рис. 2.41 показана схема акустооптического модулятора. Принцип его действия основан на дифракции света на бегущей ультразвуковой волне в пластине из оптически прозрачного материала (стекла). Бегущую ультразвуковую волну формирует пьезопреобразователь, присоединённый к пластине. Благодаря возникновению в стекле участков сжатия и растяжения, различающихся показателем преломления, в оптической среде образуется дифракционная решётка. Световой пучок, подвергаясь дифракции на решётке, образует несколько выходных пучков (дифракционных порядков), разнесенных в пространстве под равными углами относительно друг друга.

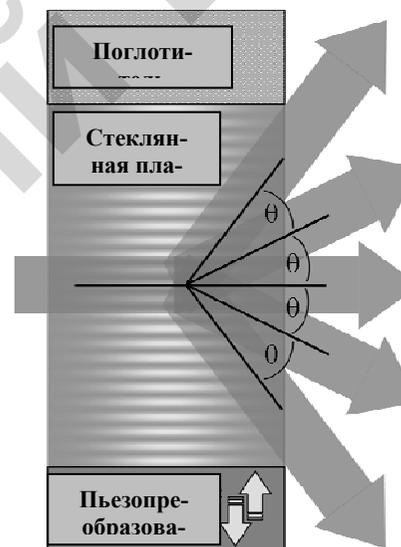


Рис. 2.41. Схема акустооптического преобразователя

Поглотитель поглощает прошедшую ультразвуковую волну, создавая необходимые условия для установления дифракционной решётки.

Акустооптические модуляторы являются основной частью акустооптических процессоров (рис. 2.42). Важная область применения

этих устройств – радиолокация. В частности, они используются для спектрального анализа радиосигналов, обработки сигналов фазированных антенных решеток, вычисления функций корреляции и свертки, голографической записи сигналов и т.д. Значительный интерес к акустооптическим процессорам определяется простотой их конструкции, компактностью и возможностью с их помощью осуществлять параллельную обработку больших массивов информации в реальном масштабе времени.

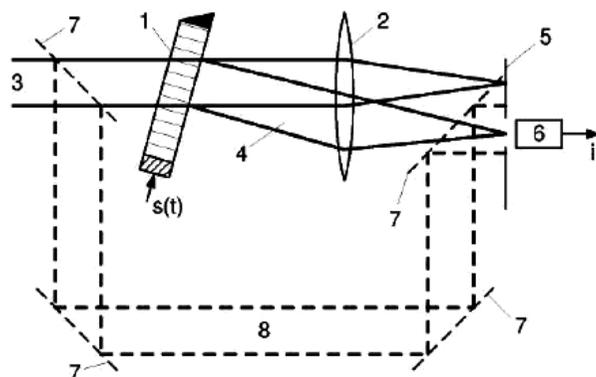


Рис. 2.42. Анализатор спектра радиосигналов:
1 – акустооптический модулятор; 2 – линза; 3 – падающий световой пучок;
4 – дифрагированный пучок; 5 – экран; 6 – фотоприемник; 7 – зеркала;
8 – опорный пучок

Принцип действия акустооптического процессора состоит в следующем. Подлежащий обработке радиосигнал преобразуется в акустооптическом модуляторе в упругую волну, которая представляет собой пространственно-временной аналог электрического сигнала. При дифракции проходящего через модулятор света в дифрагированный пучок переносится информация, содержащаяся в акустической волне. Далее эта информация обрабатывается оптическими методами. Таким образом, главная роль, которую играет модулятор в акустооптическом процессоре, это ввод информации в световой пучок путем его пространственной модуляции.

2.14. Нелинейные оптические материалы

Нелинейными оптическими материалами называются такие материалы, в которых наблюдается значительная (нелинейная) зависимость оптических свойств от мощных световых пучков.

В световой волне, которая имеет две взаимосвязанные составляющие – электрическую и магнитную, происходят колебания векторов E и H , являющихся напряженностями соответственно электрического и магнитного полей волны. Колебания векторов E и H происходят с одинаковой фазой, а мгновенные значения величин E и H , как это следует из системы уравнений Максвелла для электромагнитного поля, связаны соотношением

$$\epsilon_0 \epsilon E^2 = \mu_0 \mu H^2, \quad (2.1)$$

где ϵ_0 и μ_0 – соответственно электрическая и магнитная постоянные; ϵ и μ – соответственно диэлектрическая и магнитная проницаемости среды, в которой распространяется световая волна.

Как показывает опыт, многие проявления действия света вызваны колебаниями электрического вектора. Поэтому используют понятие светового вектора, подразумевая под ним вектор напряженности электрического поля E .

Энергетической характеристикой света является интенсивность, которая равна модулю среднего по времени значения плотности потока энергии, переносимой световой волной, и определяется как скалярное произведение векторов E и H :

$$I = \{E, H\}. \quad (2.2)$$

С учетом формулы (2.1) выражение (2.2) можно записать в следующем виде, устанавливающим связь между интенсивностью света I и амплитудой светового вектора E_m :

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon}{\mu_0 \mu}} E_m^2, \quad (2.3)$$

т.е. при распространении света в однородной среде его интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды светового вектора.

Согласно квантовой теории электромагнитные волны представляют собой поток элементарных частиц – фотонов, имеющих нулевую массу покоя и движущихся со скоростью света в вакууме с энергией

$$E_{\text{ф}} = h\nu,$$

где ν – частота волны;

h – постоянная Планка.

С учетом квантовой природы электромагнитных волн интенсивность света определяется числом фотонов, проходящих через единичную площадку в единицу времени.

До недавнего времени в большинстве оптических явлений, изучавшихся при помощи традиционных сравнительно слабых источников света, не обнаруживалась зависимость количественных и качественных результатов эксперимента от интенсивности света I (т.е. от амплитуды светового вектора E_m). При этом единственной шкалой, с помощью которой классифицировали эффекты взаимодействия света с веществом, являлась шкала длин волн, а такие оптические характеристики среды, как показатель преломления, коэффициент поглощения и коэффициент рассеяния принимались постоянными без какого-либо учета интенсивности света.

Однако оптические исследования, выполненные с помощью мощных лазеров, генерирующих световые лучи большой интенсивности (порядка $I = 10^{14}$ Вт/м²), показали, что существует весьма сильная количественная и, что особенно важно, качественная зависимость характера оптических эффектов от интенсивности света. При этом следует подчеркнуть, что речь идет не о малых поправках, регистрируемых в тонком физическом эксперименте, а о новых физических явлениях, кардинально меняющих поведение световых пучков.

Одним из наиболее ярких нелинейных оптических эффектов является генерация оптических гармоник в диэлектрической среде. При облучении диэлектрика светом с небольшой амплитудой светового вектора E_m в нем происходит поляризация. При этом суммарный дипольный момент единицы объема диэлектрика пропорционален амплитуде E_m . В результате дипольный момент рождает

вторичную волну той же частоты. При большой амплитуде E_m суммарный дипольный момент является нелинейной функцией амплитуды, т.е. он зависит не только от первой (E_m), но и от второй (E_m^2), третьей (E_m^3) и последующих степеней амплитуды падающей волны. Это и приводит к рождению вторичных волн удвоенной частоты, утроенной частоты и т.д.

Поляризация среды является ее специфическим «откликом» на воздействие внешнего электромагнитного поля. В основном поляризация осуществляется за счет смещения электронных оболочек атомов относительно ядер под действием поля, в результате чего атомы приобретают электрический дипольный момент. Возможна также сравнительно слабая поляризация, осуществляемая за счет смещения положительных и отрицательных ионов под действием поля или же за счет поворота постоянных диполей (дипольных молекул) по направлению поля.

Процессы возбуждения атомов или молекул вещества светом, а также последующего переизлучения света возбужденными частицами описываются с помощью уравнений, связывающих поляризацию P с напряженностью поля E .

При слабоинтенсивных полях связь между P и E устанавливается линейным уравнением

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (2.4)$$

где χ – линейная восприимчивость (поляризуемость) среды, являющаяся мерой способности среды поляризоваться под действием поля (зависит только от свойств среды).

При высокоинтенсивных полях (при лазерном излучении) функция $P(E)$ может быть представлена в виде разложения в ряд по степеням E , т.е. связь между P и E устанавливается нелинейным уравнением

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(n)} E^n + \dots], \quad (2.5)$$

где $\chi^{(n)}$ – нелинейная восприимчивость (поляризуемость) среды n -го порядка.

Наибольший вклад в нелинейные оптические процессы дают низшие члены в разложении (2.5), так как с ростом номера n нелинейные восприимчивости $\chi^{(n)}$ быстро уменьшаются. Расчет нелинейных восприимчивостей проводится методами квантовой механики.

Существование нелинейных восприимчивостей приводит к появлению эффекта генерации света с кратными частотами (генерации высших гармоник), в частности, второго порядка.

Пусть внешнее световое поле представляет собой монохроматическую волну, которая характеризуется одной определенной циклической частотой $\omega = 2\pi\nu$. Такая волна описывается уравнением

$$E(x, t) = E_m \cos(\omega t - kx), \quad (2.6)$$

где $k = \omega/c$ – волновое число;

c – фазовая скорость волны;

x – координата точки вдоль направления распространения волны;

t – время.

Подставляя (2.6) в (2.5), находим, что первый (линейный) член в разложении поляризации по степеням поля имеет вид

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_m \cos(\omega t - kx), \quad (2.7)$$

т.е. отклик среды содержит только одну частоту ω . Это значит, что среда переизлучает свет с той же самой частотой, что и падающая световая волна.

Подобным образом находим, что второй (нелинейный) член в разложении поляризации по степеням поля имеет вид

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_m^2 \cos^2(\omega t - kx) = \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_m^2 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_m^2 \cos 2(\omega t - kx). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Наличие в сумме (2.8) первого слагаемого соответствует постоянной поляризации среды, в то время как наличие второго слагаемого свидетельствует о возбуждении оптической гармоники с удвоенной частотой 2ω (преобразования в выражении (2.8) выполнены с учетом правил тригонометрии, из которой известно, что $\cos^2 \omega t = (1 + \cos 2\omega t)/2$).

Впервые генерацию второй гармоники наблюдал в 1961 г. американский ученый П. Франкен в эксперименте по прохождению луча лазера через кристалл кварца (рис. 2.43). Кварцевая пластинка К освещалась лазерным лучом через фильтр Φ_1 , пропускающий излучение на основной частоте ω_1 . За кварцевой пластинкой были зафиксированы две волны: на основной частоте ω_1 и удвоенной частоте $2\omega_1$. Фильтр Φ_2 был прозрачен только для волны с частотой $2\omega_1$, которая регистрировалась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ).

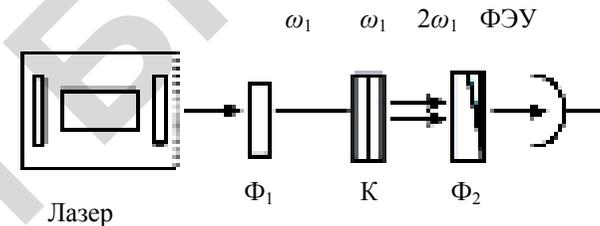


Рис. 2.43. Оптическая схема установки для наблюдения генерации второй гармоники

Генерация оптических гармоник является одним из наиболее часто используемых нелинейных оптических эффектов. Это явление позволяет, например, преобразовать выходное излучение лазера на алюмоиттриевом гранате с добавками неодима (Nd:YAG) с длиной волны 1064 нм или лазера на сапфире, легированного титаном (Ti:Сапфир), с длиной волны 800 нм в видимое излучение с длинами волн 532 нм (зеленое) или 400 нм (фиолетовое) соответственно.

Особый практический интерес к нелинейно-оптическому преобразованию частоты обусловлен возможностью генерации лазерного излучения на новых длинах волн, в том числе в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах спектра. Так, использование лазеров ультрафиолетового диапазона в фотолитографии позволяет повысить разрешение, что необходимо при производстве запоминающих устройств большого объема. Применение ультрафиолетовых лазеров в производстве полупроводников делает возможным получать сверхкомпактные упаковки элементов на печатных платах. Лазеры, работающие в ультрафиолетовом спектральном диапазоне, исполь-

зуются для исследования структуры генов и межгенных взаимодействий, также для очистки загрязненных изотопами водорода поверхностей в реакторах термоядерного синтеза.

Следует отметить, что методы нелинейно-оптического преобразования частоты позволяют создавать источники оптического излучения, которые по ряду параметров превосходят лазеры, работающие в том же спектральном диапазоне. Например, эксимерные лазеры генерируют в ультрафиолетовом диапазоне спектра и позволяют получать перестраиваемое по частоте лазерное излучение. Однако их громоздкость, малая долговечность, сложность работы и дороговизна делают предпочтительным преобразование частоты излучения лазеров других типов, в частности, газовых ионных лазеров или твердотельных лазеров (Nd:YAG, Ti:Сапфир).

На практике для реализации удвоения частоты света на выходе лазерного луча устанавливают нелинейный оптический кристалл, ориентированный строго определённым образом. Обычно для этого используются кристаллы дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP), титанила фосфата калия KTiOPO_4 (КТР), ниобата лития LiNbO_3 и некоторых других веществ, которые обладают необходимыми нелинейными оптическими свойствами, являются прозрачными в данной области спектра и устойчивыми к лазерному излучению высокой интенсивности. Известны также органические полимерные материалы, которые, возможно, в будущем смогут вытеснить часть нелинейных оптических кристаллов, если окажутся более дешевыми в производстве и надежными в эксплуатации.

2.15. Хромогенные материалы

К хромогенным материалам относятся такие материалы, в которых под действием различных факторов происходят структурные изменения, сопровождающиеся изменением их окраски.

Хромогенные материалы в зависимости от факторов, вызывающих изменение их окраски, подразделяются на различные типы. Основными из них, получившими наиболее широкое распространение, являются фотохромные, электрохромные и термохромные материалы, в которых изменение цвета происходит соответственно под действием света, электрического поля и температуры. К другим типам таких материалов относятся газохромные, гидрочромные,

пьезохромные и трибохромные материалы, в которых цвет изменяется соответственно при наличии определенных газовых сред и влаги, под действием давления и трения.

Фотохромные материалы

В фотохромных материалах окраска изменяется под действием света видимого и ультрафиолетового диапазонов.

Воздействие света вызывает в фотохромном веществе структурные перестройки, происходящие на атомно-молекулярном уровне. Параллельно с изменением цвета вещество может менять показатель преломления, растворимость, реакционную способность, электропроводимость, другие химико-физические характеристики.

Различают химический и физический фотохромизм. Химический фотохромизм обусловлен внутри- и межмолекулярными обратимыми фотохимическими реакциями, такими как диссоциация (распад сложного вещества на составляющие компоненты и/или элементы), димеризация (образование нового вещества путём соединения двух структурных элементов, например, молекул в комплекс – димер), изомеризация (образование разновидностей вещества – изомеров, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам) и др. Физический фотохромизм – это результат перехода атомов или молекул из основного состояния в возбуждённые состояния. Он наблюдается при воздействии на вещество мощных световых потоков.

Фотохромизм присущ ограниченному числу органических и неорганических, природных и синтетических соединений.

К органическим фотохромным материалам относятся спиропираны, дитизонаты и фталоцианины металлов, полициклические углеводороды и некоторые другие органические соединения, к неорганическим – силикатные и другие неорганические стекла с равномерно распределёнными в их объёме микрокристаллами галогенидов серебра, фотолиз которых вызывает фотохромизм; кристаллы галогенидов щелочных и щёлочно-земельных металлов, активированные различными добавками (например, CaF_2/La , Ce).

Наиболее распространённые природные фотохромы – минералы содалит и тугтупит. Содалит $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ меняет цвет от фиолетового (на свежем разломе) до бледно-желтого, бледно-

зеленого или бесцветного (после инсоляции – облучения солнечным светом). Из-за красивой окраски содалиты используются как поделочные камни. Тугтупит (силикат натрия, алюминия и бериллия) является редким коллекционным минералом, он способен менять цвет от белого или бледно-розового до ярко-розового.

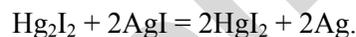
Различные типы фотохромных материалов имеют свои особенности проявления механизмов фотохромизма.

Фотохромизм органических соединений связан, как правило, с изменением структуры молекулы. Так, для многих ароматических нитросоединений характерна фотохромная изомеризация. Например, в нитротолуоле при облучении происходит внутримолекулярный перенос протона, в результате которого светло-желтая окраска вещества переходит в ярко-синюю:



В случае кристаллических соединений действие света сводится к перемещению электронов или атомов из одних узлов кристаллической решетки в другие. Так, светозащитное фотохромное стекло содержит около 0,5 % хлорида (AgCl) или бромида (AgBr) серебра, сплавленного с боросиликатами щелочных металлов. Под действием света электроны от ионов галогена (Cl^- или Br^-) переходят к ионам серебра (Ag^+); образовавшиеся атомы серебра делают стекло непрозрачным. Обратная реакция может идти под действием света с другой длиной волны или в темноте.

Кроме галогенидов серебра, фотохромными свойствами (в присутствии различных добавок) обладают также некоторые соли щелочных металлов – титанаты, силикаты, фосфаты. Смесь кристаллического иодида ртути (Hg_2I_2) зеленого цвета и иодида серебра (AgI) желтого цвета представляет пример фотохромной системы, в которой изменение цвета сопровождается окислительно-восстановительной реакцией и изменением кристаллической структуры; в результате образуются красный иодид ртути (HgI_2) и черный порошок серебра:



В зависимости от области использования фотохромные материалы изготавливают в виде жидких растворов, полимерных плёнок, тонких аморфных и поликристаллических слоев на гибкой или жесткой подложке, полимолекулярных слоев, силикатных и полимерных стёкол, монокристаллов.

Применение фотохромных материалов основано на их светочувствительности, на появлении или изменении окраски непосредственно под действием излучения, на обратимости происходящих в них фотофизических и фотохимических процессов, на различии физических и химических свойств исходной и фотоиндуцированной форм фотохромных веществ.

Благодаря способности изменения светопропускания в зависимости от интенсивности активирующего излучения фотохромные материалы оказались пригодными для создания светозащитных устройств с переменным светопропусканием. Наибольшее практическое использование получили фотохромные силикатные стёкла, содержащие микрокристаллы галогенидов серебра, в силу почти неограниченной цикличности процесса фотоиндуцированного окрашивания. В модуляторах оптического излучения, в том числе лазерного, всё большее применение находят органические полимерные стёкла и плёнки на основе светочувствительных соединений, проявляющих физический фотохромизм.

На основе фотохромных материалов, испытывающих обратимые фотохимические превращения, производят солнцезащитные очки массового спроса (рис. 2.44). Используемые в них фотохромные линзы темнеют от УФ излучения. В помещении, где УФ излучения нет, они постепенно светлеют. Такие линзы делают из фотохромных стекол и органических соединений. Такого рода материалы, способные регулировать пропускаемый световой поток, делая его оптимальным, используются также для изготовления окон зданий и автомобилей.



Рис. 2.44. Фотохромная линза на свету, частично прикрытая экраном

Фотохромные материалы применяются в качестве светочувствительных регистрирующих сред в силу их высокой разрешающей способности, а также возможностей получать изображения непосредственно под действием света, т.е. без проявления и в реальном масштабе времени, перезаписывать и исправлять зарегистрированную информацию с помощью светового воздействия, хранить записанную информацию в широких временных пределах. Они используются в системах скоростной обработки оптических сигналов; в качестве сред для создания элементов оперативной оптической памяти, где особенно важны быстрдействие, длительность хранения зарегистрированной информации до перезаписи и многократность использования; в голографии, где особенно важно обеспечивать высокое разрешение. Фотохромные пигменты добавляются в декоративно-косметические кремы, обеспечивая изменение их тона в зависимости от освещения.

Электрохромные материалы

В электрохромных материалах окраска изменяется под действием электрического поля. Существует три класса таких материалов: пленки оксидов металлов, молекулярные красители и проводящие полимеры.

К электрохромным материалам относятся:

- неорганические соединения: хлориды щелочей, металлгидриды, гидроксиды металлов, оксидные бронзы ($M_xM'O_3$, где $M = Li, Na, K, Cs$; M' – переходный металл), оксиды переходных металлов ($WO_3, MoO_3, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, SnO_2, ZrO_2, NiO, CeO_2, IrO_2$);

- органические соединения: биологические материалы и их производные, а также имидазол, дифта-лоцианины редкоземельных элементов, виологены, полимеры.

Проявление электрохромизма в разных материалах имеет свои особенности.

В оксидах переходных металлов электрохромный эффект возникает в результате протекания окислительно-восстановительной реакции, механизм которой поясняется на рис. 2.45 на примере электрохромной ячейки с рабочим веществом WQ_3 .

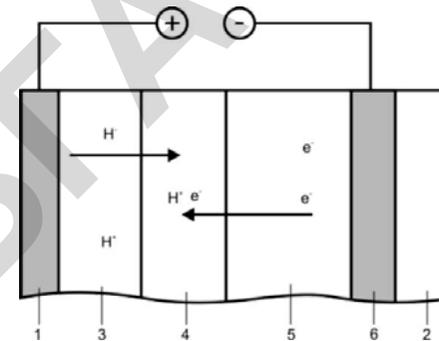
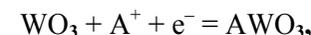


Рис. 2.45. Конструкция электрохромной ячейки:
1 – электрод; 2 – стекло; 3 – электролит; 4 – H_xWO_3 ; 5 – WO_3 ;
6 – In_2O_3 (электропроводящее прозрачное покрытие стекла)

Когда на электрод подается отрицательный потенциал, из него в слой WO_3 , примыкающий к электролиту, инжектируются электроны. Эти электроны восстанавливают положительные ионы водорода (протоны) H^+ , образуя на этом слое соединение H_xWQ_3 (вольфрамовая бронза):



где $A = H, Li, Na, K...$

При этом цвет слоя меняется от бледно-серого до голубого или синего. Данная реакция является обратимой. Изменение полярности на противоположную по знаку приводит окисел к первоначальному неокрашенному состоянию в результате обратной реакции удаления из материала протонов и электронов.

В органических соединениях электрохромный эффект возникает благодаря электроактивным молекулам, участвующим в окислительно-восстановительных реакциях на поверхностях электродов, в результате чего неокрашенные молекулы превращаются в окрашенные ионные группы.

В последнее время повышенное внимание уделяется разработке термохромных дисплеев. Основу их конструкции составляет тонкая термохромная композитная подложка, в которую интегрированы массивы проводов (электродов). При подаче электричества на провода, их температура возрастает, что вызывает изменение цвета термохромного материала. Возможные применения термохромных дисплеев – рекламные щиты, электронные книги, устройства освещения жилых помещений.

Газохромные материалы

В газохромных материалах окраска изменяется в присутствии определенных газовых сред. Эти материалы могут найти применение при изготовлении оконных стеклопакетов. При этом на одно из стекол наносится тонкий газохромный слой, а зазор между стеклами заполняется газом, вызывающим окрашивание этого слоя. Для обратного переключения слоя в зазор вводится другой газ. Благодаря газохромному остеклению можно регулировать температуру помещений: летом за счет снижения интенсивности прохождения солнечного света через стекло перегрев может быть предотвращен, а зимой, наоборот, может быть обеспечен дополнительный обогрев.

2.16. Люминесцентные материалы

Люминесцентными материалами (люминофорами) называются такие материалы, которые способны люминесцировать, т.е. отдавать в виде светового излучения (без испускания тепловых лучей) поглощенную ими энергию возбуждения. Люминесценция может проявляться при довольно низких температурах, поскольку не использует тепловую энергию излучающей системы. Поэтому люминесценцию часто называют «холодным свечением». В отличие от других видов нетеплового излучения (например, рассеяния и отражения света) люминесценция характеризуется более продолжительным временем свечения, которое может составлять от 10^{-12} с до нескольких суток.

Согласно квантовой теории электроны в атомах (молекулах) расположены на определенных энергетических уровнях. При облучении вещества светом возможен переход электронов между различными энергетическими уровнями. Разница энергии между энергетическими уровнями E_1 и E_2 и частота ν волны поглощенного света соотносятся между собой уравнением

$$E_1 - E_2 = h\nu,$$

где h – постоянная Планка.

После поглощения света часть полученной системой энергии расходуется в результате релаксации (перехода в равновесное состояние), часть же может быть испущена в виде фотона определенной энергии.

Некоторые из возможных механизмов реализации процесса люминесценции схематично показаны на рис. 2.48. При возбуждении люминесценции атом (молекула), поглощая энергию, переходит с основного уровня энергии 1 на возбужденный уровень 3 . В некоторых случаях люминесценция может происходить непосредственно при излучательном переходе $3 \rightarrow 1$. При этом частоты (длины волн) люминесценции и возбуждающего света совпадают, а люминесценция называется резонансной. В других случаях при взаимодействии с окружающими атомами возбужденный атом может передать им часть энергии и перейти на уровень 2 , при излучательном переходе с которого и происходит люминесценция, которая называется спонтанной. Обычно уровень испускания излучения 2 лежит ниже уровня 3 , часть энергии при возбуждении теряется на тепло, так что длина волны испущенного света оказывается больше, чем поглощенного (правило Стокса, установлено английским физиком Дж. Г. Стоксом в 1852 г.).

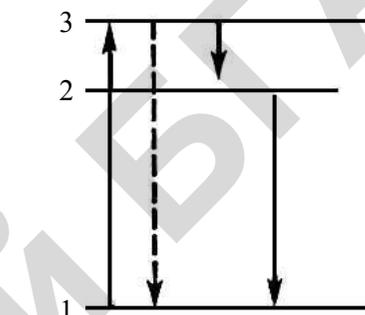


Рис. 2.48. Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции:

1 – основной энергетический уровень; 2 – уровень излучения; 3 – уровень возбуждения. Переход $3 \rightarrow 1$ (показан пунктирной стрелкой) соответствует резонансной люминесценции, переход $2 \rightarrow 1$ – спонтанной люминесценции

люминесценция может происходить непосредственно при излучательном переходе $3 \rightarrow 1$. При этом частоты (длины волн) люминесценции и возбуждающего света совпадают, а люминесценция называется резонансной. В других случаях при взаимодействии с окружающими атомами возбужденный атом может передать им часть энергии и перейти на уровень 2 , при излучательном переходе с которого и происходит люминесценция, которая называется спонтанной. Обычно уровень испускания излучения 2 лежит ниже уровня 3 , часть энергии при возбуждении теряется на тепло, так что длина волны испущенного света оказывается больше, чем поглощенного (правило Стокса, установлено английским физиком Дж. Г. Стоксом в 1852 г.).

Излучающий атом также может получать дополнительную энергию от других атомов, так что длина волны испущенного света оказывается меньше, чем поглощённого. Эта добавочная энергия может быть как энергией теплового движения атомов, так и результатом суммирования энергии возбуждения, т.е. передачи энергии, поглощённой несколькими атомами, одному излучающему атому.

В некоторых случаях атом (молекула), прежде чем перейти на уровень испускания 2, оказывается на промежуточном (более низком) метастабильном уровне и для перехода на уровень 2 ему необходимо сообщить дополнительную энергию, например, энергию теплового движения или света. Люминесценция, возникающая при таких процессах, называется метастабильной (вынужденной или стимулированной).

Уровень испускания может принадлежать как тому же атому (молекуле), который поглотил энергию возбуждения (такие переходы называются внутрицентровыми), так и другой частице. Передача энергии другим атомам и молекулам осуществляется электронами и может происходить различными путями. Так, в кристаллах передача энергии осуществляется с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар. Если при этом заключительным актом передачи энергии становится рекомбинация (в частности, рекомбинация электронов и дырок), то сопровождающая этот процесс люминесценция называется рекомбинационной.

Способностью к люминесценции могут обладать вещества, находящиеся в твердом, жидком и газообразном состояниях. Специально синтезируемые вещества, способные к люминесценции которых используется для практических целей, называются люминофорами. Люминесценция делится на различные виды в зависимости от типа возбуждения. Основными из них являются фото-, радио-, электро- и хемиллюминесценция. Соответственно, по типу возбуждения различают фото-, радио-, электро- и хемиллюминофоры. Существуют также люминофоры смешанных типов, например, ZnS:Cu является фото-, катодо- и электролюминофором. По химической природе люминофоры бывают органическими (органолуминофоры) и неорганическими (фосфоры). Фосфоры с кристаллической структурой называются кристаллофосфорами. Свечение люминофоров может быть обусловлено как свойствами основного вещества (основания), так и наличием примеси – активатора,

образующего в основании центры свечения. При этом название активированных люминофоров складывается из названия оснований и названия активаторов, например, ZnS:Cu обозначает сульфид цинка, активированный медью (зеленый цвет свечения), или ZnS:Ag обозначает сульфид цинка, активированный серебром (синий цвет свечения).

Фотолюминофоры

К фотолюминофорам относятся вещества, обладающие способностью к фотолюминесценции, т.е. к свечению, которое возбуждается светом видимого или УФ диапазона. Фотолюминесценция подразделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция быстро затухает после окончания действия возбуждающего света (время затухания 10^{-9} с). Термин «флуоресценция» происходит от названия минерала флюорит, у которого она впервые была обнаружена (суффикс *escent* (лат.) означает слабое действие).

Флуоресцентные красители добавляются в краски, фломастеры. Их применяют при окраске текстильных изделий, предметов обихода, украшений для получения особо ярких («кричащих») цветов, придания окрашиваемой поверхности высокой отражательной (рассеивающей) способности (альбедо). Особой разновидностью флуоресцентных текстильных красителей является оптический отбеливатель – так называемая «оптическая синька», преобразующая ультрафиолет в излучение синего цвета, что устраняет желтизну одежды и постельного белья, придавая им белоснежный цвет. Оптическая синька применяется как при фабричной окраске тканей, так и при стирке (в качестве добавки в стиральных порошках). Подобные флуоресцентные пигменты используются в производстве высококачественной мелованной бумаги, из которой изготавливают гляцевые журналы, презентационные каталоги, буклеты и другую бумажную продукцию, для которой важна яркость красок и приятный внешний вид.

Отдельные виды флуоресцентных красителей используются в оперативно-розыскной деятельности (для нанесения пометок на деньги, иные предметы в ходе документирования фактов дачи взятки и вымогательства). Их также можно использовать в химических ловушках – особых приспособлениях или устройствах, закамуфли-

рованных под различные предметы, либо скрытно установленных внутри объекта охраны или рядом с ним для переноса флуоресцирующих веществ на тело и одежду лица, совершившего несанкционированное проникновение или хищение.

Флуоресцентные красители играют роль активных веществ в лазерах на красителях, занимающих особое место в большом семействе современных лазеров. Обычно в таких лазерах используются растворы красителей (растворителями являются вода, спирты, производные бензола), реже активированные красителями полимерные материалы – полиметилметакрилат, эпоксидные смолы, полиуретан. Основная особенность лазеров на красителях – возможность перестройки длины волны генерируемого излучения в широком диапазоне длин волн (от 330 нм до 1,8 мкм). Лазеры на красителях применяются для спектроскопических исследований, что позволяет повысить чувствительность и разрешающую способность во много раз по сравнению с традиционными методами спектроскопии.

В биохимии и молекулярной биологии широко применяется флуоресцентная микроскопия – высокочувствительный микроскопический метод, основанный на обработке тестируемого материала флуоресцентными веществами – флуорохромами (маркерами), которые обладают определенными спектрами поглощения, зависящими от внутреннего строения флуоресцирующих молекул. При искусственном введении в биологическую систему флуорохромы адсорбируются клетками и придают им способность люминесцировать. При этом флуоресцирующие (окрашенные) зоны выглядят в поле зрения флуоресцентного микроскопа как яркие участки на темном фоне. Если исследуемый объект содержит вещества разной природы, то формируется многоцветная картина (рис. 2.49). Таким образом, благодаря флуоресцентной микроскопии можно судить о физико-химических свойствах изучаемых клеток, определить форму, локализацию, пределы распространения и динамику изменения многих структур и веществ органической и минеральной природы.

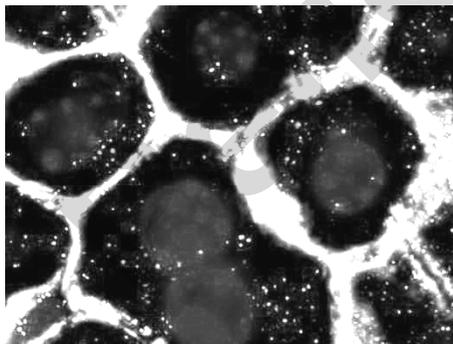


Рис. 2.49. Флуоресцентная микрофотография ткани печени мыши: ядра клеток окрашены синим цветом, границы клеток – зеленым

Флуоресцентная микроскопия позволяет визуализировать отдельные компоненты биологических систем, которые не обладают собственной люминесценцией. По сравнению с обычной световой микроскопией она характеризуется высокой степенью контрастности цветных светящихся объектов на темном фоне, а также обладает гораздо большей площадью просматриваемого поля зрения за счет использования меньших увеличений микроскопа. Благодаря большой чувствительности флуоресцентной микроскопии концентрация флуорохромов может быть очень малой, что позволяет проводить наблюдения на живых биологических объектах и исследовать происходящие в них процессы обмена веществ.

Высокий контраст и яркость изображения во флуоресцентном микроскопе достигаются за счет подбора флуорохромов и использования узкополосных светофильтров. В основе устройства флуоресцентного микроскопа лежит правило Стокса, благодаря которому удается эффективно разделять световые потоки (рис. 2.50). Для этого используется светоделительное зеркало, которое имеет специальное интерференционное покрытие, позволяющее отражать свет, длина волны которого меньше определенного значения, и пропускать излучение с большей длиной волны. Узкополосный возбуждающий фильтр подбирают таким образом, чтобы он выделял из всего спектра лампы свет той длины волны, которая максимально эффективно поглощается флуорохромом на исследуемом препарате. Использование узкополосного запирающего фильтра позволяет убрать фоновое свечение, отраженное от деталей микроскопа и препарата, что значительно увеличивает контрастность изображения. В качестве источ-

ника света обычно служат ртутные лампы, с помощью которых можно возбуждать большинство флуорохромов.

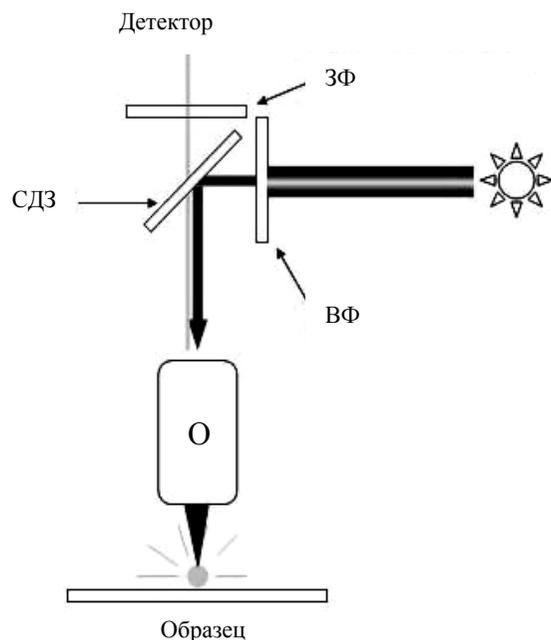


Рис. 2.49. Устройство флуоресцентного микроскопа с освещением падающим светом.

ВФ – возбуждающий фильтр; СДЗ – светоделительное зеркало;
ЗФ – запирающий фильтр; О – объектив

Флуоресцентная микроскопия применяется для исследования возбудителей туберкулеза, включений в клетках, образуемых некоторыми вирусами. Для анализа тканей и клеток различного происхождения используют флуорохромы, способные специфически окрашивать нуклеиновые кислоты. На флуоресцентной микроскопии основаны многие методы биологических исследований: определение количества хлорофилла, изучение строения побега и степени его вызревания, структуры мякоти ягоды, оплодотворяющей способности пыльцы, скорости прорастания пыльцы на рыльцах и рос-

та пыльцевых трубок в пестике, выяснение степени совместимости при опылении и др.

В промышленности широко применяется капиллярная флуоресцентная дефектоскопия, предназначенная для выявления невидимых или слабо видимых невооруженным глазом поверхностных и сквозных дефектов (трещины, поры, раковины, непровары, межкристаллическая коррозия, свищи и т.д.) в объектах контроля, определения их расположения, протяженности и ориентации по поверхности. Она основана на капиллярном проникновении флуоресцирующих жидкостей (пенетрантов) в полости поверхностных и сквозных несплошностей материала объекта контроля и регистрации образующихся индикаторных следов визуальным способом. При этом изделие освещают ультрафиолетовым светом в затемненном помещении и подвергают осмотру. Дефекты хорошо заметны в виде ярко светящихся пятен, полосок, точек и т. п. Используемые пенетранты представляют собой органические растворы, содержащие флуоресцентные красители.

Значительное применение флуоресцентных веществ связано с изготовлением люминесцентных ламп (рис. 2.51). Баллон лампы со встроенными в него с противоположных сторон вольфрамовыми электродами наполнен инертным газом (аргоном) с небольшим количеством паров ртути. Электроды снабжены покрытием, обеспечивающим термоэлектронную эмиссию. На внутренние стенки баллона нанесен слой флуоресцентного вещества. При подаче напряжения на электроды, через них начинает течь ток прогрева. При достижении определенной температуры поверхности катод начинает испускать поток электронов, который устремляется к аноду. Электроны при своем движении сталкиваются с атомами ртути, вызывая их ионизацию. Ионизированные пары ртути излучают УФ свет, который возбуждает флуоресцентный слой, заставляя его излучать видимый свет.

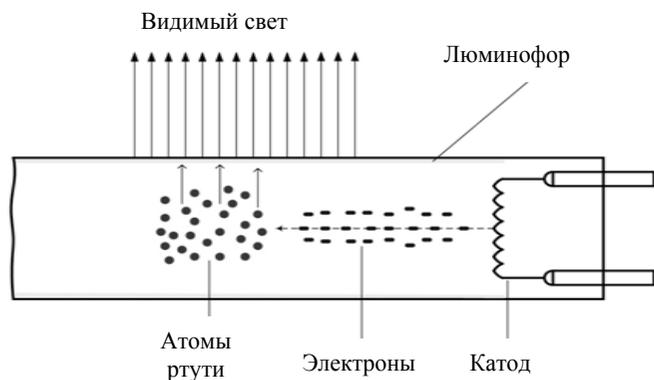


Рис. 2.51. Схема действия люминесцентной лампы

В последние годы в системах освещения все большее распространение находят компактные люминесцентные лампы, отличающиеся высоким энергосбережением и долгим сроком службы (рис. 2.52). Создание таких ламп стало возможным в результате разработки высокоэффективных люминофоров, активированных редкоземельными металлами.



Рис. 2.52. Энергосберегающие компактные люминесцентные лампы

Среди флуоресцентных веществ наиболее разнообразное применение имеет флуоресцеин $C_{20}H_{12}O$. Его шивают в ткань спасательных жилетов: при попадании такого жилета в воду образуется огромное ярко-зелёное пятно, хорошо различимое с самолёта. В аналитической химии он используется в качестве флуоресцентного кислотно-основного индикатора. В биохимии и молекулярной био-

логии некоторые производные флуоресцеина служат в качестве биологических красок для определения антигенов и антител. Флуоресцеин применяют в гидрологии для изучения путей следования подземных вод. Его также применяют в тепловых сетях для обнаружения утечек. Кроме того, он может использоваться для анализа загрязнения окружающей среды (обнаружение утечки нефти (масляных пленок) в морях и океанах).

Фосфоресценция, в отличие от флуоресценции, продолжается значительное время (до нескольких часов) после прекращения ее возбуждения.

Наибольшее распространение получили фосфоресцентные материалы на основе алюмината стронция $Sr_4Al_{14}O_{25}$ и сульфида цинка ZnS .

Основная сфера применения фосфоресцентных материалов – изделия для использования в чрезвычайных ситуациях (аварийные указатели выхода, маркировка направления движения и т.д.), продолжающие светиться после отключения электроэнергии. Фосфоресцентные материалы наносят на циферблаты и стрелки часов, шкалы и стрелки приборов, что позволяет считывать их показания в темноте (пока накопленная люминофором энергия не иссякнет).

Радиолюминофоры

К радиолюминофорам относятся вещества, обладающие способностью к радиолюминесценции, т.е. к свечению, которое возбуждается ионизирующим излучением. Возбудителями радиолюминесценции могут быть альфа- и бета-частицы, гамма- и рентгеновские лучи, быстрые электроны.

Радиолюминофоры находят применение в тех областях техники, где требуется высокая автономность источника света (морские бакены, осветители для работы в шахтах и на рудниках, источники света для циферблатов приборов, подсветки оружейных прицелов и т.д.).

Для создания самосветящихся красок длительного действия, не нуждающихся в источниках внешнего возбуждения, в люминофоры вводят радиоактивные изотопы, продукты распада которых (например, альфа- и бета-частиц) вызывают в нем свечение. При этом время, в течение которого люминофоры излучают свет, определяется периодом полураспада изотопа (десяtkи лет). С 1910-х до 1950-х годов в качестве источника ионизирующей радиации при создании радиолюминофоров использовался в основном радий-226, а со вто-

рой половины XX века – также прометий-147 и криптон-85. В настоящее время в радиолуминесцентных источниках света для бытовых приборов применяется



Рис. 2.53. Брелок с радиолуминесцентной (тригивной) подсветкой

третий (радиоактивный изотоп водорода) (рис. 2.53). Его радиоактивность вызвана бета-частицами, которые в силу малой энергии почти полностью поглощаются защитным стеклом источников света.

Люминофоры, возбуждаемые гамма- и рентгеновскими лучами, называются рентгенолюминофорами. Наиболее важное их применение связано с получением

изображений на рентгеновских экранах.

В медицине особое место отводится рентгенодиагностике – исследованию внутренней структуры органов тела человека при помощи рентгеновских лучей. Из-за различий в структуре ткани органы по-разному поглощают рентгеновские лучи, поэтому при просвечивании их рентгеновским излучением возникает теневое изображение органов, которое проецируется на люминесцирующем экране (рентгеноскопия) или фиксируется на фотопленке (рентгенография) (рис. 2.54). Медицинские фотопленки, как правило, используются в комбинации с усиливающими экранами, содержащими в своем составе рентгенолюминофоры, которые, возбуждаясь под действием рентгеновского излучения, засвечивают светочувствительную фотозмульсию.



Рис. 2.54. Рентгеновское изображение кисти руки, наблюдаемое при рентгеноскопии: более плотным тканям соответствуют более темные участки изображения

Рентгенолюминофоры применяют для изготовления экранов не только в медицинской диагностике, но и в промышленной дефектоскопии. Рентгеновский контроль качества различных технических материалов основан на поглощении рентгеновских лучей, которое

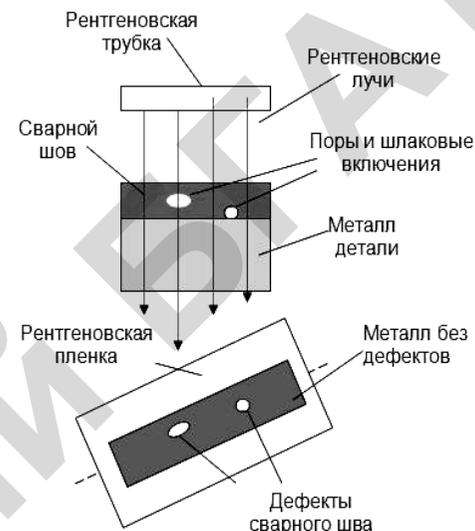


Рис. 2.55. Схема рентгеновской дефектоскопии скрытых дефектов сварных швов

зависит от плотности химического состава материалов. Наличие таких дефектов, как трещины, раковины или инородные включения, приводит к тому, что проходящие через материал лучи ослабляются в различной степени. Регистрируя распределение интенсивности проходящих лучей, можно определить наличие и расположение различных неоднородностей материала (рис. 2.55).

Рентгеновские экраны изготавливают из рентгенолюминофоров на основе сернокислого бария ($BaSO_4:Pb$), фтористохлористого бария ($BaFCl:Eu$), сульфида цинка ($ZnS:Ag$) и других веществ.

Люминофоры, возбуждаемые быстрыми электронами (т.е. электронами, ускоренными внешним электрическим полем), называются катодолуминофорами.

Катодолуминесценция была обнаружена в середине XIX века до открытия электронов. Пучки электронов, вызывавших свечение стеклянных стенок вакуумированных трубок, называли катодными лучами (поскольку они испускались катодом), поэтому само свечение было названо катодолуминесценцией. Значительный вклад в исследование закономерностей этого явления внес английский физик У. Крукс в 70-е годы XIX века.

Способностью к катодолуминесценции в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра обладают многие при-

родные и специально синтезированные вещества, однако только некоторые виды кристаллофосфоров, проявляющие стойкость к действию электронного пучка и дающие достаточную яркость свечения, служат в качестве катодлюминофоров.

Механизм катодлюминоесценции связан с взаимодействием обладающих высокой энергией электронов с атомами люминофора. При этом происходит ионизация атомов и создается второе поколение электронов, которые, в свою очередь, ионизуют другие атомы. Этот процесс продолжается до тех пор, пока энергия вырванных из атома электронов достаточна для ионизации. Образовавшиеся в результате ионизации электроны и дырки захватываются центрами свечения, роль которых играют активаторы или дефекты кристаллической решётки (вакансии, междуузельные атомы). На этих центрах происходит рекомбинация электронов и дырок, сопровождающаяся излучением.

Катодлюминоесцентные экраны в виде тонких (5–20 мкм) слоев, осажденных на металлические или стеклянные подложки, используются для визуализации потоков электронов и создаваемых ими изображений в электронно-лучевых трубках, которые до последнего времени были основной деталью телевизоров, осциллографов, электронно-оптических преобразователей. Для получения таких слоев чаще всего применяется $ZnCdS:Cu, Ag$, а также некоторые другие вещества.

Особой разновидностью радиолуминофоров являются сцинтилляторы – вещества, в которых под действием ионизирующего излучения возникают кратковременные ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-9} с) световые вспышки (сцинтилляции).

Впервые сцинтилляции визуально наблюдал У. Крукс в 1903 г. при облучении альфа-частицами экрана из ZnS . Механизм сцинтилляции, её спектр и длительность зависят от природы люминесцирующего вещества. Яркость сцинтилляции зависит от природы заряженных частиц и от энергии частицы, передаваемой при её пробеге в веществе (например, альфа-частицы вызывают более яркие сцинтилляции, чем бета-частицы). Каждая сцинтилляция является результатом действия одной частицы. Данное обстоятельство используется в сцинтилляционных счетчиках для регистрации элементарных частиц (протонов, нейтронов, электронов, альфа-частиц, гамма-квантов и др.).

Схема сцинтилляционного счетчика показана на рис. 2.56. Свет, излученный при сцинтилляции, собирается на фотоприёмнике – фотоэлектронном умножителе (ФЭУ), который преобразует вспышку света в электрический сигнал и одновременно усиливает этот сигнал. Основными элементами ФЭУ являются фотокатод и система динодов – электродов, служащих для усиления электронного потока за счёт вторичной эмиссии электронов. Кванты света (фотоны) «выбивают» электроны с фотокатода. Двигаясь от динода к диноду, электронная лавина размножается.

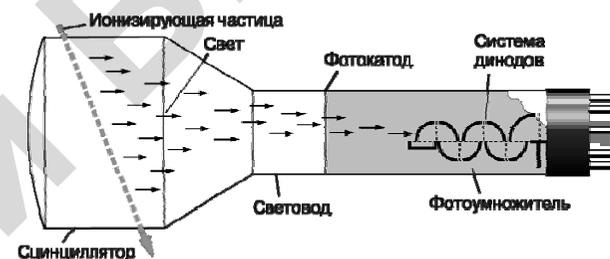


Рис. 2.56. Схема сцинтилляционного счетчика

Сцинтилляторами могут служить кристаллофосфоры ($NaI:Tl$, $CsI:Tl$, $LiI:Sn$, $LiI:Eu$, $ZnS:Ag$, $CdS:Ag$), органические кристаллы (антрацен $C_{14}H_{10}$, стильбен $C_{14}H_{12}$, нафталин $C_{10}H_8$), а также растворы органических флуоресцирующих веществ в прозрачных растворителях и инертные газы.

Электролюминофоры

К электролюминофорам относятся вещества, обладающие способностью к электролюминесценции, т.е. к свечению, которое возбуждается электрическим полем. Электролюминесценция наблюдается в твердых телах и газах.

Из различных типов электролюминесценции твердых тел наиболее важными являются инжекционная и предпробойная.

Инжекционная электролюминесценция характерна для p - n -перехода в некоторых полупроводниках, например в SiC или GaP , в постоянном электрическом поле, включенном в пропускном направлении. При этом в n -область инжектируются избыточные дырки, а в p -область – электроны (или те и другие в тонкий слой между p - и n -

областями). Свечение возникает при рекомбинации электронов и дырок в *p-n*-переходе (рис. 2.57).

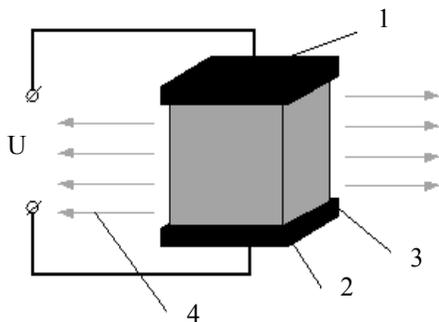


Рис. 2.57. Схема реализации электролюминесценции в полупроводниковом *p-n*-переходе:
1, 2 – электроды; 3 – *p-n*-переход; 4 – излучение

Явление инжекционной электролюминесценции лежит в основе действия светодиодов, которые принципиально отличаются от традиционных источников света, таких как лампы накаливания, люминесцентные и газоразрядные лампы (в них нет ни нити накала, ни газа, они не имеют хрупкой стеклянной колбы).

Первый красный светодиод был создан в американской компании General Electric в 1962 г. В 60-е годы XX века такие диоды в основном применялись для производства световых индикаторов в электронных приборах. В начале 70-х годов появились зеленые и желтые светодиоды. Они использовались в наручных часах, калькуляторах, электронных приборах, светофорах. В 1993 г. в японской компании Nichia был создан первый синий светодиод высокой яркости. Так как красный, синий и зеленый являются тремя главными составляющими света, то стало возможным с помощью светодиодов получать любое по цвету освещение, включая белое. Впервые белые светодиоды появились в 1996 г. С конца 90-х годов светодиоды составляют реальную конкуренцию традиционным источникам света. В настоящее время они широко используются в различных системах освещения.

Существует два основных типа светодиодов: индикаторные и осветительные. Индикаторные светодиоды являются маломощными источниками света, пригодными для использования в индикатор-

ных панелях и электронных приборах, для подсветки дисплеев компьютеров или приборных панелей автомобиля. Осветительные светодиоды характеризуются высокой яркостью и мощностью.

Светодиоды состоят из трех основных частей: кристаллического полупроводника на подложке, оптической системы и корпуса с контактными выводами (рис. 2.58).

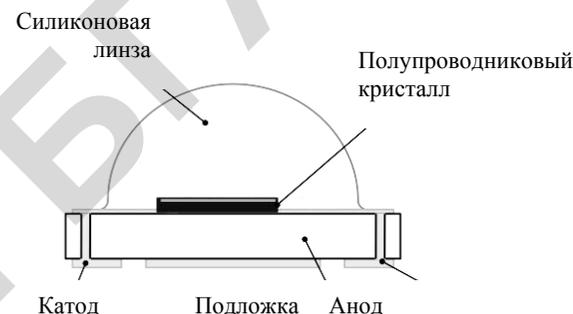


Рис. 2.57. Схема светодиода

Предпробойная электролюминесценция наблюдается, например, в порошкообразном люминофоре $ZnS:Cu$, помещенном в диэлектрик между обкладками конденсатора, на который подается переменное напряжение (рис. 2.59). При этом на обкладках конденсатора в люминофоре происходят процессы, близкие к электрическому

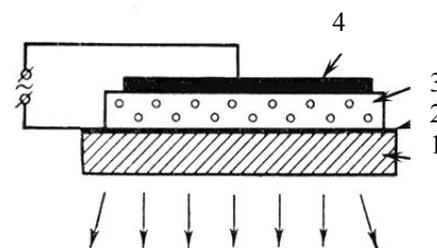


Рис. 2.59. Электролюминесцентный конденсатор:
1 – стекло; 2 – прозрачный проводящий слой; 3 – люминофор; 4 – электрод

пробую: на краях частичек люминофора концентрируется сильное электрическое поле, которое ускоряет свободные электроны. Эти электроны ионизируют атомы. Образовавшиеся в результате ионизации дырки захватываются центрами люминесценции, на которых рекомбинируют электроны при изменении направления поля.

Достоинство порошковых электролюминофоров

центная реакция некоторых органических веществ, например, окисление люминола, люцигенина или силоксена; при этом определяемое вещество усиливает или ослабляет хемилюминесценцию. Таким путем, например, определяют перекись водорода, спирты, производные анилина, некоторые отравляющие вещества, глюкозу, следовые количества Co, Cu, Fe, Cr, As и др. Хемилюминесцентный анализ также служит для определения в воздухе озона, окислов азота и серы.

На явлении хемилюминесценции основано действие автономных (до 12 часов свечения) химических (хемилюминесцентных) источников света, применяемых при различных аварийно-спасательных, дорожных, уличных работах, в чрезвычайных ситуациях, в туризме и спелеологии, подводном плавании, для подачи сигналов, в декоративном освещении. Такой источник представляет собой пластиковый контейнер, наполненный жидкостью, внутри которого находится стеклянная капсула с реактивом (рис. 2.60). При деформировании контейнера внутренняя капсула разрушается и происходит химическая реакция взаимодействия компонентов.



Рис. 2.60. Химический источник света

ГЛАВА 3 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

3.1. Направленно-адгезивные материалы

Направленно-адгезивными называются такие материалы, которые способны прочно сцепляться с твердой опорой посредством ван-дер-ваальсовой силы благодаря наличию на их поверхности множества мельчайших волокон, обеспечивающих значительное увеличение удельной площади контакта с опорой при скольжении по ней по мере увеличения контактирующей массы.

Данное свойство направленно-адгезивных материалов известно как «эффект лапок геккона». Геккон – ящерица, длиной 10-20 см, которой не доставляет никакого труда зафиксировать своё положение тела, находясь на вертикальной стене, или с легкостью перемещаться по потолку в любом направлении. Рассмотрение поверхности лапок геккона под микроскопом показывает, что виртуозность его передвижений объясняется законами молекулярной физики. Лапка ящерицы содержит огромное число мельчайших волосков, уступающих по своему диаметру человеческому волосу в десятки раз (рис. 3.1). Кончик такого волоска содержит тысячи мельчайших подушечек микронной длины.



Рис. 3.1. Лапка геккона при многократном увеличении

Сотни миллионов волосообразных щетинок способны цепляться за микронеровности поверхности, благодаря чему рептилия способна удерживать положение тела и на наклонных, и на вертикальных поверхностях.

Причина прилипания лапок геккона к поверхности объясняется действием ван-дер-ваальсовых сил, которые остаются слабыми до тех пор, пока поверхности не войдут в очень тесный контакт друг с другом. Если бы геккон перемещался за счет только трения, то упал бы с

отвесной поверхности или с потолка, но с помощью направленной адгезии геккон способен остановить падение, так как ее механизм не требует приложения перпендикулярной к поверхности силы.

Направленно-адгезивные материалы, имитирующие структуру и свойства лапок геккона, применяются в качестве средства фиксации положения разнообразных устройств, например, ползающих роботов.

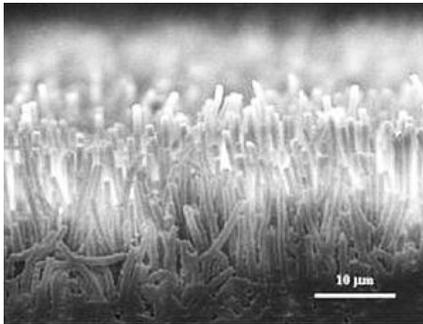


Рис. 3.2. Поверхность направленно-адгезивного материала

Такие материалы имеют пористую структуру, поры имеют диаметр от 20 до 100 мкм, глубина пор составляет 0,5 мм (рис. 3.2). Поры заполнены маслом, которое выделяется на поверхность при трении, обеспечивая смазку. Такие материалы используются для изготовления деталей узлов трения, работающих без смазки.

Самосмазывающиеся материалы называются композиционные материалы, состоящие из пористой матрицы и размещенной в порах дисперсной смазочной составляющей, выделяющейся на их поверхности в зоне фрикционного контакта. Обычно их получают методами порошковой металлургии. Они применяются для изготовления деталей узлов трения. В частности, из них эффективно изготавливать подшипники скольжения, работающие без смазки. 20–30 % объема таких подшипников занимают поры, которые пропитываются стойким к старению маслом.

3.2. Самосмазывающиеся материалы

Самосмазывающимися материалами называются композиционные материалы, состоящие из пористой матрицы и размещенной в порах дисперсной смазочной составляющей, выделяющейся на их поверхности в зоне фрикционного контакта. Обычно их получают методами порошковой металлургии. Они применяются для изготовления деталей узлов трения. В частности, из них эффективно изготавливать подшипники скольжения, работающие без смазки. 20–30 % объема таких подшипников занимают поры, которые пропитываются стойким к старению маслом.

В подшипнике из самосмазывающегося материала даже в состоянии покоя существуют равные условия смазки по всему периметру зазора между валом и подшипником, обусловленные действующими внутри пор капиллярными силами. Как следствие, уже в

начале движения между валом и подшипником находится масляная пленка, создающая благоприятные условия работы машины при разгоне. При повышении скорости скольжения вследствие гидродинамического напора масло вдавливается в пористый материал, поэтому здесь не наблюдается резко выраженного масляного клина, который имеет место в литых подшипниках скольжения.

Условия смазки в таком подшипнике определяются действием капиллярных сил, скоростью скольжения, величиной нагрузки, зазором между валом и подшипником, температурой подшипника и т.д. На рис. 3.3 представлена циркуляция масла в подшипнике.

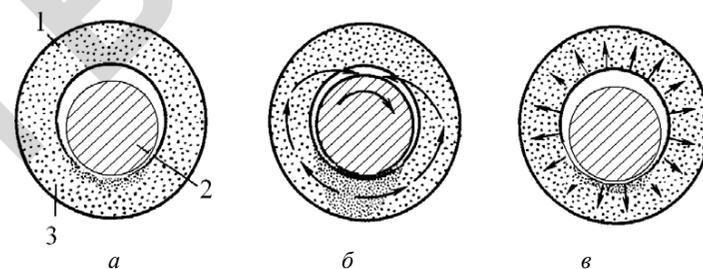


Рис. 3.3. Циркуляция масла в подшипнике из самосмазывающегося материала: 1 – пористый спеченный материал; 2 – вал; 3 – поры, заполненные маслом; а – вал не вращается; б – циркуляция масла при вращении вала; в – возвращение масла после рабочего процесса

Такие материалы имеют пористую структуру, поры имеют диаметр от 20 до 100 мкм, глубина пор составляет 0,5 мм (рис. 3.2). Поры заполнены маслом, которое выделяется на поверхность при трении, обеспечивая смазку. Такие материалы используются для изготовления деталей узлов трения, работающих без смазки.

К недостаткам таких подшипников относятся: ограниченность применения по скорости скольжения и нагрузке, так как при их возрастании недопустимо уменьшается толщина масляной пленки; низкая прочность, обусловленную значительной пористостью ма-

териала, что вызывает повышенную чувствительность к ударам и давлению на кромку.

Для 60 % выпускаемых промышленностью подшипников скольжения применяется бронза, содержащая 10 % олова. Второе по объему выпуска место занимают подшипники из сплавов железа. Также производятся подшипники на основе алюминия.

Работоспособность и долговечность подшипников зависит, прежде всего, от состава и пористости спеченного материала, а также от условий эксплуатации. Если поры подшипника заполнены маслом, то при нормальных условиях эксплуатации подшипники могут работать 3–4 тыс. часов, а при самых благоприятных условиях – до 10 тыс. часов. Дополнительное увеличение запасов масла в пористом спеченном материале продлевает срок службы подшипника в 4–5 раз.

Рис. 3.4. Предельные нагрузки p пористых спеченных подшипников, пропитанных маслом, в зависимости от скорости скольжения V (без дополнительной смазки):

1 – спеченная бронза; 2 – спеченное железо с большой добавкой меди; 3 – спеченное железо; 4 – литой подшипник с капельной смазкой

Предельная нагрузка железных подшипников ниже, чем бронзовых, однако с учетом стоимости материалов наиболее широко применяют спеченные железные подшипники.

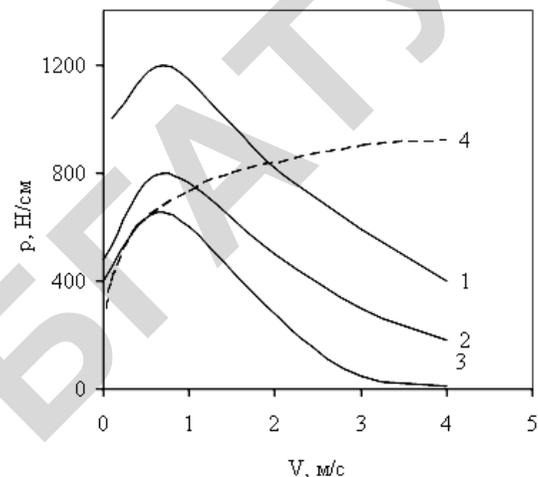


Рис. 3.4. Предельные нагрузки p пористых спеченных подшипников, пропитанных маслом, в зависимости от скорости скольжения V (без дополнительной смазки): 1 – спеченная бронза; 2 – спеченное железо с большой добавкой меди; 3 – спеченное железо; 4 – литой подшипник с капельной смазкой

Несущая способность спеченных подшипников во многом зависит от эффективной проницаемости, которая влияет на свойства подшипников и во многом предопределяет сферу их применения. Указанный параметр является функцией величины, формы, объемного содержания проходного сечения пор. Низкая проницаемость объясняется наличием сквозных пор со средним проходным диаметром больше эффективного и, соответственно, незначительными капиллярными силами. При запуске машины смазывание подшипника происходит за счет запасов масла в порах материала. При увеличении скорости скольжения из-за незначительных капиллярных сил масло может вновь возвращаться в поры, что ухудшает условия смазки подшипникового узла.

Долговечность спеченных подшипников во многом зависит от качества применяемого смазочного масла. Если поры забиваются смолистыми продуктами, образующимися при старении масла, то долговечность подшипников резко снижается. Поэтому масла, применяемые для пропитки подшипников, должны быть устойчивы к процессу старения.

Дополнительная смазка, вдвое превышающая запас масла в порах материала, позволяет повысить скорость скольжения, величину нагрузки и увеличить пробег подшипника почти в 5 раз. Резерв масла может содержаться в войлочных кольцах, смазочных фитилях или других маслосборниках, которые при повышении температуры подшипника размягчаются и выделяют капли дополнительной смазки. Благодаря дополнительной смазке можно уменьшить пористость материала подшипника и увеличить допустимую нагрузку.

Коэффициент трения контактирующей пары зависит от свойств материалов подшипника и вала, нагрузки, шероховатости трущихся поверхностей, качества смазочного материала. На рис. 3.5 представлена зависимость коэффициента трения от скорости скольжения и нагрузки для спеченных бронзовых подшипников.

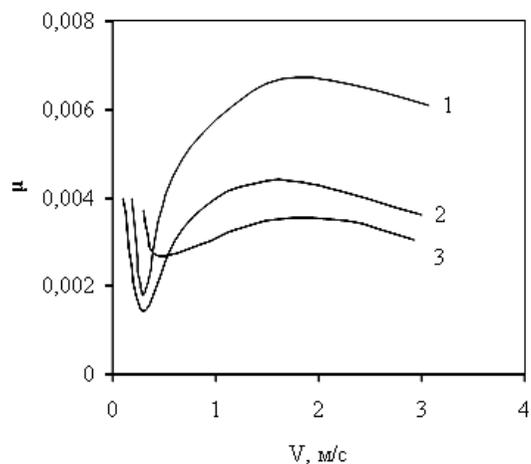


Рис. 3.5. Зависимость коэффициента трения μ спеченной бронзы, пропитанной маслом, от скорости скольжения V и нагрузки:
1 – 232 Н/см²; 2 – 442 Н/см²; 3 – 860 Н/см²

Существует жесткая взаимосвязь между температурой подшипника, нагревающегося в процессе эксплуатации, и коэффициентом трения.

Использование спеченных подшипников делает необходимым повышение требований к твердости и качеству поверхности вала. При незначительных нагрузках и скоростях скольжения применя-

ются незакаленные стали типа М56 с шероховатостью 1 мкм. При средних и высоких нагрузках требуются закаленные валы с шероховатостью 0,3–0,5 мкм, что необходимо для более продолжительного срока службы подшипников.

Самосмазывающиеся материалы относятся к категории антифрикционных материалов, характеризующихся низким и стабильным коэффициентом трения. В качестве смазочной составляющей, заключаемой в порах этих материалов, могут использоваться как жидкие смазки (масла), так и твердые (графит, селениды, сульфиды).

3.3. Самоохлаждающиеся материалы

Самоохлаждающиеся, или, как их еще называют, «потеющие» материалы обладают капиллярной пористой структурой, благодаря которой они способны пропускать жидкость, выделяющуюся на поверхности материала в виде капель или паров и охлаждающую его за счет фазовых и химических превращений (диссоциации, плавления, сублимации и т.п.).

Это свойство «потеющих» материалов (чистых металлов или сплавов) позволяет охлаждать высокотемпературные элементы летательных аппаратов, реактивных двигателей, энергетических агрегатов, защищая тем самым их от воздействия критических температур, предотвращая их температурные деформации.

«Потеющие» материалы изготавливают методом порошковой металлургии (прессование или прокатка порошков с последующим спеканием), а также прокаткой тканых металлических сеток (холодная прокатка двух или несколько слоев с последующим спеканием либо горячая прокатка без спекания). Пористость «потеющих» материалов составляет 20–60 %, размеры пор – от нескольких мкм до сотен мкм, плотность (количество) пор – до $7 \cdot 10^6 / \text{см}^2$. «Потеющие» материалы можно получать практически из любых металлов и сплавов (в том числе жаропрочных и тугоплавких); они выпускаются в виде листов, труб, втулок, колец, фасонных изделий.

Типичным примером «потеющего» материала, применяемого для защиты стальных конструкций от воздействия критических температур, является порошковая пористая сталь, в порах которой

содержится множество нано- и микрочастиц меди. Так как температура плавления меди меньше, чем стали, то при превышении внешней температурой некоторого критического предела, металл начинает активно «потеть»: медь, расплавляясь, расширяется и сквозь поры выходит на поверхность, унося излишек тепла из системы. При остывании капельки меди снова «всасываются» стальными капиллярами и материал возвращается в исходное состояние.

«Потеющие» материалы с жидкостными охладителями используются для охлаждения высокотемпературных лопаток газовых турбин. Они находят довольно широкое применение в ракетных двигателях, магнитогидродинамических генераторах, для предотвращения аэродинамических нагревов летательных аппаратов. В частности, в качестве охлаждающей жидкости для ракетных сопел служат различные расплавленные металлы, которыми пропитывают пористые вольфрамовые матрицы.

Терморегулирующий процесс «потения» материалов аналогичен процессу потоотделения, который происходит в организме человека или млекопитающих животных и является защитной реакцией организма на перегрев.

Следует заметить, что подобный подход к терморегулированию материалов применяется и для решения обратной задачи: в авиации для борьбы с обледенением передние кромки крыльев и хвостовое оперение самолетов, подвергающиеся опасности намерзания льда, покрывают медно-никелевым пористым слоем, через сквозные поровые каналы которого циркулирует незамерзающая испаряющаяся жидкость (антифриз).

Следует также упомянуть о некоторых других проявлениях «потения» материалов, которые, однако, никоим образом не связаны с наличием у них каких бы то ни было интеллектуальных свойств. В частности, одно из них – «потение» стекол в окнах или очках, а также металлических трубопроводов холодной воды, обусловленное конденсацией теплого воздуха на холодной поверхности. Другое – «потение» резервуаров для хранения бензина, обусловленное его просачиванием (из-за большой текучести) через мельчайшие трещины резервуаров (обычно в местах сварных швов) с последующим испарением, приводящим к значительным потерям топлива.

3.4. Самоочищающиеся материалы

Известны различные технологические подходы к созданию самоочищающихся материалов, т.е. таких материалов, которые препятствуют отложению загрязнений на своей поверхности.

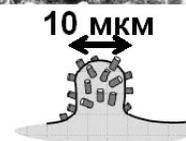
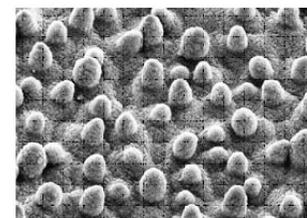
Один из таких подходов основан на формировании особой наноморфологии поверхности материалов, благодаря чему они приобретают «эффект листьев лотоса». Как известно, листья лотоса



Рис. 3.6. Капли воды на листьях лотоса

остаются чистыми даже тогда, когда вода вокруг мутная и грязная. Происходит это из-за того, что листья не смачиваются водой, поэтому капли воды скатываются с них, не оставляя следа (рис. 3.6). Причина данного явления объясняется тем, что поверхность листьев лотоса покрыта мельчайшими пупырышками высотой около 10 мкм, а сами пупырышки, в свою очередь, покрыты ворсинками ещё меньшего размера (рис. 3.7). Кроме того, и пупырышки, и ворсинки покрыты гидрофобным воскоподобным веществом. Благодаря этому значительно сокращается площадь контакта листьев с частицами загрязнений и уменьшается смачиваемость листьев.

Нанотехнологии дают возможность формировать особую поверхность, похожую на массажную щётку. Такая поверхность, иногда называемая «нанотравой» (или «наногазоном») образуется из множества параллельных нанопроволок (наностержней) одинаковой длины, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга (рис. 3.8).



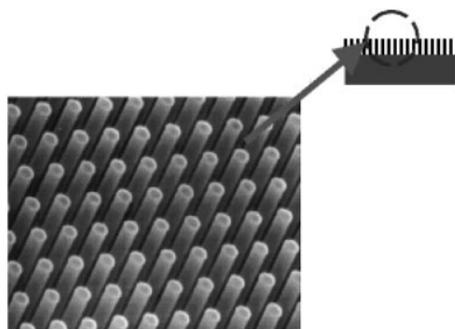


Рис. 3.8. Микрофотография «нанотравы» из кремниевых стержней (кремниевые стержни диаметром 350 нм и высотой 7 мкм отстоят друг от друга на расстоянии 1 мкм)

Капля воды, попав на «нанотраву», не может проникнуть между отдельными «нанотравинками», поскольку этому мешает высокое поверхностное натяжение жидкости. Для того чтобы проникнуть между ними, капле надо увеличить её поверхность, а на это необходимы дополнительные энергетические затраты. Поэтому капля покоится на «нанотравинках», между которыми находятся пузырьки воздуха. В результате силы адгезии между каплей и «нанотравой» оказываются очень малыми. Это означает, что капле становится невыгодно растекаться и смачивать «нанотраву», и она сворачивается в шарик, демонстрируя очень большой краевой угол смачивания θ (рис. 3.9).

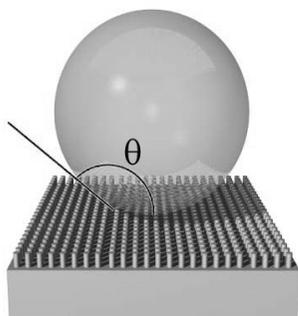


Рис. 3.9. Схема расположения капли на «нанотраве»

Чтобы смачиваемость «нанотравы» сделать ещё меньше, её поверхность покрывают тонким слоем гидрофобного полимера. В этом случае к ней не будут прилипать не только капли воды, но и любые частички грязи, поскольку касаются её лишь в нескольких точках. Поэтому грязь, оказавшаяся на такой поверхности, либо сама соскальзывает с неё, либо увлекается скатывающимися каплями воды. Такое самоочищение нановорсистой поверхности материала от частиц грязи называют «эффектом листьев лотоса».

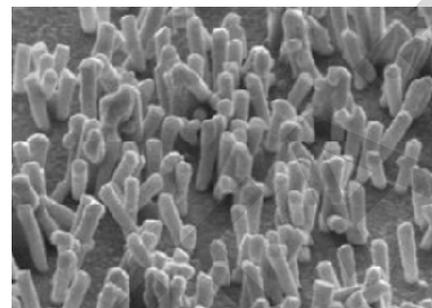


Рис. 3.10. Микрофотография «нанотравы» из золотых стержней, полученная гальваническим осаждением

Одним из возможных способов создания «нанотравы» является гальваническое осаждение металла сквозь пористый слой (например, керамики или полимера) на поверхность металла-основы (рис. 3.10). Минимальная толщина формируемых при этом отдельных стержней («нанотравинок») зависит от диаметра пор шаблона при осаждении и может составлять 50 нм. За счет большой поверхности «нанотрава» может применяться в качестве теплоотвода или в качестве чувствительного элемента химического сенсора.

«Нанотрава» также может формироваться в процессе глубокого ионного травления кремниевых пластин (рис. 3.11). Сначала пластина покрывается слоем фторполимера. Затем методом фотолитографии часть поверхности освобождается от полимера, а открывшийся кремний окисляется. Полученная «нанотрава» из оксида кремния проявляет супергидрофильные свойства, а покрытие из фторполимера придает ей супергидрофобность. Таким образом, можно получать на поверхности сложные рисунки из областей с различной смачиваемостью.

Совершенно иной механизм самоочищения имеет место при использовании обладающего фотокаталитическим действием диоксида титана (TiO_2), который в виде наночастиц вводится в объем материалов либо в виде нанопленки наносится на их поверхность.

Так, свойства бетона могут быть значительно улучшены при введении в него добавок наночастиц TiO_2 . Эти добавки придают бетону способность к самоочистке, обеспечивая тем самым его белизну и, как следствие, более эстетичный вид построенных из него зданий и сооружений (а также покрытий дорог) в течение длительного времени. Дело в том, что под воздействием солнечного света наночастицы TiO_2 работают как фотокатализатор, преобразуя атмосферный кислород и пары воды в атомарный кислород. При этом выделяющегося активного кислорода достаточно для окисления и

разложения органических загрязнений, дезодорирования помещений, уничтожения бактерий. Цементные материалы, модифицированные наночастицами TiO_2 , начали применяться в строительстве с середины 1990-х годов, когда итальянской фирмой Italcementi был разработан цемент марки Bianco TX Millennium для возведения церкви Dives in Misericordia в Риме (рис. 3.12).

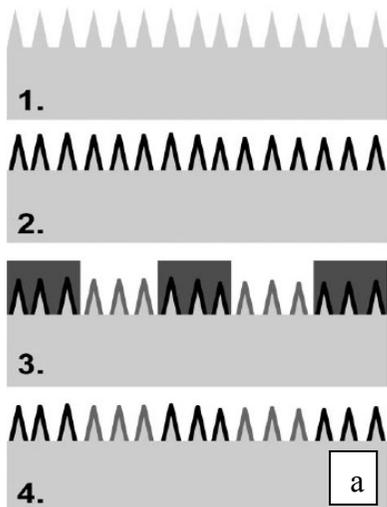
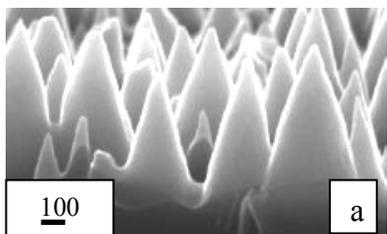


Рис. 3.11. Кремниевая «нанотрава» и схема ее получения:

- 1 – формирование кремниевой нанотравы путем ионного травления;
- 2 – нанесение фторполимера;
- 3 – создание маски при помощи фоторезиста;
- 4 – итоговая поверхность

Подобный эффект самоочистки достигается с помощью нанопокровов диоксида титана, наносимых на разные строительные материалы, в частности, на стекла (рис. 3.13). Так, если покрыть стекло тонкой пленкой, содержащей наночастицы TiO_2 , то оно приобретает способность не только к самоочищению от органических загрязнителей благодаря фотокаталитическому эффекту наночастиц TiO_2 , но и к регулируемому пропусканию света. Стекла с таким покрытиями особенно перспективно использовать в теплицах и оранжереях.

В последние годы разрабатываются текстильные материалы, волокна которых покрыты тонкими полимерными гидрофобными пленками, подобными тем, что существуют на внешней поверхности растений, шерсти животных, перьях птиц. Капли воды, попадая на такую ткань, способны скатываться с нее без следа, унося с собой пыль, сажу и другие загрязнения. Для получения таких тканей их волокна обрабатывают полимерными наномульсиями соответствующего состава, кото-

рые, наряду с гидрофобными наночастицами, могут дополнительно содержать наночастицы TiO_2 .



Рис. 3.12. Церковь Dives in Misericordia, построенная из бетона с добавками наночастиц диоксида титана



Рис. 3.13. Стекланный купол Национального театра в Пекине, покрытый пленкой диоксида титана

Еще один возможный способ создания самоочищающихся материалов, в частности, стекол и пластиков – это нанесение на их поверхность тонкой электрочувствительной пленки, которая при осаждении на нее пыли способна с помощью специальных датчиков активироваться и отталкивать частицы пыли.

3.5. Самоуплотняющиеся материалы

Бетон является одним из основных строительных материалов. Для улучшения свойств бетона его подвергают наномодифицированию, которое осуществляется, в основном, за счет использования различных добавок, находящихся в нанодисперсном состоянии.

Применяя бетоны с повышенной прочностью, становится возможным заменять традиционные громоздкие железобетонные конструкции на очень тонкие и даже ажурные, создавать конструкции новых форм, уменьшать их вес и материалоемкость.

Одной из основных целей, преследуемых при наномодифицировании бетона, является повышение его прочности. В современных бетонах с обычными добавками прочность составляет около 100 МПа, в то время как с нанодисперсными добавками она может достигать до 300 МПа и выше (у специальных бетонов – до 850 МПа).

Степень упрочнения бетона зависит от типа используемых нанодисперсных добавок. Например, добавки наночастиц диоксида кремния (SiO_2), получаемых измельчением песка (типичного компонента бетонной смеси), вызывая значительное уплотнение бетона, приводят к повышению его прочности в 3–6 раз. Упрочняющее воздействие также способны оказывать добавки углеродных нанотрубок. Так, нанотрубки диаметром 40–60 нм, заполненные медью, вводили в бетонную смесь неавтоклавного цементного пенобетона в количестве 0,05 % массы. Распределяясь в объеме пенобетона, нанотрубки предотвращают образование пор с перфорированными стенками, что характерно для пенобетона, получаемого без модифицирования. При этом прочность пенобетона повышается в 1,7 раза.

Пропитка бетона водными наносuspensionями на основе полимеров обеспечивает эффективное решение проблемы гидроизоляции бетонных сооружений за счет полного закрытия пор пропитывающим составом.

Одним из перспективных способов улучшения свойств минеральных вяжущих веществ является их помол до частиц нанометровых размеров. Например, перевод портландцемента в нанодисперсное состояние в результате помола вызывает повышение его реакционной способности, благодаря чему в нем значительно увеличивается доля вещества, вступающего в реакцию с водой.

Особый практический интерес представляет модифицирование бетона наночастицами поликарбоксилата, вызывающими эффект самоуплотнения бетона. Набухая при высыхании бетонной смеси, они препятствуют образованию пустот и трещин. Получаемый таким образом самоуплотняющийся бетон не требует вибрационного воздействия для консолидации материала, что приводит к снижению энергетических и трудовых затрат. Самоуплотняющийся бетон обладает еще одним важным достоинством. Дело в том, что обычный бетон медленно схватывается в зимнее время, что вызывает необходимость дополнительной операции парообработки. Наночастицы поликарбоксилата значительно уменьшают количество используемой воды и время засыхания материала, делая тем самым парообработку необязательной.

ГЛАВА 4 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

4.1. Биохромные материалы

К биохромным материалам относятся такие хромогенные вещества, которые входят в состав биологических объектов или обладают способностью изменять окраску под действием факторов биологической среды.

Хромогенные вещества имеют довольно значительное распространение в живой природе.

Хорошо известна способность хамелеонов (разновидность ящериц, ведущих древесный образ жизни) изменять окраску и рисунок тела (рис. 4.1). Изменение окраски связано с наличием в коже специальных пигментных клеток – хроматофоров, состояние которых регулируется нервной системой. Содержащиеся в клетках пигменты (тёмно-коричневый, красноватый и жёлтый) могут перераспределяться (концентрироваться в компактные зёрна, или «рассеиваться»), что приводит к появлению различных цветовых оттенков. Изменения окраски могут происходить как на всём теле ящерицы, так и на его отдельных участках, сопровождаясь появлением и исчезновением различного рода полос и пятен.



Рис. 4.1. Хамелеон

Окраска тела хамелеонов изменяется под действием внешних раздражителей (температуры, света, влажности), а также в результате голода, жажды, испуга, раздражения и т. д. В основном окраска хамелеонов гармонирует с фоном окружающей их местности, маскируя животное. Нередко изменения окраски могут сочетаться с демонстрацией угрозы, направленной на отпугивание врага. Резкие изменения окраски также наблюдаются у самцов в период размножения.

Подобно хамелеонам способностью изменять окраску тела обладают каракатицы (головноногие моллюски, обитающие в морях) (рис. 4.2). На спине у них цвет обычно буроватый со светлыми пятнами и полосами, на брюхе – немного светлее, на лапах – зеленоватый, на плавниках – фиолетовый.



Рис. 4.2. Каракатица

Изменение цвета у каракатиц происходит благодаря различным типам многочисленных клеток, расположенных под кожей. К ним относятся: хроматофоры, иридофоры, лейкофоры и фотофоры. Хроматофоры у каракатицы (как и у хамелеона) содержат пигменты. Однако если у хамелеона цвет этих клеток изменяется за счет перераспределения пигментов внутри клеток, то у каракатицы – в результате деформирования (растяжения или сжатия) клеток с помощью мускульных волокон. Иридофоры имеют вид пластинок, которые действуют как дифракционная решётка, создавая радужные цвета. Лейкофоры, как и иридофоры, имеют вид пластинок, которые, однако, действуют как отражатели. Фотофоры – это билюминесцентные клетки, которые излучают свет в результате химических реакций, а не поглощают его, как пигменты, не преломляют, как иридофоры, и не отражают, как лейкофоры.

Каракатицы могут принимать золотистые, серебристые, зеленые, синие и другие цвета. По искусству маскировки ни одно морское животное не может сравниться с ними, за что их также называют хамелеонами моря.

Значительный интерес представляет использование хромогенных веществ в бактериологических целях. В частности, для выделения и дифференциации различных микроорганизмов широкое распространение находят хромогенные питательные среды. Принцип действия этих сред определяется взаимодействием специфических ферментов бактерий с хромогенным субстратом, введённым в состав среды и играющим в ней роль индикатора. В результате такого взаимодействия хромогенный субстрат расщепляется под действием фермента искомого микроорганизма, выделяя в среду хромофор, окрашивающий колонию. Микроорганизмы, не продуци-

рующие специфический фермент, остаются неокрашенными, поскольку хромогенный индикатор не расщепился. Таким образом, идентификация возбудителя с помощью хромогенных питательных сред происходит одновременно с его выделением и не требует постановки дополнительных тестов, что сокращает время и материальные затраты на исследование.

Хромогенные питательные среды особенно эффективно применять для выделения энтеробактерий, включая такие патогенные, как сальмонелла (вызывает острые кишечные инфекции – сальмонеллёзы), кишечная палочка (вызывает тяжелые пищевые отравления), клебсиелла (вызывает пневмонию, конъюнктивиты, менингиты, сепсис, кишечные и другие инфекции). Дело в том, что для выделения патогенных энтеробактерий традиционно используются селективно-дифференциальные среды, которые не обеспечивают прямой идентификации бактерий. Поэтому необходимо выделять бактерии в чистой культуре и затем идентифицировать широким набором тестов, что довольно длительно и трудоемко. В целях ускорения исследований, сокращения объема работы и материальных средств разработана группа хромогенных питательных сред для одноэтапного выделения и прямой идентификации наиболее частых и значимых в медицине энтеробактерий. Например, для выделения и прямой родовой идентификации сальмонелл производится хромогенная среда, в состав которой входит специфический для сальмонелл субстрат пропиленгликоль. Он ферментируется сальмонеллами до кислоты, действие которой на смесь рН-индикаторов окрашивает колонии сальмонелл в красный цвет.

Свойство хромогенных веществ окрашиваться при воздействии реагентов используется в аналитической практике для определения природы жира. При этом окраска, возникающая под действием специального реагента, характерна лишь для одного какого-либо жира. В состав кунжутного масла входят хромогены, дающие красный цвет при воздействии на масло фурфурола и дымящей соляной кислоты. Хромогены хлопкового масла также дают красный цвет при нагревании масла с серой в растворе сероуглерода. Хромогены, входящие в состав жиров морских животных, под действием брома образуют розовую окраску, которая приблизительно через час переходит в устойчивую зеленую.

4.2. Биоломинесцентные материалы

К биоломинесцентным материалам (биоломинофорам) относятся такие материалы, которые обладают способностью к биоломинесценции – разновидности хемилюминесценции, протекающей в живых организмах.

Светящиеся виды встречаются как среди одноклеточных организмов (бактерии, жгутиконосные водоросли и др.), так и среди многоклеточных (грибы, медузы, кальмары, рыбы, рачки, жуки, черви, комары и др.) (рис. 4.3). Многоклеточные животные обычно излучают свет не всем телом, а только специальными клетками фоточитами, которые часто сгруппированы в особые органы свечения – фотофоры. Биоломинесценция живых организмов выполняет определенные функции: привлечение добычи или партнёров, предупреждение или угроза, отпугивание или отвлечение, маскировка на фоне

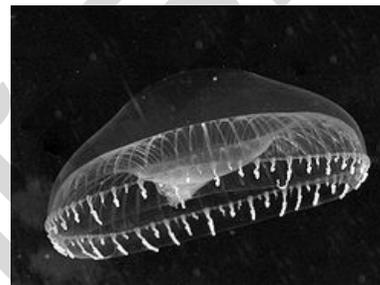


Рис. 4.3. Биоломинесценция медузы

естественных источников света и др.

Исследование биоломинесценции имеет давнюю историю. Свечение живых организмов отмечалось ещё античными авторами. Так, древнеримский писатель Плиний Старший в своей «Естественной истории» упоминал свечение морских организмов. Однако изучение природы биоломинесценции берёт своё начало в 1668 г., когда английский химик и физик Р. Бойль, изучая процессы горения, обнаружил сходство между процессами горения угля и свечением гнилушек.

Значительный вклад в исследование механизмов биоломинесценции внес французский ученый Р. Дюбуа. В 1887 г. он поставил эксперимент с экстрактами из светящихся жуков *Pyrophorus* и обнаружил, что экстракт тканей фотофоров светлячков, полученный гомогенизацией в холодной воде, светится в течение нескольких минут, однако экстракт, приготовленный в горячей воде, не светится. Вместе с тем Дюбуа установил, что если добавить к потухшему холодному экстракту порцию несветящегося горячего экстракта, то

свечение возобновляется. Таким образом, за свечение были ответственны две фракции: устойчивая к нагреву низкомолекулярная, и белковая, теряющая активность при нагревании; свечение *in vitro* возникало только в присутствии обеих фракций и в присутствии кислорода. Аналогичные результаты Дюбуа получил и в эксперименте со светящимися моллюсками *Pholas dactylus*. Такое поведение типично для систем фермент – субстрат, поэтому Дюбуа назвал низкомолекулярную фракцию люциферин, а белковую – люциферазой (названия образованы от латинского *luciferos* – «несущий свет») и постулировал ферментативную природу реакций, вызывающих биолюминесценцию.

Работы Дюбуа положили основу для дальнейших исследований биолюминесценции, в ходе которых оказалось, что у различных групп организмов существует множество систем люциферин – люцифераза. Американский зоолог Э.Н. Харви в 1920 г. при изучении биолюминесценции ракообразных показал различие люциферазных субстрат-ферментных систем различных таксонов: люциферин моллюсков *Pholas* не светился под действием люциферазы ракообразных *Cypridina* и наоборот, люцифераза *Pholas* была неактивна по отношению к люциферину *Cypridina*. В 1957 г. был выделен и охарактеризован люциферин светляков, оказавшийся производным тиазола.

В конце 1950-х – начале 1960-х гг. японско-американский учёный в области органической химии и морской биологии О. Симомура исследовал механизм свечения остракод *Cypridina hilgendorffii* (класс ракообразных), которые использовались во время Второй Мировой Войны японцами как природный люминофор: высушенные рачки при смачивании снова начинали светиться. При этом ему удалось выделить из них в чистом кристаллическом состоянии новый люциферин, отличающийся от люциферина светляков. В качестве объекта дальнейших исследований биолюминесценции он избрал медузу *Aequorea victoria*, фотофоры которой излучают зелёный свет. Симомура выделил из медуз белок экворин и показал, что биолюминесценция экворина инициируется ионами кальция, при этом, в отличие от классической биолюминесценции, для излучения света экворин, кислород не требовался. Это стало открытием нового класса биолюминесцентных систем – фотопротеинов, в которых светоизлучающий фрагмент является не свободным субстра-

том – люциферин, а небелковым компонентом, прочно связанным с белком. Симомура также обнаружил, что выделенный из медузы и очищенный экворин *in vitro* («в пробирке» – вне живого организма) излучает синий свет, в то время как живая медуза светится зелёным. Последующие исследования показали, что за зелёное свечение ответственен другой белок – GFP (англ. *green fluorescent protein* – зелёный флуоресцентный белок), светящийся зелёным цветом под действием голубого излучения экворина. В дальнейшем и экворин, и GFP вошли в лабораторную практику молекулярной биологии, первый – как индикатор присутствия ионов Ca^{2+} , второй – в качестве флуоресцентной метки для изучения клеточных белков. За работы по GFP Симомура был удостоен Нобелевской премии по химии 2008 года.

Как отмечалось выше, биолюминесцентные реакции представляют собой окисление некоторого вещества – люциферина, катализируемое специальным ферментом – люциферазой. Во время такого ферментативного окисления люциферина выделяется большое количество энергии, переводящее промежуточный продукт этой реакции в возбужденное состояние (рис. 4.4).

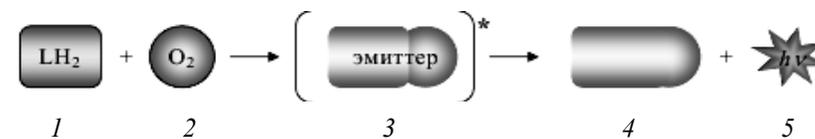


Рис. 4.4. Схема биолюминесцентной реакции в активном центре люциферазы: 1 – люциферин; 2 – кислород; 3 – промежуточный продукт в возбужденном Состоянии; 4 – окисленный люциферин; 5 – квант света (фотон)

Явление биолюминесценции лежит в основе биолюминесцентного анализа. Различают избирательный биолюминесцентный анализ и биолюминесцентные интегральные тесты. В первом случае по интенсивности биолюминесценции судят о концентрации определенного вещества в анализируемом объекте, во втором – по свечению делают вывод об общей токсичности исследуемого образца для живых организмов.

Хорошо известно свечение светляков, которое происходит в результате биохимической реакции окисления светлякового люциферина кислородом воздуха в присутствии аденозинтрифосфорной

кислоты (АТФ). На этом основан один из самых чувствительных методов анализа АТФ в различных объектах. Для определения содержания АТФ измеряют биoluminesценцию в изучаемом растворе, к которому добавляют смесь люциферина и люциферазы. Поскольку биосинтез АТФ является показателем нормальной жизнедеятельности клеток, то препарат люциферин – люцифераза светляка используют для обнаружения бактериального заражения в какой-либо среде, для оценки жизнеспособности эритроцитов при консервировании крови, изучения действия антибиотиков на микроорганизмы и т.д.

Для обнаружения малых количеств ионов кальция широко используется биoluminesценция белка, выделенного из медузы *Aequorea*.

Все большее распространение получают биoluminesцентный анализ, в котором роль тест-объекта выполняют бактериальные клетки (в суспензии), экстракты светящихся бактерий. Биoluminesцентные тесты с использованием природных светящихся бактерий основаны на высокой чувствительности этих микроорганизмов к разнообразным веществам. В частности, светящиеся бактерии очень чувствительны к изменению концентрации кислорода, что позволяет с их помощью определять его содержание в смесях газов и жидкостях. Разработаны биoluminesцентные методы исследования оксигенирования миоглобинов и гемоглобинов, активности цитохромоксидазы митохондрий и других кислородзависимых процессов и явлений.

Светящиеся бактерии можно также применять для изучения действия токсических веществ. Бактерии чувствительны к примесям токсических веществ в воде, поэтому, измеряя их биoluminesценцию, можно оценивать загрязнение воды токсическими веществами, например, ионами тяжелых металлов. Кроме того, свечение бактерий можно использовать для предварительной оценки эффективности новых антибиотиков.

В настоящее время биoluminesцентный анализ широко применяется в клинической диагностике, при разработке лекарственных средств, для контроля окружающей среды и проверки качества пищи и ее гигиенического состояния.

Разрабатываются высокоэффективные биoluminesцентные системы визуализации биологических процессов на основе сверхчув-

ствительных видеокамер, способных не только регистрировать сигнал интенсивностью в считанные фотоны, но и определять локализацию этого сигнала на исследуемой поверхности. Визуализация биологических процессов начинается с того, что биoluminesцентные системы внедряются в клетки, ткани, органы исследуемых объектов, после чего с помощью видеокамеры следят за развитием пространственного распределения свечения, его спектрального состава. Таким образом, становится возможным наблюдать за развитием вирусных инфекций и опухолей, за приживлением трансплантированных тканей.

Ведется поиск новых соединений, обладающих способностью вступать в химические реакции, сопровождающиеся свечением, с химически активными продуктами жизнедеятельности живых клеток.

4.3. Биodeградирующие материалы

К биodeградирующим материалам относятся такие материалы, которые способны разрушаться под действием биологических факторов. Наибольшее распространение получили два вида биodeградирующим материалов: медицинские и упаковочные.

Биodeградирующие медицинские материалы способны разлагаться в организме человека со временем при помощи различных ферментов. Они способны разрушаться после определенного времени имплантации с образованием нетоксичных продуктов, которые выводятся организмом или усваиваются им. Поэтому наиболее перспективными областями применения таких материалов в медицине являются: шовные нити, матрицы для доставки лекарств в определенные участки организма, сердечно-сосудистые, стоматологические и ортопедические имплантируемые временные крепежные элементы.

Использование биodeградирующих материалов лежит в основе одной из самых перспективных технологий создания органов из клеток пациента. Согласно этим технологиям из биodeградирующих материалов формируется своеобразный каркас с губчатой структурой, в ячейки которой можно имплантировать клетки реципиента, способные там развиваться. При этом возникает возможность прорастания такого искусственного образования сосудами с последующим рассасыванием биodeградирующего материала и его заменой собственной соединительной тканью. Такие технологии

можно использовать для замещения пластических дефектов, восполнения нехватки мягких и хрящевых тканей. В частности, с их помощью пересаживают хрящи и мочевые пузыри, созданные из клеток реципиента на основе коллагенового каркаса.

Основным фактором, сдерживающим клиническое применение новых биodeградирующих материалов, является проблема регулируемости и контролируемости процессов биодеструкции того или иного изделия в реальных условиях организма. В связи с этим особое внимание уделяется исследованиям, направленным на разработку системы методов прогнозирования времени жизни имплантатов из биodeградирующих материалов с полностью охарактеризованными физико-химическими и механическими свойствами. Кроме того, при использовании биodeградирующих материалов могут возникать воспалительные и/или аллергические реакции организма на продукты деструкции материала, проявление канцерогенности, что необходимо учитывать при определении сроков тестирования биodeградируемых имплантатов.

Биоразлагаемые полимеры, применяемые в медицине, гидролизуются в организме при помощи различных ферментов.

Одними из первых в тканевой инженерии стали применяться биodeградируемые биоматериалы на основе полимеров органических кислот, например молочной и гликолевой. Матрицы на основе органических кислот легли в основу создания таких органов и тканей, как кожа, кость, хрящ, сухожилие, мышцы (поперечно-полосатая, гладкая и сердечная), тонкая кишка и др. Особое место среди материалов для биоматриц-носителей занимают коллаген, хитозан и альгинат.

В последние годы возрастает интерес к бактериальным полиэфирам (полигидроксиалканотам), физико-химические, механические и технологические свойства которых делают их привлекательными для разработки шовных материалов, мембран, временных каркасов для гибридных органов, систем для пролонгированных форм лекарственных веществ.

Биodeградирующие упаковочные материалы способны разлагаться в почве под воздействием микроорганизмов или подвергаться быстрой эрозии под воздействием окружающей среды с последующей деградацией микроорганизмами.

Актуальность разработки биodeградирующих материалов обусловлена ускоренным ростом потребления полимерной упаковки, что неизбежно ведет к экологической угрозе населению, поскольку использованная упаковка большей частью не уничтожается, а время ее деградации в окружающей среде составляет десятки лет. Для придания упаковке способности к биodeградации ее создают на основе природных полимеров (крахмал, хитозан, полигидроксиалканоты, производные целлюлозы и др.) или композитов из синтетических и природных полимеров.

Биodeградируемые полимерные материалы широко используются для изготовления не только упаковки для пищевых продуктов, но также разнообразных видов изделий, контактирующих с пищей, включая одноразовые ножи, вилки, ложки, тарелки, стаканы для питья, чашки для салатов, пленочные обертки для продуктов, соломки, палочки для перемешивания коктейля, крышки, контейнеры для дозировки деликатесов и пищи быстрого приготовления и т.д.

Все большее применение получают нанокompозиты на основе биodeградируемых полимеров и наноглин, которые обладают лучшими механическими и термическими свойствами, а также быстрее разлагаются за счет уменьшения степени кристалличности полимера. В процессе биodeградации макромолекулы сначала распадаются на олигомеры, которые затем перерабатываются бактериями. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода.

В настоящее время производится множество биоразлагаемых материалов, в том числе на основе: сополимеров полигидроксибутирата и полигидроксивалерата; гидроксикарбоновой кислоты и ее лактида; ацетата целлюлозы с различными добавками и пластификаторами; полиамида-6 (6,6) с добавками природного происхождения и синтетических биоразлагаемых олигомеров. Широкое распространение находят упаковки на основе капролактама, биоразлагаемые на открытом воздухе.

4.4. Материалы для имплантатов

Имплантатами называется класс изделий медицинского назначения, используемых для вживления в организм в роли протезов (заменителей отсутствующих органов человека) либо в качестве идентификаторов (например, чипов с информацией о домашних

животных, вживляемых под кожу). В стоматологии используются имплантаты для вживления в кости верхней и нижней челюстей, которые служат в качестве основы для прикрепления стоматологических протезов. Существует также имплантация капсул, содержащих фармацевтические вещества.

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам для имплантатов, является биосовместимость, т.е. толерантность к жизненным или биомолекулярным функциям организма. Соответственно, биосовместимыми называют такие материалы, которые обладают способностью функционировать при соответствующей реакции организма хозяина в конкретном случае применения, не вызывая сильного воспаления или некроза окружающих материал тканей.

В настоящее время предлагается множество различных материалов для имплантации, поэтому понимание возможной реакции ткани позволяет специалисту по биоматериалам подобрать тот из них, который будет оптимально функционировать в данном конкретном случае.

В зависимости от реакции ткани на имплантат можно выделить следующие категории материалов, используемых на практике: токсичные, инертные, биоактивные и биорезорбируемые. Токсичные материалы оказывают губительное воздействие на окружающие ткани. Вокруг инертных материалов в организме образуется волокнистая прилегающая ткань. Биоактивные материалы характеризуются образованием прилегающей межповерхностной связи с тканью. Биорезорбируемые материалы по мере растворения замещаются тканью организма (с образованием нетоксичных продуктов растворения). Инертные, биоактивные и биорезорбируемые материалы относятся к биосовместимым.

При изготовлении имплантатов применяют биосовместимые покрытия, которые являются инертными в отношении биологических объектов или способствуют интеграции небиологических объектов в ткани организма. Обычно такие покрытия наносятся из химически и биологически инертных материалов, безопасных для тканей и организма в целом. Так, нанесение углеродной пленки нанометровой толщины на протезы, имплантируемые в кровеносное русло (клапаны, стенты), позволяет снизить адгезию на них белков крови и тромбоцитов и уменьшает риск образования тром-

бов у пациента. Покрытие суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа слоем золота позволяет получать биосовместимые диагностические и терапевтические наночастицы. Покрытие наноконтейнеров для лекарственной и генной терапии полиэтиленгликолем защищает их от инактивации клетками иммунной системы и позволяет более длительное время циркулировать в кровотоке.

Весьма эффективная биомодификация поверхности материалов обеспечивается изменением поверхностных свойств путем нанесения биоактивных молекул, на которые реагирует окружающая среда на клеточном или молекулярном уровне. Биоактивную поверхность создают, высаживая на подложку биоактивные лиганды, которые могут состоять из рецепторов клеточных мембран, антител, адгезионных пептидов, ферментов, клейких углеводов, лектина, мембранных липидов и компонентов матричных гликозаминогликанов.

Особый интерес представляет нанесение на поверхность костных имплантатов пленочных покрытий из полимерного материала полипиррола, которые можно применять в качестве электрически контролируемого устройства для выделения лекарственных препаратов. Антибиотики или противовоспалительные средства, введенные в такое покрытие, могут выделяться из него «по требованию» (при подаче электрического напряжения) и подавлять воспалительные процессы, убивая бактерии.

В последнее время разрабатывается перспективное направление в области биосовместимых материалов – активная интеграция небиологических материалов в живую ткань. Такая интеграция весьма желательна, в частности, при имплантации искусственных суставов, которые должны обеспечивать длительный и надежный контакт с тканями организма. Например, одним из распространенных способов «вживления» металла или пластика в биологическую ткань является его обработка молекулами, входящими в состав внеклеточного матрикса, например, фибронектином, который играет роль тканевого клея и стимулирует адгезию клеток соединительной ткани к инородному материалу.

В травматологии, ортопедии и широко в стоматологии применяются костные имплантаты, представляющие собой специально изготавливаемые изделия, которые вживляются в кость. Одной из основных проблем применения имплантатов являются тяжелые

последствия, наблюдаемые при их отторжении организмом человека. Поэтому важным требованием, предъявляемым к ним, является способность адаптироваться к костной структуре в условиях ее функционирования в течение длительного времени.

Принято различать биохимическую и биомеханическую адаптивность имплантатов.

Для обеспечения биохимической адаптивности имплантаты изготавливают из материалов, которые не вызывают нарушений в обычном характере протекания биохимических процессов в организме, включая восстановительные процессы. В частности, такие биоинертные материалы не должны растворяться, подвергаться коррозии и структурным изменениям в жидких средах организма, а также деградаци, связанной с жизнедеятельностью организма. Кроме того, они не должны вызывать нежелательные химические превращения в организме и оказывать отрицательное влияние на клеточную и тканевую реакции заживления.

Как правило, каждый имплантат создается применительно к индивидуальным особенностям организма, в который он будет вживлен. Поэтому перед инсталляцией имплантата весьма эффективно осуществлять процесс его индивидуальной биологической адаптации в специальном биологическом реакторе, где проводится «подгонка» имплантата в результате изучения взаимодействия его материала и биологических компонентов, присущих предполагаемому больному. Благодаря этому вне организма достигается «привыкание» имплантата, что позволяет осуществлять рациональный выбор материала имплантата, уменьшая его возможное отрицательное влияние на органы и ткани больного при его вживлении в организм.

Для обеспечения биомеханической адаптивности имплантаты изготавливают из материалов, способных выдерживать значительные механические нагрузки, которым подвергаются кости.

В наиболее полной мере указанным выше требованиям удовлетворяет титан, а также керамика на основе оксида алюминия Al_2O_3 . Соответственно, эти материалы получили наиболее широкое распространение при изготовлении костных имплантатов.

Для успешного применения имплантата важно обеспечить адаптивное формирование его контакта с костной структурой, которое определяется конструктивными особенностями имплантата,

в частности, его размерами и формой, а также качеством поверхности. Так, наилучшее сочленение имплантата корня зуба и альвеолы (зубной лунки в челюсти, в которой находится корень зуба) может быть достигнуто, если корень зуба максимально соответствует альвеоле по размерам и форме.

Оптимальным вариантом проявления биосовместимости имплантатов является непосредственный контакт между поверхностью имплантатов и структурными единицами кости (остеоны компактного и трабекулами губчатого слоёв). При этом обеспечивается практически неподвижное по отношению друг к другу сочленение имплантата с окружающей костной тканью. Такое сочленение проявляется в виде физической и физико-химической связи между костной структурой и поверхностью имплантата, т.е. в виде остеоинтеграции – сращивания имплантата с живой костью. Принято считать, что внутрикостный имплантат может успешно функционировать, если не менее 40–50 % площади его поверхности имеют остеоинтегрированный контакт.

Кости характеризуются пористой структурой (рис. 4.5). Поэтому для усиления сцепления имплантата с костью его поверхность делают шероховатой, для чего ее подвергают механической обработке (фрезерование, пескоструйная обработка, рельефная формовка или накат). Более значительному ускорению процессов остеоинтеграции способствует формирование на поверхности имплантата пористой структуры, подобной той, которую имеют кости.

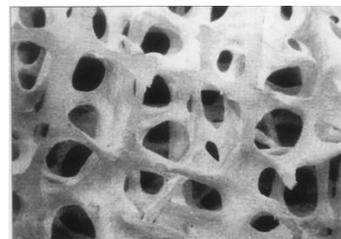


Рис. 4.5. Пористая структура костной ткани

Предпочтительно создавать пористую структуру поверхности имплантата с размерами пор в пределах 50–150 мкм, поскольку в этом случае становится возможным прорастание костной ткани в имплантат, благодаря чему обеспечивается прочная и долговременная (практически пожизненная) фиксация имплантата в кости. Такая структура может быть создана методами порошковой металлургии, например, в результате спекания сферических частиц порошка титана (рис. 4.6 и 4.7).



Рис. 4.6. Зубные имплантаты (штифты) из титана с пористой поверхностью

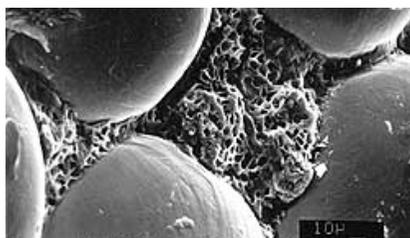


Рис. 4.7. Прорастание костной ткани в пористую часть имплантата, образованную сферическими частицами титана

Для повышения качества сцепления титанового имплантата с костью его поверхность покрывают тонким слоем биоактивного материала – гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, который обладает особенно высокой биосовместимостью с костной тканью благодаря тому, что является структурным аналогом минеральных компонентов, составляющих основу костной ткани. При этом костная ткань непосредственно врастает в гидроксиапатитный слой.

Наивысшая степень встраивания имплантата в кость может быть достигнута при его изготовлении из биodeградируемых материалов, которые способны растворяться в организме и по мере растворения замещаться прорастающей костной тканью. Важно заметить, что образующиеся при этом продукты растворения являются нетоксичными и выводятся из организма естественным путем. К материалам данного типа относятся композиционные материалы на основе гидроксиапатита и коллагенового волокна (белкового вещества, составляющего основу соединительных тканей организма).

История развития биоматериалов для костных имплантатов берет свое начало с 1900-х годов. В то время ставилась задача выявить принципиальные возможности использования искусственных материалов в протезировании. Осознание того, что такие возможности существуют, явилось следствием наблюдения многочисленных фактов длительного (на протяжении ряда лет) пребывания инородных металлических предметов типа пуль или шrapнели в теле человека. С учетом этого стали предприниматься попытки по созданию костных имплантатов на основе металлов. Их применение существенно расширилось после изобретения нержавеющей стали и хромокобальтовых сплавов, характеризующихся высокой стойко-

стью к коррозии, продукты которой неблагоприятно воздействуют на организм. Со времен Второй мировой войны было известно, что летчики, получившие проникающие ранения осколками стекол из полиметилметакрилата (ПММА), называемого также оргстеклом, после заживления ран не страдали от отравления этим материалом. На основе этого наблюдения в 1950-е годы ПММА начали применять при протезировании, в частности, в качестве клеящего материала для фиксации протезов из нержавеющей стали. С 1960-х годов для изготовления имплантатов широко используется титан, имеющий более высокую биосовместимость по сравнению с нержавеющей сталью и хромокобальтовыми сплавами.

К перспективным материалам для костных имплантатов, способным срастаться с живой костью, относятся биостекла, широкое применение которых началось с 1970-х годов. Они используются для создания искусственных косточек среднего уха и зубных лунок (челюстных альвеол), искусственных позвонков, подвздошных костей и гранул для заполнения дефектов костей.

Несмотря на достоинства биоматериалов, лучшим «материалом» для любого человеческого органа остается здоровая живая ткань. Поэтому современной философией разработки биоматериалов является инженерия живых тканей, которая нацелена на создание функциональных тканей, заменяющих или улучшающих работу больных и патологических частей организма. Практически эта цель достигается путем выращивания живых клеток на биоматериале в присутствии биоактивных молекул, после чего живые клетки и производимую ими внеклеточную матрицу вместе с подложкой вводят в организм как единую структуру.

Тканевая инженерия начала свою историю в первой половине XX века. В настоящее время она является одной из наиболее молодых отраслей в медицине, базирующейся на принципах молекулярной биологии и генной инженерии. Используемый в ней междисциплинарный подход направлен в первую очередь на создание новых композиционных биоматериалов для восстановления утраченных функций отдельных тканей или органов в целом. Основные принципы этого подхода заключаются в разработке и применении при имплантации в поврежденный орган или ткань носителей из биodeградирующих материалов, которые используются в сочетании либо с донорскими клетками и/или с биоактивными веществами.

Например, при лечении раневого процесса это могут быть коллагеновые покрытия с аллофибробластами, а в сосудистой хирургии – искусственные сосуды с антикоагулянтами.

Одним из важных требований к материалам-носителям такого рода является то, что они должны обеспечивать надежную поддерживающую, то есть опорную и/или структурообразующую функцию в поврежденной области ткани или органа. К наиболее распространенным материалам с четко выраженной опорной функцией относятся гидроксиапатит, биокерамика, полигликолевая кислота, коллагеновые белки.

В настоящее время значительную часть биоматериалов для восстановления костных дефектов получают из хрящевой и/или костной тканей человека или различных животных. Нередко для изготовления композиционных материалов используют компоненты и других видов соединительной ткани – кожи, сухожилий, мозговой оболочки и т.д.

Одним из наиболее известных современных биоматериалов является коллаген, широкое применение которого в практической медицине связано с развитием реконструктивной хирургии и поиском новых материалов, выполняющих каркасную и пластическую функции при регенерации тканей. К основным достоинствам коллагена как пластического биоматериала относятся его низкая токсичность и антигенность, высокая механическая прочность и устойчивость к тканевым протезам.

На основе коллагена разработаны различные изделия медицинского назначения (имплантаты, покрытия для ран, хирургические нити для ушивания раневых поверхностей и т.д.). Вместе с тем, для замещения дефектов костной ткани применяются композиционные биоматериалы, содержащие одновременно и коллаген, и гидроксиапатит.

Как показывает практика, наиболее подходящими материалами для трансплантации и последующей биоинтеграции являются ауто-трансплантаты, которые получают из собственных тканей пациента и этим полностью исключаются основные иммунологические и большинство инфекционных осложнений при последующей пересадке. Однако такие материалы должны готовиться непосредственно перед трансплантацией, в противном случае клиника должна иметь костный банк для хранения таких материалов, что в реально

состоянии обеспечить оптимальные условия для их хранения и транспортировки. В настоящее время в мире существует несколько десятков костных банков, которые занимаются хранением и трансплантацией костных тканей. Однако в России таких банков пока нет, что является серьезным недостатком нашей медицинской системы.

4.5. Материалы для систем управляемой доставки веществ

Известны различные материалы, используемые для создания систем управляемой доставки веществ. На сегодняшний день наибольшее распространение получили два вида таких систем: системы доставки лекарств в организм человека и животных и системы доставки химических веществ, в частности, пестицидов и минеральных удобрений, к корням растений.

Материалы для доставки лекарств в организм человека и животных

Многие лекарства характеризуются недостаточно высокими фармакокинетическими параметрами или обладают нежелательными побочными эффектами, поэтому большую актуальность представляет разработка методов их доставки в определенное время и в определенное место в организме человека или животных. Создание систем направленного транспорта и контролируемого выделения лекарственных веществ рассматривается как одно из ключевых направлений современной фармакохимии.

Типичным примером материала, широко применяемого для доставки лекарственных препаратов, являются полимерные гидрогели (см. раздел 1.4).

В основе использования гидрогелей для контролируемого выделения лекарств лежит их способность резко изменять степень набухания и, следовательно, проницаемость в ответ на изменения среды. Патологические процессы, протекающие в организме, связаны с изменением pH, температуры, концентрации определенных веществ. Таким образом, становится возможным создание систем с

- снижение объема распределения лекарств, а также их токсичности за счет избирательного накопления в поврежденной ткани и меньшего поступления в здоровые ткани;

- способность увеличивать растворимость гидрофобных лекарств в водной среде, что делает возможным их парентеральное введение (вне желудочно-кишечного тракта);

- способность повышать стабильность лекарств на основе пептидов, олигонуклеотидов и небольших гидрофобных молекул.

В мицеллах лекарственные препараты могут либо помещаться в липидные ядра мицелл, либо связываться с их поверхностью. Наибольшее распространение имеют полимерные мицеллы, которые, в частности, могут использоваться для парентерального введения животным таких препаратов, как амфотерицин В (противогрибковый антибиотик), пропофол (быстродействующий анестетик), паклитаксел (противоопухолевое средство).

В мицеллах лекарственные препараты могут либо помещаться в липидные ядра мицелл, либо связываться с их поверхностью. Наибольшее распространение имеют полимерные мицеллы, которые, в частности, могут использоваться для парентерального введения животным таких препаратов, как амфотерицин В (противогрибковый антибиотик), пропофол (быстродействующий анестетик), паклитаксел (противоопухолевое средство).

В супрамолекулярных ассоциатах лекарственные препараты выступают в качестве молекул-гостей, которые размещаются в полости молекул-хозяев. Особенно перспективны супрамолекулярные ассоциаты на основе циклодекстринов – разновидности углеводов типа олигосахаридов. Молекулы циклодекстринов имеют форму полого усеченного конуса, в котором по окружности нижнего и верхнего оснований расположены гидроксильные группы (OH-группы). Циклодекстрины состоят из 6, 7 или 8 мономерных единиц глюкозы – соответственно α-, β- и γ-циклодекстрины. Их молекулы имеют форму полого усеченного конуса (рис. 4.8). Молекулы циклодекстринов имеют форму полого усеченного конуса, в котором по окружности нижнего и верхнего оснований расположены гидроксильные группы (OH-группы). Циклодекстрины состоят из 6, 7 или 8 мономерных единиц глюкозы – соответственно α-, β- и γ-циклодекстрины. Их молекулы имеют форму полого усеченного конуса (рис. 4.8).

Молекулы циклодекстринов имеют форму полого усеченного конуса, в котором по окружности нижнего и верхнего оснований расположены гидроксильные группы (OH-группы). Циклодекстрины состоят из 6, 7 или 8 мономерных единиц глюкозы – соответственно α-, β- и γ-циклодекстрины. Их молекулы имеют форму полого усеченного конуса (рис. 4.8).

Среди кристаллических наночастиц наибольшее применение для доставки лекарств находят наночастицы золота, прежде всего, благодаря высокой биохимической стойкости и отсутствию токсичности.

К эффективным нанопереносчикам лекарств относятся кристаллические наночастицы на основе железа, в частности, оксидов железа, обладающие магнитными свойствами, благодаря чему можно бесконтактно управлять их перемещением в организме с помощью внешнего магнитного поля. Так, экспериментально

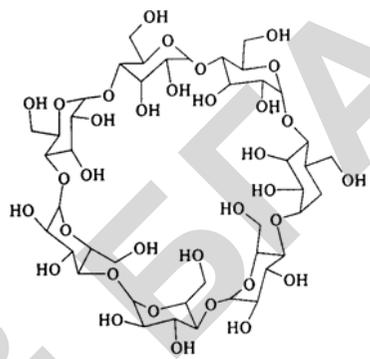
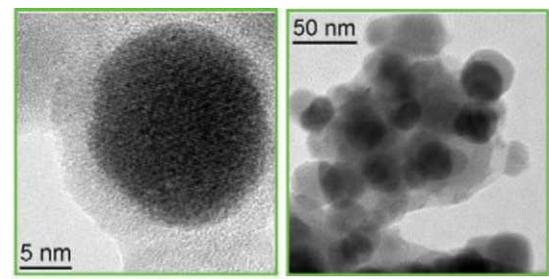


Рис. 4.8. Структура β-циклодекстрина

показана возможность введения в кровоток животных магнитных наночастиц с противораковыми агентами, разрушающими опухоли. В экспериментах использовались наночастицы из оксида железа, которые под действием магнитного поля доставлялись к опухолевым клеткам, после чего эмитировали присоединенное к ним лекарство для уничтожения этих клеток.

Магнитные наночастицы в терапевтических целях редко применяют в чистом виде, обычно их инкапсулируют или помещают в биоинертные матрицы различного состава с целью снижения возможного токсичного воздействия магнитной фазы, повышения её физико-химической устойчивости и создания возможности иммобилизации на поверхности таких капсул или матриц лекарственных препаратов (рис. 4.9).



a

б

Рис. 4.9. ТЕМ-изображения магнитных наночастиц, помещенных в кремнеземную капсулу (*a*) и цеолитовую матрицу (*б*)

Значительный интерес представляет разработка средств доставки лекарств на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок благодаря возможности заполнения их внутренних полостей молекулами лекарственных веществ (4.10). Однако применение заполненных фуллеренов в настоящее время сдерживается сравнительно низкой производительностью и высокой стоимостью технологий их получения. В этом отношении более перспективны нанотрубки, с помощью которых можно эффективно осуществлять доставку лекарств не только путем размещения их молекул во внутренних полостях нанотрубок, но и путем их присоединения к внешним стенкам нанотрубок.

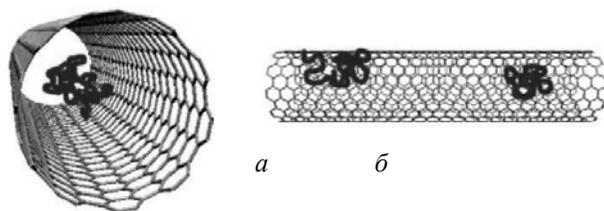


Рис. 4.10. Механизмы взаимодействия нанотрубок и лекарственных веществ:

a – размещение молекул лекарственных веществ в полостях нанотрубок;

б – присоединение молекул лекарственных веществ к стенкам нанотрубок

Особого внимания заслуживает опыт использования фуллеренов в качестве средства доставки вакцин. Эффективность применения фуллеренов для целей вакцинации обусловлена тем, что они способны не только присоединять к себе различные антигены, но также дезактивировать свободные радикалы, которые являются одной из главных причин, вызывающих преждевременное снижение инфекционной активности вакцин.

В последние годы изучаются возможности доставки лекарств с помощью так называемых стручков – углеродных нанотрубок, заполненных фуллеренами.

Эффективность доставки лекарств может быть существенно повышена в результате их использования в составе наноэмульсий. Существует два типа наноэмульсий, используемых в терапевтических целях: масло в воде (oil-in-water – O/W) и вода в масле (water-in-oil – W/O). В O/W-наноэмульсиях гидрофобные лекарственные вещества растворяются преимущественно в нанокapельках масла и их диффузия протекает довольно медленно по сравнению с водорастворимыми лекарственными веществами, отличающимися быстрой диффузией. В W/O-наноэмульсиях имеет место обратная картина.

Материалы для доставки химических веществ к корням растений

К наиболее эффективным средствам повышения урожайности и качества сельскохозяйственных культур и плодородия почвы относятся пестициды и минеральные удобрения. Пестициды объединяют большой класс органических и неорганических веществ, служащих для борьбы с сорняками (гербициды), вредителями (инсектициды, акарициды, зооциды и др.), болезнями растений (фунгициды, бактерициды и др.). В группу пестицидов также входят регуляторы роста растений, стимулирующие или тормозящие процессы их развития. Минеральные удобрения содержат необходимые для растений элементы питания в форме неорганических веществ.

Одним из путей решения задач снижения химической нагрузки на почву является управляемая доставка химических веществ к корням растений, благодаря чему обеспечивается более рациональное их использование.

Системы доставки пестицидов и минеральных удобрений непосредственно к корням растений основаны на использовании наночастиц и имеют много общего с соответствующими системами доставки лекарств. В последнем случае лекарственный препарат загружается в «наноконтейнеры» со специфическими детерминантами – молекулами, обладающими сродством к определенным клеточным структурам, и лекарство доставляется непосредственно к пораженным органам и тканям.

Роль таких «наноконтейнеров» могут играть, в частности, липосомы. Так, экспериментально исследованы возможности доставки химических веществ к корням растений с помощью липосом, содержащих различные углеводные детерминанты. Предварительно

была выявлена способность липосом, инкрустированных бактериальными липополисахаридами (ЛПС), имитировать процессы агрегации почвенных бактерий и их адсорбции на корнях растений. Это дало основание предполагать, что, разработав подход для конструирования таких систем, можно создавать средства доставки химических веществ, распознающие клетки-мишени целевых растений. Данное предположение было подтверждено последующими экспериментами, целью которых было изучение возможностей применения ЛПС клеточной поверхности бактерий *Azospirillum brasilense* в качестве специфического компонента системы доставки химических веществ к корням пшеницы. При этом учитывался ранее установленный факт колонизации корней пшеницы данными бактериями и участия ЛПС их клеточной поверхности в образовании ассоциатов.

ЛПС выделяли из бактериальных клеток и встраивали в липосомы. Липидная часть ЛПС была погружена в билипидный слой липосом, полисахаридная часть располагалась по нормали к поверхности везикул. Липосомы с ЛПС получали методом инъекции с последующим ультразвуковым диспергированием образованной суспензии. В качестве доставляемого химического вещества использовали индолил-3-уксусную кислоту (ИУК), выбор которой был обусловлен возможностью быстрой оценки эффективности системы доставки вещества, проводившейся по приросту клеток coleoptilia пшеницы. Липосомы с ИУК готовили инъекцией спиртового раствора фосфатидилхолина в цитрат-фосфатный буфер, содержащий ЛПС и ИУК. Coleoptilia пшеницы предварительно выращивали в термостате, после чего их помещали в анализируемые системы и измеряли величину их прироста.

Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о высокой эффективности использования ЛПС как специфического компонента систем доставки. Системы доставки такого типа позволяют уменьшить расход химических веществ, так как всё вещество с помощью «наноконтейнеров» целенаправленно доставляется к корням растений, а не рассеивается в почве. Кроме того, используя специфический компонент, обладающий сродством к корням определенных растений, можно избирательно проводить подкормку, лечение или уничтожение растений, что уменьшает химическую нагрузку на почву.

В дополнительных экспериментах в качестве системы доставки химических веществ к корням пшеницы использовались наночастицы диоксида кремния, выбор которых обусловлен возможностью инкрустации частиц полисахаридами растений, которые являются более привлекательными по сравнению с бактериальными ЛПС. В качестве углеводной детерминанты использовались полисахариды, выделенные из корней пшеницы. Результаты экспериментов показывают, что степень сорбции для наночастиц, инкрустированных полисахаридами, по сравнению с наночастицами без полисахаридного покрытия возрастает в 22 раза для полисахаридов высокой молекулярной массы и в 11 раз для полисахаридов низкой молекулярной массы.

Таким образом, и липосомы, и наночастицы диоксида кремния, несущие на поверхности углеводные детерминанты, как бактериальной, так и растительной природы, являются эффективными системами для целевой доставки химических веществ к корням растений. Особенно эффективно можно обеспечивать целенаправленную доставку растениям агрохимикатов и других веществ, способных уменьшать повреждения растительных тканей, с помощью магнитных наночастиц.

Наночастицы весьма перспективно использовать для доставки к растениям минеральных удобрений. Механизмы влияния локального распределения минеральных удобрений, когда часть корневой системы растения функционирует в условиях существенно повышенной концентрации питательных элементов, до сих пор остаются до конца непознанными. Неоднородное распределение питательных элементов в корнеобитаемой среде является дополнительным фактором активации ростовых функций как корневой системы, так и надземных органов растений. Целевая доставка минеральных удобрений к растениям имеет значительные преимущества по сравнению с разбросным (экранным) способом применения удобрений и довольно широко используется в мировой агротехнической практике. Она приобретает особую актуальность при организации многостадийного питания растений с использованием различных видов питательных элементов, что позволяет корректировать дозы, сроки и условия питания.

ГЛАВА 5 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ СТРУКТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

5.1. Самодиагностирующиеся материалы

К самодиагностирующимся материалам относятся такие материалы, которые способны контролировать изменения, происходящие в их структуре, т.е. осуществлять диагностику собственного структурного состояния непосредственно в процессе эксплуатации.

Одной из основных причин выхода из строя технических устройств и сооружений являются недопустимые деформации и разрушения материалов их деталей, работающих в условиях больших механических нагрузок. Для прогнозирования долговечности деталей их подвергают лабораторным испытаниям на разрушение, в ходе которых определяют основные параметры разрушений (уровень, место возникновения, скорость и протяжённость распространения разрушений). Однако такие прогнозы являются приближенными, поскольку, основываясь на результатах лабораторных испытаний, невозможно достаточно точно предсказать, как будут проявляться прочностные свойства материалов, из которых изготовлены детали, в конкретных условиях эксплуатации. Поэтому практически важно проводить мониторинг структурного состояния материалов непосредственно в процессе эксплуатации, для того чтобы своевременно выявлять особенности развития в них деформаций и разрушений (особенно на начальной стадии) и предпринимать соответствующие меры по предотвращению возможных аварийных ситуаций.

Для проведения такого мониторинга необходимо использовать специальные сенсоры, встроенные в структуру материала (или прикрепленные к его поверхности). Фактически речь идет о создании самодиагностирующихся композиционных материалов, в которых имеются структурные компоненты, играющие роль чувствительных элементов, способных реагировать на развитие в этих материалах деформаций и разрушений.

Подобный подход к осуществлению мониторинга организма применяется в современной медицинской диагностике. В частности, эффективно применять миниатюрные компьютеризованные

сенсорные устройства, которые контролируют температуру тела, частоту биения сердца, уровень кровяного давления, содержание глюкозы в крови, электрическое сопротивление кожи и пр. Вся информация, собираемая ими, может контролироваться непосредственно больным, а также передаваться с помощью мобильных систем связи в медицинский диагностический центр для обработки и анализа либо для сохранения в компьютерной базе данных. Кроме того, такие устройства могут непосредственно встраиваться в организм, т.е. играть роль специальных сенсоров.

Самодиагностирующиеся полимерные композиты с волоконными сенсорами

В последние годы большее распространение получили самодиагностирующиеся волоконистые полимерные композиты, в которых в качестве чувствительных элементов, встроенных в матрицу, применяются углеродные или стеклянные волокна. Волокна обоих типов могут испытывать вместе с матричным материалом различные виды деформаций и разрушений, которые проявляются в изменении свойств волокон (электрических – в углеродных волокнах и оптических – в стеклянных). Контролируя эти изменения в режиме реального времени, можно следить за структурным состоянием материалов в процессе эксплуатации.

Композиты с углеродно-волоконными сенсорами. Углеродные волокна получают термической обработкой исходных химических и природных волокон. Они характеризуются высоким (до 99,5 масс. %) содержанием углерода, а их диаметр обычно составляет 5–15 мкм. Углеродные волокна обладают высокой прочностью на растяжение, теплостойкостью и химической стойкостью.

Самодиагностирующиеся полимерные композиты с углеродными волокнами имеют, как правило, листовую форму. При этом волокна укладываются в плоскости листа в одном определенном направлении. Поскольку полимерная матрица является изолятором, то электропроводность композита определяется электропроводностью углеродных волокон. Причем, с учетом однонаправленной волоконистой структуры композита, казалось бы, что он является электропроводным только лишь в плоскости листа, а именно: в направлении укладки волокон. Однако композит обладает электропроводностью также и в поперечном направлении, т.е. по толщине

листа. Это объясняется особенностями технологии изготовления композитов, в частности, текучестью смолы и извилистой формой углеродных волокон, в результате чего в композите становится возможным образование отдельных (чаще всего точечных) электрических контактов между смежными волокнами.

Можно выделить два характерных вида деформаций и разрушений композита, приводящих к изменению его электропроводности:

1) деформации и разрушения, сопровождающиеся разрывом волокон, что ведет к снижению электропроводности композита в плоскости листа;

2) деформации и разрушения, сопровождающиеся отслаиванием волокон с образованием разрывов между ними и матрицей, что ведет к уменьшению протяженности контактов между волокнами и, следовательно, к снижению электропроводности композита по толщине листа.

В общем случае электросопротивление листового композита может измеряться в следующих направлениях: 1) вдоль плоскости листа, 2) по толщине листа и 3) в наклонном направлении, являющемся промежуточным между первым и вторым направлениями. Электросопротивление, измеряемое вдоль плоскости листа, особенно если оно параллельно волокнам, чувствительно к разрыву волокон. Электросопротивление, измеряемое по толщине листа, чувствительно к отслаиванию волокон. Наконец, электросопротивление, измеряемое в наклонном направлении, чувствительно как к разрыву, так и к отслаиванию волокон. Таким образом, схема измерения электросопротивления в наклонном направлении является наиболее эффективной с точки зрения чувствительности к разным видам деформаций и разрушений композита. Данная схема может быть реализована с использованием двух пар электрических контактов, каждая из которых наносится на противоположных поверхностях листа композита, причем не напротив друг друга, а на определенном расстоянии друг от друга (из двух парных контактов один является токовым, другой – вольтажным).

Композиты с оптоволоконными сенсорами. Оптические волокна (оптоволокна) формируют из расплавленного кварцевого стекла. Они обладают высокой прочностью на растяжение, теплостойкостью и химической стойкостью, а также низкой теплопроводностью. Оптоволокна способны обеспечивать перенос светового из-

лучения внутри себя посредством полного внутреннего отражения. Волокно имеет круглое сечение и состоит из двух частей: сердцевины и оболочки. Для обеспечения полного внутреннего отражения показатель преломления сердцевины несколько выше показателя преломления оболочки. Луч света, направленный в сердцевину, распространяется по ней, испытывая многократные отражения от границы сердцевина – оболочка.

Оптическое волокно, состоящее из сердцевины и оболочки (диаметр сердцевины, оболочка 125 мкм). В оптическом волокне распространяется световое излучение – электромагнитная волна. Оптическое волокно, состоящее из сердцевины и оболочки, используется для передачи информации (телевидение, радиосвязь, компьютерная связь и др.).

Основными составными частями оптоволоконного сенсора являются оптоволоконный чувствительный элемент, источник и приемник светового излучения, а также оптоволоконные линии связи между ними. Кроме того, для практического использования сенсора необходимо устройство детектирования, осуществляющее обработку оптической информации, поступающей от чувствительного элемента.

Общий принцип действия оптоволоконных сенсоров состоит в том, что свет, поступающий от источника излучения (лазера), передается через оптоволоконно, где происходят изменения световых параметров под влиянием внешних факторов, и затем достигает приемника излучения и далее – устройства детектирования, которое оценивает эти изменения. В случае, когда оптоволоконно встроено в структуру полимерного композита, особенности изменения параметров света, проходящего через оптоволоконно, зависят от характера развития деформаций и разрушений композита.

Оптоволоконные сенсоры, используемые для диагностики композитов, по принципу работы подразделяются на типы: амплитудные, интерферометрические, брэгговские и др.

Амплитудные сенсоры воспринимают изменения интенсивности проходящего через оптоволоконно светового излучения, величина которой уменьшается при изгибах или разрывах оптоволоконно.

Интерферометрические сенсоры воспринимают изменения фазы проходящего через оптоволоконно светового излучения, вызван-

ное изменениями длины и рефрактивного индекса (показателя преломления) оптоволоконно. При этом измерение изменения фазы осуществляется с помощью различных интерферометров, состоящих из оптоволоконно, в частности, интерферометра Фабри – Перо.

Работа брэгговских сенсоров основана на использовании волоконных решеток показателя преломления (брэгговских решеток), обладающих свойством отражать излучение на определенной длине волны, значения которой могут изменяться в зависимости от характера развития растягивающих или сжимающих напряжений в оптоволоконно.

Особый интерес представляют так называемые распределенные сенсоры, которые обеспечивают возможность контролировать не только уровень, но и место изменения параметров светового излучения в оптоволоконно, что позволяет определять распределение внутренних напряжений в диагностируемых композитах.

Разработаны оптоволоконные брэгговские сенсоры на основе тонких оптоволоконно диаметром 40–50 мкм, которые встраивались в структуру полимерных композитов, упрочненных углеродными волокнами. Такие оптоволоконно по механическим и оптическим свойствам подобны обычным оптоволоконно диаметром 125 мкм. Вместе с тем они не вызывают никакого уменьшения прочности композитов при встраивании их наряду с упрочняющими волокнами в полимерную матрицу композитов. Испытания разработанных сенсоров показали, что они весьма чувствительны к неоднородному распределению напряжений вдоль всей длины брэгговской решетки, которая при этом изменяет спектр излучения, отраженного от сенсоров (рис. 5.1). Благодаря этому становится возможным детектировать микротрещины, возникающие при таком распределении напряжений.

На рис. 5.2 показаны схема работы брэгговского сенсора, встроеного в композит, характер развития микротрещин в композите при неоднородном распределении напряжений и соответствующее изменение спектра отраженного излучения.

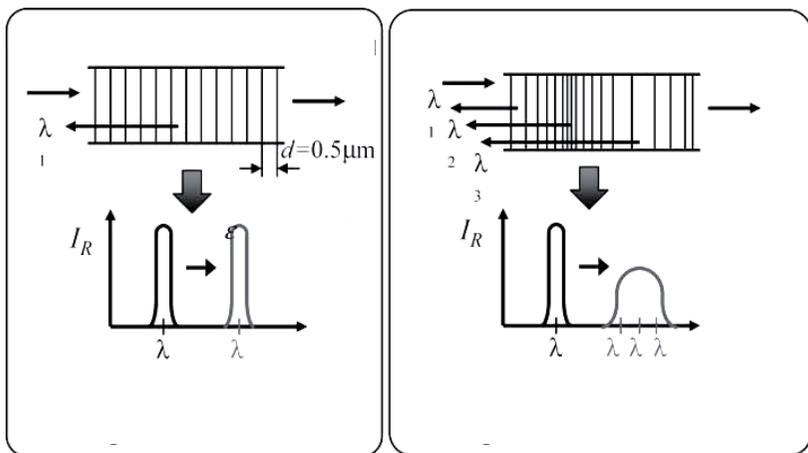


Рис. 5.1. Реакция оптоволоконного брэгговского сенсора на однородное и неоднородное распределения напряжений

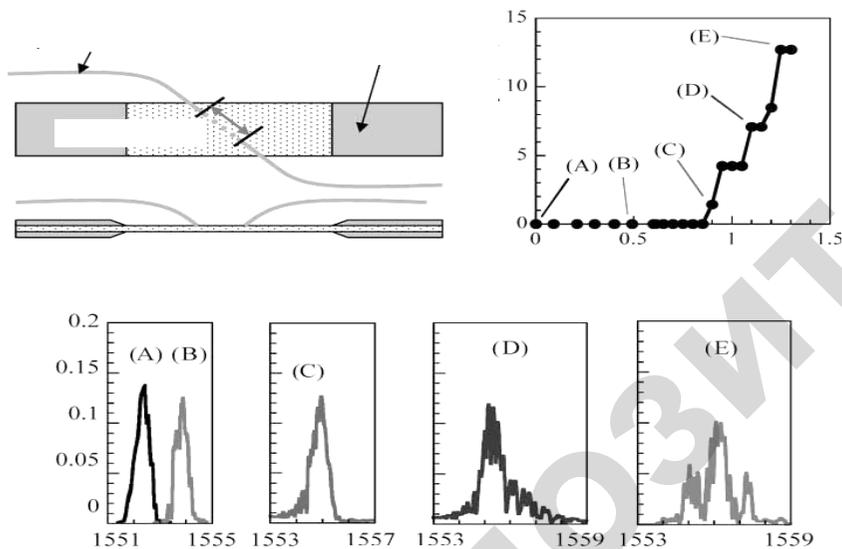


Рис. 5.2. Схема работы брэгговского сенсора (а), развитие микротрещин (б) и изменение спектра отраженного излучения (в)

Самодиагностирующийся бетон с кабельными сенсорами

Опорные железобетонные элементы строительных сооружений, например, колонны мостов, играют исключительно важную роль в обеспечении надежности конструкции, поскольку принимают на себя основные механические нагрузки. Поэтому мониторинг и оценка их структурного состояния имеют первостепенное значение. Однако часто довольно трудно обнаружить трещины в железобетонных колоннах, особенно после завершения землетрясения или взрыва, поскольку трещины не выявляются при визуальном осмотре. В этом случае эффективно использовать кабельные сенсоры, позволяющие детектировать трещины при статических, циклических и динамических нагружениях методом рефлектометрии во временной области, основанной на измерении коэффициента отражения путем наблюдения за формой отраженного сигнала (например, на экране осциллографа).

Одиночный кабельный сенсор может дать информацию о разрушении по всей длине кабеля, встроенного в железобетонную опору, включая информацию об уровне и месте разрушения. Кабельные сенсоры сравнительно дешевы (дешевле волоконных сенсоров), имеют высокую прочность и могут быть довольно просто встроены в конструкции различных сооружений. Они обладают уникальной способностью «памяти», фиксируя большинство серьезных повреждений. Благодаря этому становится возможным получать информацию о разрушении после того, как оно произойдет, что повышает надежность детектирования разрушений с помощью кабельных сенсоров.

На рис. 5.3 представлена схема кабельного сенсора, а также его изображение в разрезе. Сенсор состоит из четырех компонентов: 1) внутренний проводник, 2) диэлектрический слой, 3) внешний проводник в виде плотно свернутой спирали из нержавеющей стали и 4) тонкое напаянное покрытие. Важная особенность изготовления сенсора состоит в том, что смежные витки спирали электрически взаимосвязаны, но могут быть легко отделены друг от друга под действием механической нагрузки. Сенсор помещается в паз, специально приготовленный в железобетонной опоре, который затем заполняется жидким цементным раствором.

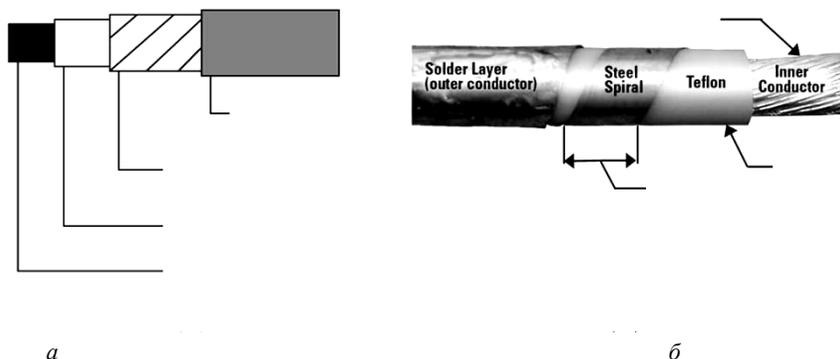


Рис. 5.3. Схема кабельного сенсора (а) и его изображение в разрезе (б)

Трещины, возникающие в железобетоне, раздвигают смежные витки спирали, что приводит к изменению в характере течения электрического тока (рис. 5.4) и, как следствие, к изменению электросопротивления в соответствующем месте спирали. Измеряя напряжение отраженного сигнала (с помощью осциллографа), можно определить его значение в зависимости от времени прохождения по длине кабеля, а затем и место повреждения кабеля (с учетом скорости прохождения сигнала, зависящей от электрических свойств материала кабеля).



Рис. 5.4. Схема прохождения тока по спирали при частичном разделении ее витков

Рис. 5.5 демонстрирует работу кабельного сенсора, встроенного в бетон (в области трещины, образовавшейся в бетоне, отчетливо видно разделение витков спирали).



Рис. 5.5. Разделение витков спирали в области трещины

5.2. Самовосстанавливающиеся материалы

К самовосстанавливающимся материалам относятся такие материалы, которые способны самостоятельно восстанавливать целостность своей структуры в случае ее разрушения под действием внешних разрушающих факторов.

Процессы самовосстановления, или, как их принято называть, процессы регенерации, широко распространены в живой природе. Регенерация в различных ее проявлениях характерна для человека, животных и растений. Она может происходить на разных уровнях строения живого организма: внутриклеточном, клеточном, тканевом, а также на уровне отдельных органов.

В искусственных материалах в случае разрушения также может происходить самовосстановление. Однако их возможности восстанавливать целостность своей структуры имеют ряд существенных ограничений. Так, если на металлах, покрытых гальваническим антикоррозионным слоем, образуются повреждения, то защита от окисления и ржавчины будет потеряна. Поэтому решение задачи наиболее полного переноса способности живых организмов к самовосстановлению на разнообразные искусственные материалы имеет большое практическое значение. Однако последние традиционно разрабатываются исходя из принципа «предотвращения повреждения», а не «управления повреждением». Между тем применение самовосстанавливающихся материалов могло бы открыть широкие

перспективы в деле обеспечения надежности изделий, в особенности в тех случаях, когда речь идет об устранении их возможных поломок в труднодоступных, скрытых местах. Кроме того, «само-заживление» было бы идеальным для материалов, склонных к повреждениям, а также работающих в условиях сильных разрушающих воздействий.

Самовосстанавливающиеся материалы с восстанавливающими агентами

В последние годы разработан ряд композиционных материалов, обладающих способностью к самовосстановлению, которое происходит благодаря тому, что они содержат восстанавливающие агенты.

Общим условием, необходимым для самовосстановления повреждения, является формирование подвижной восстанавливающей фазы, которая способна «затянуть» трещину (рис. 5.6).

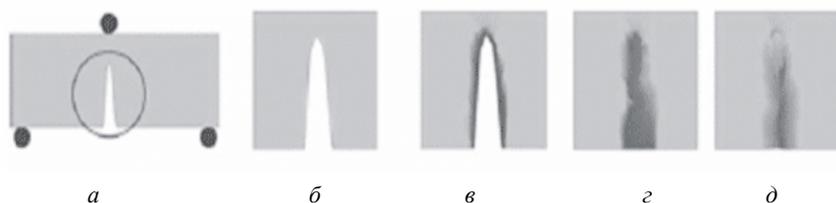


Рис. 5.6. Общий принцип самовосстановления материалов:
 а – механическая нагрузка вызывает трещину; б – увеличенное изображение трещины; в – появление «подвижной фазы»; г – заполнение трещины «подвижной фазой»; д – восстановление поврежденной области

Наиболее распространенным видом самовосстанавливающихся материалов являются полимеры (полимерные композиты), содержащие жидкие восстанавливающие агенты, которые размещаются в специальных микрокапсулах, встроенных в матрицу композита. При повреждении материала (например, при возникновении в нем трещины) микрокапсулы в месте повреждения открываются и высвобождающиеся из них агенты «залечивают» поврежденный участок. В качестве таких агентов могут быть использованы, например, эпоксидная смола и катализатор, способствующий возникновению реакции полимеризации.

Типичный процесс самовосстановления полимера посредством восстанавливающих агентов, заключенных в микрокапсулы, схематично показан на рис. 5.7.

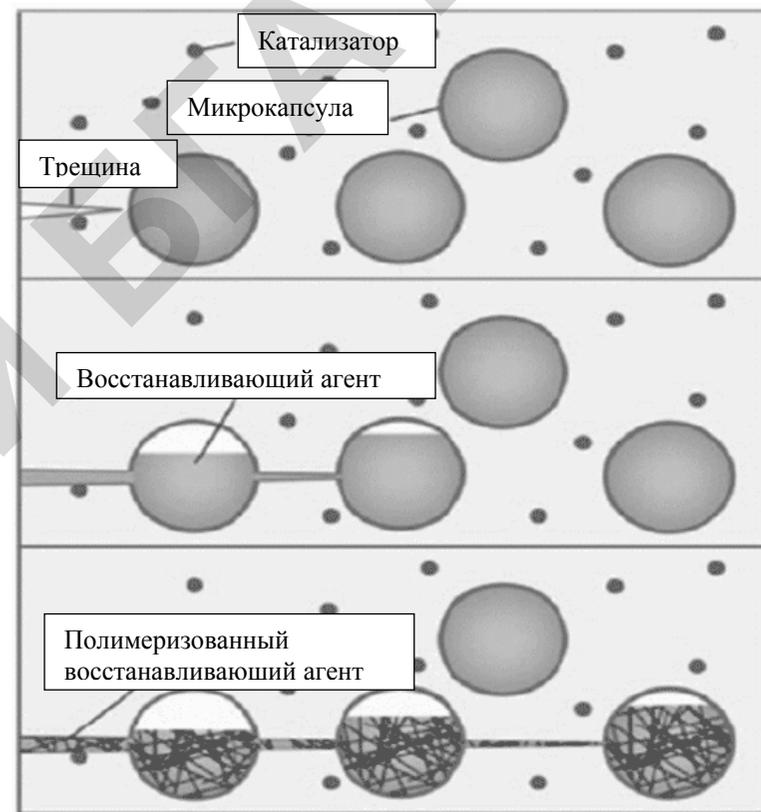


Рис. 5.7. Схема самовосстановления материала при помощи восстанавливающих агентов, заключенных в микрокапсулы

Важное достоинство этого процесса состоит в том, что он позволяет залечивать трещины, которые возникают глубоко в пределах структуры полимера, где обнаружить их довольно трудно, а порой и практически невозможно, не говоря уже о возможности ремонта.

Одной из проблем, возникающих при создании самовосстанавливающихся материалов данного типа, является проблема оптими-

зации числа и размеров микрокапсул. Большое число крупных капсул может ослабить матрицу материала. С другой стороны, использование капсул меньшим числом и меньшего размера не всегда может обеспечить требуемое количество восстанавливающего агента. Кроме того, существует проблема оптимизации толщины оболочки микрокапсул. Толщина оболочки определенного состава должна быть такой, чтобы капсулы открывались под соответствующим напряжением, а не самопроизвольно. Слишком толстые стенки капсул не будут разрываться, в то время как слишком тонкие, наоборот, будут лопаться даже при малейших нагрузках, несмотря на то что трещин или иных разрушений в материале не будет.

На рис. 5.8 представлена микрофотография поверхности излома самовосстанавливающегося полимерного композита со встроенной микрокапсулой, на которой ясно виден разрыв оболочки микрокапсулы под действием продвигающейся трещины.



Рис. 5.8. Разорванная микрокапсула, встроенная в полимерную матрицу (диаметр микрокапсулы 100 мкм)

На рис. 5.9 представлена серия микрофотографий поверхности излома самовосстанавливающегося полимерного композита, на которых показаны последовательные стадии высвобождения жидкого восстанавливающего агента (мономера) из микрокапсулы и его растекания по поверхности излома.

Недостатком материалов с жидкими восстанавливающими агентами, размещенными в микрокапсулах, является то, что повторное восстановление материала (после завершения первого восстановления) возможно только при условии, что в месте повреждения еще имеется жидкий агент, не полностью израсходованный при первом восстановлении. Однако на практике невозможно установить, когда жидкий агент будет полностью расходован.

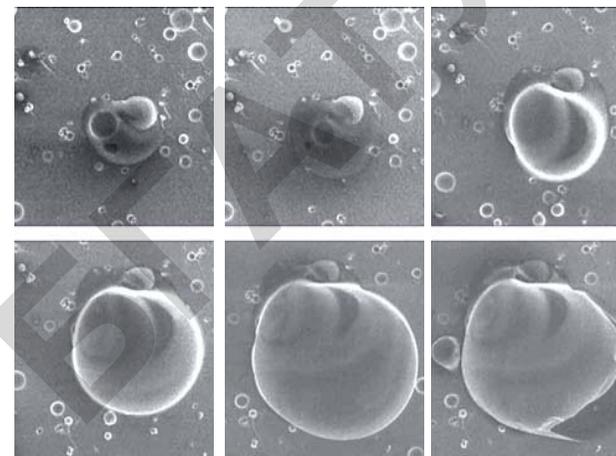


Рис. 5.9. Последовательные стадии высвобождения жидкого восстанавливающего агента (мономера) из микрокапсулы и его растекания по поверхности излома

Указанный недостаток устраняется при использовании жидких восстанавливающих агентов, заключенных в хрупкие полые трубки или волокна (рис. 5.10), так как в этом случае становится возможным доставлять к месту повреждения значительно большее количество жидких агентов. Чаще всего применяются стеклянные волокна, которые играют двойную роль: содержат жидкие восстанавливающие агенты и одновременно обеспечивают упрочнение полимерной матрицы.

На рис. 5.11 показаны полые стеклянные волокна диаметром 30-100 мкм, полученные вытяжкой трубок из боросиликатного стекла. Такие волокна могут быть заполнены жидкими восстанавливающими агентами, которые будут течь по волокнам к месту повреждения материала.

Более эффективно использовать вместо волокон густую сеть тонких взаимосвязанных капилляров, пронизывающих весь объем материала. Данный подход является в наибольшей степени биомиметическим, поскольку такая капиллярная структура аналогична сосудистой системе растений и животных. Однако создание материалов с такой капиллярной структурой сопряжено со значительными техническими трудностями.

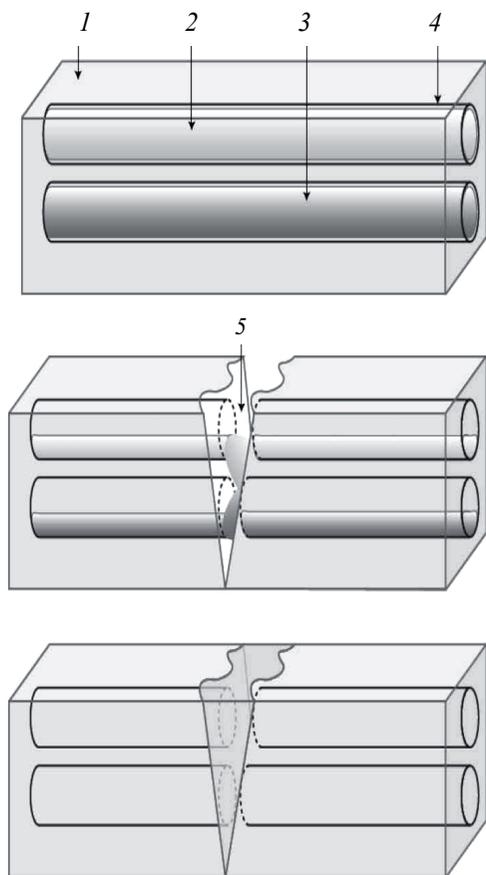


Рис. 5.10. Схема самовосстановления материала с помощью восстанавливающих агентов, заключенных в полые трубки или волокна:

1 – полимерная матрица; 2 – эпоксидная смола; 3 – отвердитель; 4 – полая трубка (волокно); 5 – трещина

Эффект применения жидких восстанавливающих агентов может быть существенно увеличен, если в их состав добавлять наночастицы, в частности, углеродные нанотрубки, поскольку при этом будет дополнительно повышаться прочность восстанавливающих агентов, полимеризованных в месте повреждения материала.

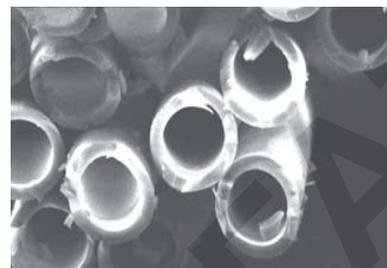


Рис. 5.11. Полые стеклянные волокна

Существуют различные технологические подходы к созданию самовосстанавливающихся материалов, в том числе металлов, керамики и других типов материалов. Нередко процессы самовосстановления требуют специального инициирования с помощью внешних воздействий, например, высокой температуры, электрического поля, светового излучения и т.п.

Характерным примером самовосстанавливающихся материалов является бетон, который содержит микрокапсулированную натриево-силикатную смесь, играющую роль восстанавливающего агента. Когда в бетоне появляются трещины (или другие виды повреждений), капсулы разрушаются и высвобождающийся из них восстанавливающий агент попадает на дефектный участок бетона, где вступает в химическую реакцию с входящей в состав бетона гидроксидом кальция, в результате чего образуется гель, который заполняет трещины, а также блокирует нежелательные поры в бетоне. Со временем гель затвердевает, и бетон полностью восстанавливается.

Другой подобный пример самовосстанавливающихся материалов – автомобильные шины, способные самостоятельно восстанавливаться после проколов. Внутри протектора таких шин находится тонкий слой вязкой и тягучей смазки, которая может заполнить любые проколы диаметром в несколько миллиметров, а также трещины, возникающие во время эксплуатации шин.

Материалы для самовосстанавливающихся электрических предохранителей

Существуют различные варианты самовосстанавливающихся электрических предохранителей, которые различаются как конструктивными особенностями, так и принципом действия.

Высокой эффективностью характеризуются самовосстанавливающиеся электрические предохранители, изготавливаемые из композиционных материалов в виде полимерной матрицы с наполнителем из технического углерода. В холодном состоянии частицы углерода, содержащиеся в полимере, образуют множество про-

дящих цепочек. Если через предохранитель начинает протекать слишком большой ток, он начинает нагреваться, в результате чего полимер увеличивается в размерах. Как следствие, углеродные цепочки начинают разрываться, что вызывает рост сопротивления, и предохранитель нагревается еще быстрее. В конце концов, сопротивление предохранителя увеличивается настолько, что он начинает заметно ограничивать протекающий ток, защищая внешнюю цепь. Когда протекающий ток снизится до исходного значения, предохранитель остывает и его сопротивление возвращается к начальному значению.

Сопротивление в сработавшем состоянии зависит от типа используемого устройства, приложенного к нему напряжения U и мощности, рассеиваемой на устройстве P_d . Величина этого сопротивления вычисляется по формуле $R_t = U^2 / P_d$. Увеличение сопротивления сопровождается нагревом предохранителя примерно до 80 °С.

Такие предохранители предназначены для многократного использования, они отличаются коротким временем восстановления,

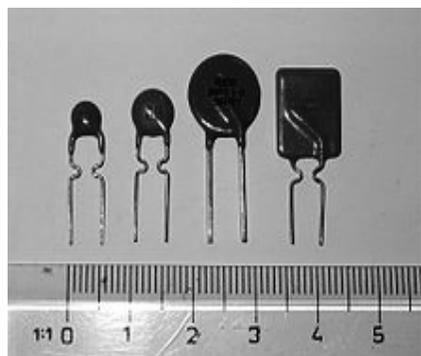


Рис. 5.12. Полимерные самовосстанавливающиеся электрические предохранители

высокой безопасностью, миниатюрностью и широко применяются в компьютерах для защиты от электрических перегрузок (рис. 5.12).

В практическом отношении представляют интерес самовосстанавливающиеся жидкометаллические электрические предохранители. Они подобно полимерным предохранителям характеризуются способностью многократно восстанавливаться и высоким быстродействием.

К их недостаткам относится нестабильность защитной характеристики и сложность согласования селективности действия с другими защитными устройствами.

В жидкометаллических предохранителях используются металлические материалы (сплавы галлий – индий – олово, натрий, сплав калий – натрий), которые находятся в жидком состоянии в капил-

лярном отверстии диэлектрической втулки предохранителя и испаряются при протекании аварийного тока. Образующаяся паровая пробка обладает высоким сопротивлением, ограничивающим электрический ток. Через несколько миллисекунд жидкий металл остывает и конденсируется, восстанавливая электрическую цепь.

Конструкция жидкометаллического предохранителя показана на рис. 5.13. В нем имеется электроизоляционная трубка 1, содержащая капилляр, заполненный жидким металлом 2. Капилляр с жидким металлом герметично закрыт электродами 3, 4 и корпусом 5 с уплотнением 6 и имеет специальное демпфирующее устройство 7, 8. Предохранители такого типа работают с большим токоограничением: предельный отключаемый ток достигает 250 кА при переменном напряжении – 450 В.

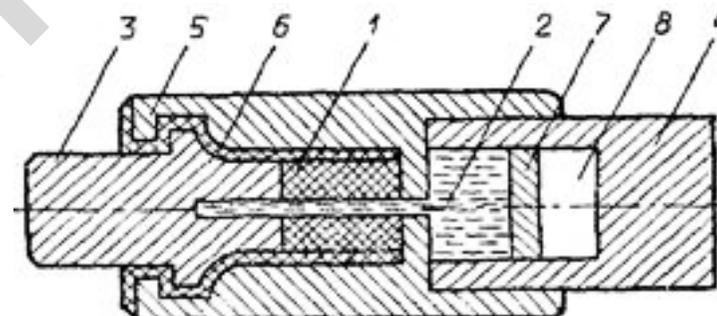


Рис. 5.13. Конструкция самовосстанавливающегося жидкометаллического электрического предохранителя

Пожалуй, наибольшее применение на сегодняшний день находят плавкие электрические предохранители благодаря своей технической простоте. Их основным конструктивным элементом является плавкая вставка, представляющая собой проводник (в виде проволоки или пластинки) из легкоплавкого металла (меди, серебра), заключенный в керамическом или стеклянном корпусе (рис. 5.14). Определённой силе тока срабатывания соответствует определённое поперечное сечение проводника. Если сила тока в цепи превысит максимально допустимое значение, то легкоплавкий проводник перегревается и расплавляется, защищая электрическую цепь от перегрева и возгорания.



Рис. 5.14. Плавкие вставки в керамическом (а) и стеклянном (б) корпусах

Плавкие предохранители весьма широко используются в условиях жилых домов, предприятий и других объектов, при монтаже разнообразного электротехнического оборудования различного назначения.

Время перегорания плавких предохранителей зависит от силы тока, проходящего через них. При коротком замыкании, когда ток очень велик, плавкие предохранители перегорают довольно быстро и в этом наиболее опасном случае служат простой, дешевой и надежной защитой. Однако при перегрузках, когда ток не очень сильно превышен, плавкие предохранители далеко не всегда играют роль защитного аппарата. Например, при перегрузках до 30 %, хотя срок службы проводки заметно сокращается, предохранители вообще не перегорают. Даже при больших перегрузках (на 50-70 %) время перегорания плавких предохранителей настолько велико (минуты), что изоляция перегруженных проводов успевает сильно перегреться. Большой недостаток плавких предохранителей – их одноразовое использование, после перегорания их нужно заменять новыми.

Материалы для самозатачивающихся режущих инструментов

Во многих производственных процессах широко применяются машины с режущими органами. К ним относятся горные, землеройные, строительно-дорожные, сельскохозяйственные и другие машины.

Так, например, в сельском хозяйстве используются разнообразные машины, основными рабочими органами которых являются ножи, срезающие растительную массу в процессе уборки урожая. Это зерноуборочные, свеклоуборочные, силосоуборочные комбайны, различные жатки и косилки, ботвоуборочные и другие машины.

Сравнительно невысокая стойкость режущих элементов является причиной их большого расхода, а их затупление вызывает по-

вышение усилия резания и, как следствие, снижение производительности работы.

Традиционные методы упрочнения режущих элементов, применяемые в настоящее время, либо малоэффективны (термообработка), либо дороги и нетехнологичны (наплавка твердыми сплавами). В связи с этим в последнее время приобретает особую актуальность создание таких режущих элементов, которые обладают способностью к самозатачиванию в процессе работы.

Рассмотрим особенности самозатачивания режущих элементов на примере рабочих органов плуга. Эти органы имеют большую площадь контакта с обрабатываемой почвой, при этом нагрузки на отдельные участки рабочей поверхности существенно отличаются друг от друга. Выступающий перед лезвием носок лемеха в ходе косого резания первым внедряется в почвенную среду, обеспечивая заглупление лемеха и устойчивость плуга при пахоте. Высокое давление, имеющее место в зоне повышенного силового контакта режущей кромки носка с почвой, вызывает его опережающее изнашивание по отношению к лезвию лемеха. По мере возрастания нагрузки лемеха значение вылета носка перед лезвием снижается, приближаясь к нулю, поэтому лемех лишается способности заглупляться. В результате лемех выбраковывается с большим запасом неизношенного металла по ширине.

Лемеха с приблизительно одинаковой интенсивностью изнашивания носовой части и лезвия позволяют в процессе эксплуатации сохранять неизменной исходную форму. Для производства таких лемехов наиболее эффективны биметаллические материалы, обеспечивающие самозатачивание рабочих органов.

Самозатачивающееся лезвие состоит из двух слоев, материалы которых отличаются по износостойкости. Режущий слой, толщина которого устанавливается в зависимости от агротехнических требований к детали, выполняется из более износостойкого материала. Второй слой из относительно мягкого, вязкого материала является несущим, он предназначен для предохранения режущего слоя от поломок. В процессе работы лезвия износостойкий слой постоянно выступает на лезвии и режет почву (сорные растения или другие сельскохозяйственные материалы), в то время как более мягкий слой по мере пользования стирается.

Основная трудность получения самозатачивающегося лезвия заключается в необходимости сохранять достаточную остроту профиля лезвия в работе. Сама же форма профиля двухслойного лезвия, получающаяся при изнашивании, зависит от соотношения давлений почвы на разных участках лезвия, износостойкости материалов слоев и их толщины.

Для создания самозатачивающихся лемехов и других режущих элементов применяются различные методы. Широкое распространение получила наплавка твердых сплавов на наиболее изнашиваемые участки режущих элементов, в том числе дуговая наплавка; наплавка порошковыми проволоками и порошковой лентой; индукционная, плазменная и некоторые другие виды наплавки. При этом ресурс работы в зависимости от различных почвенных условий повышается в 1,5-2,5 раза.

Существенным недостатком наплавки твердого сплава является появление трещин в поверхностном слое как в самом процессе наплавки, так и при последующей эксплуатации детали, что связано с увеличением напряжений, происходящих в результате фазовых превращений и разрушения карбидной эвтектики. Наличие трещин увеличивает риск поломки лемеха при воздействии на него динамической нагрузки.

Альтернативой наплавки является применение износостойких пластин требуемой толщины, закрепляемых на тыльной стороне носка лемеха с помощью пайки или клея.

Известен еще один подход к созданию самозатачивающихся режущих элементов – путем точечного упрочнения лезвия с применением лазерного или импульсного электроконтактного нагрева.

Следует отметить, что самозатачивающиеся режущие элементы хорошо известны в живой природе. Например, способностью к самозатачиванию обладают резцовые зубы у бобра: только передняя их сторона покрыта эмалью, задняя состоит из менее твердого дентина (состоит в основном из гидроксиапатита). Когда бобр что-либо грызёт, дентин стачивается быстрее эмали, поэтому передняя кромка зуба всё время остается острой. Аналогичной способностью к самозатачиванию обладают зубы зайцев, белок, хомяков и некоторых других грызунов.

5.3. Саморазрушающиеся материалы

К саморазрушающимся материалам относятся такие материалы, которые, выполняя, как правило, защитные функции, способны разрушаться в случае применения в отношении их несанкционированных действий, а также в иных чрезвычайных ситуациях, возникающих в процессе их эксплуатации.

Подобной способностью к саморазрушению обладают живые организмы. В биологии хорошо известно явление аутомии – самопроизвольного отбрасывания отдельных частей тела, которое наблюдается у животных при резком раздражении.

Материалы для саморазрушающихся наклеек

Саморазрушающиеся наклейки представляют собой особый вид наклеек, которые способны продержаться на приклеенной поверхности довольно продолжительный период, но вместе с тем они разрушаются при любой попытке их снятия или переклеивания. Произшедшие разрушения наклеек являются всегда необратимыми.

Основная функция саморазрушающихся наклеек – защита объектов от попыток несанкционированного доступа (рис. 5.15). Такие наклейки устанавливаются на корпусах различной техники для

предотвращения доступа к внутренним частям; на откалиброванных и настроенных измерительных приборах; на входных дверях, сейфах, холодильных витринах на предприятиях общественного питания в качестве пломбирующего материала; на избирательных урнах во время проведения выборов; на конфиденциальных документах, вы-



Рис. 5.15. Саморазрушающиеся защитные наклейки

полненных на бумажных носителях (конверты, брошюры, папки, книги); на имуществе, подлежащем инвентаризации; на вещах для ограничения к ним доступа, например, при таможенном контроле; на медицинских аптечках, огнетушителях и т.д. В последние годы они все чаще используются для обеспечения надежной защиты

продукции наиболее успешных товарных брендов от несанкционированного воспроизведения или фальсификации путем имитации.

Разновидностью саморазрушающихся наклеек являются саморазрушающиеся этикетки – ярлыки с фабричным или торговым знаком, либо надписью, прикрепляемые к товару или к его упаковке. Такие этикетки выполняют функции идентификации (маркировка объекта определенным кодом или символом и обнаружение данного кода или символа) и паспортизации (фиксирование разнообразной информации, представляющей собой полезную для успешного продвижения товара в товаропроводящих сетях: дата изготовления товара; номер смены, изготовившей товар; номер технологической линии, на которой изготовлен товар; срок хранения товара; категория опасности товара; дата последней инвентаризации товара и т.д.).

Наклейки, включая этикетки, обычно изготавливают из самоклеящегося материала, который имеет структуру сэндвича и состоит, как минимум, из трех компонентов: поверхностного слоя (бумага, пленка, фольга), подслоя (клей на акриловой или каучуковой основе) и отделяемой основы (силиконизированная бумага, защищающая клеевой подслоем до момента наклеивания материала на поверхность).

Для обеспечения саморазрушающейся способности наклеек поверхностный слой делают тонким и хрупким, подслоем же, наоборот, является толстым, его выполняют из сильного клея. Снять такую наклейку с одного объекта и переклеить на другой практически невозможно, поскольку она при снятии разрушается. При этом поверхностный тонкий слой рвется при любой попытке отклеивания, в то время как клеевой подслоем остается на объекте, так что при любой попытке отклеивания, внешний вид наклейки изменяется. Возможен также вариант выполнения наклейки со специальным скрытым изображением. При этом на наклейке, помещенной на поверхность объекта, скрытое изображение практически не видно, но при снятии наклейки с объекта изображение проявляется.

Материалы для саморазрушающихся дисковых носителей информации

В связи с развитием информационных технологий широкое распространение получили цифровые многоцелевые диски типа DVD. Обычно такие диски изготавливают на основе поликарбона-

та, на который наносится специальный слой, служащий для хранения информации. Для считывания информации используется лазерный луч, который направляется на специальный слой и отражается от него. При отражении луч модулируется мельчайшими выемками на специальном слое, на основании декодирования этих изменений устройством чтения восстанавливается записанная на диск информация.

Специально для прокатных сервисов разработаны саморазрушающиеся DVD-диски. В неповрежденной упаковке такие диски можно хранить в течение одного года. Однако после вскрытия их можно использовать в течение определенного непродолжительного времени, после чего они самопроизвольно разрушаются и становятся непригодными к использованию.

Саморазрушающиеся DVD-диски изготавливают путем склеивания двух половинок диска особым клеящим составом, при контакте которого с кислородом (то есть, когда диск вынимается из упаковки) начинается необратимая химическая реакция, в результате которой через определенное время (например, двое суток) рабочий слой становится мутным, и лазер больше не может считывать записанную на диск информацию. Предполагается, что диски после их самоуничтожения покупатель будут сдавать в пункты переработки пластика.

Материалы для саморазрушающихся крепежных деталей

В отдельных случаях, при необходимости, крепежные детали различных устройств могут изготавливаться из материалов, которые способны разрушаться под воздействием определенных внешних факторов и тем самым выводить скрепляемые ими элементы конструкции из фиксированных положений. Так, первые космические станции серии «Венера», запущенные в СССР в 1960-е годы, создавались в расчете на посадку как на твердую, так и на жидкую поверхность, в связи с чем в них предусматривалась плавучая радиантенна, закрепляемая в нише на корпусе станции с помощью «сахарного замка». В случае посадки в жидкость этот затвердевший сахарный сироп должен был раствориться и высвободить антенну, чтобы она всплыла на поверхность и уже оттуда транслировала радиосигналы со станции на Землю.

Абляционные материалы

Абляционными материалами называются такие теплозащитные материалы, действие которых основано на абляции – сложном энергоёмком процессе уноса вещества с поверхности твердого тела высокотемпературным скоростным газовым потоком, обтекающим эту поверхность.

Абляция происходит при комбинированном протекании различных процессов (коррозии, плавлении, сублимации, эрозии) в условиях значительных (до сотен градусов на 1 мм) градиентов температур. Скорость уноса материала и пороговые значения тепловых потоков, при которых начинается абляция, зависят от состава, структуры и теплофизических свойств материала.

Абляционные материалы наносят на поверхность ракет, космических аппаратов и камер сгорания ракетных двигателей для обеспечения нормального температурного режима их работы при воздействии интенсивных тепловых потоков. Так, температура космического корабля при входе в плотные слои атмосферы достигает нескольких тысяч градусов, абляционная защита в таких условиях постепенно сгорает, разрушается и уносится потоком, отводя тем самым тепло от корпуса аппарата. Абляционная теплозащита применяется в конструкции практически всех спускаемых космических аппаратов с первых лет развития космонавтики и по сей день. Альтернативой абляционной теплозащите является применение теплозащитных плиток (в космических кораблях многоразового использования типа «Шаттл», «Буран»).

В качестве абляционных материалов обычно применяются композиционные материалы с тугоплавким каркасом и связкой, способной переходить в неконденсированное состояние за счет плавления или сублимации, а также материалы, компоненты которых вступают в химические реакции со значительными эндотермическими эффектами. Абляционные материалы создаются на основе металлических композиций, керамики, полимеров и стекол с различными связками и наполнителями.

Основным эксплуатационным свойством абляционных материалов является абляционная стойкость, которая определяется количеством тепла, затрачиваемого на унос единицы массы абляционных материалов с поверхности защищаемого материала. Абляционную

стойкость увеличивают за счет подбора соответствующих компонентов и создания специальных структур материала.

Различают следующие виды абляционных материалов: разлагающиеся (политетрафторэтилен, полиэтилен и др.), сублимирующиеся (например, графит при температурах около 3800 °С, давлениях до 10 МПа и отсутствии окисляющего агента), плавящиеся (кварц, пенокерамика и др.). Наиболее распространены армированные органические и кремнийорганические материалы, абляция которых характеризуется совокупностью нескольких одновременно протекающих процессов. В начальный момент на поверхности образуется пленка расплава и начинается нагрев нижележащих слоев, возникает зона абляции, т.е. плавления и пиролиза с образованием твердого, обычно пористого углеродного остатка. Со временем эта зона смещается в сторону защищаемой поверхности, толщина слоя неизменного абляционного материала уменьшается, а температура возрастает. После окончания воздействия высокотемпературного газового потока зона абляции может достигнуть защищаемой поверхности, что допустимо лишь по истечении расчетного времени работы изделия.

Абляционные материалы могут быть твердыми (на основе терморезистивных синтетических смол) и эластичными (на основе каучуков). Армирование материалов волокнистыми наполнителями существенно улучшает их абляционные свойства (линейную скорость уноса массы, время достижения определённой температуры на обратной стороне образца).

Эластичные абляционные материалы используют в основном для защиты камер сгорания крупногабаритных ракетных двигателей, для внешней теплозащиты гиперзвуковых самолетов, ракет и космических аппаратов, входящих в атмосферу Земли или других планет. Их эластичность, характеризуемая, например, относительным удлинением при разрыве, может составлять 200 % и более.

Низкую плотность абляционных материалов (до 0,16 г/см³) обеспечивают введением пенообразователей или полых стеклянных, фенольных или других микросфер.

ГЛАВА 6 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ЖИДКОСТИ

6.1. Неньютоновские жидкости

Жидкость – непрерывная среда, обладающая свойством текучести, т. е. способностью неограниченно изменять свою форму под действием сколь угодно малых сил. Все реальные жидкости характеризуются вязкостью, сжимаемостью, сопротивлением растягивающим и сдвигающим усилиям и достаточной подвижностью, т. е. наличием сил трения и касательных напряжений. По особенностям проявления своих свойств жидкости подразделяются на ньютоновские и неньютоновские.

Ньютоновские жидкости подчиняются в своём течении закону вязкого трения Ньютона, описываемому следующим уравнением:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy}, \quad (6.1)$$

где τ – касательное напряжение, вызываемое жидкостью (напряжением сдвига), Па;

μ – динамический коэффициент вязкости (коэффициент пропорциональности), Па·с;

du/dy – градиент скорости перпендикулярно направлению сдвига (скорость сдвига), c^{-1} .

Для ньютоновской жидкости вязкость, по определению, зависит только от температуры и давления (а также от химического состава, если жидкость не является беспримесной) и не зависит от сил, действующих на неё. К ньютоновским относятся однородные чистые жидкости (и их смеси) с низкой молекулярной массой. Например, вода является ньютоновской жидкостью, поскольку она демонстрирует присущие ей свойства текучести вне зависимости от скорости перемешивания.

Если жидкости не подчиняются закону вязкого трения Ньютона, т. е. если касательное напряжение, вызываемое жидкостью, не пропорционально градиенту скорости относительного движения жид-

кости и выражается более сложными зависимостями, чем уравнение (6.1), то такие жидкости называют неньютоновскими. Неньютоновскими являются многокомпонентные жидкости, которые содержат в своём составе компоненты, значительно изменяющие вязкость жидкости и даже кардинально меняющие саму природу внутреннего трения.

Среди неньютоновских жидкостей принято выделять вязкопластичные, псевдопластичные и дилатантные жидкости.

Вязкопластичные жидкости (иначе называемые бингамовскими – по имени американского учёного Ю. Бингама) отличаются тем, что под воздействием небольшого внешнего усилия они ведут себя как твердые тела, но если порог сопротивления превышен, то они начинают течь как обычные жидкости. Причиной такого их поведения является то, что они имеют пространственную жёсткую внутреннюю структуру, сопротивляющуюся любым внутренним напряжениям меньшим критической величины. При превышении напряжением критического значения структура вязкопластичной жидкости разрушается, и она ведет себя как ньютоновская жидкость. При снижении напряжения ее структура восстанавливается. К вязкопластичным жидкостям относятся густые суспензии: масляные краски, некоторые смолы, лаки, буровые растворы, а также некоторые типы болотных сред (трясины). Так, у масляных красок при уменьшении толщины наносимого слоя происходит скачок вязкости из-за изменения скорости течения, благодаря чему краски легко наносятся на окрашиваемую поверхность, но становятся более вязкими на ней. При этом они способны образовывать неподвижные слои на вертикальных поверхностях, в то время как любые обычные жидкости стекают вниз.

Псевдопластичные жидкости в отличие от вязкопластичных не обнаруживают предела текучести. Они, как и ньютоновские, начинают течь при самых малых значениях напряжения сдвига. Для этих жидкостей вязкость постепенно снижается с ростом скорости сдвига. К псевдопластичным жидкостям относятся концентрированные растворы и расплавы многих полимеров с длинными цепями. В состоянии покоя цепи беспорядочно спутаны. Когда же суспензия начинает двигаться, цепи имеют тенденцию выстраиваться параллельно направлению течения, что приводит к снижению вязкости, причем эта тенденция усиливается с повышением скорости сдвига.

Дилатантные жидкости, как и псевдопластичные, не обнаруживают предела текучести. В то же время у этих жидкостей, в отличие от псевдопластичных, вязкость повышается с ростом скорости сдвига. Дилатантный эффект наблюдается в суспензиях с большим содержанием твердой дисперсной фазы. Такие суспензии при низких скоростях сдвига слоёв относительно друг друга действуют как смазки, способны легко перетекать. Однако при высоких скоростях жидкая фаза суспензий не успевает заполнять свободные пространства, образующиеся между движущимися частичками, и поэтому трение между частичками сильно возрастает, что приводит к увеличению вязкости. Такой эффект можно легко наблюдать, например, в крахмальном клейстере.

Неньютоновские жидкости обладают ещё одним свойством: их вязкость существенным образом зависит от времени. По этой причине, например, для вязкопластичных жидкостей величина статического напряжения сдвига зависит от предыстории: чем более длительное время жидкость находилась в состоянии покоя, тем выше величина статического напряжения сдвига. Если прервать движение такой жидкости (остановить её), то для начала ее движения потребуется развить меньшее напряжение, чем в том случае, когда она находилась в покое длительное время. Таким образом, необходимо различать величину начального статического напряжения сдвига и динамическую величину этого показателя. Жидкости, которые обладают такими свойствами, называются тиксотропными. Жидкости, у которых наоборот – динамические характеристики выше, чем начальные называются реопектическими неньютоновскими жидкостями. Такие явления объясняются тем, что внутренняя структура таких жидкостей способна упрочняться с течением времени, или же для восстановления начальных свойств им требуется некоторое время.

Свойства неньютоновских жидкостей могут различным образом проявляться на практике.

Наиболее интересны в практическом отношении дилатантные жидкости, чаще известные под названием «самосгущающиеся» жидкости (в английской литературе – shear thickening fluids). Такие жидкости, представляющие собой полимерные наносуспензии, используются для создания «жидкой» брони путем обработки обычной баллистической ткани (кевлара) (рис. 6.1). В обычных условиях



Рис. 6.1. «Жидкая» броня после ударного воздействия: многослойный пакет из кевларовой ткани, обработанный дилатантной жидкостью

«жидкая» броня никак не проявляет себя. Изготовленные на ее основе бронезилеты остаются гибкими, не стесняя движений. Но при резком механическом воздействии, например, при попадании пули или ударе ножом, «жидкая» броня мгновенно затвердевает. При этом вся энергия удара уже не фокусируется на кончике пули или ножа, а распределяется равномерно по значительной площади отвердевшего бронезилета.

Действие «жидкой» брони обусловлено эффектом самосгущения полимерной наносуспензии, прояляющимся в резком увеличении ее вязкости при быстром сдвиговом течении за счет агрегирования содержащихся в ней наночастиц, которые при этом объединяются в нанокластеры (рис. 6.2).

Подобное поведение дилатантных жидкостей может быть использовано в различных амортизационных устройствах, где возможно ограничение максимальной скорости потока суспензии за счет нелинейного изменения вязкости. В автотранспорте на основе дилатантных жидкостей изготавливают моторные масла, которые снижают свою вязкость в десятки раз при повышении оборотов двигателя, позволяя при этом уменьшить трение в двигателе.

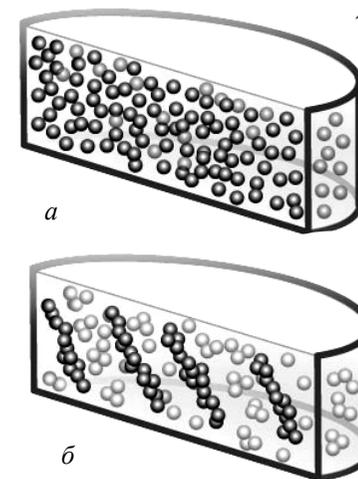


Рис. 6.2. Образование кластеров в полимерной наносуспензии: а – равновесное состояние; б – сгущенное состояние

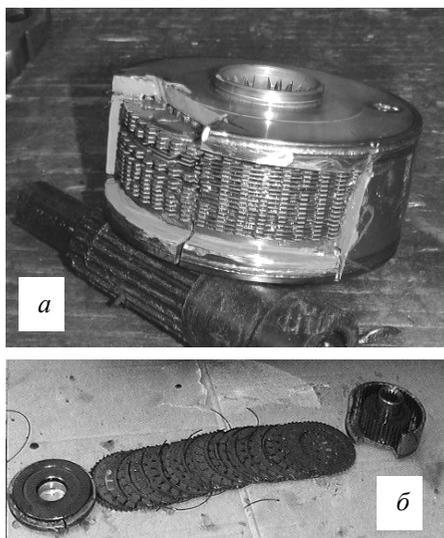


Рис. 6.3. Вязкостная муфта:
а – в сборе с открытым корпусом;
б – в полностью разобранном состоянии

Еще одним применением дилатантных жидкостей в автотранспорте является создание вязкостных муфт, служащих для передачи вращающего момента (рис. 6.3). Конструктивно вязкостная муфта состоит из множества круглых пластин, которые расположены очень близко друг к другу в герметичном корпусе и имеют выступы и отверстия. В муфте используются два типа пластин: пластины одного типа соединены с ведущим валом, а пластины другого типа – с ведомым валом. Пластины обоих типов расположены в поочередном порядке и вращаются вокруг одной и той же оси.

Корпус муфты заполнен дилатантной жидкостью (обычно на силиконовой основе). Когда пластины обоих типов вращаются с одинаковой частотой, то частицы жидкости почти не перемешиваются, вязкость жидкости невелика и через муфту передаётся небольшой вращательный момент. Когда же один из валов начинает вращаться быстрее (или медленнее), чем другой, жидкость начинает перемешиваться и ее вязкость резко возрастает. При этом жидкость становится почти твёрдой и эффективно соединяет пластины. В результате муфта способна передавать большой вращающий момент от одного типа пластин к другому.

Вязкостные муфты используются для передачи вращающего момента между передними и задними колёсами. При движении по дороге с хорошим сцеплением между колёсами и покрытием характер движения передних и задних колёс одинаков. Как следствие, жидкость в муфте перемешивается слабо, она обладает хорошей текучестью и поэтому через муфту от одних колёс к другим передаётся малая мощность. Если передние колёса начинают проскальзы-

вать, скорость движения слоёв жидкости в муфте возрастает, что приводит к сгущению жидкости. Как следствие через муфту от задних колёс передаётся больший вращающий момент. Когда жидкость почти полностью затвердевает, через муфту передаётся максимальный момент.

Весьма необычным проявлением свойств неньютоновских высоковязких жидкостей (растворов каучука, целлюлозы, крахмала, поро-

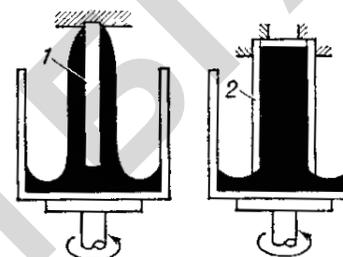


Рис. 6.4. Проявление эффекта Вайссенберга в ротационных системах:
1 – вал; 2 – полный вал

ристого битума, некоторых пищевых продуктов) является эффект Вайссенберга. Он заключается в следующем: при частичном погружении вращающегося вала в сосуд с такой жидкостью последняя «собирается» к валу и начинает подниматься по нему (или же продавливаться внутрь полого вала), причем тем интенсивнее, чем выше скорость вращения (рис. 6.4).

Эффект Вайссенберга имеет практическое значение. Для переработки расплавов полимеров традиционно используются червячные экструдеры. Однако для ряда высоковязких полимеров (полистирольных пластиков и полиолефинов) более эффективно применять бесчервячные дисковые экструдеры, работа которых основана на этом эффекте. В таких экструдерах за счет интенсивного сдвигового деформирования происходит механодеструкция полимера, приводящая к увеличению низкомолекулярной фракции, выполняющей роль смазки, что улучшает текучесть полимерного материала. Преимущество дисковых экструдеров состоит в том, что полимеры с большей вязкостью подвергаются более интенсивному сдвигу, тем самым достигается более высокая гомогенность расплава.

6.2. Электро- и магнитореологические жидкости

Электрореологические жидкости обладают способностью к быстрому обратимому изменению вязкости под действием электрического поля. Они представляют собой суспензии, состоящие из частиц поля-

ризующихся материалов, распределенных в диэлектрических жидкостях. В качестве дисперсной фазы широко применяется кремнезем с размерами частиц не более 1 мкм. В последнее время в качестве дисперсной фазы все чаще используются наноматериалы. Дисперсионными средами могут служить неполярные или слабополярные органические жидкости с достаточно высоким электрическим сопротивлением, например, светлые масла (вазелиновое, трансформаторное, растительные масла (касторовое), диэфиры (дибутилсебацат), керосин, загущенный малыми добавками полиизобутилена, и др.

В отсутствие электрического поля электрореологические жидкости ведут себя как большинство обычных суспензий, проявляя при течении ньютоновские свойства. Однако при наложении электрического поля в них практически мгновенно происходит резкое (на несколько порядков) увеличение вязкости за счет образования цепочечных структур, направленных параллельно силовым линиям электрического поля. Сопротивление электрореологических жидкостей сдвигу отражает комбинированное действие поляризационных и вязкостных сил, дающих напряжение сдвига, препятствующее течению. При приложении электрического поля вязкость электрореологических жидкостей уменьшается с ростом скорости сдвига, что соответствует псевдопластичному течению жидкости.

Электрореологический эффект связан с механизмом поляризации, локальным смещением заряженных частиц в кристаллической решетке вещества наполнителя под действием электрического поля. Он не проявляется заметно вплоть до некоторой пороговой напряженности электрического поля $E_{кр}$, величина которой зависит от состава суспензии и температуры. Нагрев снижает вязкость и с ростом температуры влияние электрического поля постепенно нивелируется. Электрореологический эффект наблюдается как в постоянных, так и в переменных полях. При увеличении частоты поля вязкость вначале остается неизменной, затем падает. Вид зависимости эффекта от частоты зависит от состава дисперсной системы.

Магнитореологические жидкости представляют собой суспензии, состоящие из частиц ферромагнитных или парамагнитных материалов, например, карбонильного железа, как правило, с диаметром больше, чем 0,1 мкм (чаще всего размером от 3 до 8 мкм), диспергированных в жидкости-носителе, например, в синтетическом или минеральном масле, воде или гликоле (обычно в количестве от 20 до 40 об.%).

Магнитореологические жидкости проявляют свойства, подобные тем, которые обычно наблюдаются у электрореологических жидкостей. Как и электрореологические жидкости, они способны существенно изменять свою вязкость, но под действием не электрического, а магнитного поля. В отсутствие внешнего магнитного поля частицы имеют случайное распределение (рис. 6.5, а). Под воздействием магнитного поля частицы намагничиваются и выстраиваются в цепочки, которые ориентируются по направлению действия магнитного поля (рис. 6.5, б). Ориентация цепочек может изменяться при наличии напряжений сдвига (рис. 6.5, в). Образование цепочек препятствует свободному перемещению суспензии и приводит к увеличению вязкости жидкости более чем в 10^5 раз. В отсутствие магнитного поля частицы возвращаются в неорганизованное, свободное состояние, и вязкость жидкости соответственно уменьшается.

Поверхностно-активное
вещество

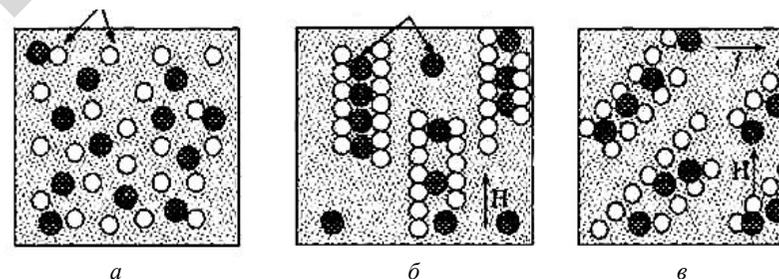


Рис. 6.5. Стадии проявления магнитореологического эффекта:

- а – случайное распределение частиц в отсутствие внешнего магнитного поля;
- б – выстраивание частиц в цепочки под действием магнитного поля;
- в – положение, приобретаемое частицами вследствие действия магнитного поля и напряжений сдвига

Электрореологические жидкости благодаря способности обратно изменять свои свойства при наложении электрического поля, переходя от жидкотекучего состояния к вязкопластичному в течение миллисекунд, находят применение в качестве рабочих тел электрически управляемых механических передаточных устройств (демпферов, сцеплений, захватов, клапанов и т.п.) в различных областях современной техники.

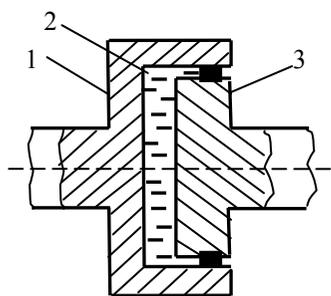


Рис. 6.6. Муфта с электро-
реологической жидкостью:
1 и 3 – ведущая и ведомая
полумуфты; 2 – электро-
реологическая жидкость

На рис. 6.6 показана конструктивная схема муфты, состоящей из ведущей и ведомой полумуфт из электропроводного материала, пространство между которыми заполнено электро-реологической жидкостью. Работа муфты основана на свойстве электро-реологической жидкости обратимо увеличивать вязкость под действием электрического поля, создаваемого импульсным генератором. При этом вращающий момент между полумуфтами передается только в моменты импульсов, когда образуется жесткая связь между полу-

муфтами в синхронном режиме. Характер и форма воздействующего импульсного поля регулируется путем изменения частоты, скважности или формы импульсов. Поскольку время реакции жидкости на воздействующее электрическое поле крайне мало, то вращение ведомой полумуфты хотя и имеет дискретный характер, но при достаточно большой частоте импульсов практически непрерывно и не зависит от изменения нагрузки на ведомой полумуфте.

Магнито-реологические жидкости имеют те же основные области применения, что и электро-реологические жидкости. При этом они обладают рядом преимуществ перед электро-реологическими. В частности, они проявляют более высокие пределы текучести, и, следовательно, способны производить более высокие демпфирующие силы. Кроме того, они активируются магнитными полями, которые довольно легко получаются с помощью простых низковольтных электромагнитных катушек, в то время как для эффективной работы электро-реологических жидкостей требуются дорогие высоковольтные источники питания.

Электро- и магнито-реологические жидкости наиболее широко применяются в транспортных средствах, особенно высоконагруженных, имеющих на борту специальное оборудование. Обычно они при эксплуатации подвергаются механическим воздействиям (вибрации, удары, линейные ускорения) в различных направлениях.

При этом упругие и демпфирующие характеристики традиционно используемых систем пассивного поддрессирования транспортных средств остаются неизменными и подбор оптимальных параметров для различных условий нагрузок является крайне затруднительным или практически невозможным.

Улучшить характеристики демпфирования позволяют виброзащитные системы активного поддрессирования, с помощью которых можно решать проблемы гашения случайных и периодических воздействий различного характера. Для создания таких систем перспективно применять электро- и магнито-реологические демпферы, характеризующиеся широким диапазоном изменения демпфирующей способности, возможностью одновременного демпфирования колебаний в нескольких направлениях, простотой конструкции. Их можно эффективно использовать для гашения вибраций, например, кабин большегрузных автомобилей, а также подвесок двигателей и сидений водителей. Амортизаторы с электро- или магниточувствительной рабочей жидкостью, обеспечивая значительное снижение колебаний, продольную и поперечную раскачку кузова автомобиля, являются особенно востребованными для комплектации медицинских, спасательных и аварийных автомобилей.

Для регулирования скорости движения и расхода рабочей жидкости в гидравлических системах машин и аппаратов обычно применяются гидравлические дроссели, в которых за счёт изменения проходного сечения потока жидкости создаётся дополнительное гидравлическое сопротивление. Благодаря этому обеспечивается необходимый перепад давлений на тех или иных элементах гидросистем, а также изменяется величина потока жидкости, проходящего через дроссель.

На рис. 6.7. приведена схема магнито-реологического дросселя с кольцевым рабочим зазором. Дроссель состоит из электромагнитной катушки, сердечника и корпуса из магнитной стали, которые выполняют функции магнитопровода. Ток, протекающий через обмотку катушки, вызывает появление магнитного поля и соответственно магнитного потока через магнитопровод. Магнитный поток замыкается через зазор и увеличивает динамический предел текучести магнито-реологической жидкости, протекающей через зазор. Замена подвижных механических элементов дросселя прямым воздействием магнитного поля на магнито-реологическую жидкость

обеспечивает существенное улучшение частотной характеристики дросселя, упрощает его конструкцию и повышает надежность.

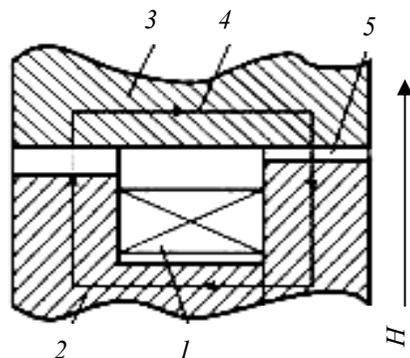


Рис. 6.7. Схема магнитореологического дросселя с кольцевым рабочим зазором:
1 – электромагнитная катушка;
2 – сердечник; 3 – корпус;
4 – магнитный поток; 5 – рабочий зазор

На основе магнитореологических жидкостей создают электропроводящие ячейки переключающих устройств, которые позволяют исключить эффект возникновения электрической искры (пиковый бросок напряжения), возникающий в традиционных переключающих устройствах при подключении или отключении нагрузки, что особенно важно для предотвращения возникновения пожарной и

взрывоопасной ситуации. Это явление ведет к разрушению контактных электродов, образованию на них нагара, значительному ухудшению работы, а также выходу электронного оборудования из строя. В данном случае электрический ток проходит через огромное количество электропроводящих цепочек магнитореологической суспензии, возникающих под действием магнитного поля. Время образования этих цепочек довольно значительно, так что контактное сопротивление магнитореологической ячейки в момент ее включения и выключения изменяется плавно, что исключает возникновение дуги при пиковых бросках напряжения.

Одним из главных преимуществ переключателя на основе магнитореологической электропроводящей ячейки перед традиционной конструкцией является отсутствие большого количества различных движущихся деталей, что позволит создавать устройства с большей вибростойкостью, обеспечив их надежность для применения в специальной технике, испытывающей сильные перегрузки.

На рис. 6.8 показана схема электропроводящей ячейки с магнитореологической жидкостью в герметичном диэлектрическом контейнере, по краям которого расположены электропроводящие пластины. Эти пластины непосредственно контактируют с магнитореологической жидкостью и соединяются с электрической цепью. В отсутствие магнитного поля магнитные частицы изолированы друг

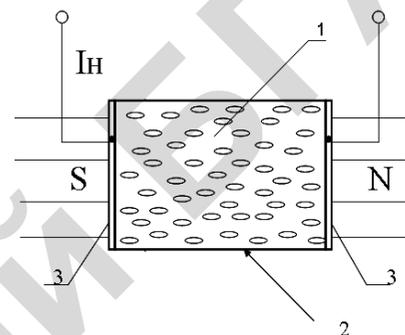


Рис. 6.8. Магнитореологическая электропроводящая ячейка:
1 – магнитореологическая жидкость;
2 – контейнер; 3 – пластины

от друга и между ними находится неэлектропроводная жидкая среда. В этом состоянии электрический ток не проходит через ячейку. При воздействии магнитного поля магнитные частицы выстраиваются в цепочки и становятся проводником электрического тока.

При производстве высокоточных стеклянных линз (а также полупроводниковых пластин, керамических деталей и других подобных изделий) применяются методы финишной обработки, которые в традиционных вариантах реализации, например, с использованием шлифовальных кругов, являются очень дорогими и трудоемкими.

Одним из основных препятствий в изготовлении таких изделий является то, что они выполняются из хрупких материалов, которые могут треснуть во время обработки. Между тем даже одна микротрещина может существенно снизить качество линзы и сделать ее непригодной для дальнейшего использования.

Для преодоления указанных трудностей эффективно использовать технологию магнитореологической обработки (рис. 6.9 и 6.10).

Согласно схеме процесса магнитореологической обработки выпуклые, вогнутые или плоские заготовки помещаются над опорной поверхностью. Слой магнитореологической жидкости располагается на внешней части вращающегося диска. Под воздействием магнитного поля в рабочем зазоре происходит ориентирование абразивных частиц в жидкости, благодаря чему формируется зона обработки. Устранение микронеровностей и дефектов поверхности обеспечива-

ется благодаря повороту линзы в зоне обработки относительно своей оси. Удаление материала происходит за счет создания жидкостью напряжений сдвига на обрабатываемой поверхности.

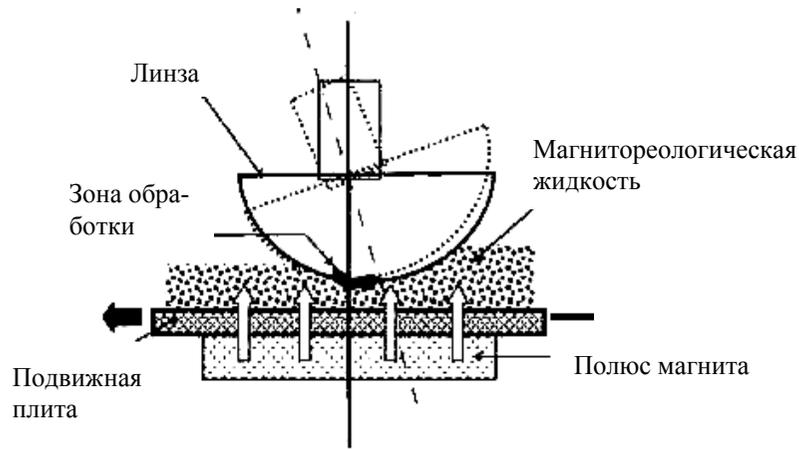


Рис. 6.9. Схема процесса магнитореологической обработки

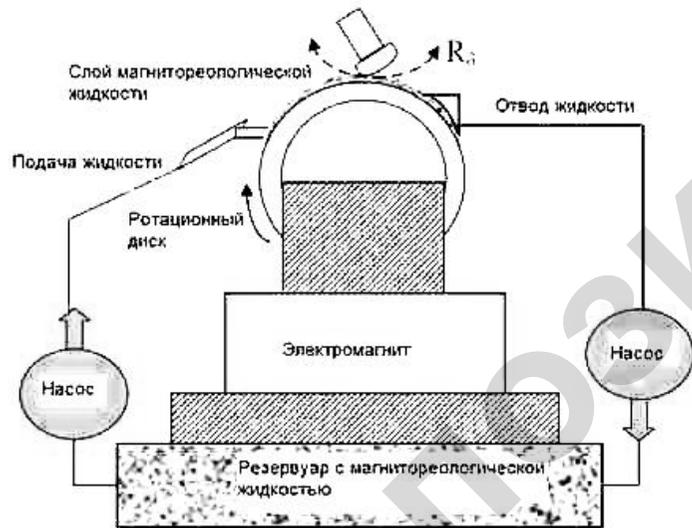


Рис. 6.10. Установка для магнитореологической обработки

Финишная обработка поверхностей с помощью магнитореологических жидкостей имеет следующие преимущества по сравнению с традиционными методами обработки: во-первых, силы, действующие на обрабатываемую поверхность, имеют гораздо меньшие значения и, кроме того, они регулируются с помощью магнитного поля; во-вторых, магнитореологическая жидкость удаляет тепло и стружку из зоны обработки и, кроме того, автоматически приспосабливается к форме обрабатываемой поверхности, копируя ее.

6.3. Магнитные жидкости

Магнитные жидкости (или феррожидкости) представляют собой высокодисперсные системы из ферромагнитных или ферримагнитных частиц в жидких основах (органические и неорганические жидкости, вода). Каждая частица покрывается слоем поверхностно-активного вещества (ПАВ), который изолирует частицы друг от друга и не даёт им слипаться (рис. 6.11). В результате получается устойчивая и очень чувствительная к внешнему магнитному полю двухфазная жидкая среда, свойства которой близки к свойствам однородной жидкости.

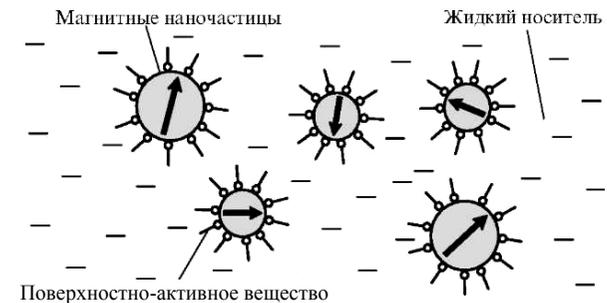


Рис. 6.11. Принципиальная схема строения магнитных жидкостей: характерный размер (2–20 нм) магнитных наночастиц, покрытых оболочкой ПАВ, соответствует их однодомному состоянию намагниченности, обозначенному стрелками

Термин «магнитные жидкости» был предложен С. Пейпеллом из Национального управления воздухоплавания и астронавтики (НАСА, США) в середине 1960-х годов.

Следует заметить, что коллоидные растворы, содержащие ультрамикроскопические магнитные частицы, а также способы их приготовления были известны намного ранее. Так, в 1931 году американский физик Ф. Биттер впервые непосредственно в микроскоп наблюдал магнитные домены, используя в своих экспериментах суспензию, содержащую мелкие ферромагнитные частицы, которая наносилась на ферромагнитный кристалл.

Принципиальной особенностью магнитных жидкостей является размер дисперсных частиц, который варьируется от 3 до 20 нм и более, в зависимости от используемого магнитного вещества. Именно это обстоятельство в совокупности с правильно подобранным ПАВ обуславливает их высокую стабильность. В магнитных жидкостях не происходит фазового расслоения во внешнем магнитном поле, и после снятия поля они практически полностью восстанавливают свои первоначальные характеристики. Это существенно отличает магнитные жидкости от магнитореологических жидкостей, представляющих собой магнитные суспензии, состоящие из магнитных частиц размером 1–10 мкм. Магнитореологические жидкости практически затвердевают при приложении магнитного поля, и их повторное использование требует передиспергирования слипшихся частиц в жидкие основы. С физической точки зрения, обозначенное различие определяется близостью в магнитных жидкостях энергии притяжения между коллоидными частицами к тепловой энергии частиц (броуновское отталкивание). Частицы в магнитореологической жидкости, имеющие в основном микрометровые размеры, оказываются слишком тяжелыми, чтобы броуновское движение поддерживало их во взвешенном состоянии, и поэтому со временем оседают из-за естественной разности в плотности частиц и несущей жидкости. При приложении магнитного поля магнитные жидкости не проявляют структурирования частиц или развития сопротивления потоку подобно магнитореологическим жидкостям. Вместо этого, магнитные жидкости испытывают действие объемной силы, которая пропорциональна градиенту магнитного поля и вызывает притяжение магнитной жидкости как целого в области с высокой напряженностью магнитного поля.

Другой важной особенностью магнитных жидкостей является однодоменное состояние спонтанной намагниченности их частиц,

как следствие малости их размеров, что обуславливает близкое к суперпарамагнитному поведение магнитных жидкостей.

Эффект суперпарамагнетизма в магнитных жидкостях проявляется в особом изменении магнитных свойств наноразмерных магнитных частиц, когда при уменьшении их размера ниже некоторого критического значения их разбиение на домены становится энергетически невыгодным и, как следствие, полидоменные наночастицы превращаются в однодоменные. Магнитные жидкости представляют систему однодоменных частиц с однофазной намагниченностью, если их температура T остается ниже точки Кюри для ферромагнетиков T_c . Магнитный момент каждой частицы хаотически переориентируется относительно её кристаллографических направлений из-за тепловых флуктуаций. Суперпарамагнитная восприимчивость, характеризующая способность намагничиваться во внешнем магнитном поле, в магнитных жидкостях при комнатной температуре в $\sim 10^4$ раз превышает восприимчивость обычных жидкостей.

При нагревании магнитных жидкостей выше T_c их магнитная восприимчивость существенно уменьшается. Этот факт лежит в основе явления термомагнитной конвекции. Слои магнитной жидкости с $T < T_c$, обладая большей магнитной восприимчивостью, способны втягиваться в области с большей напряженностью магнитного поля, вытесняя более нагретые слои (с $T > T_c$). Так возникает термомагнитная конвекция, которая по интенсивности может во много раз превосходить обычную гравитационную конвекцию, причём величину и направление термомагнитной конвекции можно изменять при помощи магнитного поля. Термомагнитную конвекцию можно использовать, например, для увеличения теплообмена в силовых трансформаторах, применяя магнитную жидкость на основе трансформаторного масла.

Объёмная доля магнитных частиц в магнитных жидкостях может достигать 25 %. В качестве диспергируемых магнитных материалов в магнитных жидкостях используется широкий диапазон веществ с локальной спонтанной намагниченностью, включая оксиды железа (магнетит Fe_3O_4), ферриты, соединения кобальта и никеля. В качестве дисперсионной среды служит вода, углеводородные и кремнийорганические жидкости. Существуют также магнитные жидкости на основе вакуумного, трансформаторного, вазелинового масел и т.д. Для создания электропроводных магнитных

жидкостей в качестве дисперсионной среды используют ртуть или эвтектические сплавы индий – галлий – олово, содержащие частицы Fe, Ni, Co, стабилизированные оловом, висмутом, литием. Наибольшее распространение получили магнитные жидкости на основе магнетита (Fe_3O_4), диспергированного в керосине и стабилизированного олеиновой кислотой.

Как указывалось выше, для обеспечения агрегативной устойчивости, т.е. для предотвращения слипания магнитных частиц, в суспензию вводят стабилизаторы – поверхностно-активные вещества. Обычно ПАВ состоят из полярных органических молекул, создающих на поверхности частиц адсорбционно-сольватные защитные слои, препятствующие сближению и слипанию частиц под действием межмолекулярных сил (близкодействующих сил притяжения). На рис. 6.12 схематично показаны структуры частиц магнитных жидкостей, соответствующие основным видам стабилизации жидкостей.

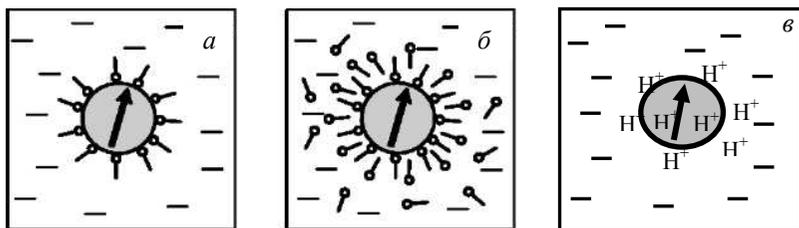


Рис. 6.12. Основные типы стабилизации магнитных жидкостей: а – одиночная стерическая; б – двойная стерическая; в – ионная (электростатическая)

Стабилизация магнитных жидкостей на основе органических неполярных растворителей (бензол, гексан, толуол, декалин) осуществляется посредством формирования одиночного слоя ПАВ на поверхности магнитных частиц (рис. 6.12, а) благодаря хемосорбции ПАВ. Классическим ПАВ для такой цели является олеиновая кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) – ненасыщенная монокарбоновая кислота с длиной молекулы около 1,8 нм. Соответствующая оболочка обеспечивает достаточное незлектростатическое (стерическое) отталкивание между частицами.

В полярных жидких основах, в том числе в воде, взаимодействие между лиофильной головой ПАВ и жидкостью конкурирует с ад-

сорбцией головы ПАВ на поверхности магнитных частиц. Для предотвращения десорбции ПАВ используется двойная стерическая стабилизация, при которой для описанных выше частиц с одним слоем ПАВ формируют второй слой ПАВ за счёт его физической адсорбции на первом слое (рис. 6.12, б). При этом требуется избыток второго ПАВ в растворе. Стабилизация такого рода из-за полярности компонентов раствора (как растворителя, так и ПАВ) не может быть полностью стерической. На границе раздела оболочка-растворитель в той или иной степени всегда присутствует некоторый наведённый заряд, который вносит дополнительный вклад в стабилизацию через образование двойного электрического слоя вокруг частиц. В водной основе может быть реализована чисто электростатическая стабилизация (рис. 6.12, в) за счёт ионов H^+ , OH^- или ионосодержащих групп (например, цитрата иона $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})^{3-}$) на поверхности частиц. Данный класс магнитных жидкостей обладает высокой чувствительностью к pH и ионной силе жидкой основы.

В качестве стабилизирующей оболочки вокруг магнитных частиц, главным образом для биомедицинских применений, используют также различные полимеры. Интерес к данному виду стабилизации обусловлен следующими двумя факторами. Во-первых, частицы с полимерным покрытием легче поддаются функционализации, т.е. присоединению к ним химических групп, требуемых в тех или иных применениях. Во-вторых, частицы, внедряемые в живые организмы, должны быть биосовместимыми (т.е. не вызывать реакции иммунной системы и не быть токсичными), что можно более эффективно достигнуть при использовании соответствующих полимерных молекул.

Величина магнитной восприимчивости магнитной жидкости повышается при увеличении размера магнитных частиц и их объёмной концентрации в суспензии. Размер частиц около 10 нм является оптимальным, так как это наибольший размер, при котором частицы ещё не слипаются из-за магнитного диполь-дипольного взаимодействия при комнатных температурах (слипанию частиц препятствует их тепловое движение).

Эффект притяжения магнитной жидкости к магниту широко используется в различных устройствах.

Сила магнитного притяжения, действующая на единичный объём магнитной жидкости, равна произведению её намагничённости

на градиент магнитного поля и направлена вдоль этого градиента. Поэтому немагнитные тела легко всплывают в магнитной жидкости, находящейся в магнитном поле с градиентом вдоль направления силы тяжести. Это явление используют при создании сепараторов цветных металлов и других немагнитных материалов.

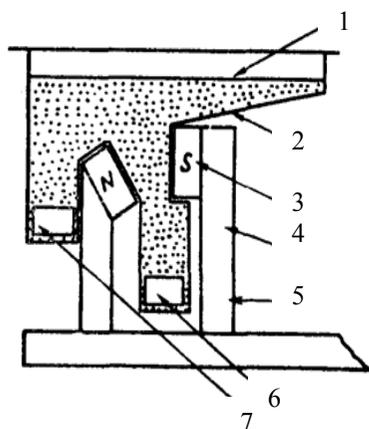


Рис. 6.13. Схема установки для магнитожидкостной сепарации немагнитного материала по плотности: 1 – магнитная жидкость; 2 – сепаратор; 3 – постоянный магнит; 4 – магнитопровод; 5 – суппорт (ползун); 6 – контейнер для осажденного материала; 7 – контейнер для всплывшего материала

На рис. 6.13 показана схема установки для сепарации по плотности немагнитных веществ в магнитной жидкости. Два постоянных магнита установлены таким образом, что в вертикальном направлении расстояние между разноименными полюсами увеличивается. Когда разделяемые вещества помещают в сепаратор, они начинают двигаться вдоль направления, по которому напряженность магнитного поля снижается. Таким образом, с помощью неоднородного магнитного поля осуществляют седиментационное разделение веществ, т. е. сепарацию по плотности.

На основе использования магнитных жидкостей создаются различные системы герметизации, в частности, герметичные подшипники скольжения, а также подвижные вакуумные уплотнения, выдерживающие высокий перепад давлений.

На рис. 6.14 схематично показаны магнитожидкостные герметизаторы, применяемые в устройствах с

вращающимися валами. Обычно для герметизации вращающихся валов используются механические и масляные герметизаторы, назначение которых состоит в уменьшении утечки веществ (в особенности смазочных масел или газов). Герметизация валов с помощью магнитных жидкостей позволяет свести объем утечек практически к нулю, причем, как при неподвижном, так и при вращающемся вале.

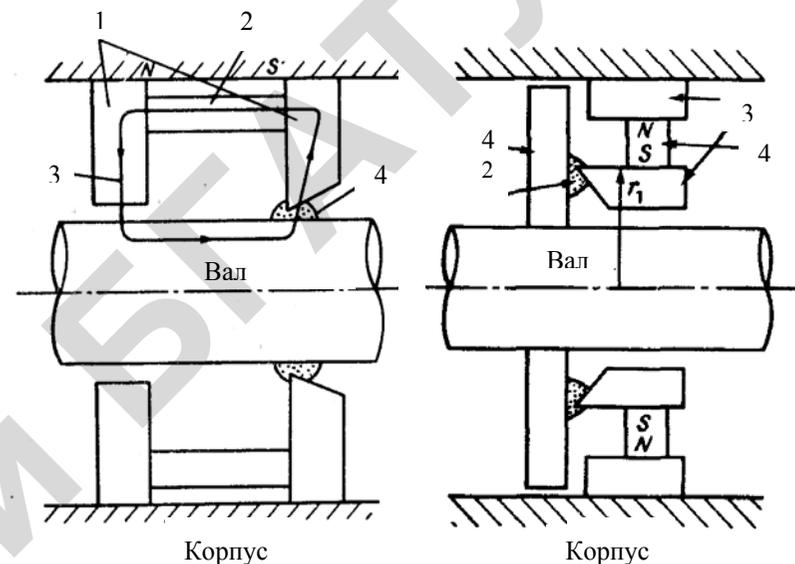


Рис. 6.14. Схемы магнитожидкостных герметизаторов: размещение магнитной жидкости между валом и полюсным наконечником (а) и насадкой на вал и полюсным наконечником (б); 1 – полюсные наконечники; 2 – постоянный магнит; 3 – магнитный поток; 4 – насадка на вал; 5 – магнитная жидкость

На рис. 6.14, а изображена конструкция герметизатора, основу которой составляют два блока магнитных полюсов (полюсных наконечников), изготовленных в виде двух дисков из магнитного материала. Между полюсными наконечниками установлен постоянный кольцевой магнит, намагниченный в осевом направлении. Так как герметизируемый вал также изготовлен из магнитного материала, то образуется магнитная цепь, замыкающая магнитный поток (на рисунке обозначена стрелками). Один из полюсных наконечников имеет заостренную форму, и в зазоре между валом и заостренной кромкой наконечника напряженность магнитного поля возрастает. В этот зазор помещается магнитная жидкость, которая полностью его заполняет, втягиваясь в область сильного магнитного поля. В результате магнитная жидкость образует уплотнительное кольцо.

На рис. 6.14, б изображена конструкция герметизатора, которая по принципу действия аналогична показанной на рис. 6.14, а, одна-

ко для создания замкнутой магнитной цепи в случае, когда вал изготовлен из немагнитного материала, на него надевается насадка из магнитного материала.

Магнитожидкостные герметизаторы валов имеют следующие достоинства:

- высокую герметичность. Размеры промежутков между вращающимися и неподвижными частями имеют размеры молекул (например, при герметизации вакуумной камеры независимо от того, неподвижен вал или вращается, обеспечивается вакуум до 10^{-6} Па);

- отсутствие загрязнения объема частицами герметизирующего материала, а также отсутствие тепловыделения и сильных шумов, что обычно имеет место в механических герметизаторах при трении твердых тел;

- отсутствие необходимости обрабатывать контактирующие поверхности с высокой точностью, что является важным требованием в случае масляных и механических герметизаторов.

С использованием магнитных жидкостей связано создание демпферных устройств. На рис. 6.15 представлена схема демпфера с магнитной жидкостью, заполняющей цилиндр, в который вводится поршень, представляющий собой своеобразную обойму, состоящую из нескольких постоянных магнитов, выполненных в виде тонких круглых пластин, N- и S-полюса которых располагаются близко один к другому. Постоянные магниты поршня создают сильно неоднородное магнитное поле, которое воздействует на магнитную жидкость, окружающую поршень, и в результате ее эффективная вязкость сильно возрастает. Затем, при возвратно-поступательных (по вертикали) перемещениях поршня, внутреннее трение в магнитной жидкости, заполняющей пространство ме-

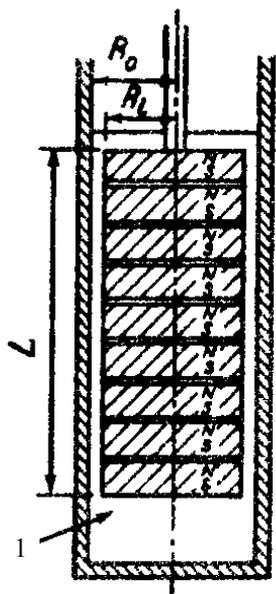


Рис. 6.15. Схема магнито-жидкостного демпферного устройства:

1 – магнитная жидкость

нее трение в магнитной жидкости, заполняющей пространство ме-

жду поршнем и цилиндром, приводит к диссипации кинетической энергии внешних вибраций.

Магнитные жидкости могут применяться в гидравлических системах, в частности, для перекрытия канала или регулирования расхода, а также для перемены направления потока жидкой среды в трубопроводе. На рис. 6.16 изображена труба, разделенная на два

канала, по одному из которых протекает рабочая жидкость. В расширенную часть трубы при помощи внешнего магнита введена и удерживается там магнитная жидкость, выполняющая роль перекрывающего клапана. Таким образом, один из каналов закрыт, и жидкость по нему не протекает. Очевидно, что с помощью магнита можно перевести магнитную жидкость в другой канал трубопровода и перекрыть его, освободив первый.

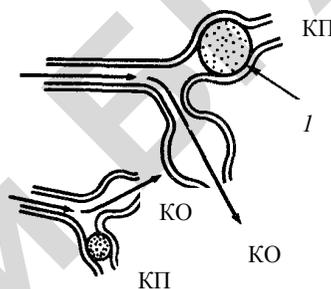


Рис. 6.16. Магнито-жидкостный двухходовой клапан:

1 – шаровидный клапан из магнитной жидкости; КО – канал открыт; КП – канал перекрыт

На рис. 6.17 изображена схема применения магнитной жидкости в качестве предохранительного клапана в трубопроводе. Действие клапана основано на удержании магнитной жидкости в заданном участке трубы с помощью электромагнита, магнитное поле которого регулируется. Из-за того, что труба расположена вертикально, жидкая среда, накапливающаяся над магнито-жидкостным клапаном, удерживается только до достижения некоторого определенного уровня. Как только этот уро-

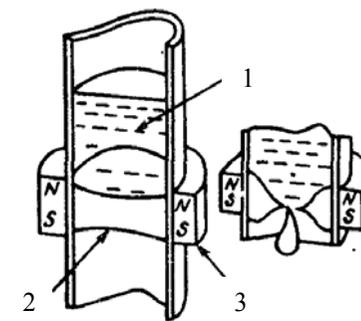


Рис. 6.17. Магнито-жидкостный предохранительный клапан:

1 – перекрытая клапаном жидкая среда; 2 – магнитная жидкость; 3 – электромагнит

вень превышает, клапан под действием силы тяжести открывается и удерживаемая им жидкость просачивается вниз.

На основе использования магнитных жидкостей можно создавать различные типы датчиков: датчики вращения, датчики угла наклона, датчики ускорения, датчики частоты вращения и др.

Принцип действия датчика вращения поясняется на рис. 6.18. Датчик выполнен в виде герметически закрытого цилиндра, в который залита магнитная жидкость. Когда цилиндр находится в покое, магнитная жидкость скапливается на дне. Когда же цилиндр вращается, магнитная жидкость под действием центробежной силы прижимается к его внутренней поверхности и образует на ней довольно толстый слой. При этом в непосредственной близости от магнитного датчика появляется магнитный материал и концентрируется магнитное поле. Магнитный датчик реагирует на магнитное поле и сигнализирует о вращении цилиндра.

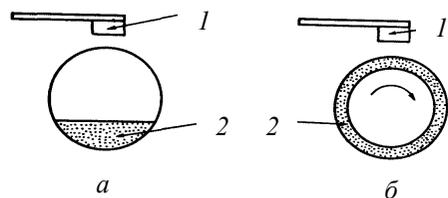


Рис. 6.18. Центробежный датчик вращения объекта:
а – состояние покоя; б – состояние вращения; 1 – магнитный датчик;
2 – магнитная жидкость

Принцип действия датчика угла наклона поясняется на рис. 6.19. Магнитная жидкость находится в U-образной трубке, на одном колене которой имеются первичная и вторичная обмотки, образующие дифференциальный трансформатор. Когда по первичной обмотке проходит переменный ток, во вторичной обмотке возникает переменное напряжение. Уровень магнитной жидкости достигает приблизительно половины высоты обмотки трансформатора. Напряжение, индуцируемое во вторичной обмотке, зависит от взаимной индукции первичной и вторичной катушек: чем больше коэффициент взаимной индукции, тем выше напряжение. Когда контролируемая поверхность расположена горизонтально, уровни магнит-

ной жидкости в обоих коленах трубки, служащей сердечником, одинаковы. Как только поверхность приобретает наклон, уровни жидкости меняются, причем изменение высоты столба магнитной жидкости на стороне трансформатора приводит к изменению взаимной индуктивности и, следовательно, к изменению напряжения во вторичной обмотке. По величине этого изменения можно определять угол наклона поверхности.

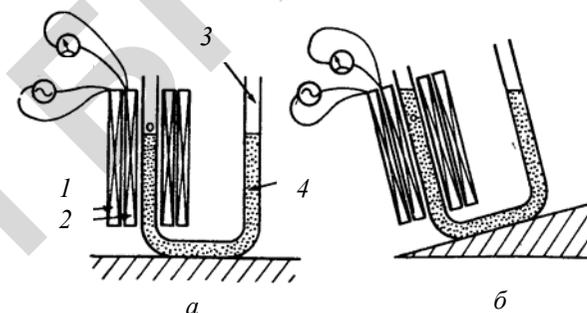


Рис. 6.19. Датчик угла наклона объекта:
1 – первичная обмотка; 2 – вторичная обмотка; 3 – U-образная трубка;
4 – магнитная жидкость

Датчик ускорения (акселерометр) содержит первичную и вторичную обмотки, которые образуют дифференциальный трансформатор и охватывают трубку, наполненную магнитной жидкостью (рис. 6.20). Когда трубка находится в состоянии покоя или вращается с постоянной скоростью, то поверхность жидкости горизонтальна. Если же возникает ускорение a в направлении, перпендикулярном оси трубки, то поверхность наклоняется под углом Θ , причем

$$\operatorname{tg} \Theta = - a / g,$$

где g – ускорение силы тяжести.

Таким образом, при ускоренном движении трубки положение свободной поверхности магнитной жидкости изменяется, что вызы-

вает соответствующие изменения коэффициента взаимной индукции, а значит, и напряжения, индуцируемого во вторичной обмотке.

Датчик частоты вращения по конструкции подобен датчику ускорения. Когда основной элемент конструкции – трубка – вращается, поверхность магнитной жидкости под действием центробежной силы становится вогнутой (рис. 6.21). При этом коэффициент взаимной индукции также изменяется, а вместе с ним изменяется и электрическое напряжение во вторичной катушке. Как следствие, становится возможным контролировать скорость вращения трубки.

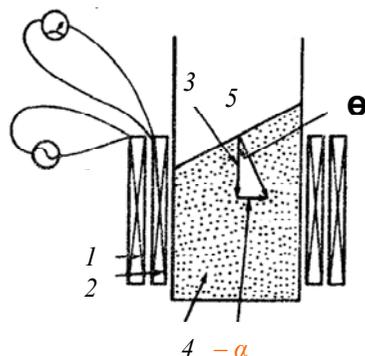


Рис. 6.20. Датчик ускорения объекта:

- 1 – первичная обмотка;
- 2 – вторичная обмотка;
- 3 – ускорение под действием силы тяжести g ;
- 4 – магнитная жидкость;
- 5 – поверхность жидкости

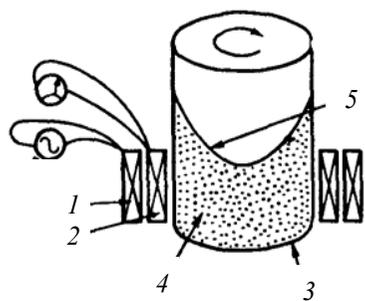


Рис. 6.21. Датчик частоты вращения объекта:

- 1 – первичная обмотка;
- 2 – вторичная обмотка;
- 3 – вращающийся цилиндр;
- 4 – магнитная жидкость;
- 5 – поверхность жидкости

В электрических или магнитных полях магнитные жидкости становятся подобными одноосным кристаллам, проявляя анизотропию тепло- и электропроводности, вязкости, а также анизотропию оптических свойств (двулучепреломление, дихроизм, анизотропия рассеяния). Эти эффекты связаны с ориентацией вдоль внешнего электрического или магнитного поля несферических частиц, а также с их выстраиванием в плотные цепочки, направленные вдоль поля. Величины электро- и магнитооптических эффектов в магнитных жидкостях на 6 порядков превосходят аналогичные ве-

личины в обычных жидкостях, поскольку объём наночастиц в 10^6 раз превышает объём молекул.

В скрещенных электрических и магнитных полях магнитные жидкости подобны двуосному кристаллу, в котором оптическую анизотропию можно изменять как по величине, так и по направлению. При определенном соотношении между электрическим и магнитными полями, направленными перпендикулярно друг к другу, наблюдается эффект компенсации оптической анизотропии. Этот эффект используют для визуализации и измерения электростатических полей (путем измерения компенсирующего магнитного поля). Кроме того, для визуализации магнитных полей можно использовать скрещенные поляроиды с помещенным между ними слоем магнитной жидкости. Магнитные жидкости применяют для визуализации доменных стенок в ферромагнетиках, а также для наблюдения скрытых дефектов в непрозрачных магнитных материалах.

Большие перспективы имеет применение магнитных жидкостей в медицине, в частности, для направленного транспорта лекарств, герметизации поврежденных участков внутренних органов, создания локальной гипертермии и т.д.

ГЛАВА 7 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

7.1. Наносенсоры

Наносенсорами называются аналитические устройства, содержащие чувствительные наноэлементы, воспринимающие и преобразующие параметры анализируемого объекта в пригодный для практического использования сигнал, обычно электрический, хотя возможно и иной по природе, например, оптический сигнал.

По типу анализируемых объектов (воспринимаемых и преобразуемых параметров) наносенсоры подразделяются на три основных класса: физические наносенсоры – детектируют физические параметры анализируемых объектов; химические наносенсоры – детектируют химический состав анализируемых объектов, наличие химических веществ в окружающей среде; биологические наносенсоры (бионаносенсоры) – детектируют физиологическое состояние анализируемых объектов, наличие биологических веществ в окружающей среде.

При создании наносенсоров широко используются разнообразные наноматериалы, обладающие интеллектуальными свойствами.

Физические и химические наносенсоры

Для контроля температуры применяются наносенсоры в виде пленок на основе многостенных углеродных нанотрубок, характеризующихся температурной зависимостью проводимости.

Для контроля влажности применяются керамические наносенсоры, действие которых основано на зависимости электропроводности керамики от влажности. Наиболее эффективно использовать наносенсоры на основе нанопористой керамики, так как они характеризуются высокой чувствительностью благодаря большой площади поверхности, доступной для адсорбции воды. В этом отношении особенно перспективны нанопористые пленки оксида алюминия (рис. 7.1). Наносенсоры подобного типа также могут использоваться для контроля содержания аммиака в потребляемой растениями воде.

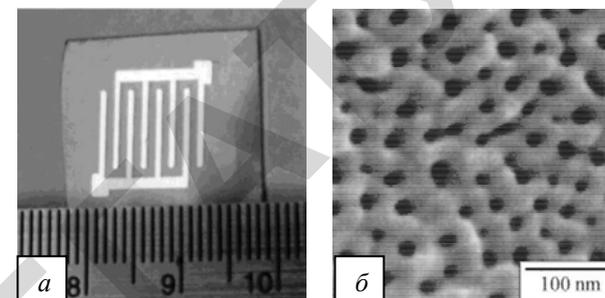


Рис. 7.1. Типичный вид сенсора влажности (а) на основе пленки из нанопористого оксида алюминия (б):
а – масштаб метки 1 мм; б – средний диаметр пор 22,7 нм

Для определения химического состава газовых сред применяются наносенсоры, конструкцию которых составляют изолирующая подложка, размещаемая на подложке пластинка нагревательного элемента и нанесенная на пластинку нанопленка из полианилина (рис. 7.2). Принцип действия таких наносенсоров состоит в том, что проводимость полианилиновой пленки при нагревании меняется в зависимости от состава газовой смеси, молекулы которой адсорбируются полианилином.

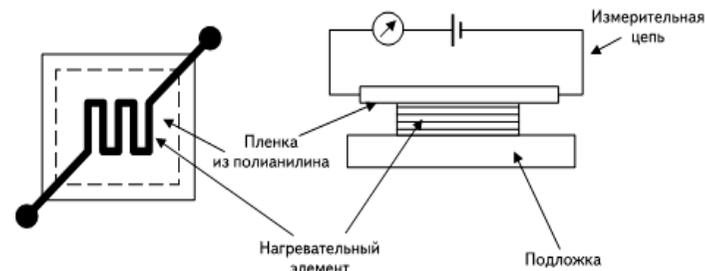


Рис. 7.2. Схема сенсора на основе нанопленки полианилина

Для определения химического состава газовых и жидких сред применяются наносенсоры на основе кремниевой нанопроволоки (рис. 7.3). Кремний, окисляясь на воздухе, покрывается слоем SiO_2 , в результате чего проводимость нанопроволоки меняется. Если поместить такую нанопроволоку в газовую или жидкую среду, то на

этот слой будут осаждаться молекулы газа или растворенных в жидкости веществ, что также вызывает изменение проводимости нанопроволоки. В общем случае это изменение зависит от типа и количества осажденных молекул. Если же предварительно покрыть окисленную кремниевую нанопроволоку специально подобранным веществом, то полученный таким образом наносенсор будет детектировать строго определенные молекулы и характеристики анализируемой среды. Так, для создания pH-сенсора нанопроволока покрывается 3-аминопропил-этоксисиланом.

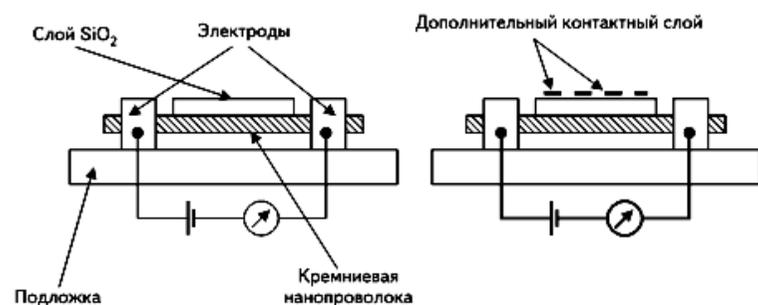


Рис. 7.3. Конструкция сенсора на основе кремниевой нанопроволоки

Весьма чувствительным газовым наносенсором является полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке. Так, эксперименты показывают, что если такой транзистор поместить в среду газа NO_2 , то проводимость нанотрубки повышается почти в три раза, о чем свидетельствуют результаты сравнения вольтамперных характеристик транзистора до и после контакта с NO_2 . Такой эффект обусловлен тем, что при связывании NO_2 нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу NO_2 , а это, в свою очередь, ведет к увеличению концентрации дырок в нанотрубке и ее проводимости.

Известны также газовые наносенсоры на основе углеродных нанотрубок, принцип действия которых связан с изменением термо-ЭДС или сопротивления при адсорбции молекул различных газов на поверхности нанотрубок. Разновидностью наносенсоров подобного типа является устройство, в котором адсорбция атомов газа на нанотрубках приводит к изменению частоты колебаний резонатора (рис. 6.28). Основным элементом такого наносенсора – резонансный

контур, выполненный в виде проводящего диска из меди, покрытого слоем нанотрубок – однослойных (толщина слоя ~ 10 мкм) либо многослойных (толщина слоя ~ 100 мкм). При помещении наносенсора в камеру, наполненную газом (например, парами аммиака) происходит изменение резонансной частоты контура в результате адсорбции молекул газа на нанотрубке. Достоинство данного устройства состоит в малом времени восстановления прежней резонансной частоты после откачки газа из камеры (~ 10 мин).

Особый практический интерес представляют сенсорные наносистемы типа «электронный нос», включающие в себя блок оригинальных наносенсоров, аспирационное устройство, устройство регистрации сигналов и программное обеспечение распознавания обонятельных образов. Принцип работы таких приборов заключается в измерении электропроводности набора химических сенсоров при их взаимодействии с парами летучих веществ. В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Каждый сенсор не является строго селективным по отношению к какому-либо газу. Однако величина отклика каждого сенсора из набора на разные газы индивидуальна. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать уникальный химический образ анализируемого вещества. Приборы такого типа эффективно использовать в антитеррористических целях для анализа сверхнизких концентраций взрывчатых, наркотических и других запрещенных к распространению веществ.

Важной областью применения физических и химических наносенсоров является сельское хозяйство. Для регулирования передачи тепловой энергии и воды между земной поверхностью и атмосферой посредством испарения и транспортных процессов в растениях важно контролировать температуру и влажность почвы. Поскольку вода имеет первостепенное значение в сельском хозяйстве, то для управления ирригацией необходимо получать точные сведения о влажности почвы на уровне корневой системы растений. Традиционные средства контроля температуры и влажности почвы не в состоянии достаточно точно определять температурные и влажностные профили. К тому же они громоздки и дороги. Вместо них можно эффективно применять сравнительно дешевые наносенсоры температуры и влажности. В частности, контроль потребности рас-

тений во влаге в полевых условиях может осуществляться с помощью специальных наносенсоров, размещаемых на листьях растений. Такие наносенсоры могут преобразовывать получаемую информацию о содержании влаги в электрические сигналы, которые передаются по каналам радиосвязи на пульт оператора.

Бионаносенсоры

Биосенсорами называются аналитические устройства, использующие биологические материалы для распознавания определенных молекул и выдающие информацию об их присутствии и количестве в виде определенного регистрируемого сигнала.

Впервые идею создания таких устройств высказал американский ученый Л. Кларк в 1960-е годы. Эта идея состояла в использовании ферментного электрода, т.е. электрохимического датчика с иммобилизованным на его поверхности ферментом. За прошедшие десятилетия эта идея получила значительное развитие. На сегодняшний день созданы и получили практическое применение разные типы биосенсоров. Большинство их используется для анализа биологических жидкостей.

Биосенсор состоит из двух основных функциональных элементов: биохимического и физического преобразователей (трансдюсеров), находящихся в тесном контакте друг с другом (рис. 7.4). Биохимический преобразователь представляет собой слой из биоселектирующего материала, непосредственно реагирующего на присутствие определяемого компонента (субстрата) в многокомпонентной смеси. В качестве такого биоматериала используются разнообразные биологические структуры: ферменты, антитела, рецепторы, нуклеиновые кислоты и даже живые клетки. Биохимический преобразователь выполняет функцию биологического элемента распознавания. Он генерирует сигнал, функционально связанный с концентрацией определяемого компонента. В свою очередь, физический преобразователь трансформирует полученный концентрационный сигнал в электрический или иной более удобный для измерения сигнал (например, оптический), который регистрируется и обрабатывается с помощью специальной аппаратуры. Существуют различные виды физических преобразователей: электрохимические, оптические, термические, пьезоэлектрические и т.п.

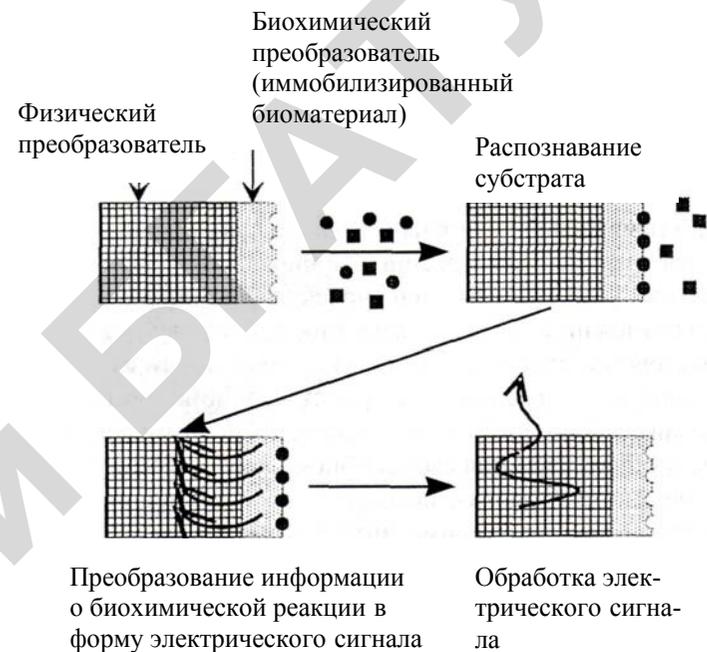


Рис. 7.4. Схема действия биосенсора

Наибольшее распространение получили электрохимические преобразователи. Одни из них генерируют потенциал на специальном электроде, на поверхность которого нанесен слой биоматериала, другие генерируют электрический ток реакции продукта превращения определяемого вещества на поверхности электрода, вызванного биоматериалом (в первом случае биосенсоры являются потенциометрическими, во втором – амперометрическими).

Таким образом, благодаря биосенсорам реализуется принципиально новый способ получения информации о химическом составе раствора. Наличие в устройстве биоматериала с уникальными свойствами позволяет с высокой селективностью определять нужные соединения в сложной по составу смеси, не прибегая ни к каким дополнительным операциям, связанным с использованием других реагентов.

Комбинируя различные биохимические и физические преобразователи, можно создавать большое число различных типов био-

сенсоров. Особенно большим числом конструктивных разновидностей характеризуются бионаносенсоры. С помощью бионаносенсоров можно с высокой точностью регистрировать параметры объектов, локализованных в очень малых объемах. Например, бионаносенсоры могут свободно циркулировать в потоке крови, скапливаясь вблизи клеток-мишеней или возле определенных молекул, обнаруживая генетические дефекты в ДНК, молекулы токсических веществ или поврежденные клетки. Бионаносенсоры позволяют не только отслеживать состояние живого организма, но также, в случае острой необходимости (например, при резком ухудшении состояния здоровья), автоматически выполнить некоторые требуемые действия, например, «обращаться» к врачу и вводить в организм по полученным рекомендациям требуемые лекарства.

Важной особенностью биосенсоров является лежащий в основе их действия механизм биомолекулярного распознавания (такие биосенсоры иначе называют иммуносенсорами). Сложность создания бионаносенсоров, действующих по принципу биораспознавания, связана с трудностью обеспечения их длительного и надежного функционирования, так как биоэлементы обычно быстро теряют способность к биораспознаванию. В связи с этим необходимо, прежде всего, научиться синтезировать молекулы, надолго сохраняющие заданные избирательность и химическое средство.

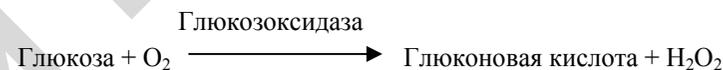
Наиболее широкое распространение получили бионаносенсоры на основе ферментов (ферментные биосенсоры).

Ферменты, иначе называемые энзимами, – это узкоспециализированные по своему действию вещества, которые по своей природе являются белками. Ферменты осуществляют превращения веществ в организме, направляя и регулируя тем самым его обмен веществ. Они обладают оптимальной активностью при некоторых определенных условиях.

Ферментативный катализ обеспечивает биоселектирующими возможностями большинство бионаносенсоров. Сопряжение ферментативно-каталитических и электрохимических реакций, происходящих на электропроводящих материалах, погруженных в раствор электролита, позволило создавать биосенсоры для определения глюкозы, аминокислот, молочного сахара, мочевины и других метаболитов.

Наиболее удобно проводить измерения на ферментных электродах в амперометрическом режиме, т.е. измерять силу тока через поверхность электрода. При этом сила тока может быть однозначно связана с концентрацией измеряемого компонента.

Одним из самых распространенных является амперометрический бионаносенсор на основе иммобилизованной глюкозооксидазы для определения сахара в крови. Ток восстановления кислорода на катоде бионаносенсора прямо пропорционален концентрации кислорода. В присутствии субстрата (например, глюкозы в крови, взятой для анализа) ферментативная реакция понижает концентрацию кислорода. Соответственно, ток восстановления кислорода уменьшается пропорционально концентрации субстрата:



Преимущество данного типа бионаносенсора заключается в его высокой селективности, обусловленной высокой специфичностью глюкозооксидазы и природой электрохимической реакции, в которой участвуют компоненты ферментативного процесса.

Бионаносенсоры подобного типа, основанные на кислородном электроде как физическом преобразователе, позволяют определять кроме глюкозы и другие вещества: лактаты, салицилаты, оксалаты, L-аминокислоты и т.д.

При конструировании бионаносенсоров важно обеспечить увеличение продолжительности действия ферментов, поскольку они обычно сохраняют свои свойства лишь в течение относительно короткого времени. Для решения этой задачи используются специально разработанные операции иммобилизации ферментов, в ходе которых ферменты с помощью особых реагентов «закрепляются» либо на поверхности адсорбентов, например, силикагеля, угля или целлюлозы, либо вводятся в пленку пористого полимера, либо с помощью химических связей «пришиваются» к какой-либо подложке. При этом иммобилизованный фермент перестает быть подвижным, не вымывается из биослоя, а его каталитическое действие сохраняется. На рис. 7.5 схематически изображены основные способы иммобилизации ферментов в бионаносенсорах.

В последние годы все большее распространение находят клеточные бионаносенсоры. Их созданию способствовали достижения биотехно-

логии и биоинженерии, связанные с развитием методов включения живых клеток в полимеры и твердые носители различной природы.

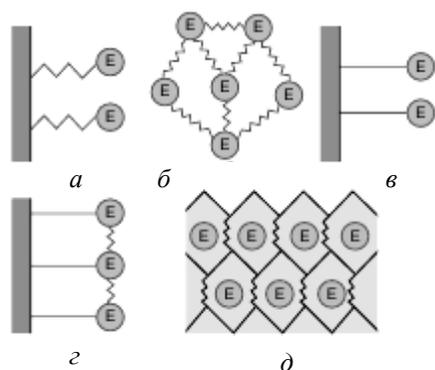


Рис. 7.5. Способы иммобилизации ферментов в биосенсорах:
 а – ковалентное связывание с поверхностью электрода; б – сшивание;
 в – адсорбция на носителе (электроде); г – ковалентное связывание и пришивание к подложке (электроде); д – захват носителем (в пленке полимера)

Биодетектирование, основанное на использовании клеток, является наиболее перспективным направлением развития бионаносенсорной техники, поскольку клетки имеют способность идентифицировать мельчайшую концентрацию агентов окружающей среды. Использование живых клеток в качестве сенсорных элементов обеспечивает возможность достижения высокой чувствительности к широкому кругу химически активных веществ, которые влияют на электрохимическую активность клеток. В частности, особого внимания заслуживают планарные микроэлектродные матрицы, позволяющие осуществлять запись внеклеточных сигналов от электрохимически-активных клеток, культивируемых *in vivo*. Спектр внеклеточных сигналов может модулироваться, когда клетки помещаются в разнообразные химические или биологические агенты, и этот модулированный сигнал является характерным «образцом подписи» (служит в качестве «отпечатка пальца») специфического агента.

Клетки представляют собой доступный биологический материал. Широко используются клетки растений, животных, человека, но наибольшее применение находят клетки микроорганизмов, которые культивируются, легко воспроизводятся и поддерживаются в чис-

той культуре. В отличие от ферментов при использовании клеток не требуется дорогостоящих стадий очистки. При иммобилизации клетки сохраняют все наиболее важные структуры и проявляют большую стабильность. Для многих типов клеток, особенно микробных, разработаны эффективные методы генетических операций, дающие возможность получать мутанты с высоким содержанием того или иного белка или фермента, что позволяет оперировать с высокоэффективными каталитическими системами. Поскольку клетки сохраняют аппарат биосинтеза белка, то можно разрабатывать высокоэффективные методы генодиагностики.

Особенности метаболизма клеток дают возможность создавать биосенсоры как на индивидуальные молекулы, так и на очень широкие классы соединений, например, на всю совокупность биологически поглощаемых веществ. Для создания клеточных биосенсоров, так же как и ферментных, используются различные виды физических преобразователей.

Применения клеточных бионаносенсоров многообразны. Разработаны биосенсоры для селективного определения фенолов, пролина, глутамина, тирозина, молочной и аскорбиновой кислот, глюкозы, сульфат-иона, аммония и других веществ.

Существует метод определения биологического потребления кислорода – анализ на определение совокупности органических соединений, которые могут быть использованы микроорганизмами. Традиционно этот метод требует для получения необходимых данных несколько дней. Бионаносенсоры с иммобилизованными клетками позволяет получать эти же результаты в течение нескольких минут.

Особый интерес представляют так называемые микробные бионаносенсоры, действующие на основе использования иммобилизованных микроорганизмов. Примером таких устройств является нано-биосенсор на аммиак (в сточных водах), который можно эффективно применять при решении вопросов охраны окружающей среды, в частности, при контроле степени очистки промышленных стоков.

Нанотехнологии открывают широкие возможности в области создания бионаносенсоров с электрическим преобразовательным механизмом, обеспечивающих высокочувствительное восприятие биологических объектов, особенно нуклеиновых кислот и белков. К числу таких сенсоров относятся разнообразные аналитические устройства, создаваемые на основе углеродных нанотрубок и нанопроволок.

Биосенсоры на основе одностенных углеродных нанотрубок можно рассматривать как особый вид полевых транзисторов, выполненных на основе квази-одномерного наноматериала и характеризующихся сверхмалыми размерами, высоким отношением поверхность – объем и уникальными физико-химическими свойствами, что существенно отличает их от объемных аналогов. Действие обычных полевых транзисторов основано на управлении с помощью электрического поля проводимостью полупроводникового канала, который скрыт внутри конструкции транзистора. В отличие от обычных полевых транзисторов транспорт заряда в квазиодномерном наноматериале осуществляется при непосредственном контакте с окружающей средой и, как следствие, является крайне чувствительным к ее химическим или физическим воздействиям. Это явление наиболее заметно проявляется в одностенных углеродных нанотрубках, поскольку благодаря их уникальной однослойной атомарной структуре транспорт заряда через нанотрубки происходит по поверхности, непосредственно подвергающейся воздействию внешней среды. В общем случае одиночная биомолекула, находящаяся на поверхности или вблизи нанотрубки, способна изменять электронные свойства нанотрубки за счет: 1) передачи заряда между биомолекулой и нанотрубкой, 2) рассеяния потенциала, прикладываемого к движущимся зарядам и 3) рассеяния заряда, вызванного локальной деформацией.

Функционирование биосенсоров на основе одностенных углеродных нанотрубок обеспечивается благодаря иммобилизации биоагента нанотрубкой, которая происходит путем нековалентной адсорбции биоагента нанотрубкой или обвертывания биоагента вокруг нанотрубки либо путем ковалентного присоединения биоагента к функциональным группам, образующимся на каркасе нанотрубки в ходе химической реакции. С помощью указанных механизмов такие биосенсоры способны эффективно детектировать нуклеиновые кислоты и белки, а также клеточные патогенные бактерии (*Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* и др.). На рис. 7.6. демонстрируется принцип действия биосенсора на основе одностенной углеродной нанотрубки в случае, когда нанотрубка оказывается обернутой одноцепочечной молекулой ДНК, взаимодействие которой с нанотрубкой приводит к изменению электропроводности последней в результате ее допинга электронами.

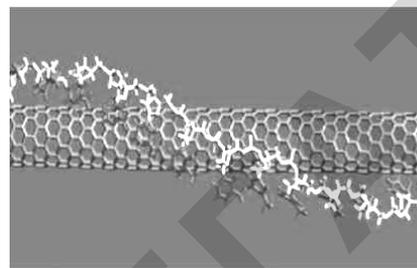


Рис. 7.6. Одностенная углеродная нанотрубка, обернутая молекулой одноцепочечной ДНК

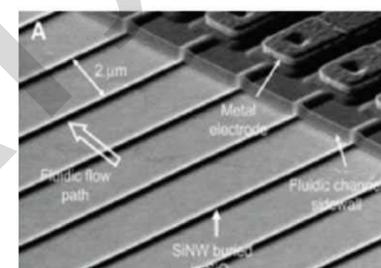


Рис. 7.7. Матрица из кремниевых нанопроволок

Полупроводниковые нанопроволочные биосенсоры изготавливают из нанопроволок на основе полупроводниковых элементов (Si, Ge и др.) или соединений (группы II–VI, III–V и IV–IV). Принцип их действия, так же как и биосенсоров на основе углеродных нанотрубок, основан на использовании полевого эффекта. Подобно биосенсорам на основе углеродных нанотрубок их можно применять для детектирования нуклеиновых кислот, белков и бактерий. Кроме того, они чувствительны к изменениям pH-растворов. На рис. 7.7 показан конструктивный вариант полупроводниковых нанопроволочных биосенсоров в виде системы Si-нанопроволок, с помощью которых можно эффективно определять вирусы гриппа и аденовирусы.

Для детектирования сложных биологических соединений, например, белков, можно применять рассмотренные выше биосенсоры на основе кремниевых нанопроволок с оболочкой SiO₂. Для того чтобы обеспечить детектирование белка стрептовицина, оболочку из SiO₂ следует покрыть бычьим альбумином, меченным биотинамидокапроилом, который является селективным рецептором для стрептовицина (рис. 7.8). Осажденный на такую пленку стрептовидин меняет заряд на ее поверхности, а значит и проводимость нанопроволоки. Кремниевые нанопроволоки могут реагировать на концентрацию ионов кальция Ca²⁺, входящих в состав оболочки клеток и влияющих на метаболические процессы в живых организмах. Их применяют для детектирования ДНК, вирусов.

Особой конструкцией отличаются биосенсоры на основе нанокантилеверов. На рис. 7.9 показана схема биосенсора, основу конструкции которого составляет пара кантилеверов нанометровой толщины. Между кантилеверами располагается молекула ДНК, которая вызывает их изгиб, регистрирующийся с помощью высокоразрешающего оптического дефлектора. В качестве кантилеверов перспективно использовать углеродные нанотрубки благодаря их уникальным механическим свойствам, а именно способности реверсивно изгибаться под действием ничтожно малой нагрузки.

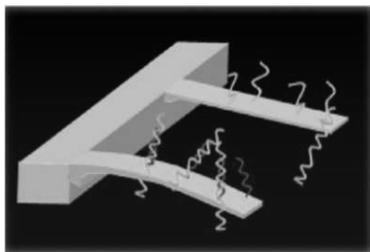


Рис. 7.9. Схема биосенсора на основе нанокантилеверов для детектирования молекулы ДНК

Существуют разные типы конструкций биосенсоров на основе нанокантилеверов. Основная идея применения нанокантилеверов в качестве биосенсоров состоит в том, что биоматериал, адсорбированный на нанокантилевере, может изменять характеристики последнего. Это может быть изменение как массы (благодаря очень малой массе самого нанокантилевера), так и поверхностного напряжения. Соответственно, существуют два подхода к созданию биосенсоров на основе нанокантилеверов, соответственно, двух типов: резонансных и поверхностно-напряженных.

Действие резонансных нанокантилеверов основано на зависимости резонансной частоты их вибрации от величины присоединенной массы. Приложение переменного электрического напряжения между кантилевером и близлежащим электродом переводит кантилевер в возбужденное состояние и вызывает его вибрации, амплитуда которых может измеряться. Резонансная частота колебаний кантилевера изменяется с изменением присоединенной к нему массы, в частности, массы детектируемого вещества: чем меньше масса самого кантилевера, тем больше чувствительность к изменению массы. Резо-

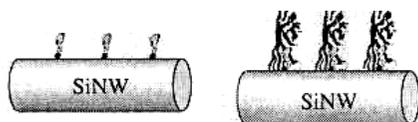


Рис. 7.8. Модифицированная кремниевая нанопроволока (слева) и присоединенный к ней стрептококк

нансный нанокантилевер может использоваться в качестве биосенсора, способного детектировать одиночные молекулы.

Действие поверхностно-напряженных нанокантилеверов основано на зависимости угла отклонения (изгиба) кантилевера от величины его поверхностного напряжения. Осаждение молекул детектируемого вещества на поверхность одной из сторон кантилевера вызывает изменение поверхностного напряжения, что приводит к изгибу кантилевера. Величина изгиба определяется с помощью близлежащего электрода или по отклонению лазерного луча, отраженного от поверхности кантилевера (подобно тому, как это имеет место в атомном силовом микроскопе). В последнем случае возможно разрешение до 1 ангстрема, что обеспечивает высокую чувствительность детектирования, которая будет тем выше, чем тоньше кантилевер.

Одним из перспективных подходов к созданию бионаносенсоров является применение техники оптоволоконного биозондирования. Действие оптоволоконных биозондов основано на принципах ближнепольной оптической микроскопии. Для детектирования используются оптические волокна с очень тонким наконечником (до 20 нм). Когда свет проходит через волокно, он создает затухающее электромагнитное поле в наконечнике, которое охватывает очень малый объем, поскольку его интенсивность падает экспоненциально с удалением от наконечника. Кроме того, это поле вызывает возбуждение преимущественно флуоресцентных частиц. Соответственно, техника оптоволоконного биозондирования используется в основном для детектирования биоагентов, снабженных флуоресцентными маркерами, в частности, для определения характера их распределения внутри клетки.

Возможен вариант применения данной техники, когда наконечник волокна покрывается антителами, которые способны связываться с антигенами – бактериями или вирусами (как известно, реакции антител с антигенами широко применяются в диагностике различных заболеваний). Техника оптоволоконного биозондирования предполагает пунктирование клеточной мембраны зондом, но, благодаря малому диаметру наконечника зонда, разрушение клетки не является губительным и клетки способны подвергаться дальнейшему клеточному делению (рис. 7.10).

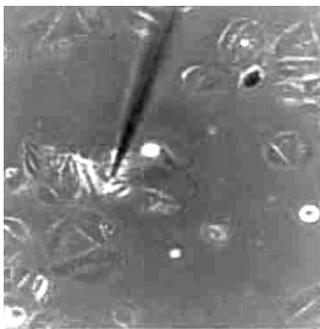


Рис. 7.10. Оптоволоконное биоопондирование одиночной клетки

В последние годы в диагностической практике все более широкое применение получают кристаллические наночастицы ряда веществ, способные флуоресцировать. Такие нанокристаллы обладают высокой яркостью флуоресценции, обусловленной большим значением коэффициента поглощения, благодаря чему их можно детектировать как индивидуальные объекты с помощью обычных флуоресцентных микроскопов, что позволяет визуализировать процессы на уровне единичных молекул. Длина волны флуоресценции нанокристаллов зависит от их

размеров, при этом для возбуждения нанокристаллов всех цветов достаточно одного источника излучения. Например, наночастицы селенида кадмия CdSe диаметром 3–6 нм могут возбуждаться источником света одной и той же длины волны, испуская при этом флуоресценцию в диапазоне от голубой до ближней инфракрасной области в зависимости от своего размера. Кроме того, нанокристаллы обладают высокой фотостабильностью, обеспечивая как возможность многократного увеличения мощности возбуждающего излучения, так и длительного (в течение дней или даже недель) отслеживания поведения метки в реальном времени. Такие уникальные свойства нанокристаллов позволяют использовать их в качестве идеальных флуорофоров в системах диагностики различных заболеваний, требующих регистрации многих параметров одновременно с целью установления точного диагноза.

Так как флуоресцентные нанокристаллы являются гидрофобными, то для биологических применений необходимо обеспечить их перевод в водную фазу, стабилизацию и конъюгацию с биомолекулами. Для этого нанокристаллы заключают в кремниевые оболочки, содержащие на своей поверхности тиольные, аминные или карбоксильные группы, либо в оболочки из полимеров, способных связываться с поверхностью наночастиц, обеспечивать их растворимость в водной фазе за счет полярных групп и содержащих дополнительные функциональные группы, доступные для конъюгации. Наноча-

стицы, сконъюгированные с биомолекулами, могут использоваться во флуоресцентных методах селективной визуализации различных биологических объектов, включая вирусы.

Прогресс в области генной инженерии обеспечил значительные успехи в развитии биолюминесцентного анализа. На основе использования генов люминесцентной системы (так называемых lux-генов) ряда светящихся бактерий разработаны люминесцентные бионаносенсоры, обладающие высокой специфичностью. Такие биосенсоры имеют чувствительный слой, содержащий биологический материал (ферменты, ткани, бактерии, дрожжи, антигены/антитела, липосомы, органеллы, рецепторы, ДНК), который непосредственно реагирует на присутствие определяемого компонента и генерирует сигнал, функционально связанный с концентрацией этого компонента. Например, биосенсор на основе бактерий *E.coli* (кишечной палочки), определяет наличие в среде ртути, а на основе бактерий *Pseudomonas putida* (синегнойной палочки) – нафталина, толуола, ксилола.

7.2. Наноактуаторы

Наноматериалы, обладающие интеллектуальными свойствами, служат основой для создания актуаторных наносистем различного функционального назначения, среди которых наибольшее распространение получили электронные и механические наносистемы.

Действие электронных наносистем, объединяющих разнообразные электронные наноконпоненты, основано на преобразовании электрических сигналов. Электронные наносистемы выполняют, как правило, информационно-управляющие функции, т.е. осуществляют обработку, хранение и передачу информации в виде электрических сигналов, а также оказывают управляющие воздействия на управляемые процессы. В свою очередь, действие механических наносистем, объединяющих разнообразные механические наноконпоненты, основано на преобразовании механического движения.

Совокупность электронных и механических наносистем образует соответствующие отрасли наносистемной техники – наноэлектронику и наномеханику. В результате объединения электронных и механических наносистем создаются наноэлектромеханические системы (НЭМС), характеризующиеся более сложной конструкци-

ей и более широкими функциональными возможностями. Обычно на практике наносистемы встраиваются в различные микросистемы, формируя тем самым перспективное направление современной системной техники – микронаносистемную технику.

Одним из наиболее перспективных направлений наноэлектроники является молекулярная электроника, охватывающая область исследований принципов управления внутримолекулярными электронными процессами с целью создания качественно новой элементной базы информатики. Объектами исследований молекулярной электроники являются электронные наносистемы, содержащие в качестве составных частей одиночные молекулы или молекулярные комплексы, а также технологии изготовления таких наносистем, основанные на использовании процессов самосборки, включая процессы манипулирования как одиночными молекулами, так и молекулярными комплексами.

К фундаментальным проблемам молекулярной электроники относятся:

- существенное (в миллионы раз) повышение быстродействия и объема памяти информационных систем путем создания наносистем, работа которых основана на реализации естественных биологических процессов, протекающих на молекулярном уровне;

- прямое взаимодействие органов человека с наносистемами, в частности, путем вживления наноустройств в органы с целью обеспечения диагностики их состояния и стимулирования их функционирования (особенно в случае больных или ослабленных органов), частичной компенсации утраченных ими функций (зрения, слуха и т.п.);

- прямое взаимодействие нейронной сети человека с системами «искусственного интеллекта», в частности, с программно-аппаратными средствами, позволяющими имитировать элементы мыслительного процесса.

Ожидается, что развитие молекулярной электроники даст наиболее эффективные результаты в тех областях, которые связаны с использованием специфических функциональных свойств молекулярных систем. Особенно большие перспективы имеет биомолекулярная электроника – раздел молекулярной электроники, охватывающий проблемы создания наноустройств, содержащих одиночные биомолекулы, в частности, ДНК и белки, или биомолекулярные комплексы. Биомолекулярная электроника тесно связана с биомиметикой,

занимающейся проблемами имитации биологических процессов. В качестве примера, можно привести следующие данные о биомиметических объектах, представляющие интерес для биомолекулярной электроники:

- 1 г ДНК может содержать столько же информации, сколько библиотека Конгресса США;

- мозг человека содержит около 10^{14} внутренних связей и может осуществлять до 10^{16} операций в секунду, причем его работа отличается высокой точностью и очень низким энергопотреблением. Человеческий организм обладает высокоэффективной иммунной системой, которую можно назвать «системой саморемонта».

Особым по своей важности направлением наноэлектроники является углеродная наноэлектроника, элементную базу которой составляют углеродные нанотрубки.

Широкие перспективы в развитии наноэлектроники открывает использование спиновых эффектов, которые проявляются в особенностях транспорта носителей заряда в наноструктурах, контролируемого спином электронов. К ним относятся эффекты гигантского и туннельного магнитосопротивления. Соответствующее направление наноэлектроники, базирующееся на использовании этих эффектов, называется спинтроникой.

Механические наносистемы обычно осуществляют исполнительные механические операции. Среди изделий наномеханики довольно сложно выделить типовые элементы, поскольку, как правило, они входят в качестве составных частей в более сложные устройства различного функционального назначения. К типичным «чисто» механическим наноконструкциям относятся балки, спицы, мембраны, струны, трубки, кольца, диафрагмы, сопла, шарниры, шестерни и т.п. Вместе с тем возможно создание механических наноустройств, в которых часть механических функций выполняют живые организмы (бактерии). С другой стороны, известны работы по созданию механических наноконструкций, встраиваемых в биологические объекты.

К наиболее важным областям применения наномеханики относится медицина. Особенно перспективным является создание нанороботов, способных выполнять определенные медицинские операции в теле пациента. Особый интерес в практическом отношении представляют нанокатетеры, позволяющие эффективно осуществ-

лять диагностику и терапию в кровеносных сосудах и кишечном тракте, а также дозирующие и распределительные наноустройства, обеспечивающие доставку лекарств, требуемых пациентам. Кроме того, малые размеры микрокомпонентов делают их идеальными для манипулирования биологическими образцами на микроскопическом уровне. В частности, разрабатываются аналитические наноустройства на стеклянных или кремниевых чипах, получившие название «лаборатория-на-чипе», проводящие экспресс-анализ ДНК и других биомолекул.

Другой не менее важной областью применения механических наноустройств является экология, где эти устройства могут обеспечивать дистанционный мониторинг окружающей среды, включая отбор проб, анализ, обработку результатов и контроль на местности. Типичными примерами их применения в этой области являются контроль загрязнения воздуха и воды, контроль выделения выхлопных газов, распределения нитратов в растениях и другие.

Изделия наномеханики также находят применение в промышленности, прежде всего, в автомобилестроении, где они могут эффективно контролировать рабочие параметры камер сгорания двигателей.

В качестве элементной базы молекулярной электроники находят широкое применение молекулы ряда органических соединений. Они могут эффективно выступать в роли проводников электрического тока, обеспечивая контакты между электронными наноконпонентами.

Большое практическое значение имеет создание на основе органических молекул электронных приборов, в частности, молекулярных переключателей, которые могут найти широкое применение, прежде всего, в качестве элементов логических схем в компьютерах с двоичной системой. Действие этих переключателей основано на способности молекул находиться в двух различных состояниях и переводиться внешними воздействиями (свет, напряжение и т.п.) из одного состояния в другое, например, из состояния 0 в состояние 1, или, наоборот, из состояния 1 в состояние 0. Важным требованием, предъявляемым к этим молекулам, является быстрота и обратимость их переключения между двумя состояниями внешними воздействиями. Существуют различные виды молекулярных переключателей, действующих по такому принципу. Как правило, их основу составляют молекулы сложных органических соединений.

На рис. 7.11 показан принцип действия хирального оптического молекулярного переключателя, в котором для индуцирования переходов между энантиомерами используется свет с круговой поляризацией (CPL). Облучение молекулы в правой M-форме (с правосторонней спиралью) светом с левосторонней круговой поляризацией (-)-CPL вызывает вращение верхней четырехкольцевой группы, т.е. переход от правой формы к левой P-форме (с левосторонней спиралью). Свет с правосторонней круговой поляризацией (+)-CPL вызывает обратное превращение, т.е. переход от левой формы к правой. Для чтения состояния переключателя можно использовать линейно поляризованный свет путем регистрации изменения плоскости поляризации. Стирать информацию можно неполяризованным светом.

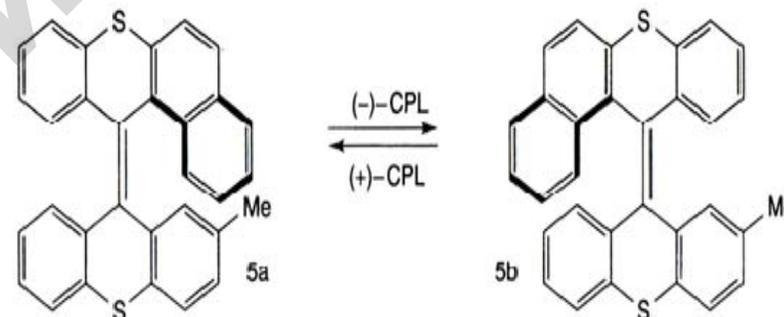


Рис. 7.11. Схема переключения молекулы между двумя энантиомерными состояниями под действием света с круговой поляризацией

Основой для молекулярного переключателя могут стать конформационные изменения, включающие перегруппировку связей в молекуле, как это показано на рис. 7.12. Когда бесцветный спиропиран облучается ультрафиолетовым светом (кванты с энергией $h\nu_1$), углеродно-кислородные связи раскрываются и образуется мероцианин. Когда мероцианин облучается видимым (красным) светом (кванты с энергией $h\nu_2$) или нагревается (Δ), происходит обратная перестройка молекул и вновь образуется спиропиран.

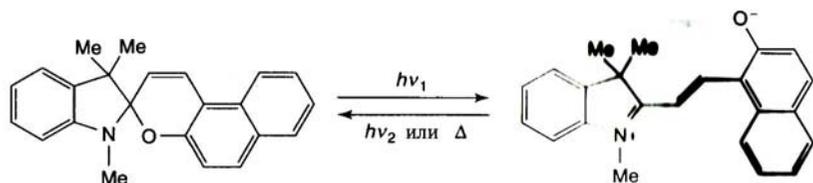


Рис. 7.12. Схема фотохимического переключения спиропирана (слева) в мероцианин (справа) ультрафиолетовым облучением ($h\nu_1$) и обратного переключения мероцианина в спиропиран красным светом ($h\nu_2$) или нагреванием (Δ)

Для создания молекулярного переключателя можно использовать катенановые молекулы, состояние которых меняется под действием электрического напряжения. В молекулах катенана одно молекулярное кольцо механически сцеплено с другим кольцом. При этом возможны два различных состояния переключателя, соответствующие двум различным конфигурациям молекул.

Для создания такого переключателя монослой катенана, закрепленный амфифильными фосфолипидными противоионами, помещают между двумя электродами. Конфигурация молекулы, показанная на рис. 7.13, а, соответствует разомкнутому состоянию переключателя, так как она характеризуется меньшей электропроводимостью, чем конфигурация, показанная на рис. 7.13, б, которая соответствует замкнутому состоянию. Под действием приложенного напряжения молекула окисляется, т.е. теряет электрон, в результате чего тетрагидрафульвалиновая группа, содержащая серу, становится положительно ионизированной и, таким образом, электростатически отталкивается от циклофановой группы, кольцо которой содержит атомы азота. Это, в свою очередь, вызывает изменение структуры, которое по существу заключается в повороте кольца, расположенного в левой части молекулы.

На рис. 7.14 представлена схема переключателя на основе молекулы 2-амино-4-этилнлфенил-5-нитро-1-бензолтиолата, проводимость которой меняется скачком под действием электрического напряжения. Молекула содержит тиоловую группу (SH-), которая может прикрепляться к золотому электроду, потеряв при этом атом водорода. В состав молекулы входят три бензольных кольца, последовательно связанных атомами углерода с тройными связями.

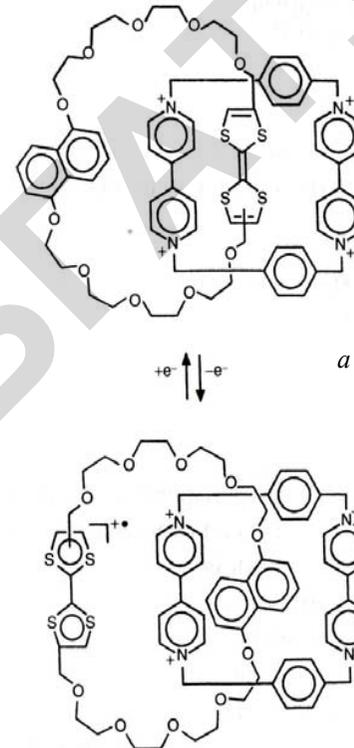


Рис. 7.13. Схема изменения конформации молекулы катенана под действием электрического напряжения. Состояния молекулярного переключателя: разомкнутое (а) и замкнутое (б)

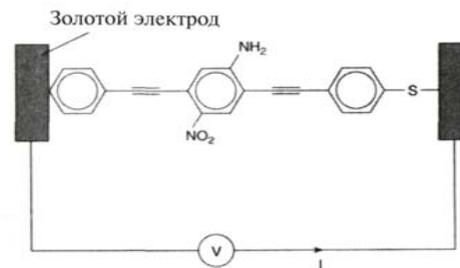


Рис. 7.14. Схема молекулярного переключателя на основе проводящей молекулы, прикрепленной к золотым электродам

К среднему кольцу прикреплен донор электронов – аминогруппа (NH₂-), которая выталкивает электроны на кольцо. На другой стороне кольца находится акцептор электронов – нитрогруппа (NO₂-), которая оттягивает электроны с кольца. В результате этого центральное кольцо приобретает большой электрический дипольный момент.

На рис. 7.15 приведены вольт-амперные характеристики такой молекулы, прикрепленной обоими концами к золотым электродам. Электрический ток по ней начинает идти при напряжении 1,6 В, затем быстро увеличивается и резко падает при напряжении 2,1 В. Такая характеристика с отрицательным дифференциальным сопротивлением наблюдается при температуре 60 К, а при комнатной температуре она имеет обычный вид.

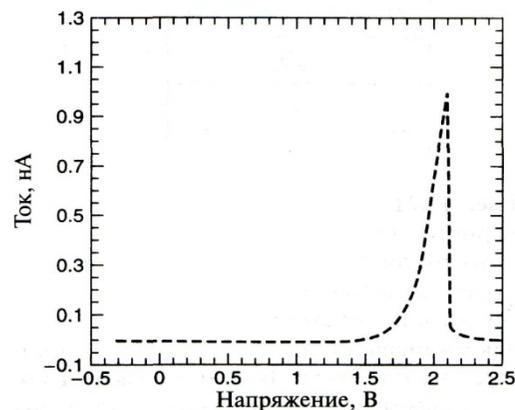


Рис. 7.15. Вольт-амперная характеристика молекулярного переключателя, изображенного на рис. 7.14

Большие перспективы имеет использование органических молекул для создания механических наноструктур. На рис. 7.16 показана схема одномолекулярной машины, которая преобразует энергию света в механическую работу. В основе ее конструкции лежит молекула азобензола. Эти молекулы обладают изомерными свойствами, т.е. могут состоять из одинаковых атомов и иметь то же самое количество связей, но различную равновесную конфигурацию. Молекула азобензола (рис. 7.16, а) при облучении светом длиной

волны 313 нм может изменять свою конфигурацию с транс-изомерной на цис-изомерную. При облучении цис-изомера светом с длиной волны более 380 нм можно вернуть цис-форму в первоначальную транс-форму. Эти две формы молекул различаются оптическим спектром поглощения. Важно отметить, что цис-изомер короче, чем транс-изомер. Азобензол можно полимеризовать. При этом, будучи в полимерной форме, он также может подвергаться транс-цис-превращению под действием излучения длиной волны 365 нм. В результате такого превращения длина полимерной цепочки уменьшается. Используя эти свойства молекул азобензола, можно построить молекулярную машину, действие которой основано на фотоизомеризации азобензольного полимера. Молекула полимера в транс-форме прикрепляется к кантилеверу в атомном силовом микроскопе (рис. 7.16, б), а затем облучается светом с длиной волны 365 нм, что заставляет полимер сжаться и изогнуть балку. Облучение светом с длиной волны 420 нм вновь переводит полимер в транс-форму, позволяя балке вернуться в исходное положение. При попеременном облучении полимера импульсами света 420 и 365 нм балка будет совершать колебания.

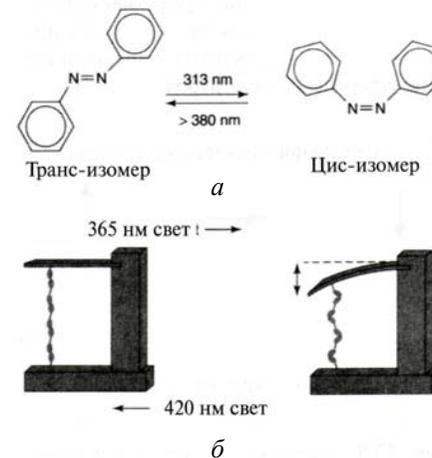


Рис. 7.16. Одномолекулярная машина на основе молекулы азобензола: а – индуцированная ультрафиолетовым светом цис-транс изомерия азобензола; б – схема молекулярной машины, основанная на индуцированных светом изомерных превращениях азобензольного полимера, который сокращается при переходе в цис-форму, вызывая изгиб кантилевера

Используя принципы супрамолекулярного синтеза, можно создавать переключающиеся молекулярные ансамбли, которые изменяют свою пространственную структуру в зависимости от действия таких внешних факторов, как кислотность (рН) среды или ее электрохимический потенциал. Примером может служить ротаксан – структура, состоящая из длинной полиэфирной цепочки, которая «продета» через цикл, построенный из двух остатков дипиридила, соединенных циклофановыми мостиками (рис. 7.17).

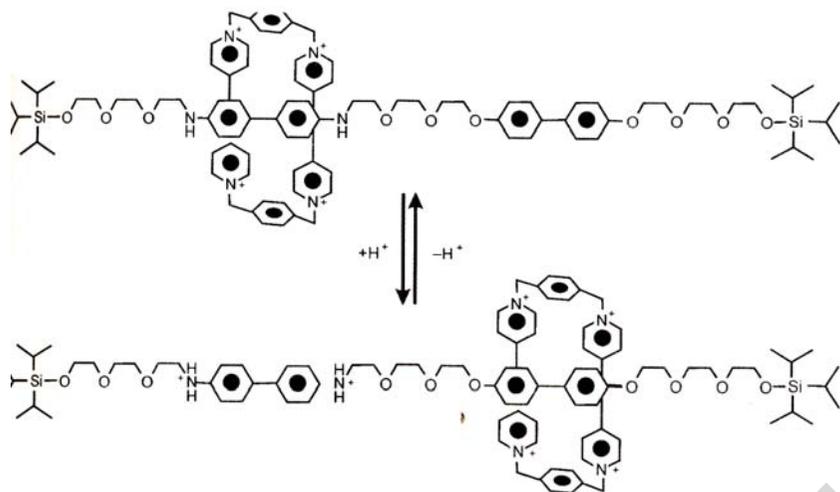


Рис. 7.17. Структура молекулярного переключателя – ротаксана

Чтобы цикл не соскочил с цепочки, ее концы снабжены объемными группами – триизопропилсилильными заместителями. В цепочку включены два типа молекулярных фрагментов – остатки 4,4'-диаминодифенила и 4,4'-дигидрокси-дифенила. Цикл обладает электроноакцепторными свойствами, в то время как фрагменты каждого типа могут обладать попеременно как электроноакцепторными, так электронодонорными свойствами – в зависимости от внешних факторов. При этом реализуются две конфигурации, находящиеся в состоянии подвижного равновесия: при смене внешних факторов цикл электростатически закрепляется то на одном, то на другом фрагменте. Таким образом, данная молекулярная структура работает как переключатель.

Наборы таких молекулярных переключателей, расположенных между металлическими электродами, образуют эффективный логический вентиль, рабочая характеристика которого показан на рис. 7.18. Первоначально, когда молекулярные переключатели замкнуты, отрицательное напряжение (приложенное поперек молекул) создает довольно большой ток, возрастающий экспоненциально с приложенным напряжением. Этот участок вольт-амперной характеристики обладает высокой воспроизводимостью до тех пор, пока напряжение поперек молекулы не превысит значение +1 В. При таком напряжении происходит необратимое окисление переключателей, после чего приложение отрицательного напряжения приводит к протеканию малого тока, что соответствует разомкнутому состоянию переключателей.

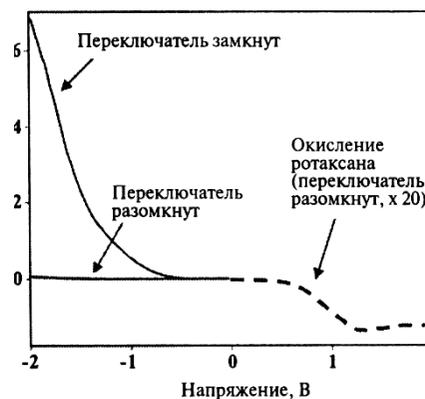


Рис. 7.18. Вольт-амперная характеристика набора молекулярных переключателей в состояниях «включено» и «выключено»

Широкое применение в нанoeлектронике находят углеродные нанотрубки, имеющие уникальные электронные свойства, характер которых определяется особенностями их структуры. Особый интерес представляет электропроводность однослойных нанотрубок, зависящая от порядка расположения шестиугольников боковой поверхности относительно продольной оси нанотрубок, т.е. от направления, в котором свернут лист графена, формирующий нанотрубку. Так, зигзагные нанотрубки имеют полупроводниковые свой-

ства, а кресельные – металлические. В свою очередь, хиральные нанотрубки могут быть либо полупроводниковыми, либо металлическими в зависимости от хирального угла θ и диаметра.

Многослойные нанотрубки, в отличие от однослойных, уже не являются хорошими одномерными проводниками. Из-за взаимодействия между отдельными вложенными друг в друга однослойными нанотрубками электрический ток протекает преимущественно в стенке внешней трубки.

Электропроводность углеродных нанотрубок существенно зависит от состава. Например, легирование их бором приводит к заметному снижению удельного электросопротивления.

Соединение двух нанотрубок, имеющих различную структуру и, соответственно, различные электронные характеристики, представляет собой *p-n*-переход размером в несколько нанометров и может быть использовано в качестве основы приборов электронной техники.

Легирование полупроводниковых нанотрубок, как и обычных полупроводников, определяет тип основных носителей заряда в них. Заменяя атомы углерода, бор выступает как акцепторная примесь, а азот – как донорная. Присоединение щелочных или галогенных атомов к внешней поверхности трубки также может быть использовано для этих целей, хотя этот процесс трудно поддается контролю.

Комбинируя нанотрубки и снабжая их управляющими полевыми электродами, можно создавать разнообразные электронные наноприборы, в частности, углеродные нанодиоды и нанотранзисторы.

Создание углеродных нанодиодов связано с использованием одной из характерных особенностей углеродных нанотрубок, которая заключается в возможности формирования в них локтевых соединений, которые образуются между нанотрубками кресельного и зигзажного типов и включают пятизвенное углеродное кольцо с внешней стороны локтя и семизвенное – с внутренней.

Каждая часть такого соединения имеет различную ориентацию шестичленных углеродных колец по отношению к оси нанотрубки и, следовательно, отличается от другой, сопряженной с ней части, проводящими свойствами.

На рис. 7.19 показаны структура локтевого соединения нанотрубок и соответствующее этой структуре изменение потенциального барьера для электронов проводимости. Слева относительно изгиба нанотрубка является металлической, в то время как справа – полу-

проводниковой. Таким образом, локтевое соединение нанотрубок представляет собой гетеропереход металл – полупроводник, в котором обеспечивается однонаправленное протекание тока.

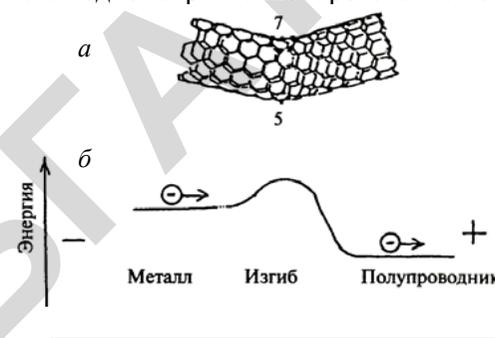


Рис. 7.19. Структура локтевого соединения нанотрубок (а) и изменение потенциального барьера для электронов проводимости (б)

Односторонняя проводимость локтевого соединения нанотрубок используется для создания выпрямляющих нанодиодов (рис. 7.20). Нанотрубки находятся в контакте с нанопроводниками из золота, нанесенными на кварцевую подложку. В зависимости от полярности напряжения электрический ток через устройство либо отсутствует, либо протекает, линейно нарастая при увеличении напряжения выше запорного.

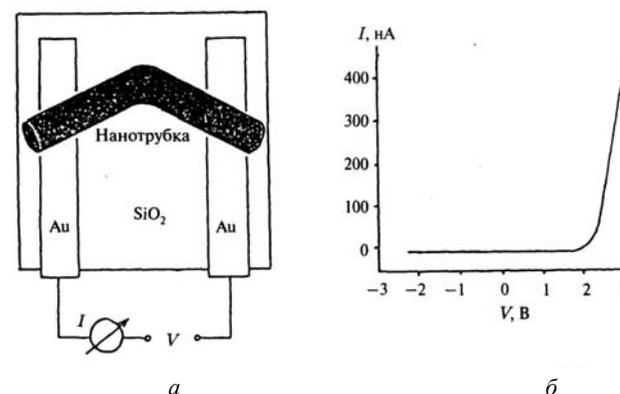


Рис. 7.20. Выпрямляющий нанодиод на основе локтевого соединения нанотрубок: а – схема устройства; б – вольт-амперная характеристика устройства

На основе углеродных нанотрубок возможно создание полевых нанотранзисторов. Их можно изготовить с использованием как полупроводниковых, так и металлических нанотрубок. В первом случае нанотранзисторы работают при комнатной температуре, во втором – при сверхнизкой.

Схема нанотранзистора на полупроводниковой нанотрубке показана на рис. 7.21, а. Нанотрубка помещается на два платиновых наноэлектрода, на которые подается основное напряжение, необходимое для прохождения электрического тока. В качестве третьего управляющего электрода (затвора) используется слой кремния. В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от зоны проводимости энергетической щелью. Как следствие, в отсутствие внешнего поля концентрация носителей в зоне проводимости мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод электрического поля в области нанотрубки возникает электрическое поле. При этом энергетическое распределение в зонах изменяется, что приводит к росту концентрации дырок в валентной зоне и, соответственно, электропроводности. При потенциале затвора $U \approx -6$ В концентрация дырок достигает максимума, а электрическое сопротивление – минимума, в результате чего нанотрубка становится металлической (рис. 7.21, б).

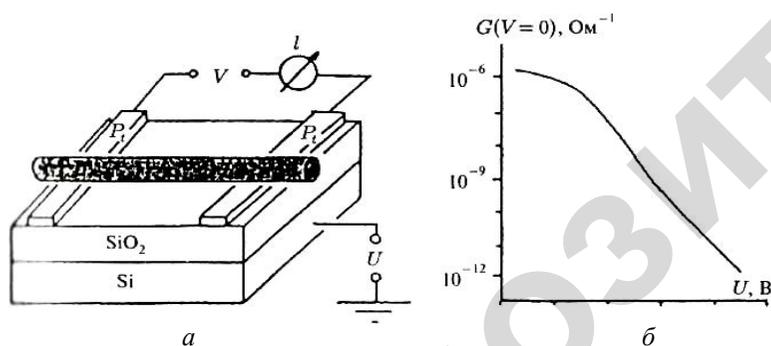


Рис. 7.21. Полевой нанотранзистор на полупроводниковой нанотрубке: а – схема нанотранзистора; б – зависимость проводимости цепи нанотранзистора G от потенциала затвора U

В нанотранзисторе на металлической нанотрубке используются эффекты туннельного переноса электронов через нее. Так как длина нанотрубки конечна, то ее электронный спектр теряет непрерывность и становится дискретным. При этом дискретность энергетических уровней может составлять 1 мэВ для нанотрубки длиной 1 мкм. Такой характер расщепления уровней не сказывается на электросопротивлении нанотрубки при комнатной температуре, когда все уровни нанотрубки заселены, но заметно влияет на ее электронные свойства при температурах ниже 1 К. Проводимость такой металлической трубки определяется туннельным переходом электронов с верхнего заполненного уровня катода на проводящий дискретный уровень нанотрубки, а затем с нанотрубки – на нижний незаполненный уровень анода. В пределах нанотрубки туннелирование электронов происходит без потерь по всей ее длине. Перенос электронов между нанотрубкой и контактами двух электродов также происходит без потерь. Включение внешнего электрического потенциала на третий электрод смещает электронный уровень нанотрубки, вследствие чего ее электросопротивление возрастает.

В нанотранзисторах на нанотрубках сравнительно небольшое напряжение на затворе может изменять проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Вместе с тем время переключения транзисторов на нанотрубках очень мало, тактовая частота составляет приблизительно 1 ТГц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Металлические (Pt или Au) электроды таких нанотранзисторов формируются посредством нанолитографии, а диаметр соединяющей их нанотрубки обычно составляет около 1 нм.

Полевые транзисторы на полупроводниковых нанотрубках перспективно использовать в качестве переключающих элементов в компьютере. Как известно, главной целью разработчиков компьютерной техники является увеличение количества переключателей на чипе. Подход к этой проблеме состоит в использовании переключателей меньшего размера, более тонких соединяющих их проводников и в более плотной упаковке элементов на чипе. Однако при применении существующих переключателей и соединяющих их металлических проводов на этом пути возникают определенные трудности. В частности, при уменьшении поперечного сечения металлического проводника увеличиваются его сопротивление и, сле-

довательно, выделяющееся при протекании тока тепло. Нагрев может быть довольно высоким, что может вызвать опасность плавления или испарения проводников. Однако углеродные нанотрубки имеют чрезвычайно низкое сопротивление, что позволяет пропускать по ним большие токи без существенного нагрева. Это делает их пригодными для использования в качестве соединительных проводов. Высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их также можно использовать в качестве теплоотводов, позволяющих быстро уносить с чипа избыточное тепло.

Эффективным применением нанотрубок в компьютерной технике является создание на их основе ячеек памяти. Одной из возможных конструкций таких ячеек является запоминающая матрица, которая содержит два ряда нанотрубок, расположенных взаимно перпендикулярно в параллельных плоскостях, разделенных зазором в 1–2 нм. Приложение разности потенциалов к любому узлу матрицы вызывает изгиб нанотрубки одного ряда и ее притяжение к соответствующей нанотрубке другого ряда. При достаточном напряжении (порядка единиц вольт) происходит касание трубок, в результате чего сопротивление между ними падает на несколько порядков величин. В правильно разработанной конструкции матрицы ван-дер-ваальсовы силы продолжают удерживать нанотрубки в контакте и после снятия напряжения, благодаря чему реализуется ячейка энергонезависимой памяти. Стирание запоминаемого бита информации обеспечивается приложением к нанотрубкам данного узла напряжения одинаковой полярности. Такая матрица динамической памяти может характеризоваться размерами 5×5 нм, плотностью записи 10^{12} бит/см² и быстродействием 100 ГГц.

При приложении электрического поля вдоль оси углеродной нанотрубки с ее концов происходит интенсивная эмиссия электронов. Плотность тока электронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре значения порядка $0,1$ А·см⁻². Высокие эмиссионные свойства обусловлены чрезвычайно малыми поперечными размерами нанотрубки, благодаря чему в области вблизи ее вершины имеет место существенное увеличение напряженности электрического поля по отношению к значению, усредненному по всему межэлектродному промежутку. Большие значения эмиссии электронов с поверхности нанотрубок обеспечиваются за счет создания конфигурации эмитирующей поверхности, которая

формируется из набора параллельно ориентированных нанотрубок и представляет собой щетку тонких иголок, на вершинах которых реализуется высокая напряженность электрического поля. Эмиссионные свойства нанотрубок делают их перспективными для использования в качестве полевых эмиттеров, отличающихся пониженными напряжениями питания, малой массой и размерами.

Одно из наиболее важных применений эмиссионных свойств нанотрубок состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Такие дисплеи включают в себя два электрода – катод и анод, причем катод содержит нанотрубки, испускающие электроны. При смене полярности напряжения на электродах эмиссии не происходит, так что дисплей имеет диодную структуру. Для получения цветных дисплеев применяются люминофоры.

Для того чтобы обеспечить повышенный эффект электронной эмиссии необходимо создать определенную конфигурацию эмитирующей поверхности – в виде плотно упакованного набора параллельно ориентированных нанотрубок – наподобие щетки, как это показано на рис. 7.22.

Еще одно важное применение эмиссионных свойств нанотрубок связано с созданием катодолуминесцентных осветительных ламп. Схема такой лампы показана на рис. 7.23. В ней катод, испускающий электроны для возбуждения люминесценции, выполнен в виде проволоки диаметром 1 мм и длиной 7 см из сплава Fe–Al–Cr, на которую нанесены нанотрубки. Катод расположен коаксиально в цилиндрическом аноде радиусом 2,1 см и длиной 5 см, который покрыт люминесцентным слоем и помещен в вакуумную камеру.

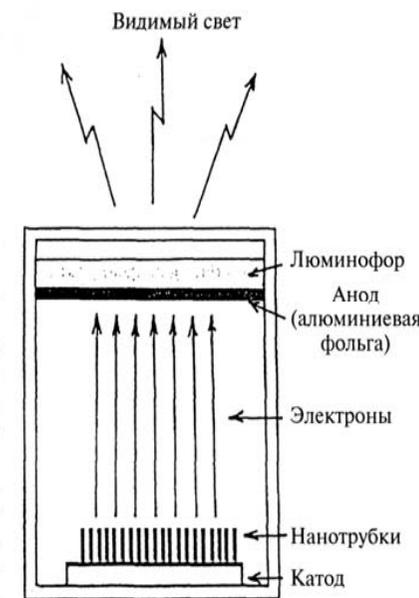


Рис. 7.22. Схема дисплея на основе углеродных нанотрубок

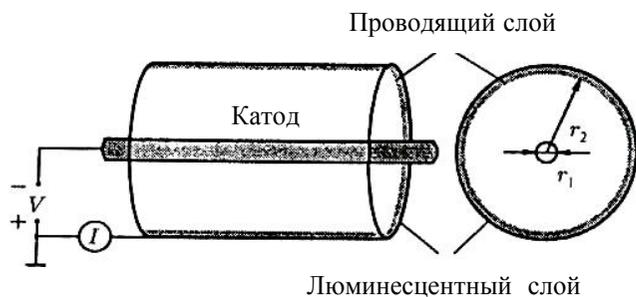


Рис. 7.23. Схема катодолуминесцентной лампы с катодом на основе углеродной нанотрубки

Катодолуминесцентные осветительные лампы с холодным катодом на основе нанотрубок характеризуются низким энергопотреблением, что их выгодно отличает от обычно используемых ламп с горячим катодом, действующих на основе термоэлектронной эмиссии.

Механические воздействия влияют на электронные свойства углеродных нанотрубок. В частности, их проводимость изменяется при изгибных деформациях. Эти изменения, пропорциональные величине изгиба нанотрубки, имеют обратимый характер в широком диапазоне изменения нагрузки. При больших нагрузках деформация нанотрубок перестает быть упругой, что приводит к необратимым изменениям их проводимости. Связь между механической нагрузкой на нанотрубку и ее электрическими характеристиками открывает возможность управления параметрами нанотрубок, входящих в состав разнообразных электронных устройств, и существенно расширяет диапазон возможных применений таких устройств.

Углеродные нанотрубки обладают высокой диамагнитной восприимчивостью, величина которой может существенно зависеть от наличия легирующих добавок. Магнитная восприимчивость нанотрубок заметно возрастает с температурой, в то время как для других форм углерода температурная зависимость магнитной восприимчивости весьма незначительна либо практически не наблюдается. Предполагается, что диамагнетизм нанотрубок обусловлен протеканием электронных токов по их окружности.

Одно из примечательных свойств нанотрубок – их высокое магнитосопротивление, т.е. ярко выраженная зависимость их электропроводности от магнитного поля. При этом в большинстве случаев проводимость растет вместе с магнитным полем.

Применение нанотрубок в электронике не ограничивается областью создания на их основе элементов электронных схем. Наряду с этим нанотрубки в силу чрезвычайно высокой механической прочности могут использоваться в качестве зонда атомного силового микроскопа, позволяющего исследовать неоднородности поверхности таких схем на нанометровом уровне. Преимущества нанотрубки как зонда определяются ее уникальными механическими свойствами, в силу которых она, ориентированная перпендикулярно твердой поверхности, испытывает изгиб лишь при превышении некоторого строго определенного усилия. Кроме того, благодаря электропроводящим свойствам нанотрубок можно рассчитывать также на их использование в качестве основы для сканирующего туннельного микроскопа.

Углеродные нанотрубки, благодаря их способности заполняться различными веществами, могут успешно использоваться для создания источников электропитания. В частности, с учетом высокой сорбционной способности нанотрубок их эффективно заполнять водородом, что имеет большое практическое значение для решения важной для водородной энергетики задачи безопасного хранения водорода.

Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, т.е. адсорбция молекул водорода H_2 на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Обычно реакции, протекающие при хемосорбции, являются экзотермическими и обратимыми, поэтому с повышением температуры образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных элементов. На этом принципе основан механизм десорбции хемосорбента. В частности, связанный водород можно извлечь из нанотрубки при нагреве до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, молекулы водорода могут связываться с поверхностью нанотрубок путём физической адсорбции посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Топливные элементы, перспективные как источники электрической энергии в автомобилях, состоят из двух электродов и специ-

ального электролита, пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны. Водород направляется на анод, где он ионизируется. Свободные электроны движутся к катоду по внешней цепи, в то время как ионы водорода диффундируют к катоду через электролит, где из этих ионов, электронов и кислорода образуются молекулы воды. Такой топливной системе необходим источник водорода, который может храниться внутри углеродных нанотрубок.

На рис. 7.24 показана схема электрохимической ячейки для заполнения углеродных нанотрубок водородом. Однослойные нанотрубки составляют отрицательный электрод в растворе KOH, являющемся электролитом. Другой электрод состоит из Ni(OH)₂. Вода электролита разлагается с образованием положительных ионов водорода (H⁺), движущихся к электроду из нанотрубок.

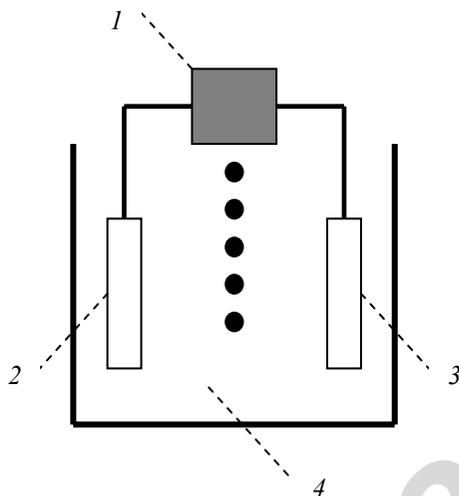


Рис. 7.24. Схема электрохимической ячейки для заполнения углеродных нанотрубок водородом:
1 – источник питания; 2 – отрицательный электрод, покрытый углеродными нанотрубками; 3 – положительный электрод; 4 – электролит (водный раствор KOH)

Углеродные нанотрубки могут быть использованы при изготовлении батареек на основе лития, который также можно помещать внутрь нанотрубок.

Особый практический интерес для наноэлектроники представляют полупроводниковые нанопроволоки типа вискероов (нитевидных кристаллов). Развитие техники управляемого выращивания вискероов привело к созданию регулярных систем вискероов, в которых последние имеют одинаковые размеры и нанесены регулярным образом (например, на равных расстояниях друг от друга) (рис. 7.25).

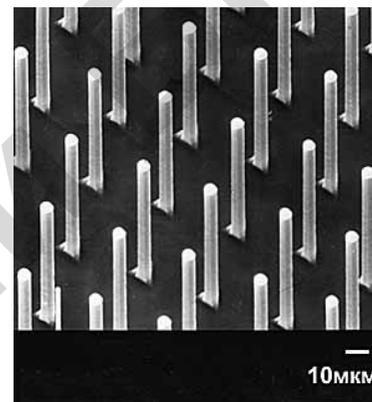


Рис. 7.25. Регулярная система кремниевых вискероов

Одним из возможных практических применений таких систем являются полевые острые эмиттеры электронов или ионов. Для этого вискероовы должны иметь малый радиус закругления у вершины: в этом случае, прикладывая к ним сравнительно невысокие электрические напряжения (порядка тысяч вольт), можно обеспечивать напряженности поля, достаточные для электронной (~10⁷ В/см) и ионной (~10⁸ В/см) эмиссий.

В результате специальной термохимической обработки вискероов можно формировать ультраострые наконечники, у которых на вершине остается практически единственный атом (радиус закругления вершины составляет 2–3 нм). С помощью методики термохимического заострения можно получать кремниевые нанопроволоки с диаметром около 5 нм, в которых начинают ярко выражено проявляться квантовые эффекты.

Полупроводниковые нанопроволоки характеризуются интенсивной световой эмиссией, которая происходит в результате фотолюминесценции или электролюминесценции. В практическом отношении наибольший интерес представляет электролюминесценция, лежащая в основе действия нанопроволочных светодиодов. Эмиссионные свойства в таких диодах проявляются в месте соединения нанопроволок с электрической проводимостью *p*-типа и *n*-типа. Для создания светодиодов используются нанопроволоки из CdS, ZnS,

ZnO, GaN и др. Кроме того, применяются нанопроволочные структуры типа сердечник – оболочка, например, на базе систем *n*-GaN/InGaN/*p*-GaN.

В полупроводниковых нанопроволоках может возникать сильный электрический ток под действием светового излучения. В частности, проводимость нанопроволоки из ZnO при облучении светом ультрафиолетового диапазона увеличивается на четыре порядка по сравнению с проводимостью в темноте, что делает ее перспективной для изготовления фотодетекторов.

Большая площадь поверхности и высокая проводимость полупроводниковых нанопроволок обеспечивают возможность их применения для создания солнечных элементов особого типа, состоящих из кристаллического наностержня и окружающего его полимера, в частности, из наностержня из CdSe и поли(3-этилтиофена). В таких композиционных структурах падающий свет вызывает образование связанных пар электрон – дырка (экситонов), которые формируются и в наностержне, и в полимере. Эти экситоны диффундируют к границе наностержень – полимер, где распадаются на электроны и дырки. Полимерная фаза обычно характеризуется слабой электронной подвижностью и поэтому переносит дырки, в то время как кристаллическая фаза переносит электроны. Разделенные электроны и дырки дрейфуют к внешним электродам через кристаллическую и полимерную фазы соответственно. Наностержни обладают большой площадью поверхности с хорошей химической связью с полимером, что создает условия для эффективной диссоциации экситонов и переноса зарядов. Кроме того, они (благодаря высокой проводимости) способствуют достижению электронами электродов. Наконец, они имеют значительный коэффициент поглощения и частотный интервал, что также обеспечивает повышение эффективности превращения энергии.

Кремниевые нанопроволоки можно эффективно применять в процессе изготовления полевых транзисторов, что дает ряд преимуществ, недоступных при использовании монокристаллического кремния. Кроме того, кремниевые нанопроволоки (по аналогии с нанотрубками) могут использоваться в коммутирующих матрицах. В таких структурах одна матрица параллельных нанопроволок накладывается на вторую матрицу нанопроволок, ориентированных под прямым углом к первой матрице. Точки пересечения матриц можно

использовать для хранения или коммутирования информации в зависимости от деталей устройства.

Металлические нанопроволоки благодаря своим электропроводящим свойствам находят применение в качестве соединительных проводов в электрических цепях. Кроме того, их можно использовать в качестве активных электронных нанoeлементов благодаря тому, что в них могут проявляться квантовые свойства проводимости.

Одна из особенностей металлических нанопроводников, обеспечивающая возможности создания на их основе электронных приборов, заключается в проявлении в них транзисторного эффекта, а именно: зависимости их проводимости от внешнего электрического поля, перпендикулярного протекающему через них току.

На рис. 7.26 показана схема актуатора, который содержит нанопроволочную катушку, установленную на вершине стеклянного капилляра, снабженного золотым покрытием.

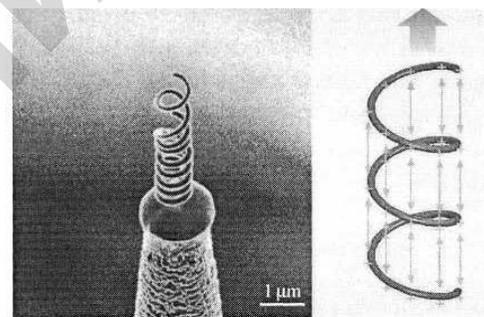


Рис. 7.26. Актуатор на нанопроволоках: а – схема устройства; б – принцип перемещения

Движущей силой в таком устройстве является сила отталкивания, индуцируемая электрическим зарядом, накапливаемым в катушке под действием приложенного электрического поля. Под действием приложенного напряжения катушка растягивается, так как между ее витками возникает электрическая сила отталкивания. После снятия напряжения катушка сжимается.

На рис. 7.27, а показана аналогичная по принципу действия схема переключателя с нанопроволочными элементами конструкции. Переключатель содержит золотой электрод, сформированный на слое из SiO₂, нанесенном на кремниевую подложку. На этом электроде установлены катушка и свободно расположенный в пространстве электропровод из нанопроволоки для обеспечения функции переключения. Электрический заряд (положительный или отрицательный) прикладывается к катушке, а противоположный по знаку – к электропроводу. Под действием приложенного напряже-

ния катушка растягивается, перемещаясь вверх. В то же время катушка и электропровод притягиваются друг к другу, так как они имеют противоположные заряды. Это притяжение приводит к контакту катушки с электропроводом, когда достигается некоторое предельное напряжение.

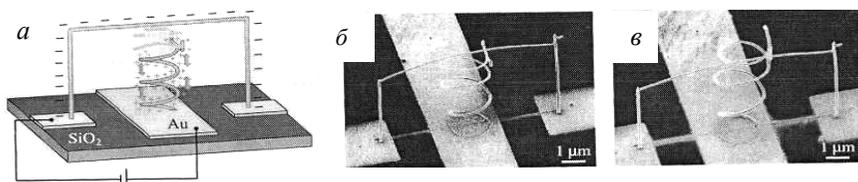


Рис. 7.27. Переключатель на нанопроволоках:

a – схема устройства; *б* и *в* – состояния переключателя до и после приложения напряжения соответственно

В современных компьютерах широко используются устройства считывания и хранения информации, действующие на принципе магнитной записи. Для создания таких устройств служат наноматериалы с эффектами гигантского и туннельного магнитосопротивлений.

Эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) наблюдается в многослойных магниторезистивных наноструктурах. Возникновение ГМС в таких структурах связано со спин-зависимым рассеянием электронов на границе магнитных и немагнитных слоев. Эффект имеет место, когда электрический ток пропускают как в плоскости этих слоев, так и перпендикулярно им. Эти основные конфигурации называются конфигурациями с протеканием тока в плоскости и с протеканием тока перпендикулярно плоскости структуры.

Тонкопленочная структура с плоскопараллельной геометрией протекающих токов для наблюдения эффекта ГМС схематически показана на рис. 7.28. Ферромагнитные слои с противоположной намагниченностью могут быть получены осаждением в магнитных полях, имеющих противоположную ориентацию. В отсутствие магнитного поля сопротивление, измеряемое током, проходящим в плоскости слоев, будет самым большим, когда магнитные моменты в чередующихся слоях противоположно направлены. При этом электроны со спином, соответствующим намагниченности одного слоя, не могут перемещаться по материалу с противоположной намагниченно-

стью, поскольку в нем отсутствуют приемлемые для них энергетические состояния. Это приводит к отражению электронов от границы таких слоев и вынуждает ток течь внутри суженных каналов.



Рис. 7.28. Эффект гигантского магнитосопротивления в нанопленочной структуре с протеканием тока в плоскости слоев:

a – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев (высокое сопротивление); *б* – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев (низкое сопротивление)

Минимальное сопротивление структуры получается тогда, когда магнитные моменты слоев ориентированы в одном направлении с внешним магнитным полем. Магнитное поле, необходимое для достижения параллельности всех состояний намагничивания (наименьшее сопротивление), обычно называется полем насыщения. Уменьшение сопротивления может достигать нескольких сотен процентов при низких температурах. Наиболее ярко эффект наблюдается в Fe–Cr- и Co–Cu-многослойных структурах. Он усиливается с увеличением числа слоев и достигает своего максимума приблизительно для 100 слоев при толщине каждого слоя несколько нанометров.

Взаимная ориентация магнитных моментов двух соседних магнитных слоев зависит от толщины промежуточного немагнитного слоя. Фактически ориентация магнитных моментов магнитных слоев колеблется между параллельной (для ферромагнетика) и антипараллельной (для антиферромагнетика), как функция толщины немагнитного слоя. Это явление называют осциллирующим обменным взаимодействием. В результате такой связи магнитосопротивление колеблется при изменении толщины немагнитного слоя. Эффект ГМС имеет место только для тех значений толщины немагнитного слоя, для которых обменная связь с промежуточным слоем достаточна для выстраивания магнитных моментов магнитных слоев антипараллельно.

С увеличением напряженности магнитного поля магнитосопротивление постепенно уменьшается. Это связано с тем, что магнитное поле, которое имеет тенденцию выравнивать моменты магнитных параллельных слоев, должно преодолеть обменную связь, которая предпочитает антипараллельное расположение моментов (для данной толщины немагнитного слоя). Полное выстраивание магнитных моментов в одном направлении достигается только в области поля насыщения, равного по величине полю обменной связи.

Изменения магнитосопротивления в структурах с перпендикулярной геометрией дают больший эффект благодаря устранению шунтирующего тока, проходящего через промежуточные немагнитные слои, отделяющие ферромагнитные слои. В этом случае все носители испытывают спин-зависимое рассеивание при пересечении каждой границы раздела многослойной структуры. Однако низкое сопротивление полностью металлических структур требует применения методов нанолитографии для изготовления вертикальных элементов с очень малым поперечным сечением, чтобы получить изменение сопротивления, достаточное для практической регистрации.

На рис. 7.29 схематически показаны основные черты вертикального транспорта. Когда намагниченности двух ферромагнетиков противоположны по направлению (антипараллельны), спин-поляризованные носители, выходящие из одного ферромагнетика, не могут разместиться в другом ферромагнетике. Они рассеиваются на границе раздела, вызывая рост сопротивления. Напротив, одинаковое направление намагниченности обоих ферромагнетиков гарантирует идентичность спин-поляризации инжектируемых электронов и электронных состояний в следующем ферромагнитном слое. Таким образом, рассеивание носителей на границах раздела минимизировано, что соответствует самому низкому вертикальному сопротивлению структуры.

Толщину слоев, как правило, выбирают исходя из того, чтобы в каждом слое расстояние, на котором электрон сохраняет определенную ориентацию спина, было бы намного больше толщины этого слоя. Такое условие обычно хорошо выполняется при толщинах менее 10 нм. Электрон должен иметь возможность пройти через множество слоев, прежде чем ориентация его спина изменится. В пределах этой длины каждая магнитная граница раздела может действовать как фильтр для спина. Чем больше количество рассеи-

вающих границ раздела, с которыми взаимодействует электрон, тем сильнее эффект фильтрации. Это и объясняет увеличение гигантского магнитосопротивления с увеличением числа слоев.

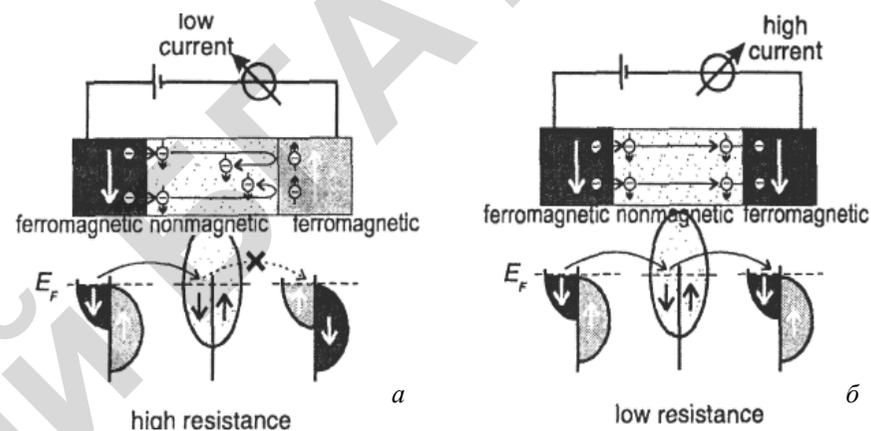


Рис. 7.29. Спин-поляризованный транспорт электронов через слоистые структуры ферромагнетик – немагнетик – ферромагнетик:
a – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев – высокое сопротивление; *б* – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев – низкое сопротивление

Толщину слоев, как правило, выбирают исходя из того, чтобы в каждом слое расстояние, на котором электрон сохраняет определенную ориентацию спина, было бы намного больше толщины этого слоя. Такое условие обычно хорошо выполняется при толщинах менее 10 нм. Электрон должен иметь возможность пройти через множество слоев, прежде чем ориентация его спина изменится. В пределах этой длины каждая магнитная граница раздела может действовать как фильтр для спина. Чем больше количество рассеивающих границ раздела, с которыми взаимодействует электрон, тем сильнее эффект фильтрации. Это и объясняет увеличение гигантского магнитосопротивления с увеличением числа слоев.

Тонкопленочная структура, состоящая из двух ферромагнитных слоев, обычно рассматривается как спиновый затвор. Он конструируется так, что магнитный момент одного ферромагнитного слоя является устойчивым к реверсированию приложенного внешнего

магнитного поля, в то время как магнитный момент другого слоя при этих же условиях очень легко реверсируется. Этот магнитомягкий слой действует, таким образом, как затвор, чувствительный к действию внешнего магнитного поля. Типичное значение изменения сопротивления составляет приблизительно 1 % на эрстед.

Спиновые затворы применяются для контроля магнитных полей, магнитной записи информации и для других приложений в магнитных приборах.

Метод, наиболее часто используемый для достижения встречной ориентации магнитных моментов двух магнитных пленок в структуре спинового затвора, состоит в том, что последовательно осаждаются два ферромагнитных материала, которые по-разному реагируют на магнитные поля, например, кобальт и пермаллой ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Коэрцитивная сила пермаллоя меньше, чем у кобальта. Допустим, что в данной пленочной структуре пермаллой и кобальт первоначально намагничены в одном и том же направлении (состояние низкого сопротивления). Если к ним прикладывается обратное магнитное поле с напряженностью выше коэрцитивной силы пермаллоя, но меньше коэрцитивной силы кобальта, то достигается состояние с антипараллельными (встречными) магнитными ориентациями – состояние высокого сопротивления.

Усовершенствование процесса создания двух магнитных слоев с различными магнитными свойствами достигается и при использовании антиферромагнетика в контакте с ферромагнитным слоем для эффективного «связывания» намагничивания в ферромагнитном слое. При соответствующих условиях осаждения и отжига антиферромагнетик и ферромагнетик взаимодействуют, образуя тонкий промежуточный слой из смеси антиферромагнетика и ферромагнетика, то есть они «связываются» (в части магнитных свойств) на границе раздела. Это связывание влияет на ферромагнитный слой до полей около 104 А/м. При приложении более высоких полей первоначальное состояние связанного слоя восстанавливается после релаксации поля.

Дальнейшее усовершенствование связывания антиферромагнетика включает сильную антипараллельную связь между двумя магнитными пленками с тонким промежуточным слоем из какого-либо металла, например рутения. Пара антипараллельно связанных ферромагнитных пленок может дать эквивалентное поле величиной

приблизительно 10 А/м, что значительно выше используемых в большинстве приборов полей. Такая структура обычно называется искусственным антиферромагнетиком. Когда один из ферромагнитных слоев в искусственном антиферромагнетике «связывается» своей внешней поверхностью с антиферромагнитным слоем, образуется структура, очень устойчивая к чрезвычайно высоким полям и температурам, вплоть до температуры Нееля для антиферромагнетика (выше этой температуры антиферромагнетик по своим магнитным свойствам превращается в парамагнетик). В результате структура может находиться в состоянии с высоким сопротивлением в широком диапазоне магнитных полей.

Существует другой вариант структуры спинового затвора – так называемый псевдоспиновый затвор. Он состоит из двух магнитных слоев, которые имеют разные магнитные свойства, в результате чего изменение намагниченности в одном из них происходит при более низких магнитных полях, чем в другом. Никакой «связующий» слой в этом случае не используется, и два магнитных слоя могут иметь один и тот же состав, но различную толщину, если комбинированные пленочные слои вытравливают в виде маленьких областей. В этом случае малый боковой размер структуры дает поля перемагничивания, которые заставляют более тонкий из двух слоев переключаться при более низких магнитных полях, чем более толстый слой. Чтобы создавать параллельную или антипараллельную намагниченность обоих слоев, можно управлять намагничиванием магнитомягкого слоя без переключения магнитотвердого слоя. Самое низкое сопротивление имеет место при таких значениях поля, при которых векторы намагниченности обоих слоев совпадают по направлению.

Спиновые и псевдоспиновые затворы обычно имеют значения магнитосопротивления при комнатной температуре в диапазоне 5–10 % и поля насыщения между 800 и 8000 А/м.

В гранулированных магнитных нанопленках механизм ГМС-эффекта связан со спин-зависимым рассеянием электронов на магнитных нанокластерах, расположенных в немагнитной матрице.

В гранулированных нанопленках структура имеет вид диамагнитной (например, Cu) или парамагнитной (например, Re) матрицы, содержащей нановключения ферромагнитного материала (например, Co, Fe, Ni). Первоначально интерес к гранули-

рованными сплавам появился вследствие возможности использования их в качестве магниторезистивных элементов вместо традиционно применяемых датчиков на основе пленок пермаллоя. По сравнению с последними, нанопленки на основе гранулированных сплавов более перспективны из-за того, что, во-первых, при определенных условиях они обладают эффектом (ГМС), и, во-вторых, по сравнению с ферромагнитными сплавами имеют более низкие шумы из-за отсутствия доменных стенок. Такие нанопленки эффективно использовать в качестве материала носителя информации в устройствах со сверхвысокоплотной записью. Мелкие однодоменные частицы ферромагнитного металла, например, Co, образуют суперпарамагнитный ансамбль магнитных моментов, имеющих в отсутствие внешнего магнитного поля произвольную ориентацию вследствие теплового движения. Во внешнем поле эти моменты приводятся в упорядочение, что обуславливает более низкое резистивное состояние.

Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных сплавов определяются, главным образом, распределением магнитных кластеров по размерам в немагнитной матрице, расстоянием между ними и степенью резкости перехода химического состава между наногранулами и матрицей.

Одной из наиболее перспективных систем, проявляющих ГМС, является система Cu/Co, которую можно использовать для формирования как многослойных, так и гранулированных нанопленочных покрытий.

В практическом отношении весьма перспективны структуры, обладающие эффектом туннельного магнитосопротивления. Наибольшее распространение получили многослойные структуры, которые формируются из ферромагнитных слоев Co, CoCr, CoFe или других ферромагнитных сплавов, разделенных слоем толщиной до нескольких нанометров из таких диэлектриков, как Al_2O_3 , MgO, Ta_2O_5 .

Магнитосопротивление туннельных переходов является функцией приложенного напряжения, напряженности магнитного поля и температуры. В отсутствие магнитного поля туннельный переход, если он идеальный, имеет почти постоянную проводимость при низких смещениях, которые находятся в мВ-диапазоне. При более высоких напряжениях наблюдается близкая к параболической зави-

симость проводимости от прикладываемого напряжения. Типичная зависимость магнитосопротивления от направления и напряженности магнитного поля показана на рис. 7.30, где представлены экспериментальные данные для CoFe- Al_2O_3 -Co-структуры, а также Co-, CoFe-пленок. Две кривые для каждой структуры соответствуют двум противоположным начальным направлениям приложенного магнитного поля, а именно: черные – для начала из «+» и серые – для начала из «-» области. При высоких начальных полях магнитосопротивление перехода невелико, потому что направления намагниченности обоих ферромагнитных электродов и, следовательно, спин-поляризации совпадают (черная кривая).

Сопротивление начинает увеличиваться по мере того, как напряженность магнитного поля уменьшается до нуля. После изменения направления поля магнитосопротивление быстро повышается, демонстрируя пик (серая кривая).

В обратном магнитном поле намагниченность электрода с более низкой коэрцитивной силой самовыравнивается в новом направлении, в то время как второй электрод с более высокой коэрцитивной силой остается намагниченным в первоначальном направлении поля.

Намагниченности двух электродов антипараллельны друг другу. Заметим, что коэрцитивная сила ферромагнитной пленки легко задается условиями осаждения (напряженность магнитного поля, температура подложки, наличие зародышевого слоя, толщина пленки и т.д.).

При дальнейшем увеличении напряженности поля наступает момент, когда она становится достаточной, для того чтобы установить намагниченность второго ферромагнитного электрода в новом направлении поля. Намагниченность обоих слоев из антипараллельной становится параллельной. Магнитосопротивление падает до своего первоначального значения. При высоких полях намагниченности обоих электродов насыщаются и параллельны друг другу. Когда направления намагниченности параллельны, вероятность туннелирования самая высокая и туннельный ток достигает своего максимума, приводя к низкому сопротивлению перехода. В антипараллельном состоянии вероятность туннелирования и ток самые низкие, что соответствует более высокому сопротивлению.

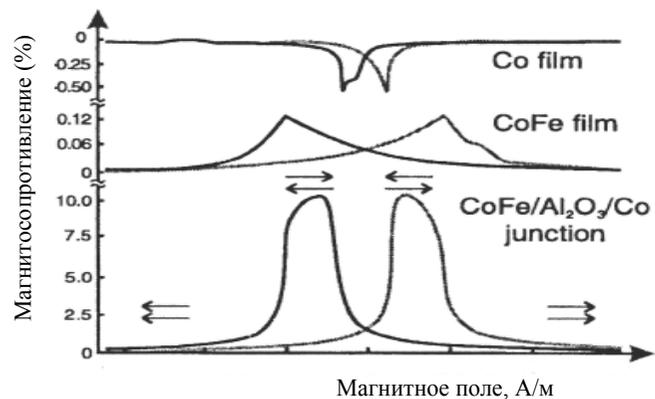


Рис. 7.30. Зависимость магнитосопротивления двух ферромагнитных тонких пленок и основанного на них туннельного перехода от направления и напряженности магнитного поля при комнатной температуре (стрелки указывают направления намагничивания в пленках)

Модель спин-зависимого туннелирования между двумя по-разному намагниченными ферромагнитными электродами, разделенными тонким диэлектриком, предполагает, что спин сохраняется при туннелировании и туннельный ток зависит от плотности электронных состояний в двух электродах. При этом можно ожидать, что вероятность туннелирования будет зависеть от относительной намагниченности ферромагнитных пленок. Изменение туннельного сопротивления, которое, можно полагать, будет самым высоким магнитосопротивлением туннельного перехода, дается уравнением

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_{ap}} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2},$$

где R_p и R_{ap} – сопротивления электродов с параллельным и антипараллельным намагничиванием соответственно;

P_1 и P_2 – спиновая поляризация электронов проводимости в ферромагнитных электродах.

Изменение магнитосопротивления туннельного перехода в зависимости от величины смещения на постоянном токе можно проиллюстрировать экспериментальными данными для CoFe-Al₂O₃-Co-

структуры. При комнатной температуре магнитосопротивление остается почти постоянным, пока внешнее смещение повышают от 0 до нескольких милливольт. При более высоких напряжениях оно быстро понижается. Такой характер зависимости сопротивления от смещения типичен для температур в диапазоне от жидкого гелия до комнатной, в то время, как при том же самом смещении магнитосопротивление уменьшается с ростом температуры. Существует несколько причин, способствующих уменьшению магнитосопротивления со смещением: зависимость высоты барьера от смещения, образование магнонов (квантованных спин-волн), влияние плотности электронных состояний в ферромагнетике. Увеличение смещения, как известно, понижает эффективную высоту барьера. Это неизбежно увеличивает вероятность туннелирования для электронов с «неосновными» спинами. Самое высокое магнитосопротивление туннельного перехода при комнатной температуре и при низком смещении, которое составляет 20–23 %, было экспериментально получено для изолирующих слоев на основе Al₂O₃.

Выше говорилось о больших возможностях применения углеродных нанотрубок в нанoeлектронике благодаря их уникальным электронным свойствам. Следует отметить, что углеродные нанотрубки также характеризуются уникальными механическими свойствами, что позволяет широко использовать их в качестве элементной базы в наномеханике.

Углеродные нанотрубки обладают высокой прочностью, которая проявляется в их способности сопротивляться деформированию и разрушению под действием внешних нагрузок. Особенно высока их прочность на растяжение, значение которой характеризуется модулем Юнга E . Чем больше модуль Юнга, тем менее податлив материал действию приложенной к нему нагрузки. Так, для стали $E = 0,21$ ТПа, что приблизительно в 30000 раз больше для резины (1 ТПа = 10¹² Па). В свою очередь, для углеродных нанотрубок $E = 1,28-1,8$ ТПа, т.е. почти в 10 раз больше, чем для стали. Предел прочности на растяжение, т.е. напряжение, соответствующее максимальному значению нагрузки в момент разрыва образца, для однослойных углеродных нанотрубок составляет 45 ГПа (1 ГПа = 10⁹ Па), в то время как стальные образцы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, однослойные нанотрубки приблизительно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки также имеют прочност-

ные характеристики более высокие, чем у стали, однако по прочности они уступают однослойным нанотрубкам. Например, предел прочности на разрыв многослойных нанотрубок диаметром 200 нм составляет 7 ГПа.

Казалось бы, что углеродные нанотрубки, обладая столь большой прочностью, должны быть очень жесткими и трудно сгибаемыми, однако в действительности это не совсем так из-за того, что они являются весьма тонкими. Углеродные нанотрубки проявляют высокую упругость при изгибе: под действием нагрузки они способны гнуться как соломинки, не ломаясь, и распрямляться без повреждений после снятия нагрузки. Нанотрубки можно многократно изгибать без разрушения, что свидетельствует об их высокой эластичности.

Существует две основных причины того, что нанотрубки не ломаются при изгибе. Первая причина связана с высоким совершенством структуры нанотрубок, отсутствием или малым содержанием структурных дефектов, которые могли бы вызвать разрушение нанотрубок. Вторая причина связана с тем, что шестизвенные углеродные кольца стенок нанотрубок при изгибе могут деформироваться, изменяя свою конфигурацию в местах изгиба. При этом нанотрубки в месте изгиба расплющиваются, т.е. ведут себя подобно макроскопическим резиновым трубкам. Такого рода изгибы наблюдаются как для однослойных, так и для многослойных нанотрубок.

Особенно большой гибкостью обладают однослойные нанотрубки: их можно завязывать в узел и снова выпрямлять, не причиняя им вреда. Более жесткими являются многослойные нанотрубки.

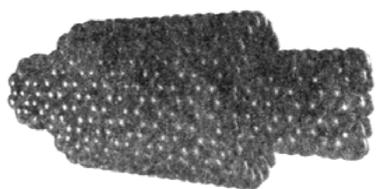


Рис. 7.31. «Наноподшипник» на двух нанотрубках

(муфты), разделенных зазором, немного большим, чем межплоскостной промежуток в графите.

Одно из наиболее перспективных применений нанотрубок в наномеханике связано с созданием устройств для передачи движения. На рис. 7.31 показан простой «подшипник» на нанотрубках, состоящий из внутреннего цилиндра (стержня) и более короткого внешнего цилиндра

Рис. 7.32 демонстрирует идею создания более сложного устройства – зубчатой передачи. Зубьями шестеренки являются молекулы бензола, присоединенные с внешней стороны нанотрубки. Согласно результатам моделирования, такие звездочки могут вращаться, зацепляясь одна за другую, с высокими угловыми скоростями без разрушения. Ведущее зубчатое колесо может быть заряжено таким образом, чтобы дипольный момент был ориентирован поперек оси трубки; в этом случае приложение переменного электрического поля будет приводить эту шестерню во вращение. Аналогичным образом может быть сконструирована червячная передача (рис. 7.33).

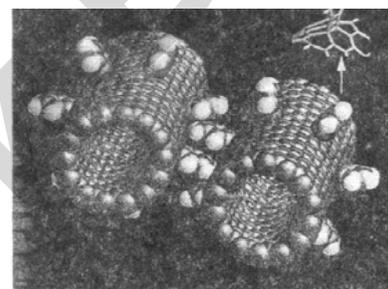


Рис. 7.32. Зубчатая передача на нанотрубках

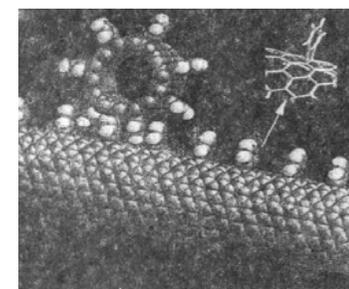


Рис. 7.33. Червячная передача на нанотрубках

Многослойные углеродные нанотрубки, благодаря возможности относительного винтового движения слоев, выступающих в качестве пары наноболт – наногайка, могут быть использованы для создания наномоторов, в которых осуществляется преобразование поступательной силы во вращение слоев.

Схема такого мотора на основе четырехслойной нанотрубки показана на рис. 7.34. Внутренний слой 1 нанотрубки, закрепленный неподвижно, является статором, в то время как слои 2 и 3 – роторами. Слои 3 и 4 образуют пару наноболт – наногайка и служат для преобразования силы, приложенной к слою 4 и направленной вдоль оси нанотрубки, во вращение ротора. Заряды на краях слоев 4 могут быть получены в результате химической адсорбции и служат для управления наномотором с помощью электрического поля.

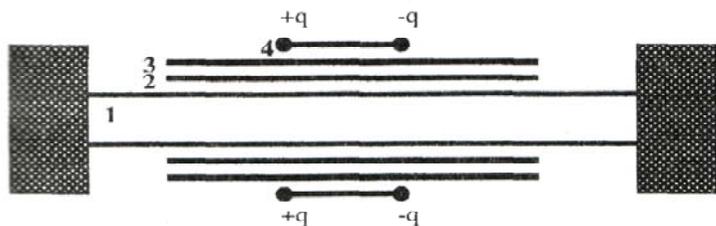


Рис. 7.34. Наномотор на основе четырехслойной нанотрубки

Однослойные углеродные нанотрубки при сообщении им электрического заряда способны деформироваться.

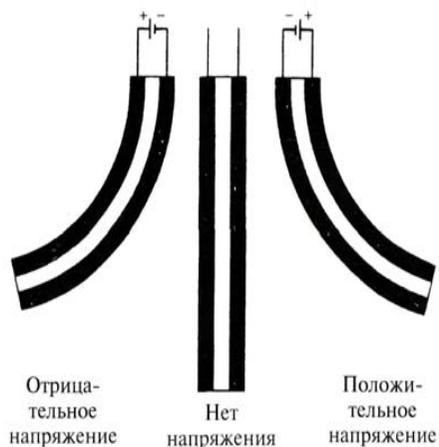


Рис. 7.35. Схема актуатора, состоящего из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых вместе двусторонним скотчем. Состояния актуатора: при положительном напряжении (справа), нейтральное (в центре) и при отрицательном напряжении (слева)

Это свойство нанотрубок лежит в основе создания актуаторов, преобразующих электрическую энергию в механическую, или наоборот.

Такое устройство, модель которого показана на рис. 7.35, состоит из полос размером 3×20 мм и толщиной 25–50 мкм. Каждая полоса представляет собой лист из однослойных углеродных нанотрубок, продольные оси которых лежат в плоскости листа, но случайным образом ориентированы друг относительно друга. Две по-

лосы соединяются друг с другом с помощью двустороннего скотча. Изолирующий пластиковый зажим скрепляет полосы сверху и фиксирует электрические контакты. Листы находятся в электролите из раствора хлористого натрия. Электрическое напряжение в несколько вольт, приложенное к полосам вызывает их отклонение на конце до сантиметра. Направление отклонения меняется на противоположное при смене полярности напряжения. Подключение переменного напряжения вызывает колебания полос. По такому принципу можно создавать наноактуаторы, состоящие из трех однослойных углеродных нанотрубок, из которых две внешние должны быть металлическими, а внутренняя – изолирующей. Нанотрубки устанавливаются параллельно осям и находятся в плотном контакте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Агеева, Н. Д. Электротехническое материаловедение : учеб. пособие / Н. Д. Агеева, Н. Г. Винаковская, В. Н. Лифанов. – Владивосток : Изд-во ДВГТУ, 2006. – 76 с.
2. Бабаевский, П. Г. Интеллектуальные конструкционные наноматериалы : учебно-метод. комплекс / П. Г. Бабаевский. – Москва : Изд. дом МИСиС, 2010. – 154 с.
3. Базир, Г. И. Физические основы электроники : учеб. пособие / Г. И. Базир. – Ульяновск : УлГТУ, 2006. – 61 с.
4. Гуртов, В. А. Твердотельная электроника : учеб. пособие / В. А. Гуртов. – Москва, 2005. – 492 с.
5. Епифанов, Г. И. Твердотельная электроника : учеб. для студентов вузов / Г. И. Епифанов, Ю. А. Мома. – Москва : Высш. шк., 1986. – 304 с.
6. Плотников, В. П. Физика проводников и диэлектриков : учеб. пособие / В. П. Плотников. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 80 с.
7. Преображенский, А. А. Магнитные материалы и элементы : учебник для вузов по спец. «Полупроводники и диэлектрики» / А. А. Преображенский, Н. Г. Бишард. – Москва : Высш. шк., 1986. – 352 с.
8. Самохвалов, М. К. Элементы и устройства оптоэлектроники : учеб. пособие / М. К. Самохвалов. – Ульяновск : УлГТУ, 2003. – 125 с.
9. Светцов, В. И. Физическая электроника и электронные приборы : учеб. пособие / В. И. Светцов, И. В. Холодков. – Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2008. – 494 с.
10. Сулейманов, Е. В. Свойства материалов и методы их прогнозирования : учебно-метод. материал по программе повышения квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий» / Е. В. Сулейманов. – Нижний Новгород : ННГУ, 2007. – 120 с.
11. Технология металлов и материаловедение / под ред. Л. Ф. Усовой. – Москва : Металлургия, 1987. – 800 с.
12. Трофимова, Т. И. Курс физики : учеб. пособие для вузов / Т. И. Трофимова. – 11-е изд., стер. – Москва : Изд. центр «Академия», 2006. – 560 с.
13. Уорден, К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение / К. Уорден. – Москва : Техносфера, 2006. – 224 с.
14. Физические явления и эффекты в технических системах : учеб. пособие / В. Л. Бурковский [и др.]. – Воронеж : ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2007. – 247 с.

Дополнительная

1. Алиев, С. А. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике : монография / С. А. Алиев, Э. И. Зульфугаров. – Баку : «Элм», 2009. – 325 с.
2. Астарита, Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей / Дж. Астарита, Дж. Маруччи. – Москва : Мир, 1978. – 312 с.
3. Баринов, И. Полупроводниковые тензорезистивные датчики давления на основе КНД-структуры / И. Баринов // Компоненты и технологии. – 2009. – № 5. – С. 12-15.
4. Башкиров, А. И. Оптические системы обработки информации : учеб. пособие / А. И. Башкиров. – Томск : Томский гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 99 с.
5. Белов, К. П. Магнитострикционные явления и их технические приложения / К. П. Белов. – Москва : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 160 с.
6. Беспрозванных, В. Г. Нелинейная оптика : учеб. пособие / В. Г. Беспрозванных, В. П. Первадчук. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – 200 с.
7. Биосенсоры: основы и приложения / под ред. Э. Тернера [и др.]. – Москва : Мир, 1992. – 614 с.
8. Бирюков, С. В. Физические основы измерения параметров электрических полей : монография / С. В. Бирюков. – Омск : Изд-во СибАДИ, 2008. – 111 с.
9. Бледнова, Ж. М. Особенности структуры и свойств поверхностных слоев из сплава с эффектами памяти формы, используемых в термомеханических соединениях / Ж. М. Бледнова, Н. А. Махутов, М. А. Степаненко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Том 72. – № 5. – С. 42-49.
10. Будников, Г. К. Биосенсоры как новый тип аналитических устройств / Г. К. Будников // СОЖ. – 1996. – № 12. – С. 26-31.
11. Булат, Л. П. Твердотельные охлаждающие системы / Холодильный бизнес / Л. П. Булат. – 2008. – № 8. – С. 10-15.
12. Варфоломеев, С. Д. Биосенсоры / С. Д. Варфоломеев // СОЖ. – 1997. – № 1. – С. 45-49.
13. Галаев, И. Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине / И. Ю. Галаев // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – С. 505-524.
14. Голямина, И. П. (Гл. ред.). Ультразвук : Маленькая энциклопедия. – Москва : Сов. энциклопедия, 1979. – 400 с.
15. Делоне, Н. Б. Нелинейная оптика / Н. Б. Делоне // СОЖ. – 1997. – № 3. – С. 94-99.
16. Дрождин, С. Н. Физические основы пирозлектричества / С. Н. Дрождин // СОЖ. – 1998. – № 12. – С. 94-100.

17. Зюбрик, А. И. Акустоэлектроника : учеб. пособие / А. И. Зюбрик, Я. В. Бурак, И. В. Савицкий. – Львов : Львов. ун-т, 1980. – 100 с.
18. Иваницкий, Г. Р. Биологические микроустройства / Г. Р. Иваницкий // Вестник АН СССР. – 1984. – № 3. – С. 118-128.
19. Исполнительные устройства и системы для микроперемещений / А. А. Бобцов [и др.]. – СПб : ГУ ИТМО, 2011. – 131 с.
20. Келим, Ю. М. Электромеханические и магнитные элементы систем автоматики : учеб. пособие для средн. проф. учеб. заведений / Ю. М. Келим. – Москва : Высш. шк., 2004. – 352 с.
21. Кирпичников, М. П. Наноструктуры / М. П. Кирпичников // Математическая физика и моделирование. – 2009. – Т. 1. – № 2. – С. 113-143.
22. Конёк, Д. А. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (обзор) / Д. А. Конёк [и др.] // Механика композитных материалов и конструкций (Москва). – 2004. – Т. 10. – № 1. – С. 35-69.
23. Конотоп, И. Ю. Автоколебательные системы на основе полимерных гелей / И. Ю. Конотоп [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51. – № 10. – С. 1817-1823.
24. Коробко, Е. В. Системы демпфирования большегрузных транспортных средств с использованием интеллектуальных жидкостей / Е. В. Коробко, В. А. Билык, А. Е. Биншток, В. А. Кузьмин // Новости науки и технологий, 2007. – № 2. – С. 23-29.
25. Кринчик, Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 367 с.
26. Кудряшева, Н. С. Физико-химические основы биолюминесцентного анализа : учеб. пособие / Н. С. Кудряшева, В. А. Кратасюк, Е. Н. Есимбекова. – Красноярск : Краснояр. гос. ун-т, 2002. – 154 с.
27. Лавров, Н. А. Магнитокалорические генераторы холода : учеб. пособие по курсу «Системы охлаждения с твердыми рабочими телами» / Н. А. Лавров. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 20 с.
28. Магдич, Л. Н. Акустооптические устройства и их применение / Л. Н. Магдич, В. Я. Молчанов. – Москва : Сов. радио, 1978. – 112 с.
29. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков : монография / И. И. Макоед. – Брест : БрГУ, 2009. – 181 с.
30. Малкин, А. Я., Реология. Концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб. : Изд-во Профессия, 2007. – 560 с.
31. Малов, В. В. Пьезорезонансные датчики / В. В. Малов. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.
32. Малюков, С. П., Микросистемные сенсоры температуры : учебное пособие / С. П. Малюков, Е. Б. Механцев. – Таганрог : Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009. – 50 с.
33. Михайлин, Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – Москва : ПластИнфо, 2009. – 660 с.
34. Панасюк, А. Ф. Биоматериалы для тканевой инженерии и хирургической стоматологии / А. Ф. Панасюк, Е. В. Ларионов, Д. А. Саващук, В. Н. Кравец // Клиническая стоматология. – 2004. – № 1.
35. Родичева, Э. К., Биолюминесцентные биогесты на основе светящихся бактерий для экологического мониторинга / Э. К. Родичева, А. М. Кузнецов, С. Е. Медведева // Вестник ОГУ. – 2004. – № 5. – С. 96-100.
36. Сайфитдинова, А. Ф. Двумерная флуоресцентная микроскопия для анализа биологических образцов : учебно-метод. пособие / А. Ф. Сайфитдинова. – СПб. : «СОЛО», 2008. – 72 с.
37. Самойлович, А. П. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии : конспект лекций / А. П. Самойлович. – Москва : Изд-во ЛКИ, 2007. – 224 с.
38. Струков, Б. А. Пироэлектрические материалы: свойства и применение / Б. А. Струков // СОЖ. – 1998. – № 5. – С. 96-100.
39. Такетоми, С. Магнитные жидкости : пер. с японск. / С. Такетоми, С. Тикадзуми. – Москва : Мир, 1993. – 272 с.
40. Тросников, Д. Датчики давления: принципы работы и опыт эксплуатации / Д. Тросников, В. Жук // Энергетика и ТЭК. – 2008. – № 7/8. – С. 66-69.
41. Турик, А. В. Гетерогенные мультиферроики: магнитоэлектричество и пьезоэффект / А. В. Турик, А. И. Чернобабов, М. Ю. Родинин // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 8. – С. 1580-1583.
42. Феофанов, А. В. Спектральная лазерная сканирующая конфокальная микроскопия в биологических исследованиях / А. В. Феофанов // Успехи биологической химии. – 2007. – Т. 47. – С. 371-410.
43. Филиппова, О. Е. «Умные» полимерные гидрогели / О. Е. Филиппова // Природа. – 2005. – № 8. – С. 71-73.
44. Хохлов, А. Р. Восприимчивые гели / А. Р. Хохлов // СОЖ. – 1998. – № 11. – С. 138-142.
45. Хомерики, О. К. Применение гальваномагнитных датчиков в устройствах автоматики и измерений / О. К. Хомерики. – Москва : «Энергия», 1971. – 112 с.
46. Хунджуа, А. Г. Эффект памяти формы и сверхупругость : учеб. пособие / А. Г. Хунджуа. – Москва : Физический факультет МГУ, 2010. – 32 с.
47. Шарапов, В. М. Пьезоэлектрические датчики / В. М. Шарапов, М. П. Мусиенко, Е. В. Шарапова. – Москва : Техносфера, 2006. – 632 с.
48. Bar-Cohen, Y. Biomimetics: mimicking and inspired-by biology / Y. Bar-Cohen // Proc. SPIE Smart Structures Conf., San Diego, CA. – SPIE Vol. 5759-02, March 7-10, 2005.
49. Chung, D.D.L. Damage detection using self-sensing concepts / D.D.L. Chung // Proc. IMechE. – 2007. – Vol. 221. – Part G: J. Aerospace Engineering. – P. 509-520.

50. Gray, H.N. Applications of polymeric smart materials to environmental problems / H.N. Gray, D.E. Bergbreiter // Environmental Health Perspectives. – 1997. – Vol. 105, Supplement I, February. – P. 55-63.

51. Kessler, M.R. Self-healing: a new paradigm in materials design / M.R. Kessler // Proc. IMechE. – 2007. – Vol. 221. – Part G: J. Aerospace Engineering. – P. 479-495.

52. Lampert C.M. Chromogenic smart materials / Materialstoday, 2004, March. – P. 28-35.

53. Rosso, F. Smart materials as scaffolds for tissue engineering. F. Rosso [et al]. J. Cellular Physiology. 2005. – № 203. – P. 465-470.

54. Sonnenfeld, C. Microstructured Optical Fiber Sensors Embedded in a Laminate Composite for Smart Material Applications / C. Sonnenfeld [et al] // Sensors. – 2011. – № 11. – P. 2566-2579.

55. Sun, S. A novel TDR-based coaxial cable sensor for crack/strain sensing in reinforced concrete structures / S. Sun [et al.] // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2009. – Vol. 58. – No. 8. – P. 2714-2725.

56. Takeda, N. Damage detection in composites using optical fiber sensors / N. Takeda, Y. Okabe, T. Mizutani // Proc. IMechE. – 2007. – Vol. 221. – Part G: J. Aerospace Engineering. – P. 497-508.

57. Yoshida, R. Self-oscillating gel as smart materials / R. Yoshida // Adv. Sci. Tech. – 2008. – Vol. 57. – P. 1-4.

**Анищик Виктор Михайлович, Капцевич Вячеслав Михайлович,
Толочко Николай Константинович**

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ответственный за выпуск *В. М. Капцевич*

Редактор *Н. А. Антипович*

Компьютерная верстка *Н. А. Антипович, Д. О. Сенькевич*

Подписано в печать 20.01.2014 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 18,37. Уч.-изд. л. 14,36. Тираж 80 экз. Заказ 80.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный аграрный технический университет».

ЛИ № 02330/0552984 от 14.04.2010.

ЛП № 02330/0552743 от 02.02.2010.

Пр. Независимости, 99–2, 220023, Минск.