

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ТКАЧУК ВЛАДИСЛАВ МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 546.26-022.532:538.958]

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**КОРЕЛЯЦІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ**  
**НАНОЧАСТИНОК В ЗАДАЧАХ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВО-**  
**НЕОДНОРІДНИХ ОБ'ЄКТІВ**

**104 «Фізика та астрономія**

**10 «Природничі науки»**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



В.М. Ткачук

Науковий керівник: **Зенкова Клавдія Юріївна**, доктор фізико-математичних наук,  
професор

## АНОТАЦІЯ

*Ткачук В.М.* Кореляційно-оптичні властивості вуглецевих наночастинок в задачах дослідження фазово-неоднорідних об'єктів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 - Фізика та астрономія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2023.

Дисертація присвячена розвитку нових підходів до діагностики складних оптичних полів, отриманих розсіянням світла на фазово-неоднорідних об'єктах, таких як шорсткі поверхні з різною величиною неоднорідності, де як зонд використовуються флуоресцентні вуглецеві наночастинок зі спеціально підібраними оптичними властивостями, та надгладкі поверхні, розмір неоднорідностей яких менший за довжину хвилі, що передбачає використання синтезованих вуглецевих наночастинок із достатнім дипольним моментом та структурованих пучків зі значною повздожньою компонентною.

**У вступі** обґрунтовано вибір теми й актуальність роботи, сформульована мета, основні задачі, визначено об'єкт та предмет дослідження, вказано наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, подано інформацію про особистий внесок здобувача, апробацію роботи, її структуру та обсяг.

**У першому розділі** виконано короткий огляд і аналіз наукової літератури, присвяченої різноманіттю існуючих вуглецевих наноструктур, їх класифікації за гібридизацією, морфологічними характеристиками, формою, розмірністю структури і розміром їхніх алотропних модифікацій. Проаналізовано переваги та недоліки сучасних методів синтезу вуглецевих наночастинок і здійснено вибір методу синтезу вуглецевих наночастинок на користь гідротермічного методу. Розглянуто використання вуглецевих наночастинок у прикладних задачах біомедицини, оптики наноструктур, у метаматеріалах. Зроблено висновок, щодо перспектив використання вуглецевих наночастинок для дослідження фазово-неоднорідних об'єктів різної величини неоднорідності та діагностики надгладких поверхонь, розмір

неоднорідностей яких значно менший за довжину хвилі.

**Другий розділ** присвячений висвітленню властивостей вуглецевих наночастинок, отриманих за допомогою гідротермічного методу синтезу із визначенням їх переважних розмірів. Вимірювання оптичної густини дозволило визначити оптимальний час осадження вуглецевих наночастинок, при якому виділяється максимальна концентрація вуглецевих наночастинок заданого певного розміру. Розмір вуглецевих наночастинок, більших за 420 нм, оцінювався за допомогою біологічного мікроскопа “Біолам 70”, що зобумовлено досягненням величини дифракційної межі згідно з критерієм Релея, та атомно-силового мікроскопа NT-206 для більш точного вимірювання розмірів частинок нанометрового діапазону. Виміряно спектри поглинання, пропускання та люмінесценції вуглецевих наночастинок і встановлено, що для He–Ne-лазера на довжині хвилі 633 нм формування оптичного спекл-поля спостерігається мінімальне поглинання вуглецевих наночастинок. Максимальне поглинання зафіксовано на довжині хвилі 405 нм з отриманням максимальної величини інтенсивності люмінесценції на довжині хвилі 530 нм. Здійснено вивчення вуглецевих наночастинок розміром приблизно 50-80 нм і встановлено, що частинки характеризуються значним дипольним моментом, який може бути використаний для проведення діагностики складного оптичного поля, отриманого від фазово-неоднорідного об’єкта, величина неоднорідності якого співмірна з довжиною хвилі та надгладких поверхонь, розмір неоднорідності яких менший за довжину хвилі. Зроблено відповідні висновки.

**Третій розділ** присвячений кореляційно-оптичній діагностиці, методу вибраного серед існуючих підходів до вивчення шорстких поверхонь, складного оптичного поля, отриманого від взаємодії випромінювання з фазово-неоднорідним об’єктом, величина неоднорідності якого співрозмірна з довжиною хвилі. Наведено приклад експериментальної установки для кореляційно-оптичної діагностики об’єкта дослідження. Проведено моделювання досліджуваної поверхні, отримано дифракційну картину, сформовану від взаємодії оптичного випромінювання із фазово-неоднорідним об’єктом. Проаналізовано сили, які діють на вуглецеві наночастинки різного розміру, що визначають їх рух в оптичному спекл-полі.

Здійснено моделювання руху вуглецевих наночастинок під дією оптичних і механічних сил із подальшим відновленням розподілу інтенсивності оптичного спекл-поля згідно з аналізом треків вуглецевих наночастинок. Вуглецеві наночастинок локалізуються в точках мінімуму інтенсивності із сингулярністю та без сингулярності, що дозволяє усунути недолік перетворення Гільберта, який не передбачає відтворення інформації про розташування точок із сингулярностями. Проведено моделювання відтворення фазової карти оптичного спекл-поля із аналізом локалізації вуглецевих наночастинок в точках мінімуму інтенсивності із сингулярністю та без неї. Розділ завершується висновками.

**У четвертому розділі** зроблено діагностику надгладких поверхонь, розмір неоднорідностей яких менший за довжину хвилі, що передбачає використання синтезованих у ході виконання роботи вуглецевих наночастинок розміром 50–70 нм із достатнім дипольним моментом та структурованих пучків зі значною повздовжньою компонентною. Здійснено моделювання рельєфу досліджуваної поверхні. Вибрано умову оптимального розподілу вуглецевих наночастинок по досліджуваній поверхні, що дозволило з використанням зовнішнього електричного поля, під дією якого відбувається переорієнтація дипольних моментів за силовими лініями електричного поля, провести аналіз профілю досліджуваної поверхні. Для відтворення профілю поверхні сформовано умови градієнтної пастки із фіксацією вуглецевих наночастинок у вибраному положенні на аналізованій поверхні, а використання вихрового пучка зумовило необхідність гасіння люмінесценції сусідніх частинок та поліпшення контрасту картини розподілу інтенсивності. Для аналізу надгладких поверхонь як зонд використовувалося структуроване світло зі значною повздовжньою компонентною, яке взаємодіє з паралельно орієнтованими дипольними моментами вуглецевих наночастинок, що проявилось у вигляді люмінесценції та дозволило подолати дифракційну межу поперечної роздільної здатності згідно з теорією Аббе і здійснити подальше відтворення 3D-ландшафту розподілу неоднорідностей надгладких поверхонь за аналізом інтенсивності люмінесценції пучка. Це дозволило за відомими значеннями інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок здійснити перерахунок висот досліджуваної поверхні.

Оцінено точність відтворення рельєфу надгладких поверхонь шляхом порівняння розподілу висот при орієнтації вуглецевих наночастинок вздовж лінії напруженості зовнішнього електричного поля та перпендикулярно до виділених елементарних ділянок досліджуваної поверхні. Розділ завершується висновками.

**Наукова новизна** одержаних результатів дослідження полягає в тому, що **вперше**:

1. Модифіковано гідротермічний метод синтезу вуглецевих наночастинок з отриманням наночастинок із заздалегідь прогнозованими властивостями.

2. Запропоновано використання вуглецевих наночастинок для дослідження оптичного поля, отриманого в результаті взаємодії оптичного випромінювання із фазово-неоднорідним об'єктом, величина неоднорідності яких співмірна з довжиною хвилі.

3. Проаналізовано швидкість руху вуглецевих наночастинок різних розмірів в оптичному полі під дією внутрішніх потоків енергії та відновлено розподіл інтенсивності оптичного поля через вивчення траєкторії вуглецевих наночастинок у спекл-полі.

4. Використання перетворення Гільберта для відтворення фазової карти оптичного спекл-поля недостатнє через втрату інформації про розподіл точок мінімуму інтенсивності із сингулярностями та без них. Тому запропоновано використання вуглецевих наночастинок з метою візуалізації цих точок, що відкриває нові можливості у вивченні складних оптичних полів і відтворення об'єктів вивчення у реальному масштабі часу.

5. Запропоновано метод аналізу надгладких поверхонь, величина неоднорідності яких менша за довжину хвилі, із використанням структурованих пучків та вуглецевих наночастинок, які володіють достатнім дипольним моментом, що дозволяє подолати межу поперечної роздільної здатності згідно з теорією Аббе.

6. Використовуючи різні підходи до утримання вуглецевих наночастинок у вибраних позиціях на поверхні та у вибраній орієнтації, вдалося з високою точністю побудувати карту ландшафту надгладкої поверхні.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в тому, що:

1. Для діагностики оптичного поля сформованого при взаємодії випромінювання із фазово-неоднорідним об'єктом, запропоновано використання вуглецевих наночастинок, величина неоднорідностей яких співмірна з довжиною хвилі. Використання вуглецевих наночастинок дозволяє розширити методи та підходи до аналізу фазово-неоднорідних об'єктів.

2. Нові неінтерференційні методи діагностики спекл-полів дозволять розробити технології для моніторингу та контролю стану параметрів віддалених об'єктів.

3. Запропоновано використання сфокусованого оптичного поля із суттєвою повздовжньою компонентою та вуглецевих наночастинок для подолання дифракційної межі поперечної роздільної здатності за формулою Аббе, що уможливить розширити неруйнівні технології високоточних вимірювань, замінити існуючі дорого-вартісні методи надроздільної мікроскопії та здешевити процес контролю якості надгладких поверхонь у процесі виробництва.

4. Запропоновані методи аналізу поверхонь із неоднорідностями з використанням вуглецевих наночастинок, що дозволить за аналізом величини інтенсивності люмінесценції пучка відновити 3D-ландшафт неоднорідностей досліджуваних поверхонь. Уперше такі дослідження матимуть системний характер, сприятимуть більш глибокому розумінню взаємодії світла і речовини на нанорівні.

**Ключові слова:** світло, сингулярність, енергетичний потік, поляризація, оптичний вихор, статистичні моменти, рентгенівська дифракція, нанофази, халькогенідне скло, алгоритм, формування хвильового фронту, розсіювання, кореляція, монохроматор, спектр.

## ABSTRACT

*Tkachuk V.M.* Correlation Optical Properties of Carbon Nanoparticles in the Problems of Phase Inhomogeneous Objects Research. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, 104 – Physics and Astronomy. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2023.

The dissertation deals with the development of new approaches to the diagnostics of complex optical fields obtained by light scattering on phase-inhomogeneous objects such as rough surfaces with different levels of inhomogeneity, where fluorescent carbon nanoparticles with specially selected optical properties and ultra-smooth surfaces, the inhomogeneities size of which is shorter than that of the wavelength, are used as probes. This implies the use of the synthesized carbon nanoparticles with a sufficient dipole moment and the structured beams with a significant longitudinal component.

**The Introduction** section substantiates the choice of the subject and the relevance of the research, formulates the goal, main tasks, object and subject of the research, indicates the scientific novelty and practical value of the obtained results, and presents information about the personal contribution of the applicant, approbation of the work, its structure and scope.

In **Section 1**, a brief review and analysis of scientific literature is performed, which deals with the variety of existing carbon nanostructures, their classification by hybridization, morphological characteristics, shape, dimensions of the structure and size, and their allotropic modifications. The advantages and disadvantages of modern methods of carbon nanoparticles synthesis were analyzed, and the hydrothermal method was chosen for the synthesis of carbon nanoparticles. The use of carbon nanoparticles in the applied problems of biomedicine, optics of nanostructures and in metamaterials was considered. The conclusions were made regarding prospects of using carbon nanoparticles for the study of phase-inhomogeneous objects of various inhomogeneity degrees and the diagnostics of ultra-smooth surfaces, the size of inhomogeneities of which is much smaller than that of the wavelength.

**Section 2** presents the study of the properties of carbon nanoparticles obtained by the hydrothermal method of synthesis with finding their preferred sizes. Measurement of the optical density enabled to determine the optimal time of deposition of carbon nanoparticles, at which the maximum concentration of carbon nanoparticles of a certain size is released. The size of carbon nanoparticles larger than 420 nm was estimated using a biological microscope "Biolam 70" due to achieving the diffraction limit value according to the Rayleigh criterion, and an atomic force microscope NT-206 for a more precise measurement

of the sizes of particles in the nanometer range. The absorption, transmission, and luminescence spectra of carbon nanoparticles were measured. It was determined that for a He-Ne laser at a wavelength of 633 nm, the formation of an optical speckle field is observed with the minimum absorption of carbon nanoparticles. The maximum absorption is observed at the wavelength of 405 nm, with the maximum value of the luminescence intensity at the wavelength of 530 nm. The carbon nanoparticles of 50-80 nm in size were also studied. It was found that those particles are characterized by a significant dipole moment, which can be used to diagnose a complex optical field obtained from a phase-inhomogeneous object whose inhomogeneity size is proportional to that of the wavelength and of the ultra-smooth surfaces, the size of inhomogeneity of which is smaller than that of the wavelength. The section ends with conclusions.

**Section 3** deals with correlation-optical diagnostics, a method chosen among the existing approaches for studying rough surfaces, a complex optical field obtained from the interaction of radiation with a phase-inhomogeneous object, the degree of inhomogeneity of which is proportional to that of the wavelength. The example of the experimental setup for correlation-optical diagnostics of the object under study is given. Modeling of the studied surface was performed; a diffraction pattern formed from the interaction of optical radiation with a phase-inhomogeneous object was obtained. The forces acting on carbon nanoparticles of different sizes determining their motion in the optical speckle field were analyzed with the simulation of the carbon nanoparticles motion under the action of optical and mechanical forces and further recovery of the intensity distribution of the optical speckle field based on the analysis of carbon nanoparticle tracks. Carbon nanoparticles are localized at the minimum intensity points with singularities and without singularities enabling to eliminate the flaws of the Hilbert transform, which does not involve the reproduction of information about the location of points with singularities. The simulation of reproduction of the phase map of optical speckle field was performed with the analysis of the localization of carbon nanoparticles at the points of minimal intensity with and without singularity. The section ends with conclusions.

**Section 4** deals with the diagnostics of ultra-smooth surfaces, the inhomogeneities size of which is smaller than that of the wavelength, involving the use of carbon nanoparticles



synthesized in the course of research: 50-70 nm in size with a sufficient dipole moment and structured beams with a significant longitudinal component. The topography of the studied surface was modeled. The condition of optimal distribution of carbon nanoparticles on the studied surface was chosen, which allowed analyzing the profile of the studied surface with the use of an external electric field, under the influence of which the reorientation of dipole moments along the lines of the electric field force occurs. To reproduce the surface profile, the conditions of a gradient trap were formed with the fixation of carbon nanoparticles in a selected position on the analyzed surface, while the use of a vortex beam led to quenching the luminescence of neighboring particles and improving the contrast of the intensity distribution pattern. For the analysis of ultra-smooth surfaces, the structured light with a significant longitudinal component was used as a probe. It interacts with parallel oriented dipole moments of carbon nanoparticles, which manifested itself in the form of luminescence and enabled to overcome the diffraction limit of transverse resolution according to Abbe's theory and to perform further reproduction of the 3D landscape of the inhomogeneities distribution of ultra-smooth surfaces by analyzing the beam luminescence intensity. This involved recalculating the heights of the studied surface based on the known values of the luminescence intensity of carbon nanoparticles. The accuracy of the reproduction of the ultra-smooth surfaces' relief was evaluated by comparing the heights distribution when carbon nanoparticles are oriented along the line of the external electric field and perpendicular to the selected elementary sections of the surface under study. The chapter ends with conclusions.

The **scientific novelty** of the research results consists in the fact that the following was found **for the first time**:

1. The hydrothermal method of synthesis of carbon nanoparticles was modified to obtain nanoparticles with previously predicted properties.
2. The use of carbon nanoparticles was proposed for the study of the optical field obtained as a result of the interaction of optical radiation with a phase-inhomogeneous object, the inhomogeneity value of which is proportional to that of the wavelength.
3. The speed of motion of carbon nanoparticles of different sizes in the optical field under the influence of internal energy flows was analyzed and the intensity distribution of

the optical field was restored by studying the trajectory of carbon nanoparticles in the speckle field.

4. The use of the Hilbert transform to reproduce the phase map of the optical speckle field is insufficient due to the loss of information about the distribution of the minimum intensity points with and without singularities. Therefore, the use of carbon nanoparticles is proposed as a way of visualizing these points, which opens up new opportunities in the study of complex optical fields and reproduction of the objects under study in real time.

5. A method of analyzing ultra-smooth surfaces inhomogeneity of which is smaller than that of the wavelength is proposed using structured beams and carbon nanoparticles that have a sufficient dipole moment, which allows overcoming the limit of transverse resolution according to Abbe's theory.

6. The use of different approaches to keep carbon nanoparticles in the selected positions on the surface and in the selected orientation enabled to construct a landscape map of the ultra-smooth surface with high accuracy.

**The practical significance of the obtained results consists in the following:**

1. It is proposed to use carbon nanoparticles for diagnostics of the optical field formed during the interaction of radiation with a phase-inhomogeneous object, the magnitude of inhomogeneities of which is proportional to that of the wavelength. The use of carbon nanoparticles allows expanding the methods and approaches of the analysis of phase-inhomogeneous objects.

2. New non-interferential methods of diagnosing speckle fields will enable to develop technologies for monitoring and controlling the status of the remote objects parameters.

3. It is proposed to use a focused optical field with a significant longitudinal component and carbon nanoparticles to overcome the diffraction limit of transverse resolution according to the Abbe formula. This will make it possible to expand non-destructive technologies of high-precision measurements, to replace the existing expensive methods of ultra-resolution microscopy and to reduce the cost of quality control of ultra-smooth surfaces in the production process.

4. The methods of analyzing the surfaces with inhomogeneities using carbon nanoparticles are proposed, which will allow reconstructing the 3D landscape of

inhomogeneities of the studied surfaces based on the analysis of the beam luminescence intensity. For the first time, such a research will be systematic and will contribute to a deeper understanding of the interaction of light and matter at the nanolevel.

**Keywords:** light, singularity, energy flow, polarization, optical vortex, statistical moments, X-ray diffraction, nanophases, chalcogenide glasses, algorithm, wavefront shaping, scattering, correlation, monochromator, spectrum.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

**Наукові праці у періодичних наукових виданнях,**

**проіндексованих у наукометричних базах даних Scopus, Web of Science**

1. New simulation approach based on Hilbert transform for restoring the amplitude and phase distributions of random fields: carbon nanoparticles using / V. M. Tkachuk et al. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Chernivtsi, Ukraine, 16–19 Sept. 2019. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2553220>.

2. Using carbon nanoparticles for reconstruction of optical speckle field structure / V. M. Tkachuk et al. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : Online Only, United States, 24–28 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567920>.

3. Halavka Y. B., Balovsyak S. V., Tkachuk V. M. Properties of carbon nanoparticles for diagnostics of speckle fields. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : Online Only, United States, 24–28 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567917>.

4. Maksimyak P. P., Zenkova C. Y., Tkachuk V. M. Carbon Nanoparticles. Production, properties, perspectives of use. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21. № 1. P. 13–18. DOI : <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.13-18>.

5. Zenkova C. Y., Ivanskyi D. I., Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles for diagnostic of random speckle-fields: Hilbert transformation application. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : Online Only, Constanta, Romania, 20–23 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567898>.

6. Random object optical field diagnostics by using carbon nanoparticles / V. M. Tkachuk et al. *Optics Express*. 2021. Vol. 29. № 2. P. 916.

DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.411118> (Q1).

7. Carbon nanoparticles for study complex optical fields / V. M. Tkachuk et al. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2021. Vol. 23. № 5-6. P. 209–215.

8. Modeling of optical forces in a speckle field / V. M. Tkachuk et al. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : 15th International Conference, Chernivtsi, Ukraine, 13–16 Sept. 2021. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2615508>.

9. Structured Light in Applications Related to the Reconstruction of Three-Dimensional Landscape of Nanorough Surfaces / V. M. Tkachuk et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2022. Vol. 31. № 1. P. 22–35.  
DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x22010118>. (Q2).

10. Fluorescence Record Diagnostics of 3D Rough-Surface Landscapes With Nano-Scale Inhomogeneities / V. M. Tkachuk et al. *Frontiers in Physics*. 2022. Vol. 9. P. 1–10.  
DOI : <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.787821>.

#### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

11. Zenkova C. Yu., Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles approaches in speckle fields diagnostics. *Optic & High Technology Material Science SPO 2019* : 20-th International Young Scientists Conference, Kyiv, Ukraine, Sept. 26–29. Kyiv, 2019. P. 106–107.

12. Angelsky O. V., Zenkova C. Yu., Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles: optical properties and size measurement. *Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020. CM&LTP 2020* : Internathional Advanced Study Conference, Kharkiv, Ukraine, 8–14 Jun. 2020. Kharkiv : Panov F.M., 2020. P. 80.

13. Tkachuk V. M. New opportunities of the optical investigation of distance scattering objects. *Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021. CM&LTP 2021* : II Internathional Advanced Study Conference, Kharkiv, Ukraine, 6–12 Jun. 2021. Kharkiv : Brovin O.V., 2021. P. 101.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b> .....	15
<b>ВСТУП</b> .....	16
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАНОМАТЕРІАЛИ, ВЛАСТИВОСТІ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ</b> .....	24
1.1. Вуглець та класифікація алотропних модифікацій: структура та характеристики.....	24
1.2. Методи синтезу вуглецевих наночастинок.....	32
1.3. Застосування вуглецевих наночастинок.....	39
1.4. Характеристики спекл-поля.....	41
Висновки до розділу 1.....	45
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОТРИМАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОЧАСТИНОК</b> .....	46
2.1. Гідротермічний метод отримання вуглецевих наночастинок.....	46
2.2. Визначення розмірів частинок за допомогою біологічного мікроскопа "Биолам 70".....	53
2.3. Визначення розмірів вуглецевих частинок за допомогою атомно - силового мікроскопа (АСМ).....	63
2.3.1. Підготовка підкладки (основи) для дослідження "Зразків".....	63
2.3.2. Обробка та візуалізація отриманих даних за допомогою програмного забезпечення Surface Explorer.....	64
2.3.3. Обробка та візуалізація отриманих даних за допомогою програмного забезпечення Matlab 7.....	73
2.4. Оптичні властивості наночастинок.....	76
2.4.1. Визначення спектрів поглинання та пропускання.....	76
2.4.2. Люмінесценція синтезованих вуглецевих наночастинок.....	79
Висновки до розділу 2.....	81
<b>РОЗДІЛ 3. КОРЕЛЯЦІЙНО-ОПТИЧНА ДІАГНОСТИКА СКЛАДНОГО ОПТИЧНОГО ПОЛЯ</b> .....	82

3.1. Методи вивчення поверхонь із неоднорідностями.....	82
3.2. Шорстка поверхні. Моделювання шорсткої поверхні.....	85
3.3. Дифракційна картина досліджуваної поверхні.....	96
3.4. Реконструкція розподілу інтенсивності (комп'ютерне моделювання).....	99
3.4.1. Приклад експериментальної установки для кореляційно-оптичної діагностики досліджуваних поверхонь.....	99
3.4.2. Середовище та наближення, які використовуються при моделюванні руху вуглецевих наночастинок.....	101
3.4.3. Оптичні сили, які діють на вуглецеві наночастинок.....	102
3.4.4. Механічні сили, які діють на вуглецеві наночастинок.....	106
3.4.5. Аналіз впливу броунівських сил.....	110
3.5. Аналіз швидкості руху вуглецевих наночастинок і візуалізація їх руху в оптичному полі.....	115
3.6. Відтворення розподілу інтенсивності оптичного поля.....	121
3.7. Відновлення фази за допомогою перетворення Гільберта з отриманням фазової карти оптичного поля.....	124
Висновки до розділу 3.....	129
<b>РОЗДІЛ 4. ДІАГНОСТИКА НАДГЛАДКИХ ПОВЕРХОНЬ.....</b>	<b>131</b>
4.1. Основи створення підкладок електронних приладів.....	131
4.2. Тривимірна структура оптичного пучка.....	135
4.3. Моделювання рельєфу досліджуваної поверхні.....	137
4.4. Моделювання розподілу вуглецевих наночастинок на поверхні пластини.....	139
4.5. Відтворення профілю скляної поверхні.....	141
4.5.1. Використання вуглецевих наночастинок як зонда поверхні.....	141
4.5.2. Відтворення рельєфу досліджуваної поверхні.....	147
Висновки до розділу 4.....	161
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....</b>	<b>162</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>164</b>
<b>ДОДАТОК.....</b>	<b>200</b>

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

АСМ – атомно-силовий мікроскоп.

ІЧ – інфрачервоний.

УФ – ультрафіолетовий.

ССD-камера – charge coupled device.

ФД – фотодетектор.

СЗМ-зображення – зображення скануючо зондового мікроскопа.

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Вуглецеві наноматеріали, завдяки своїм унікальним властивостям, знаходять широке застосування в різних галузях: від задач надроздільної флуоресцентної мікроскопії та біовізуалізації, елементів вивчення неоднорідностей об'єктів до потреб сонячної енергетики. Сучасний етап уявлень про наноматеріали вуглецю розпочався з відкриттям фулеренів і нанотрубок. Цьому передувала значна кількість експериментальних та теоретичних праць по пошуку та отриманню нових форм вуглецевих алотропів, зокрема нанорозмірних форм. Серед таких наноструктур особливу увагу приділяють флуоресцентним вуглецевим наночастинкам, які можна використовувати для розв'язання ряду задач, пов'язаних із дослідженням структури оптичних полів і неоднорідних за структурою об'єктів. Тим самим виникає унікальна можливість досягнення межі поперечної роздільної здатності та долання цієї межі з допомогою оптичних методів.

Дослідженню структури оптичних полів, що отримані від фазово-неоднорідних об'єктів, величина неоднорідності яких співмірна з довжиною хвилі, присвячується дедалі більше уваги. Це пов'язано з наявністю у внутрішній структурі поля тривимірних топологічних структур, таких як поляризаційні та фазові сингулярності (оптичні вихори), що формують «скелетон» оптичного поля. Для вивчення скелетону поля використовують підходи сингулярної оптики. Скелетон є структурою поля, в якій інформація про характер оптичних вихорів дає можливість передбачити поведінку поля в будь-якій його точці. Відтворення таких структур здійснюється переважно голографічним способом, із використанням програмованих просторових модуляторів світла, голографічних метаповерхонь та числових розрахунків. Нами пропонується неінтерференційний, більш технологічно простий метод візуалізації таких структур, а саме фазових сингулярностей, за допомогою флуоресцентних вуглецевих наночастинок, через вивчення особливостей руху частинок у спекл-полі. Застосування вуглецевих наночастинок як зонду оптичного поля дозволяє відновити інформацію про розподіл інтенсивності оптичного поля. Отримання фазової інформації, що міститься в оптичному полі, можливе через використання Гільберт-фільтрів, що традиційно забезпечує відновлення фазової карти об'єкта. Тоді як



відтворення інформації про розподіл сингулярностей при цьому підході неможливе. Використання вуглецевих наночастинок як способу візуалізації точок сингулярностей та точок мінімуму інтенсивності відкриває нові можливості у вивченні складних оптичних полів і відтворення об'єктів вивчення у реальному масштабі часу.

В останні роки спостерігається значний прогрес у розвитку нової галузі оптичної технології, спрямованої на створення тонких, легких і гнучких електронних елементів. У зв'язку з цим до матеріалів, які використовуються для виготовлення таких електронних елементів, висуваються додаткові вимоги, як і для способів їх виготовлення. Основною проблемою у створенні таких пристроїв є скляна підкладка, яка являє собою основу для дисплеїв, сенсорних датчиків, фотоелектронних пристроїв, тонкоплівкових транзисторів, освітлювальних елементів. Зі зростанням ступеня інтеграції пристроїв вплив підкладок на функціональність пристроїв стає більш чутливим, а самі підкладки - більш тонкими. Врахування механічних та оптичних властивостей підкладок стає важливим ще на початкових етапах виробничого процесу виготовлення відповідних пристроїв. Для скляних підкладок, які характеризуються більш тонкою зовнішньою структурою ( $\ll 2$  мкм), необхідно розробити інші, більш точні та більш надійні, методи оцінки рівня неоднорідності поверхні за висотою. Однак тут існує основне обмеження, пов'язане з поперечною роздільною здатністю, що залежить від розташування максимумів та мінімумів неоднорідностей поверхні. Розроблені на сьогоднішній день різного роду кількісні та якісні підходи до оцінки структури поверхонь із неоднорідностями, величина яких складає одиниці нанометрів, недостатні для продуктивного використання в сучасних високотехнологічних процесах створення надгладких сенсорних екранів та елементів високоточної електроніки. Виникає необхідність значного збільшення чутливості для подолання дифракційної межі поперечної роздільної здатності за формулою Аббе, згідно з умовою Релея. Нами пропонується метод аналізу надгладких поверхонь, величина неоднорідності яких менша за довжину хвилі, шляхом використання структурованих пучків та вуглецевих наночастинок, які володіють достатнім дипольним моментом. Використання взаємодії структурованого світла із

вуглецевими наночастинками дозволить по аналізу інтенсивності люмінесценції пучка відтворити 3D-ландшафт розподілу неоднорідностей надгладких поверхонь.

Отже, актуальність дисертаційного дослідження зумовлена необхідністю пошуку теоретичних та експериментальних підходів для вивчення величини неоднорідності шорстких поверхонь, які різняться висотою неоднорідності, де як зонд використовуються вуглецеві наночастинки.

**Метою роботи є** розвиток нових підходів до діагностики складних оптичних полів, зокрема отриманих розсіянням світла на фазово-неоднорідних об'єктах, відтворення мікро- та наноструктури розсіюючих об'єктів, таких як шорсткі поверхні з різною величиною неоднорідності, з використанням флуоресцентних вуглецевих наночастинок зі спеціально підібраними оптичними та електричними властивостями.

Реалізація поставленої мети передбачає виконання таких **завдань**:

1. Здійснити вибір методу синтезу вуглецевих наночастинок із наперед заданими оптичними та електричними властивостями, які використовуються як зондуєчий елемент для кореляційно-оптичної діагностики спекл-полів, що сформовані при взаємодії випромінювання із досліджуваною поверхнею, для вивчення величини неоднорідностей надгладких поверхонь із відбудовою тривимірної структури через аналіз взаємодії структурованого поля з дипольним моментом синтезованих наночастинок.

2. Вивчити спекл-поле, отримане при взаємодії випромінювання з фазово-неоднорідними об'єктами, величина неоднорідності яких співмірна з довжиною хвилі.

3. Проаналізувати дію механічних сил, броунівської сили та сил, спричинених дією оптичного поля (оптичних сил) на вуглецеві наночастинки в розподіленому спекл-полі.

4. Проаналізувати швидкість руху вуглецевих наночастинок різних розмірів в оптичному полі під дією внутрішніх потоків енергії з відновленням розподілу інтенсивності оптичного поля через вивчення траєкторії та швидкості руху вуглецевих наночастинок у спекл-полі.

5. Здійснити відновлення фазової інформації через аналіз у спекл-полі локалізації

вуглецевих наночастинок у точках мінімуму інтенсивності із сингулярностями та без сингулярності, що втрачається при відновленні фазової карти з використанням перетворення Гільберта.

6. Провести діагностику надгладких поверхонь, розмір неоднорідностей яких менший за довжину хвилі, використовуючи синтезовані вуглецеві наночастинок із достатнім дипольним моментом та структурованих пучків зі значною повздовжньою компонентною.

7. Сформувати умови градієнтної пастки для фіксації вуглецевих наночастинок у вибраному положенні на аналізованій поверхні, вважаючи, що наночастинок орієнтовані у вертикальному положенні, що забезпечується впливом зовнішнього електричного поля на дипольний момент наночастинок.

8. Визначити висоту неоднорідностей поверхні з використанням додаткового пучка, який спричинює люмінесценцію вуглецевих наночастинок.

9. Проаналізувати інтенсивність люмінесценції вуглецевих наночастинок при скануванні всієї досліджуваної поверхні.

10. Здійснити реконструкцію 3D-ландшафту надгладких поверхонь на основі вимірювання величини інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок.

11. Для підтвердження результатів по відновленню рельєфу надгладких поверхонь оцінена точність відтворення картини, яка отримувалася шляхом порівняння розподілу відтворення висот при орієнтації вуглецевих наночастинок уздовж лінії напруженості зовнішнього електричного поля та перпендикулярно до виділених елементарних ділянок досліджуваної поверхні.

**Предмет дослідження** – вуглецеві наночастинок різного розміру та різних оптичних властивостей із відтворенням траєкторії руху цих частинок у спекл-полі; оптичні сили, які спричинюють переміщення вуглецевих наночастинок у спекл-полі з певною швидкістю; швидкість руху вуглецевих наночастинок; інтенсивність люмінесценції вуглецевих наночастинок, яка визначається над досліджуваною поверхнею і використовується для відновлення 3D-ландшафту надгладкої поверхні.

**Об'єкт дослідження** – оптичне спекл-поле, утворене при взаємодії з фазово-неоднорідним об'єктом, величина неоднорідності якого співмірна з довжиною хвилі;

неоднорідності надгладких поверхонь, величина неоднорідності яких менша за довжину хвилі, що аналізується через використання люмінесцентних вуглецевих наночастинок як зонду поверхні.

**Методи дослідження.** У роботі використано аналітичні й числові наближення хвильової, сингулярної оптики, оптики ближнього поля для опису взаємодії скалярного та векторного оптичних полів з досліджуваною поверхнею, що характеризується неоднорідностями розподілу структури поверхні та відрізняється величиною неоднорідності. Методом комп'ютерного моделювання проаналізовано дію оптичних та механічних сил з урахуванням броунівської сили. Розмір вуглецевих наночастинок оцінюється з використанням підходів атомно-силової мікроскопії (АСМ) (біологічний мікроскоп “Біолам 70” та АСМ NT-206). Спектри поглинання, пропускання та люмінесценції частинок визначалися за допомогою спектральних методів дослідження (а саме оптичної схеми з використанням монохроматора МУМ-01 зі змінними світлофільтрами). Використовуються підходи техніки оптичного пінцета для утримання вуглецевих наночастинок над досліджуваною поверхнею. Застосовано числові наближення оптики ближнього поля для дослідження структури надгладких поверхонь.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження, результати якого представлено в дисертації, виконувалося відповідно до держбюджетних тем кафедри оптики і видавничо-поліграфічної справи Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича “Розробка новітніх методів та систем діагностики структурно-чутливих характеристик оптично анізотропних напівпровідникових та біологічних шарів”, № держреєстрації: 0117U001154 (2018–2020 рр.), „Дослідження дії енергетичних потоків на мікро- та наночастинки у складних оптичних полях”, № держреєстрації: 0120U102076 (2020–2022 рр.), “Розробка комплексу новітніх методів багатохвильової вектор-параметричної поляризаційної інтроскопії полікристалічних плівок біологічних рідин органів людини”, № держреєстрації: 0122U001980 (2022–2024 рр.).

**Наукова новизна** одержаних результатів дослідження полягає в тому, що **вперше:**

1. Модифіковано гідротермічний метод синтезу вуглецевих наночастинок з отриманням наночастинок із заздалегідь прогнозованими властивостями.

2. Запропоновано використання вуглецевих наночастинок для дослідження оптичного поля, отриманого в результаті взаємодії оптичного випромінювання із фазово-неоднорідним об'єктом, величина неоднорідності якого співмірна з довжиною хвилі.

3. Проаналізовано швидкість руху вуглецевих наночастинок різних розмірів в оптичному полі під дією внутрішніх потоків енергії та відновлено розподіл інтенсивності оптичного поля через вивчення траєкторії вуглецевих наночастинок у спекл-полі.

4. Для відновлення фазової інформації використано локалізацію вуглецевих наночастинок у точках мінімуму інтенсивності із сингулярностями та без сингулярностей із доповненням втраченої інформації по відновленню фазової карти, що було здійснено за допомогою перетворення Гільберта.

5. Запропоновано метод аналізу надгладких поверхонь, величина неоднорідності яких менша за довжину хвилі, із використанням структурованих пучків та вуглецевих наночастинок, які володіють достатнім дипольним моментом, що дозволяє подолати межу поперечної роздільної здатності згідно з теорією Аббе.

6. Використовуючи різні підходи до утримання вуглецевих наночастинок у вибраних позиціях на поверхні та у вибраній орієнтації, вдалося з високою точністю побудувати карту ландшафту надгладкої поверхні.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в тому, що:

1. Запропоновано використання вуглецевих наночастинок для діагностики оптичного поля, яке сформоване при взаємодії випромінювання із фазово-неоднорідним об'єктом, величина неоднорідностей яких співмірна із довжиною хвилі. Використання вуглецевих наночастинок дозволяє розширити методи та підходи до аналізу фазово-неоднорідних об'єктів.

2. Нові неінтерференційні методи діагностики спекл-полів дозволять розробити технології для моніторингу та контролю стану параметрів віддалених об'єктів.

3. Запропоновано використання сфокусованого оптичного поля із суттєвою

повздожньою компонентою та застосуванням вуглецевих наночастинок для подолання дифракційної межі поперечної роздільної здатності за формулою Аббе, що дозволить розширити неруйнівні технології високоточних вимірювань, замінити існуючі дороговартісні методи надроздільної мікроскопії та здешевити процес контролю якості надгладких поверхонь у процесі виробництва.

4. Запропоновані методи аналізу поверхонь із неоднорідностями з використанням вуглецевих наночастинок, що дозволить по аналізу інтенсивності люмінесценції пучка відновити 3D-ландшафт неоднорідностей досліджуваних поверхонь. Уперше такі дослідження матимуть системний характер і сприятимуть більш глибокому розумінню взаємодії світла і речовини на нанорівні.

**Особистий внесок здобувача.** У роботах, виконаних у співавторстві, особистий внесок здобувача полягав у пошуку підходів синтезу вуглецевих наночастинок та модифікації гідротермічного методу синтезу вуглецевих наночастинок з наступним визначенням розмірів вуглецевих наночастинок та їх оптичних властивостей. Автором у співавторстві проведено розрахунок величин оптичних сил, механічних сил з урахуванням броунівської сили, що діють на вуглецеві наночастинок. На основі результатів аналізу траєкторії та швидкості руху вуглецевих наночастинок в оптичному полі відновлено розподіл інтенсивності поля. У співавторстві розроблено підходи по відновленню фазової інформації оптичного поля з вивченням локалізації вуглецевих наночастинок в областях мінімуму інтенсивності з сингулярностями та без них, що значно розширює можливість використання перетворення Гільберта. Взято участь у розробці методу діагностики надгладких поверхонь із вивченням механізму взаємодії структурованого світла зі значною повздожньою компонентою із синтезованими вуглецевими наночастинок, що володіють достатнім дипольним моментом. Автором визначено умови формування оптичної градієнтної пастки (градієнтного пінцета) для фіксації вуглецевих наночастинок у вибраному положенні на досліджуваній поверхні та сформовано умови відтворення тривимірного рельєфу досліджуваного об'єкта.

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень, викладених у дисертації, доповідались та обговорювались на таких міжнародних та

вітчизняних наукових конференціях:

1) The Fourteenth International Conference “Correlation Optics 2019”, Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, 16-19 September 2019;

2) 20th *International Young Scientists Conference "SPO 2019"*, Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University, Kyiv, Ukraine, 26-29 September 2019;

3) Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020 (CM & LTP 2020), Institute for Low Temperature Physics & Engineering, National Academy of Sciences, Kharkiv, Ukraine, 08-14 June 2020;

4) The 10th edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies" (ATOM-N 2020 10th EDITION), UPB-CCO - Optoelectronics Research Center from University Politehnica of Bucharest, Constanta Maritime University, Constanta, Romania, 20 - 23 August 2020;

5) SPIE Optics + Photonics 2020 Digital Forum, Free Digital Forum (Online Only), 24 - 28 August 2020;

6) II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021 (CM & LTP 2021), Institute for Low Temperature Physics & Engineering, National Academy of Sciences, Kharkiv, Ukraine, 06-12 June 2021;

7) SPIE Optics + Photonics 2021, San Diego Convention Center, San Diego, California, USA, 1-5 August 2021;

8) THE 15th INTERNATIONAL CONFERENCE “CORRELATION OPTICS 2021”, Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine September 13–16, 2021.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 13 праць. 3 них: 10 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus [1-10] та 3 тези конференцій [11-13].

**Структура і обсяг дисертації.** Робота складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків і бібліографічного списку використаних джерел, який налічує 358 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 201 сторінки машинописного тексту, містить 81 рисунок та 12 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАНОМАТЕРІАЛИ, ВЛАСТИВОСТІ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ

#### 1.1 Вуглець та класифікація алотропних модифікацій: структура та характеристики

Серед широкого різноманіття матеріалів можна виділити наноструктуровані матеріали на основі вуглецю, які володіють унікальними фізико-хімічними та, зокрема, оптичними властивостями. Останні наукові дослідження [1-12] демонструють, що вуглецеві матеріали привертають увагу наукового світу, завдяки поєднанню їх яскравої люмінесценції у видимій області спектра, високої розчинності у воді, значним дипольним моментом, легкої функціональності, низької токсичності, аномальному поглинанню, неагресивності до біологічних систем, високої світлостійкості та хімічної інертності. Можливість створювати вуглецеві наноструктури із заздалегідь передбаченими властивостями [5-12] дозволяють знайти вуглецевим матеріалам потенційне застосування у фотоелектронних пристроях [13], створенні лазерів [14], або каталізі [15], для виготовлення гнучких електролюмінесцентних пристроїв, твердотілого освітлення, кольорових дисплеїв і люмінесцентних сонячних концентраторів [16], біосенсорів [17-25] з біосумісністю [26; 27] та сенсibiliзованих барвником сонячних елементів [28; 29], органічних сонячних елементів [30; 31], суперконденсаторів [32; 33], світлодіодів [34-39], хімічних датчиків [21; 22; 40-49]. Нещодавно було показано, що вуглецеві наночастинки також є перспективним матеріалом для діагностики складного оптичного поля [5-9; 50].

Наночастинки знайшли своє широке застосування при створенні нових функціональних наноматеріалів. Це пов'язано з тим, що зменшення розмірів частинок до нанометрових приводить до значної зміни властивостей отриманих матеріалів, таких як температура плавлення, теплоємність, електропровідність та ін. Крім того, у таких матеріалів з'являються нові оптичні, магнітні та електричні властивості [51]. Ці зміни стають більш виразними зі зменшенням розмірів частинок [52].

Відмінність властивостей наночастинок від структурованих систем, в яких розміри частинок становлять від 1 мкм до 1 мм [51], при одному й тому ж хімічному



складі, пов'язана зі збільшенням відношення площі поверхні до об'єму. У наночастинок відношення площі поверхні до об'єму набагато більше, ніж у звичайних матеріалів. Це зумовлює збільшення концентрації атомів у тонкому приповерхневому шарі наночастинок. Величина цього шару складає приблизно 1 нм, тут концентрація атомів помітно зростає порівняно з концентрацією атомів у мікročастинок. Для цих атомів, приповерхневого шару спостерігається ненасиченість зв'язків. Як наслідок, виникають значні спотворення кристалічної решітки, що призводить до утворення кристалічних дефектів, які впливають на властивості наночастинок [51].

Технологічні підходи отримання наночастинок істотно визначають їх склад і структуру. Зокрема, при одному й тому самому ж хімічному складі нанорозмірних частинок, в залежності від технології виготовлення, можна отримати вуглецеві наноматеріали різні за структурою та морфологією [53]. Це дозволяє здійснити класифікацію вуглецевих матеріалів за їх властивостями.

Особлива увага у цьому дисертаційному дослідженні приділяється вивченню вуглецевих наноструктур; вуглецеві наноструктури виконують роль об'єкта дослідження.

За існуючими класифікаційними схемами вуглецеві наноструктури поділяють відповідно до їх гібридизації [54; 55], морфологічних характеристик [54], за формою [56; 57], щодо розмірності структур [54] та за розмірами [58].

Сучасний етап уявлення про наноструктури вуглецю розпочався з відкриттям фулеренів (1985 р.) та нанотрубок (1991 р.) [59]. Цьому передувала значна кількість експериментальних та теоретичних робіт по пошуку й отриманню нових форм вуглецевих алотропів, зокрема нанорозмірних форм. Відповідно вуглецеві алотропи – це різні структурні модифікації одного хімічного елемента, які бувають  $sp^3$ -гібридизації, що відповідає алмазу,  $sp^2$ -гібридизації, що формує багаточаровий графіт,  $sp$ -гібридизації для лінійно-ланцюгового карбіну. Таким чином, **за гібридизацією** вуглецеві наноструктури є просторово-зшитими полімерними речовинами з  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гібридизацією, тобто утворюють ковалентні зв'язки з іншими атомами вуглецю або з неметалевими елементами, формуючи різноманітність можливих структур [54]. Атоми вуглецю можуть перебувати у різних,

в тому числі проміжних ( $sp^m$ -), електронних станах. Інші форми елементарного вуглецю вважаються перехідними, їх розділяють на змішані та проміжні форми. До однієї групи відносять форми зі змішаним ближнім порядком із більш або менш випадково організованими атомами вуглецю різної гібридизації. Інша група об'єднує проміжні форми вуглецю [55].

Графенові наноструктури, що складаються з атомів вуглецю із  $sp^2$ -гібридизацією, які щільно упаковані у гексагональну сотоподібну кристалічну решітку, містять деякі атоми вуглецю із  $sp^3$ -гібридизацією у дефектних місцях або ребрах. До цих наноструктур відносять - такі наноалотропи вуглецю: графен, графенові нанолісти, фулерени, вуглецеві нанотрубки, розгалужені наноструктури, цибулеподібні вуглецеві наносфери, вуглецеві точки та графенові квантові точки [54].

Наноалотропи вуглецю, що містять як  $sp^3$ -, так і  $sp^2$ - атоми вуглецю у різних співвідношеннях і мають суміші аморфних та графітових областей, або складаються переважно з атомів вуглецю  $sp^3$ , формують наноалмази, що є єдиним відомим представником цієї групи. Однак деякі типи вуглецевих точок із неграфітними структурами також можуть розглядатися як представники цієї групи. Основною характерною рисою цих наноформ є те, що вони не будуються з графенових частин або моношарів [54].

Наноалотропи вуглецю, згідно з класифікацією за **морфологічними характеристиками**, поділяють на наноструктури із внутрішньою порожниною, такими як фулерени, вуглецеві нанотрубки та розгалужені наноструктури. Всередині цих порожнистих наноструктур можуть міститися гостьові молекули, метали, атоми та інші наноструктури, міцні наноструктури без внутрішніх порожнин, таких як наноалмази, вуглецеві точки та цибулеподібні вуглецеві наносфери [54].

**За формою** структури наноалотропи вуглецю поділяються на кубічні, сферичні, сфероїдальні, циліндричні, круглі диски, шари еліпсоїди, голчасті, колоноподібні сферичні оболонки, кільцеві частинки та інші [56; 57].

**За розмірністю** структури наноалотропи вуглецю поділяються на: (I) 0D вуглецеві наноструктури, такі як фулерени, цибулеподібні вуглецеві наносфери, вуглецеві точки, (II) 1D наноалотропи, такі як вуглецеві нанотрубки, карбіни,

вуглецеві наночастинки (вуглецева нанофаза), вуглецеві нановолокна та одношарові вуглецеві нанотрубки (хоча останні організовані в 3D-агрегати), (III) 2D-наноалотропи, такі як графен, графенові нанострічки та багатошарові графени, та (IV) 3D-наноалотропи, такі як алмази та наноалмази [54].

Ще одна класифікація наноструктур можлива за **розмірами** наноелементів [51; 58]: наночастинки (частинки, розміром від 1 нм до 100 нм (вуглецева нанофаза)); мікрочастинки (частинки, розмір яких перевищує 100 нм); мезоскопічні частинки (частинки, які мають проміжні розміри між макроскопічними та мікроскопічними частинками).

У табл. 1.1 наведено характерні розміри основних наноалотропів вуглецю.

**Таблиця 1.1**

Характерні розміри основних наноалотропів вуглецю

<b>Наноалотропи вуглецю</b>	<b>Характерні розміри</b>
Фулерени	Діаметр 0,7 – 1,2 нм
Цибулеподібні вуглецеві наносфери	Зовнішній діаметр 10 – 100 нм, внутрішній діаметр 0,7 – 1 нм
Вуглецеві нанотрубки	Довжина 50 – 100 нм, діаметр 1 – 10 нм
Багаторшарові вуглецеві нанотрубки	Довжина 10 – 100 нм, зовнішній діаметр 2,5 – 30 нм
Графен	Діаметр 10 - 15 нм
Наноалмаз	Діаметр від 1 - 20 нм
Вуглецеві наночастинки (вуглецева нанофаза)	Діаметр 1 - 100 нм

Виходячи з вищенаведених підходів до класифікації наноалотропів вуглецю узагальнюючи їх, наведемо основні найбільш поширені наноалотропи:

1. Фулерени (0D) – це закриті порожнисті структури, скомпоновані з  $sp^2$ -гібридизованих атомів вуглецю, в яких атоми вуглецю розташовані в 12 п'ятикутниках розміром 0,7–1,2 нм. За морфологічними особливостями фулерени є наноструктурами із внутрішньою порожниною. Завдяки наявності п'ятикутників, фулерени мають кривизну, що дозволяє закрити «комірку» [60–62]. Тверді фулерени володіють напівпровідниковими властивостями, що можуть бути використані для дослідження надпровідників [63]. Фулерени використовуються як носії ліків, для контрольованого переносу у вражені місця лікарських засобів, що збільшує ефективність лікування [64].

2. Цибулеподібні вуглецеві наносфери (0D) – це сферичні вуглецеві наноструктури, скомпоновані з  $sp^2$ -гібридизованих атомів вуглецю, що складаються з концентричних оболонок графену, які оточують ряд більш дрібних фулеренів розміром 0,7–100 нм. За морфологічними особливостями цибулеподібні вуглецеві наносфери є наноструктурами без внутрішніх порожнин. Уперше вони були ідентифіковані Даніелем Угарте у суміші вуглецевих нанотрубок після потужного опромінення електронним пучком [65; 66].

3. Вуглецеві нанотрубки (1D) – це структура з гексагональною решіткою з  $sp^2$ -гібридизованих атомів вуглецю, що складається з одного або кількох скручених у трубку графітових шарів діаметром 1–10 нм і довжиною 50–100 нм. За морфологічними особливостями вуглецеві нанотрубки є наноструктурами із внутрішньою порожниною, являють собою протяжні структури з графітоподібних шарів, згорнутих в одно- або багат шарові трубки. Така трубка може бути відкрита або закрита фулереноподібною напівсферою. Нанотрубки мають унікальні фізичні властивості, зокрема високу міцність на розрив, адсорбційну здатність, електропровідні та оптичні властивості, які використовуються в біомедицині для візуалізації та терапії [67; 68]. Їх також вуглецеві нанотрубки можна використовувати для створення композитних структур та елементів мікроелектроніки [69].

4. Багат шарові вуглецеві нанотрубки (1D) являють собою систему коаксиальних одношарових нанотрубок із  $sp^2$ -гібридизованих атомів вуглецю, які відрізняються за типом поперечного перерізу, їх діаметр приблизно 2,5–30 нм і довжина 10–100 нм. За морфологічними особливостями багат шарові вуглецеві нанотрубки є наноструктурами із внутрішньою порожниною.

5. Графен (2D) — це двовимірний алотропний модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом з  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю, розташованого в гексагональній решітці, розміром 10-15 нм. За морфологічними особливостями графен є наноструктурою без внутрішніх порожнин. Графен має тенденцію згортатися, однак може бути стійким на підкладці. Розміри шару не обмежені, але, як правило, перевищують 500 нм. Складні графенові наноструктури можуть бути отримані зміною у структурі графена.

6. Наноалмази (3D) – це  $sp^3$ - вуглецеві наночастинки, що складаються з кристалічних алмазоподібних доменів діаметром більшим за 1-2 нм, але меншим ніж 20 нм [70]. За морфологічними особливостями наноалмази є наноструктурами без внутрішніх порожнин. Наноалмази володіють яскравою люмінесценцією, фотостабільні [71] і неагресивні до біологічних систем, можуть бути використані як біомітки [72; 73].

7. Вуглецеві наночастинки (або вуглецева нанофаза) (1D) – це алотропна форма вуглецевих наноструктур, яка являє собою структуру з дефектами та неоднорідностями, розміром від 1 до 100 нм. За морфологічними особливостями вуглецеві наночастинки є наноструктурами без внутрішніх порожнин. Вуглецеві наночастинки поєднують досить різноманітний клас матеріалів, структура і властивості яких можуть сильно відрізнятися для різних методів синтезу. Особливо це проявляється при легуванні наночастинок. Зазвичай вважається, що вуглецеві наночастинки складаються з аморфного вуглецевого каркаса, який містить кристалічні вуглецеві домени. Розкид значень максимумів поглинання залежить від просторового розташування окремих площин кристалічної решітки вуглецевого ядра [74]. Структурний аналіз демонструє схожість будови вуглецевих наночастинок, отриманих різними методами з різних початкових матеріалів [1]. Вуглецеві наночастинки в основному складаються з великої кількості атомів вуглецю із  $sp^2$ -гібридизацією [75], а також деякої кількості  $sp^3$ -гібридизованих атомів вуглецю [76; 77]. Використання різних методів синтезу призводить до різної впорядкованості графенових фрагментів у вуглецевих наночастинках, а також до утворення наночастинок різноманітної морфології.

Серед перерахованих форм вуглецевих наноструктур найбільш перспективна така форма, як вуглецеві наночастинки. Вуглецеві наночастинки були випадково знайдені в процесі очищення вуглецевих нанотрубок методом дугового розряду. Значний інтерес до практичного використання вуглецевих наночастинок пов'язаний із набором особливостей, як-от малі розміри частинок, відсутність модифікації поверхні, відсутність дорогих і складних етапів синтезу. На етапі виготовлення не використовують токсичні компоненти [4]. На поверхні вуглецевих наночастинок наявні гідрофільні та гідрофобні групи, що дозволяють синтезувати вуглецеві

наночастинки як у полярних, так і в неполярних розчинах [78]. Вуглецеві наночастинки відносять до вуглецевих наноструктур зі складною морфологією, тобто вони містять дефекти та неоднорідності, що визначають їх властивості. Ці вуглецеві наночастинки, як правило, не мають певної форми являють собою нанофрагменти графена, які містять, крім гексагональних фрагментів, дефектні області, що впливають на люмінесцентні властивості вуглецевих наночастинок [79]. Через відсутність чіткої форми, вуглецеві наночастинки володіють розвиненою дефектною поверхнею, яка також породжує цікаві люмінесцентні властивості [75].

Унікальні люмінесцентні властивості і прості (дешеві) методи отримання вуглецевих наночастинок відкривають широкі перспективи їх потенційного використання. Вуглецеві наночастинки отримуються в ході як простих методів синтезу, таких як синтез вуглецевих наночастинок в процесі горіння свічки або дегідратації *in situ*, так і з використанням методів лазерної абляції, формуючи наночастинки різної гібридизації, морфології, розмірності та розмірів [80-84]. Перевагою таких методів синтезу є незначна вартість реагентів і синтез наночастинок у значних масштабах.

Розшифровуючи підходи до опису вуглецевих наночастинок, згідно з їх розмірами та вихідними реагентами синтезу, виділяють такі наноструктури, як вуглецеві квантові точки, графенові квантові точки та власне вуглецеві наночастинки, які не належать до вуглецевих або графенових квантових точок [73].

Уперше вуглецеві квантові точки були отримані під час очищення одностінних вуглецевих нанотрубок за допомогою препаративного електрофорезу в 2004 році [84]. Вуглецеві квантові точки – це квазісферичні вуглецеві наночастинки розміром від 2 до 10 нм, до складу яких входить значна кількість кисню та різне співвідношення графену із графітом у різних можливих комбінаціях [3; 4; 12; 30; 76; 85–94]. Вуглецеві квантові точки, в більшості випадків, містять  $sp^3$ -гібридизований вуглець і, в основному, вони аморфної природи [3]. Важливою особливістю вуглецевих квантових точок є порівняно сильна люмінесценція, що залежить від розміру вуглецевих квантових точок, довжини хвилі збудження та поверхневої функціоналізації [30]. Метод синтезу в один етап (простий синтез) дозволяє

розміщення на поверхні вуглецевих квантових точок, реакційно-здатних аміногруп, що полегшує можливість функціоналізації вуглецевих квантових точок [95]. Особливість вуглецевих квантових точок полягає в тому, що їх простий синтез [96] може бути досягнутий різними підходами та різноманітною комбінацією вихідних реагентів. Вуглецеві квантові точки можна отримати спалюванням [4] або мікрохвильовою обробкою [97] органічних речовин [98], хімічною абляцією, електрохімічною карбонізацією, лазерною абляцією, гідротермічною та сольвотермічною обробкою [30]. Спектр люмінесценції вуглецевих квантових точок знаходиться в синьо-зеленій області спектра, і положення (місцезнаходження) максимумів буде залежати від довжини хвилі збудження [11]. Відомо, що квантовий вихід тут відповідає відносно високому рівню – приблизно 10–60 % [99].

Графенові квантові точки вперше отримані за допомогою лазерної абляції графітового порошку і цементу у 2006 році [77]. Графенові квантові точки – це наночастинки графену розмірами від 2 до 20 нанометрів. Графенові квантові точки переважно складаються з  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю, вони мають кристалічну структуру [100]. Графенові квантові точки мають потужну люмінесценцію [101]. Відомо, що хімічна функціоналізація графенових квантових точок впливає на їх люмінесценцію [102] та здатна зміщувати спектри люмінесценції [103]. Графенові квантові точки можуть бути візуалізовані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії і атомно-силової мікроскопії (АСМ) [104; 105]. Спектр поглинання графенових квантових точок знаходиться в УФ-області спектра, а максимум люмінесценції проявляється у видимій області спектра від 400 до 600 нм [106].

Наночастинки розміром приблизно 60 – 100 нм не належать до нульової розмірності та до категорії “вуглецевих квантових точок”, оскільки квантово-розмірний ефект тут не виявлено (немає достатньо доказів або підтверджень). Вуглецеві наночастинки характеризуються [74] значною люмінесценцією в синьо-зеленій області спектра, значним поглинанням в УФ-області спектра, мінімальним поглинанням в ІЧ-області спектра, простим методом синтезу,  $sp^2$ -гібридизацією із деякою кількістю  $sp^3$ -гібридизованих атомів вуглецю, без внутрішніх порожнин за морфологією, 1D-розмірністю.

Завдяки зазначеним вище характеристикам вуглецеві наночастинки формують об'єкт вивчення та аналізу цієї дисертаційної роботи. Унікальні властивості вуглецевих наночастинок дозволили використовувати їх для дослідження оптичних спекл-полів, що формуються фазово-неоднорідними об'єктами та для вивчення наноструктури надгладких поверхонь, що буде проаналізовано й згодом продемонстровано.

## 1.2 Методи синтезу вуглецевих наночастинок

Методи синтезу вуглецевих наночастинок поділяють на методи зверху-вниз (top-down) і знизу-вверх (bottom-up). Відповідно в переліку методів зверху-вниз виділяють: метод дугового розряду, метод лазерної абляції, електро-хімічні методи; у методах знизу-вверх: гідротермічний синтез, синтез із використанням мікрохвильового випромінювання, методи хімічного або термічного окислення, піроліз, синтез із використанням шаблонів у вигляді матриць. Методами зверху-вниз отримують вуглецеві наночастинки з вуглецевих матеріалів, таких як графіт, вуглецеві нанотрубки, сажа, оксид графіту [99]; методами знизу-вверх синтезують вуглецеві наночастинки з різних молекулярних органічних реагентів. У наведених вище методах можна проконтролювати розмір, форму і властивості отриманих вуглецевих наночастинок. Однак основними відмінностями цих методів є механізм перетворення початкових речовин у кінцевий продукт. Причому саме тут доцільно вести мову про недоліки механізму перетворення [74; 107]. Істотна також відмінність методів в отриманні вуглецевих наночастинок відповідно до квантового виходу люмінесценції. Збільшення квантового виходу люмінесценції можливе через пасивацію та модифікацію вуглецевих наночастинок. Пасивацію вуглецевих наночастинок, як правило, проводять шляхом утворення тонкої плівки або шару на їх поверхні, що діє як захисне покриття цієї поверхні від подальших хімічних реакцій. Така плівка часто, хоча і не завжди, оксидна. Утворення оксидної плівки може відбуватись у результаті хімічного або електрохімічного окислення. Модифікація вуглецевих наночастинок здійснюється шляхом введення в реагенти домішок-модифікаторів, що зумовлює зміну властивостей частинок. Розглянемо особливості, переваги і недоліки наведених методів.



### Методи зверху-вниз:

1. Метод дугового розряду ґрунтується на механізмі розпаду великих частинок одношарової вуглецевої нанотрубки на вуглецеві фрагменти меншого розміру, що відбувається під дією електричної дуги. Отримані вуглецеві фрагменти нагрівають в азотній кислоті до температури 90-100°C, як наслідок, виділяється чорна суспензія, з якої отримують вуглецеві наночастинки. Вперше вуглецеві наночастинки були отримані як результат очищення одношарової вуглецевої нанотрубки методом дугового розряду із сажі [84]. Люмінесценція вуглецевих наночастинок, які синтезовані в такий спосіб, виявляється у синьо-зеленій, жовтій і помаранчевій областях спектра. Розмір вуглецевих наночастинок складає велечину від 0,5 до 18 нм із квантовим виходом люмінесценції 1,6% [74]. Недоліком цього методу є отримання вуглецевих структур, в яких наявні залишки вуглецевих нанотрубок різних розмірів у кінцевому розчині, що ускладнює очищення вуглецевих наночастинок при їх виділенні. Саме тому цей метод практично не використовується [74].

2. Метод лазерної абляції дозволяє отримати вуглецеві наночастинки розміром до 10 нм випаровуванням вуглецевого матеріалу з поверхні мішені, яка складається із суміші графітового порошку і цементу. При опроміненні поверхні мішені в точці фокусу лазерного випромінювання відбувається нагрівання, що приводить до вивільнення вільних молекул, атомів та іонів, які утворюють над поверхнею мішені плазмову плівку, яку далі конденсують із поверхні мішені. Розмір наночастинок складає від 3 до 10 нм зі спектром люмінесценції ~480 – 650 нм та квантовим виходом люмінесценції від 4 до 20% [74]. Зразки очищуються діалізом, після центрифугування вуглецеві наночастинки знаходяться в надосадочній рідині [108]. Для збільшення квантового виходу люмінесценції і стабільності вуглецевих наночастинок здійснюється пасивація та модифікація цих наночастинок полімерами, такими як поліетиленгліколь [77]. Недоліком методу є отримання вуглецевих наночастинок із квантовим виходом люмінесценції менше 5% [74].

3. Електрохімічний метод синтезу базується на електрохімічному травленні різних вуглецевих структур, таких як графіт, вуглецеві нанотрубки і нановолокна. Розмір отриманих наночастинок складає від 0,5 до 2,8 нм зі спектром люмінесценції

~400 – 570 нм та квантовими виходами 6,4% і 15,9% [74]. Труднощі використання методу в тому, що неможливо отримати вуглецеві наночастинки з вузьким розподілом розмірів і морфології [109].

### **Методи знизу-вверх:**

1. Гідротермічний метод заснований на нагріванні водних розчинів вуглецевмістких матеріалів у закритому просторі. Цим методом за один етап можна отримати поверхнево-модифіковані вуглецеві наночастинки з інтенсивною люмінесценцією без додаткової пасивації поверхні. Зазначимо, що недоліком даного методу є утворення сажі в ході синтезу, яка може ускладнити процес очистки та виділення вуглецевих наночастинок [74]. Результатом даного методу виготовлення частинок є отримання частинок розміром від 2 до 1000 нм зі спектром люмінесценції на довжинах хвилі ~450 – 600 нм та квантовим виходом 60% [74].

2. Мікрохвильовий синтез дозволяє скоротити час отримання вуглецевих наночастинок до кількох хвилин. Цей метод дає можливість відрегулювати розмір і властивості вуглецевих наночастинок зміною потужності випромінювання та часу дії. Для збільшення квантового виходу люмінесценції і стабільності вуглецевих наночастинок поверхня оброблялась етилендіаміном, олеїламіном або поліетиленгліколем [110]. Тут є можливість отримати вуглецеві наночастинки розміром від 5 до 10 нм зі спектром люмінесценції на довжинах хвилі ~350 – 600 нм і квантовими виходами 16% і 30,2% [99]. Недоліком методу є низький квантовий вихід люмінесценції вуглецевих наночастинок у порівнянні з іншими методами синтезу [111].

3. Хімічне (або термічне) окислення є ефективним методом синтезу вуглецевих наночастинок, які можуть створюватись у значних масштабах, завдяки використанню недорогих реагентів та простого процесу отримання кінцевого продукту, з якого виділяють вуглецеві наночастинки. Наночастинки, отримані цим методом, мають у середньому розміри  $< 10$  нм [77; 84; 89], характеризуються спектром люмінесценції на довжинах хвиль ~415 – 470 нм і квантовим виходом від 0,8 до 29% [74]. Недоліком методу є жорсткі умови створення вуглецевих наночастинок, що призводить до отримання наночастинок із низьким квантовим виходом

люмінесценції та складним розподілом за розміром [111].

4. Використання процесу піролізу є одним із простих методів синтезу вуглецевих наночастинок з інтенсивною люмінесценцією. Процес піролізу відбувається при температурі 400°C у трубчастій печі із заповненим азотом. В результаті отримується кінцевий продукт, який оброблюється в ультразвуковій ванні з дистильованою водою з подальшим очищенням [112]. Отримані вуглецеві наночастинок характеризуються розміром ~8 нм, без видимої агрегації. Квантовий вихід люмінесценції складає 66%. Спектр люмінесценції знаходиться в межах довжин хвиль ~400 – 480 нм [74]. Недоліком методу також є жорсткі умови отримання вуглецевих наночастинок [74].

5. Синтез вуглецевих наночастинок із використанням спеціальних матриць, які виконують роль шаблонів, дозволяє синтезувати наночастинок з регульованим розміром. У цьому методі використовуються органічні реагенти, які наносять на поверхню шаблону, після чого вони піддаються високотемпературній обробці. Для збільшення квантового виходу люмінесценції здійснюється пасивація та модифікація вуглецевих наночастинок у поліетиленгліколі [113]. Розмір отриманих наночастинок складає від 1,5 до 10 нм. Спектр люмінесценції знаходиться на довжинах хвилі ~350 – 600 нм. Квантовий вихід люмінесценції 32% [74]. Недоліком методу є складність відокремлення вуглецевих наночастинок від самої матриці [111].

Аналіз вищенаведених методів дає уявлення про механізми синтезу вуглецевих наночастинок, природу реагентів та властивості отриманих наночастинок. Розмір наночастинок у цілому не залежить від методу синтезу (зверху-вниз і знизу-вверх), однак при методах зверху-вниз достатньо важко контролювати розмір отриманих наночастинок, оскільки руйнування вихідного матеріалу відбувається нерівномірно. Методи знизу-вверх дозволяють отримати наночастинок з однаковою морфологією та можливістю контролю розмірів наночастинок, що є важливим аспектом з точки зору використання наночастинок у запропонованих нами модельних експериментах із дослідження оптичних спекл-полів, отриманих від фазово-неоднорідних об'єктів, та проведення діагностики надгладких поверхонь із відновленням тривимірного ландшафту наноструктури. Переваги та недоліки методів знизу-вверх наведено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

## Переваги та недоліки методів знизу-вверх

№	Назва методу	Переваги	Недоліки
1	Гідротермічний метод	Отримання готового продукту в один етап, синтез поверхнево-модифікованих наночастинок, високе значення квантового виходу люмінесценції, контроль розмірів та властивостей наночастинок	Утворення сажі
2	Мікрохвильовий метод	Отримання готового продукту в один етап, контроль розмірів та властивостей наночастинок	Необхідність проведення пасивації та модифікації наночастинок, низький квантовий вихід люмінесценції
3	Хімічне (або термічне) окислення	Отримання готового продукту за один етап, синтез поверхнево-модифікованих наночастинок	Утворення сажі, жорсткі умови синтезу наночастинок, низький квантовий вихід люмінесценції, контроль розмірів наночастинок
4	Піроліз	Значний квантовий вихід люмінесценції, контроль розмірів наночастинок, синтез поверхнево-модифікованих наночастинок	Утворення сажі, жорсткі умови синтезу наночастинок
5	Синтез із використанням матриць	Отримання готового продукту за один етап, високе значення квантового виходу люмінесценції, контроль розмірів наночастинок	Потрібно здійснювати пасивацію наночастинок, складність відокремлення наночастинок від матриці

Аналіз переваг та недоліків зазначених методів синтезу дозволив виділити метод знизу-вверх, на основі гідротермічного синтезу, що дозволяє отримати наночастинки для яких характерні:

- 1) поверхнево-модифікованість;
- 2) високий квантовий вихід люмінесценції;
- 3) отримання готового продукту за один етап;
- 4) можливість контролю розмірів наночастинок.

Використання гідрометричного методу синтезу дозволяє створити вуглецеві наночастинки на основі розчинів (оксид графена, глюкоза, сахароза, крохмаль, етилендіамін, апельсиновий сік, сечовина) з кислотами або лугами ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , соляна кислота, лимонна кислота, етанол) у дистильованій воді [10; 20; 105; 114; 115]. Ці розчини виконують функцію джерела вуглецевих наночастинок. Кислоти чи луги, що використовуються як домішки-модифікатори, можуть містити активні функціональні групи (гідроксильні, карбоксильні, полярні групи і т.д.) [114], які надають синтезованим вуглецевим наночастинкам значної розчинності у воді. Полярні групи, отримані з вихідних матеріалів під час формування наночастинок експонуються на їх поверхні [1]. Поверхня вуглецевих наночастинок може бути також модифікована різними органічними, полімерними, неорганічними та біологічними речовинами [4; 116]. Дослідження показують, що вуглецеві наночастинки, отримані для різних реагентів, мають схожу морфологію та розміри (від 70 до 100 нм) [10; 20; 105; 114; 115].

Хімічний склад очищених вуглецевих наночастинок (36,8% С, 5,9% Н, 9,6% N, 44,7% О) істотно відрізняється від складу вихідного продукту (91,7% С, 1,8% Н, 1,8% N, 4,4% О), що має значно вищий вміст кисню, завдяки наявності карбоксильних груп [117]. Ядерна магнітно-резонансна спектроскопія демонструє три види вуглецевих зв'язків: зовнішні С=С, внутрішні С=С та зв'язки типу С=О [3].

Ядро вуглецевих наночастинок створюється з нанофрагментів графена [79]. Оптичні властивості ядра залежать від структури кристалічної решітки. Оболонка являє собою кристалічні домени з відповідними максимумами випромінювання люмінесценції, що допускає утворення міцних ковалентних зв'язків з ядром [118].

Структура кристалічних доменів вуглецевого ядра визначає спектр збудження оболонки і люмінесценцію, перебіг якої залежить від фотоіндукованих окисно-відновних реакцій, складу полярних груп, технології виготовлення і природи реагентів [119]. Спектри раманівського розсіювання вуглецевих наночастинок задають дві смуги розсіювання з максимумом випромінювання на D - лінії  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$  та G - лінії  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ , що характерно для атомів вуглецю в стані  $sp^2$ - та  $sp^3$ -гібридизації відповідно [67; 109]. Смуги на максимумах випромінювання  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$  та  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  відповідають D (непорядкованій) і G (графеновій) фазам вуглецю. D - лінія пов'язана з наявністю структурних дефектів, таких як деформація валентного кута, наявність вакансій, крайових дефектів у графеновому вуглеці. G - лінія відповідає розтягуванню-стисненню  $sp^2$ - зв'язків [120]. Властивості оболонки задаються хімічним складом реагентів та механізмом синтезу вуглецевих наночастинок [10; 20; 105; 114; 115; 118].

Оптичні властивості вуглецевих наночастинок проявляються в сильному оптичному поглинанні ядра довжин хвиль від УФ-області до ІЧ-області спектра, що залежить від особливостей будови ядра і довжини хвилі збудження полярних груп, та визначають подальшу люмінесценцію випромінювання у видимій або ІЧ-області спектра [120; 121]. Отже, довжина хвилі люмінесценції задається функціональними властивостями поверхневої структури оболонки, яка оцінюється квантовим виходом люмінесценції і яскравістю зображення на рівні окремих елементів [122]. Зміна довжини хвилі люмінесценції можлива шляхом зміни поверхневої структури оболонки, а також розміщення полярних груп та активних центрів.

Зміною умов термічної обробки та співвідношення реагентів можна регулювати положення максимуму випромінювання отриманих вуглецевих наночастинок, поступово зміщуючи його від синіх до червоних довжин хвиль, тим самим охоплюючи весь спектр. Зокрема, діапазон довжин хвиль випромінювання вуглецевих наночастинок може бути відрегульовано зі зміщенням від 430 до 630 нм шляхом контролю ступеня графітизації та кількості поверхневих карбоксильних груп (COOH). Відносний квантовий вихід люмінесценції вуглецевих наночастинок на

довжинах хвиль синього, зеленого і червоного випромінювання досягає значення 52,6%, 35,1% і 12,9% відповідно [123; 124].

### 1.3 Застосування вуглецевих наночастинок

Унікальні люмінесцентні властивості і використання простих методів отримання вуглецевих наночастинок відкривають широкі перспективи в потенційному їх використанні, зокрема у біомедицині та оптиці наноструктур.

Вуглецеві наночастинок можуть бути використані для зондування біологічних систем [125-133] та біовізуалізації [134-141] завдяки значній люмінесценції, аномальному поглинанню, відносно довгому часу флюоресценції (приблизно наносекунд) та відсутності миготіння [1]. З іншого боку, вузький спектральний діапазон люмінесценції, який знаходиться здебільшого в «синій» та «зеленій» областях спектра, обмежує використання цих наночастинок для біологічної візуалізації [1]. Однак для нашого дослідження саме яскрава люмінесценція в даних областях спектра дозволяє використовувати вуглецеві наночастинок для комплексної діагностики складного оптичного поля.

Вуглецеві наночастинок успішно застосовуються *in vivo* для флюоресцентної візуалізації клітин тканин про що свідчать численні результати, отримані на моделях тварин [126; 127].

Поєднання методів біовізуалізації та медикаментозної терапії дозволяє застосувати вуглецеві наночастинок для лікування онкозахворювань [142], у фотодинамічній терапії, під час рентгенофлюоресцентного аналізу [143-146] із застосуванням рентгенівської дифракції променів. Як правило, препарати для лікування онкозахворювань – це органічні гетероциклічні сполуки, які мають низьку розчинність у воді, здатність зв'язуватися з вільними карбоксильними групами вуглецевих наночастинок. Низька токсичність, незначні розміри та модифікована поверхня вуглецевих наночастинок роблять їх ідеальними носіями лікарських препаратів [1; 147-151].

Вуглецеві наночастинок використовуються як нанокompозити для

метаматеріалів. Метаматеріали – це штучно сформоване особливим чином структурні середовища, які володіють одночасно від’ємною діелектричною й магнітною проникністю [152]. Використання нанокомпозитів на основі вуглецевих наночастинок в метаматеріалах забезпечує низькі значення від’ємної діелектричної проникності, що дозволяє створити мікрохвильові атенюатори для ефективного перетворення сонячної енергії в електричну [153].

Можливе використання вуглецевих наночастинок для дослідження просторової структури поля різко сфокусованого пучка [154]; в технологіях динамічного розсіювання світла [155]; при вивченні турбулентних газоподібних середовищ в аеродинамічних застосуваннях, в кристалографії для визначення атомної структури кристалів із застосуванням рентгенівської дифракції променів [156].

Одним із перспективних напрямків застосування вуглецевих наночастинок є їх використання як тестових зондів для діагностики складного оптичного поля [5-9; 20-21]. В цьому сенсі, з точки зору задач, розв’язуваних у цій дисертаційній роботі, нас будуть цікавити такі властивості вуглецевих наночастинок, як висока розчинність у воді, низька токсичність, мінімальне поглинання на довжині хвилі 633 нм, де формується досліджуване поле, та максимальне поглинання на довжині хвилі 405 нм з яскравою люмінесценцією в синьо-зеленій області спектра, неагресивність до біологічних систем, висока світлостійкість та хімічна інертність.

Вуглецеві наночастинок, завдяки поєднанню унікальних властивостей, таких як яскрава люмінесценція у видимій області спектра та достатня величина дипольного моменту, а також через використання структурованих пучків зі значною повздовжньою компонентою, зумовили можливість діагностики надгладких поверхонь. Зокрема, можуть бути використані для дослідження шорсткості поверхні підкладок, які виготовлені із халькогенідного, галогенідного скла або інших видів, що являє собою основу для дисплеїв, сенсорних датчиків, фотоелектронних пристроїв, тонкоплівкових транзисторів, освітлювальних елементів, розмір неоднорідностей яких менший за довжину хвилі, з доданням межі поперечної роздільної здатності згідно з теорією Аббе.



Саме це робить можливим вивчення механічної дії внутрішніх потоків енергії складного оптичного поля на вуглецеві наночастинки та забезпечує можливість діагностики неоднорідностей надгладких поверхонь із подальшою реконструкцією тривимірного ландшафту поверхні.

#### 1.4 Характеристики спекл-поля

Спекл-поле – це випадкова інтерференційна картина, яка виникає при розсіюванні когерентних або частково когерентних хвиль (які мають випадковий зсув фаз або випадковий набір інтенсивностей) на неоднорідному об'єкті, таких як прозоре середовище із флуктуаціями показника заломлення або шорстка поверхня. Основним базовим елементом цього поля є оптичний вихор, тобто фазова сингулярність, елемент поля, де фаза невизначена. У цих точках інтенсивність набуває нульового значення, і фазовий градієнт (локальний хвильовий вектор) циркулює навколо цієї точки [157; 158].

Дослідженню оптичних вихорів присвячено чимало праць, в яких використовуються підходи сингулярної оптики [159-166]. Оптичні вихори розглядаються або у 2D-площині, або в 3D-просторі. У 2D-площині типовими вихорами є точки. У 3D-просторі вихор являє собою темну лінію [161]. Оптичні вихори об'єднуються в системи, які називаються мережами. Ці мережі формують структуру поля, в якій інформація про характер оптичних вихорів дає можливість передбачити поведінку поля в будь-якій точці поля [160].

Для ідентифікації оптичних вихорів використовуються методи інтерферометрії [167-181]. Застосування опорного пучка є традиційним способом вивчення локалізації сингулярності поля. Шляхом накладання додаткового когерентного опорного пучка на вихідний об'єктний пучок, інформація про фазу може бути отримана з розподілу інтенсивності у вигляді інтерференційної картини, яка реєструється традиційним пристроєм запису зображення. За допомогою різних алгоритмів аналізу інтерференційних смуг, фаза може бути отримана з інтерферограми [167-181]. Недоліки методів інтерферометрії такі [181]: при

використанні лазерних джерел виникають спекл-шуми внаслідок недосконалості оптичної системи, що зумовлює виникнення паразитної інтерференції; залежність роздільної здатності від дифракційного обмеження; використання опорного пучка робить вимірювання надзвичайно чутливими до зовнішніх збурень (вібрація, швидкого потоку повітря і т.д.); фазовий аналіз інтерферограми обмежений областю  $[-\pi, \pi]$  і для того, щоб отримати більше інформації (або повну інформацію) про фазу, необхідний набір додаткових фізичних та математичних дій для відтворення справжнього абсолютного розподілу фази.

Необхідність усунення недоліків зумовила пошук додаткових підходів та методів аналізу оптичного поля.

Потреба розв'язання фазової проблеми, яка пов'язана з відтворенням фази оптичного розподілу, виникла ще у 1976 році [182]. На сьогодні існує багато методів і підходів, які певною мірою розв'язують цю задачу [182–191]. Серед них виділяють такі як: алгоритм Герхберга–Сакстона [192] та його модифікації [193; 194], психолографічний метод [195; 196], алгоритм з використанням рівняння переносу інтенсивності [197; 198], перетворення Гільберта для відновлення фази [190; 191]. Перелічені методи неінтерференційні, тобто в них не використовується додатковий когерентний опорний пучок.

Аналіз переваг та недоліків перелічених методів отримання інформації про фазу дозволив зупинитися на використанні перетворення Гільберта для відтворення фазової інформації, що міститься в оптичному полі (табл. 1.3). Втрата інформації про нулі амплітуди поля, що виникає при застосуванні перетворення Гільберта, компенсується використанням вуглецевих наночастинок.

Таблиця 1.3

## Переваги та недоліки методів відновлення фази

№	Назва методу	Переваги	Недоліки
1	Алгоритм Герхберга–Сакстона [181; 195]	Забезпечується надійне перетворення фази при незначній кількості ітерацій	Немає збіжності алгоритму
2	Птихолографічний метод [181; 195; 196]	Забезпечується надійне та стабільне перетворення фази, усунута двозначність між істинним рішенням та його спряженим	Для забезпечення стабільності перетворення потрібна велика кількість даних про інтенсивність, для отримання надійного результату потрібна велика кількість ітерацій
3	Алгоритм, в якому використовується рівняння переносу інтенсивності [181; 197; 198]	Простий розрахунок, в якому відсутні ітерації, не потрібне безпосереднє отримання абсолютної фази, не потрібні спеціальні оптичні установки та дотримуватися складних умов вимірювання	Просторова роздільна здатність відновленої фази обмежена дифракційною межею оптичної системи
4	Алгоритм, в якому використовується перетворення Гільберта [181; 190; 191]	Не потрібно використовувати складні установки, забезпечує кращу просторову роздільну здатність відновленої фази	Перетворення Гільберта чутливе до шуму і страждає від розривів, переривань, скорочень.

Отже, у цій дисертаційній роботі було запропоновано використання вуглецевих наночастинок. Синтезу та дослідженню вуглецевих наночастинок було присвячено 2-й розділ дисертації, для відновлення інформації про оптичне спекл-поле та для діагностики надгладких поверхонь, розмір неоднорідностей яких менший за довжину хвилі. Вуглецеві наночастинки під впливом оптичних сил локалізуються в областях мінімуму інтенсивності та областях мінімуму з фазовими сингулярностями. Рух вуглецевих наночастинок зобумовлений дією таких оптичних сил: градієнтної, поглинаючої та розсіюючої [199-201]. Области мінімуму інтенсивності, в яких відсутні сингулярності, характеризуються меншим градієнтом інтенсивності. При цьому потоки енергії в областях мінімуму набагато слабші, ніж в областях із фазовими сингулярностями. Відповідно, для областей із фазовими сингулярностями істотно збільшується кількість та концентрація вуглецевих наночастинок. За допомогою charge coupled device (CCD) камери візуалізується і фіксується рух вуглецевих наночастинок у складному оптичному полі. Використання математичних методів аналізу зареєстрованого розподілу вуглецевих наночастинок дозволяє відновити розподіл інтенсивності складного оптичного поля шляхом аналізу треків вуглецевих наночастинок. Відновлений розподіл інтенсивності складного оптичного поля використовується для отримання інформації про розподіл фази в полі, тобто для побудови фазової карти поля. Отримання інформації про фазу з використанням перетворення Гільберта при математичній обробці карти розподілу інтенсивності висвітлено у 3-му розділі. Для діагностики надгладких поверхонь, розмір неоднорідностей яких значно менший за довжину хвилі, нами запропоновано використовувати синтезовані в роботі вуглецеві наночастинки з достатнім дипольним моментом та структуровані пучки зі значною повздовжньою компонентною, що дозволяє подолати межу поперечної роздільної здатності, згідно з теорією Аббе. Пропонується сформулювати умови виникнення градієнтної пастки для фіксації положення вуглецевих наночастинок на аналізованій поверхні, вважаючи, що вуглецеві наночастинки орієнтовані за силовими лініями зовнішнього електричного поля, накладеного на досліджувану структуру. Аналіз інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок при скануванні всієї досліджуваної поверхні з наступним

перерахунком висот неоднорідностей поверхні дозволить реконструювати тривимірний ландшафт надгладкої поверхні, що представлено у 4-му розділі.

### **Висновки до розділу 1**

1. Досліджено наноструктури (наноалотропи) вуглецю і зроблено висновок, що для дослідження оптичного спекл-поля, отриманого від фазово-неоднорідного об'єкта, та для проведення діагностики величини неоднорідностей надгладких поверхонь, як зондові структури доцільно використовувати вуглецеві наночастинки, які характеризуються значним дипольним моментом, яскравою люмінесценцією у синьо-зеленій області спектра, значним поглинанням в УФ-області спектра, мінімальним поглинанням в ІЧ-області спектра, високою розчинністю у воді, легкою функціональністю та високою світлостійкістю.

2. Проаналізовано різні методи синтезу вуглецевих наночастинок із врахуванням їх переваг та недоліків, з яких виділено гідротермічний метод синтезу, що дозволяє створити вуглецеві наночастинки з поверхневою модифікованою, високим квантовим виходом люмінесценції та отриманням готового продукту за один етап синтезу із можливістю контролю розмірів і властивостей вуглецевих наночастинок.

3. Проведено аналіз використання вуглецевих наночастинок у прикладних задачах біомедицини, оптики наноструктур, у метаматеріалах. Зроблено висновок щодо перспектив використання вуглецевих наночастинок для дослідження фазово-неоднорідних об'єктів різної величини неоднорідності.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОТРИМАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

#### 2.1 Гідротермічний метод отримання вуглецевих наночастинок

Актуальність дослідження властивостей вуглецевих наноматеріалів пов'язана з унікальними властивостями цих структур, а саме з особливими оптичними проявами, їх люмінесценцією у видимій області спектра, аномальному поглинанні, хімічній пасивності, неагресивності до біологічних систем [5].

Згідно з існуючими на сьогодні підходами та методами виготовлення широкого різноманіття вуглецевих частинок та їх практичного використання, нами в рамках досягнення мети досліджень запропоновано їх використання для діагностики та аналізу складних оптичних полів [6]. Переміщення частинок оптичними потоками по градієнту інтенсивності з локалізацією їх в областях сингулярності задає передумову визначення та детектування оптичних сингулярностей. Такі діагностичні підходи дозволяють розширити існуючі кореляційно-сингулярні методи обробки складних неоднорідних оптичних полів [5].

Наведена частина роботи пропонує для розгляду методику експериментального отримання вуглецевих наночастинок, зокрема, розвиваючи підходи наведені у [10]. Підхід визначення розмірів передбачає покрокове виконання, нижченаведених кроків [7]:

1. У пластиковій пробірці змішується 0,2 г цитринової кислоти та 0,2 г сечовини [182], з наступним розчиненням цих сумішей у 5 мл дистильованої води до утворення прозорого розчину. Розчин перелити у фарфоровий тигель (об'ємом 10 мл) та розмішати; поставити у термошафу з наступним нагріванням при  $t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 120 хв. Далі фарфоровий тигель з отриманою сумішшю остигає.

2. А) 10 мл дистильованої води залити у фарфоровий тигель із вуглецевими частинками та змішати. Б) Протягом 180 хв частинки розчиняються у дистильованій воді. Далі розчин обережно зібрати у колбу, не захоплюючи осад. Операції А) і Б) повторити ще раз, щоб отримати 20 мл розчину.

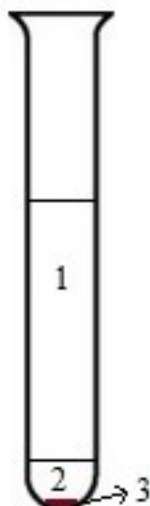
3. Використання магнітної мішалки MicroMed ММ-5 дозволяє здійснити подрібнення великих частинок на дрібніші за розмірами. Змішування проводити

протягом 35 хв. Після змішування розчин помістити в ультразвукову ванну на 10 хв, згодом перелити у 2 пробірки (10 мл). Через 120 хв спокою отримуємо первинний осад. Первинний осад – це осад, в якому частинки істотно відрізняються за розмірами. Тому він може бути використаний для наступних застосувань. Первинний осад зберігати в окремій пробірці для подальшого дослідження. Другою складовою у пробірках є речовина зі зваженими розподіленими частинками по об'єму. Цю речовину без первинного осаду залити у 8 центрифужних пробірок (2,5 мл).

#### 4. Здійснення центрифугування (методика):

Використати 8 центрифужних пробірок, які розмістити у центрифугузі. Частоту центрифугування змінювати. Процес центрифугування починати з частоти обертання, що складає величину 500 об/хв. Первинний час центрифугування складає 1 хвилину. Довільну пробірку з наявних 8 перевірити на наявність “Осаду” (рис. 2.1). Відсутність “Осаду” задає збільшення часу центрифугування на 1 хвилину для пробірок, які не були задіяні у попередньому перегляді. Цей процес повторювати доти, поки не з'явиться “Осад” у наступних пробірках. Для частоти обертання 500 об/хв та при сумарному часі 8 хв “Осад” не спостерігається, тому була необхідність збільшення часу центрифугування ще на 1 хв (для пошуку часу виділення частинок). Перевірені пробірки, без “Осаду”, відкласти. Супернатант – це рідка фаза, що залишається після того, як нерозчинні речовини осідають в процесі центрифугування або осадження. Оскільки в центрифугузі всього 8 пробірок, то при досягненні часу центрифугування 8 хвилин, “Супернатант” з 8 пробірок злити у колбу, змішати у магнітній мішалці MicroMed ММ-5 та розлитися з колби по 8 центрифужних пробірках. Початковий час центрифугування вибрати 9 хвилин. При 7 хв та 8 хв – “Осад” не спостерігається, що зумовлює необхідність продовження центрифугування пробірок, що залишились у центрифугузі. На 9-й хв у пробірках з'являється “Осад”. Обережно шприцем “Супернатант” (рис. 2.1, 1) вибирати, доти, поки на дні пробірки не залишиться певний об'єм “Розчину” (рис. 2.1, 2). Пробірку обережно нахилити для того, щоб “Осад” (рис. 2.1, 3) зібрався з одного боку “Розчину”, далі вибирати “Супернатант”. Проаналізовану на наявність “Осаду” пробірку відокремити. Збільшити час центрифугування на 1 хвилину для всіх інших пробірок, які

залишилися в центрифугі [7].



**Рис. 2.1.** Схема, що показує різницю між супернатантом, розчином та осадом: 1– речовина зі зваженими частинками (“Супернатант”); 2– речовина з осадом (“Розчин”); 3– осаджені частинки певного розміру (“Осад”)

Умовою зміни концентрації “Осаду” в пробірці є зміна оптичної густини. Вимірювання оптичної густини здійснюється для встановлення залежності кількості частинок (концентрації) від часу центрифугування для вибраної частоти обертання центрифуги. Розбавлений в дистильованій воді висушений “Осад”, в нашому випадку, називається “Зразком”.

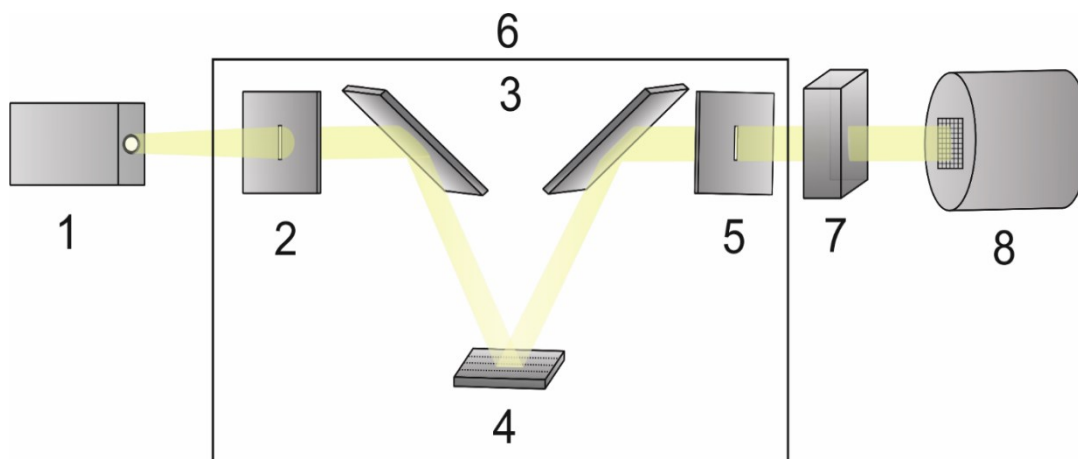
Процес приготування “Зразків” для вимірювання оптичної густини полягав у такому [7]:

- “Розчин” висушується у відокремлених пробірках для того, щоб отримати “Осад”;
- “Осад”, висушений в окремих пробірках, розбавляється дистильованою водою до об’єму 2 мл для дотримання однакових умов вимірювання.

Для виміру оптичної густини використовується установка (рис. 2.2), яка складається з лампи розжарювання йодного циклу зі стабілізатором (рис. 2.2, 1), монохроматора МУМ 01 (рис. 2.2, 6), кювети із “Зразком” (рис. 2.2, 7) та фотодіода ФД-288В (рис. 2.2, 8). Стабілізатор необхідний для контролю напруги на одному рівні. Як результат, зміни інтенсивності падаючого пучка не відбувається. Випромінювання люмінесцентної лампи знаходиться в діапазоні довжин хвиль 90 –



2200 нм, з якого монохроматором МУМ-01 виділяється довжина хвилі 405 нм [30]. Максимум збудження вуглецевих наночастинок [30] знаходиться на довжині хвилі 405 нм. Приймачем випромінювання виступає германієвий фотодіод ФД-288В, робочий діапазон довжин хвиль якого 230 – 1100 нм, темновий струм 0,40 - 1 нА. В експерименті темновий струм змінюється в межах 0,40 – 0,50 нА [7].



**Рис. 2.2.** Схема вимірювання оптичної густини зразків: 1 – лампа розжарювання йодного циклу зі стабілізатором; 2 – вхідна щілина; 3 – система поворотних дзеркал; 4 – дифракційне дзеркало; 5 – вихідна щілина; 6 – монохроматор МУМ-01; 7 – кювета зі “Зразком”; 8 – приймач випромінювання [7]

Інтенсивність випромінювання після проходження через кювету  $I_\tau$  описується законом Бугера:

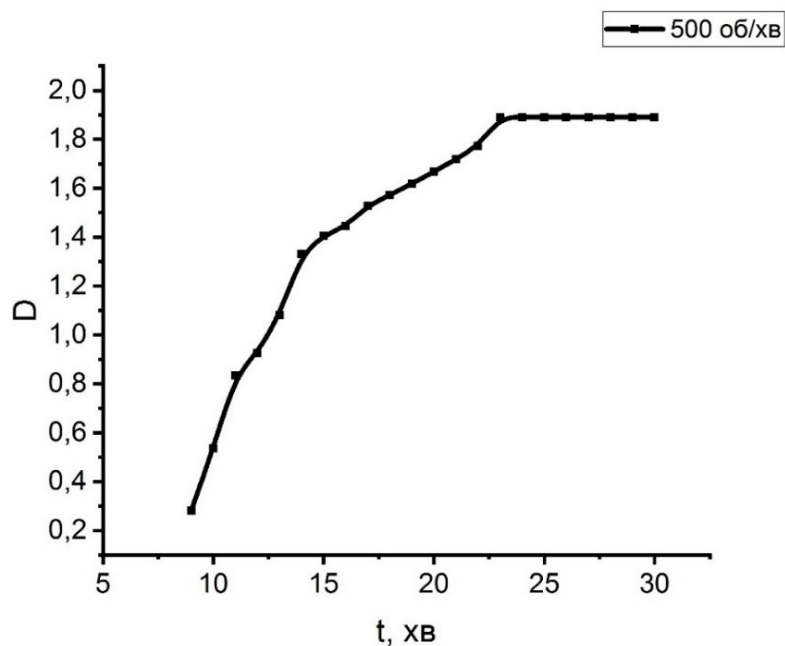
$$I_\tau = I_0 \times e^{-Kl}, \quad (2.1)$$

де  $K$  – показник поглинання;  $l$  – товщина кювети (1 см);  $I_0$  – інтенсивність випромінювання без кювети зі “Зразком” (характеристика джерела випромінювання).

Для оцінки значення оптичної густини використовується співвідношення

$$D = -\ln \frac{I_\tau}{I_0}. \quad (2.2)$$

Приклад результатів розрахунків оптичної густини для частоти центрифугування 500 об/хв (405 нм) наведено на рис. 2.3 [7].



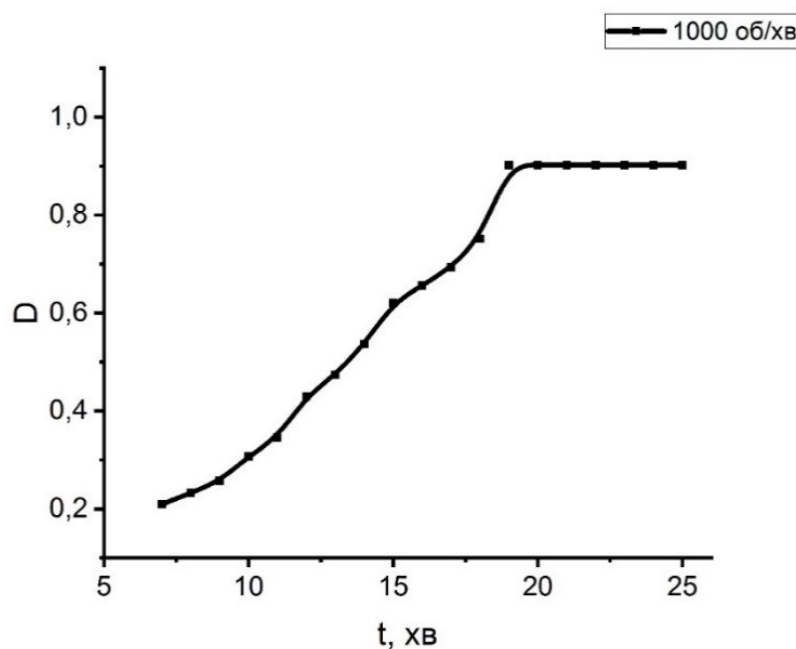
**Рис. 2.3.** Залежність оптичної густини “Зразка” від часу центрифугування для 500 об/хв [7]

Починаючи з 9 хв до 23 хв (рис. 2.3) концентрація частинок починає зростати. Відповідно збільшення концентрації частинок зумовлює зменшення сигналу на приймачі випромінювання. Це пов’язано з тим, що збільшення кількості частинок в однаковому об’ємі задає збільшення розсіювання та поглинання частинками падаючого випромінювання. Як наслідок на приймачі випромінювання спостерігається зменшення інтенсивності пропущеного випромінювання, що в свою чергу призводить до збільшення оптичної густини [7].

Відповідно на 24-й хв і далі концентрація не змінюється (оптична густина = const), у порівнянні з результатами, отриманими при 23 хвилини. Отже, для 500 об/хв час осадження частинок був вибраний 23 хвилини. Утворені частинки є робочими вуглецевими частинками. Після визначення остаточного часу, за який отримується “Осад”, “Розчин” зливається (відкладені пробірки без “Осаду” та ті, в яких був отриманий “Осад”) із 8 центрифужних пробірок в колбу. “Розчин” змішується в магнітній мішалці MicroMed ММ-5 для розчинення “Осаду” у “Супернатанті”. Далі “Супернатант” з колби переливається у 8 центрифужних пробірок з наступним центрифугуванням протягом часу, визначеного для осадження частинок. У нашому підході це 23 хв. Після центрифугування пробірки залишаються на 60 хв для повного

осадження частинок, потім виконується процедура збору “Осаду”. “Супернатант” зливається в інші центрифужні пробірки для подальшого центрифугування (1000, 3000, 5000, 7000, 9000, 11000, 13000 об/хв). Далі кожна з пробірок обережно нахилиється для того, щоб “Осад” зібрався з одного боку “Розчину”. Обережно шприцем забирається “Розчин”, доки не залишається “Осад”, при цьому допускається можливість захоплення “Осаду”. “Осад” вибирається з центрифужної пробірки, додаванням дистильованої води, з наступним переливанням в окрему пробірку. Ці “Зразки” використовуються в подальшому для визначення розмірів частинок, спектрів поглинання та люмінесценції.

Для отримання різних розмірів вуглецевих частинок і дослідження люмінесценції вуглецевих частинок змінюється частота обертання центрифуги. Аналогічно описаному вище використовуються 8 центрифужних пробірок зі злитим “Супернатантом”, які розміщуються в центрифугу, далі встановлюється частота обертання центрифуги на 1000 об/хв. Визначення часу виявлення частинок відбувається за методикою, описаною вище.

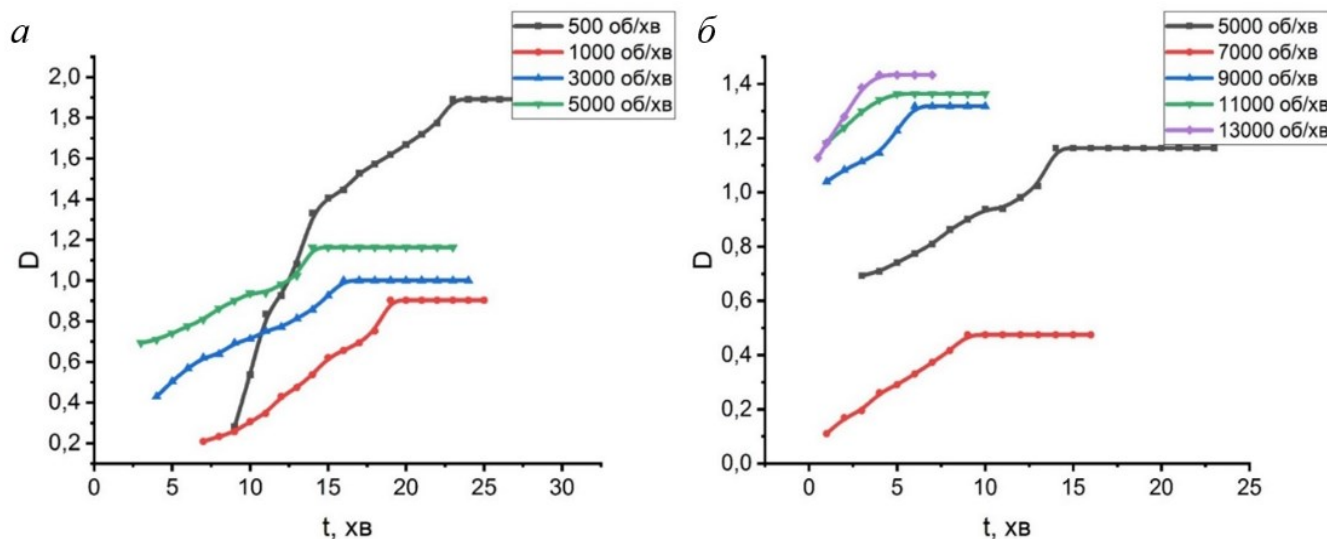


**Рис. 2.4.** Залежність оптичної густини “Зразка” від часу центрифугування для 1000 об/хв

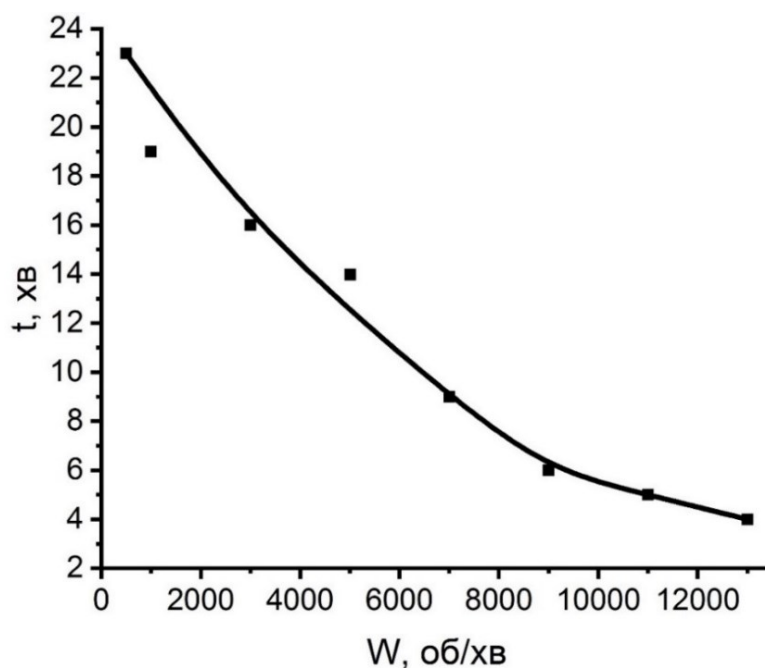
Для 1000 об/хв час “Осад” отримується на 8-й хв, а час, при якому відбувається виділення значної кількості частинок, складає 19 хв (рис. 2.4). Далі частота обертання

центрифуги встановлюється як 3000 об/хв. Для кожної з наведених частот проводиться процедура отримання вуглецевих частинок з наступним визначенням відповідних розмірів за описаною методикою: 3000 об/хв, 5000 об/хв, 7000 об/хв, 9000 об/хв, 11000 об/хв, 13000 об/хв; дані заносились в таблицю 2.1. Для частоти обертання центрифуги 9000 – 13000 об/хв час отримання “Осаду” знаходиться в межах  $10 \text{ с} < x < 1 \text{ хв}$ . Тому вибирається первинний час центрифугування 10 с і виконується процедура визначення часу отримання частинок, яка описана вище.

Представлена методика дозволяє отримати розчин з каліброваним розміром вуглецевих частинок, отриманих для різної частоти обертання центрифуги (500 – 13000 об/хв). Вимірювання оптичної густини дозволило встановити залежність концентрації частинок від часу центрифугування (рис. 2.5. *а* та *б*). Час осадження частинок залежить від частоти обертання центрифуги, що пов’язане з різними розмірами частинок, отриманими в ході експерименту (рис. 2.6). Збільшення частоти обертання центрифуги задає зменшення часу, при якому кількість частинок не змінюється.



**Рис. 2.5.** Залежність оптичної густини “Зразка” від часу центрифугування для різних частот центрифугування: *а*– 500 - 5000 об/хв; *б*– 5000 - 13000 об/хв



**Рис. 2.6.** Залежність часу осадження частинок від частоти обертання центрифуги [7]

У табл. 2.1 наведено час, який задає момент виникнення та осадження частинок для відповідної частоти обертання центрифуги.

**Таблиця 2.1**

Час виникнення “Осаду” та час осадження частинок для відповідної частота обертання центрифуги

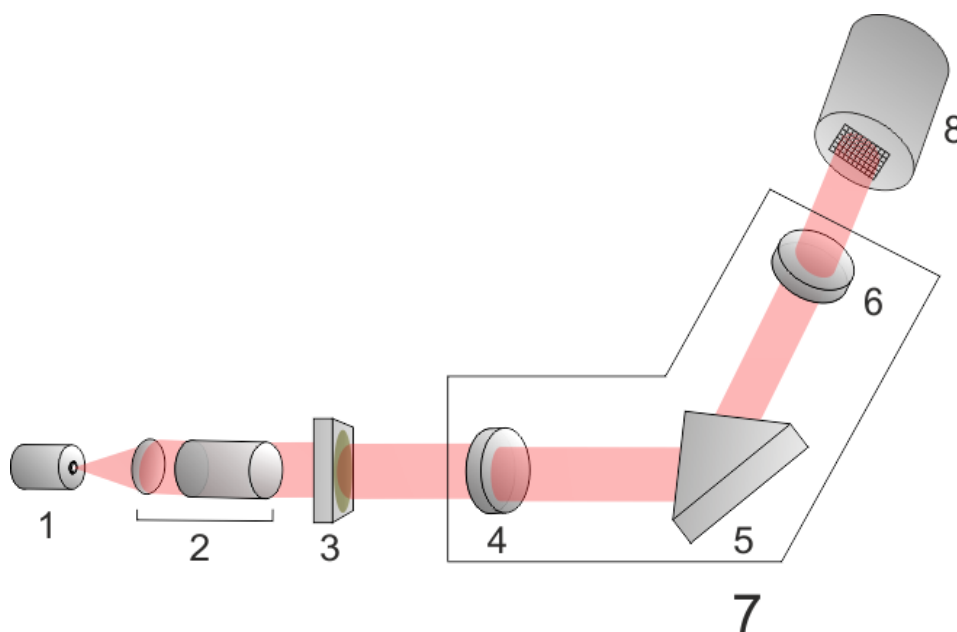
Частота обертання центрифуги, об/хв	Час виникнення “Осаду”	Час осадження частинок, хв
500	9 хв	21
1000	7 хв	19
3000	4 хв	16
5000	3 хв	14
7000	1 хв	9
9000	50 с	6
11000	40 с	5
13000	30 с	4

## 2.2 Визначення розмірів частинок за допомогою біологічного мікроскопа “Биолам 70”

Вивчення вуглецевих наночастинок починається з визначення їх розмірів, для чого на першому етапі вимірювань використовується біологічний мікроскоп “Биолам 70” (рис. 2.7). З метою визначення розмірів вуглецевих наночастинок готується по 5

досліджуваних “Зразків” для частоти обертання центрифуги 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 об/хв. В результаті отримується 30 досліджуваних “Зразків”. Виміру розмірів вуглецевих наночастинок передуює обробка досліджуваного “Зразка”, що полягає у підготовці скляної пластинки та нанесенні отримані вуглецеві частинки на отриману підкладку. Скляна пластинка підготовлюється за такою методикою: скляні поверхні попередньо очищуються ацетоном+ ТУ У 20.3-37168244-002:2014 та етиловим спиртом 96% і висушуються в ультразвуковій ванні впродовж 10 хвилин. Розміри скляної поверхні складають: довжина – 76 мм, ширина – 25 мм, висота – 1 мм. Для надання гідрофобних властивостей скляні пластинки обробляються водним розчином перекису водню 30% та аміаку 10% в об’ємному співвідношенні 1:1:1. Пластинка у цьому розчині знаходиться 30 хв. За спостережуваною інтерференцією на поверхні зроблений висновок, що була утворена тонка поверхня. Після завершення обробки відбувається нанесення частинок на поверхню плівки та висушування при кімнатній температурі протягом 1 доби.

Біологічний мікроскоп (рис. 2.7), який використовується в ході вимірювання розмірів частинок, складається з джерела світла у вигляді світлодіода RN0060TA-A (3000K, 12W, IP33, 12V, 980ЛМ), конденсора Аббе, об’єктива МИ 90x1,30 (ЛОМО), окуляра К6,3<sup>x</sup> (тубус - ∞) та CCD-камери DCM-500 SCOPE [8]. Випромінювання проходить через конденсор Аббе з діафрагмою та потрапляє на досліджуваний “Зразок”. Між досліджуваним “Зразком” та об’єктивом знаходиться імерсійна рідина ( $n = 1,5$ , ГОСТ 13739-78). Для визначення розміру вуглецевих частинок використовується метод темного поля.

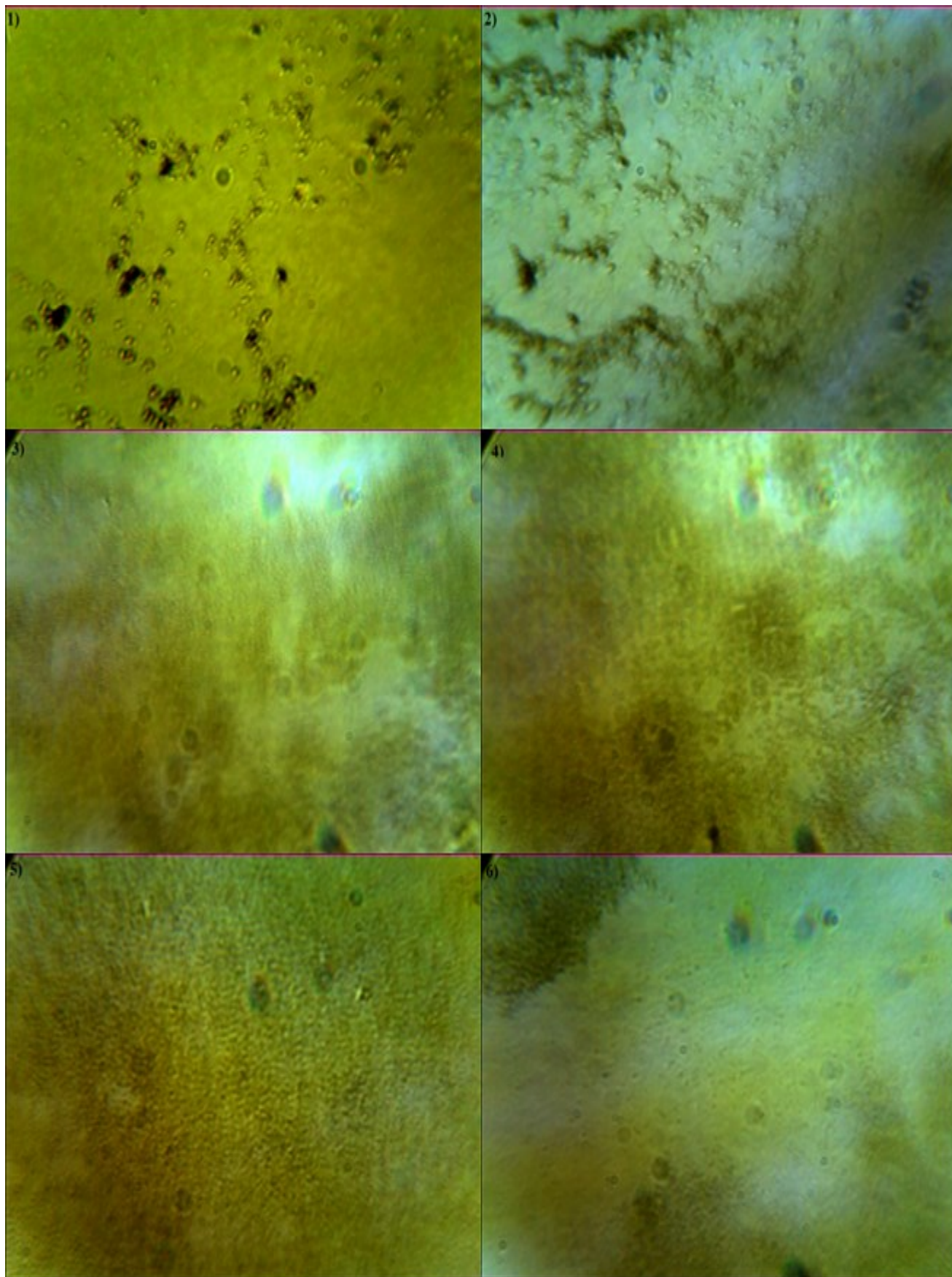


**Рис. 2.7.** Оптична схема біологічного мікроскопу "Биолам 70": 1 – джерело світла; 2 – конденсор Аббе; 3 – досліджуваний "Зразок"; 4 – об'єктив; 5 – поворотна призма; 6 – окуляр; 7 – тубус; 8 – CCD-камера

Перед початком вимірювань було прокалібровано шкалу програмного забезпечення ScorePhoto. Для цього суміщалися шкала програмного забезпечення ScorePhoto зі шкалою Ломо, ціна поділки якої 1 мкм. ScorePhoto дозволяє змінювати розміри зображення: 864x600, 1280x960, 2048x1536, 2592x1944. Для кожного розміру зображення ціна поділки була іншою: 0,940439166 (864x600) мкм, 0,624349636 (1280x960) мкм, 0,372670854 (2048x1536) мкм, 0,328587076 (2592x1944) мкм.

Спостережуваний досліджуваний "Зразок" (рис. 2.8) відображався на екрані монітора, що дало можливість масштабувати його, зберігати для подальшої обробки у вигляді файлів [8].

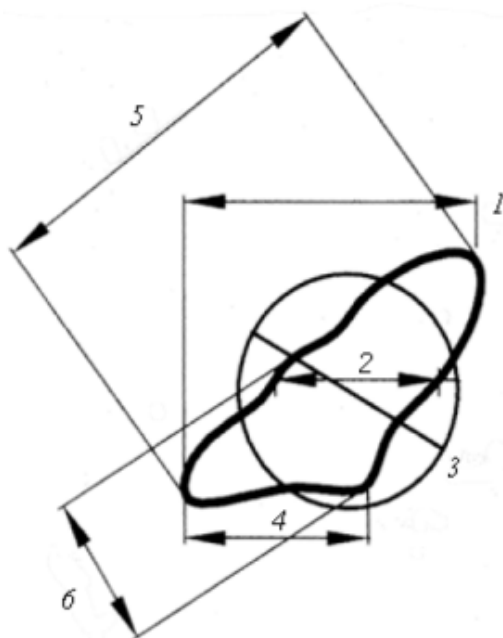




**Рис. 2.8.** Фотографії вуглецевих наночастинок: 1) 500 об/хв; 2) 1000 об/хв; 3) 2000 об/хв; 4) 3000 об/хв; 5) 4000 об/хв; 6) 5000 об/хв [8]



Спосіб визначення розміру частинки залежить від її форми. Розміру частинок, які мають сферичну форму, як правило, визначається за діаметром. Для частинок, форма яких відмінна від сферичної, тобто для частинок неправильної форми, розмір, зазвичай, визначається за максимальною довжиною частинки.



**Рис. 2.9.** Способи визначення розмірів частинок неправильної форми

На рис. 2.9 зображена частинка неправильної форми і параметри, які використовуються для визначення її розміру:

- 1) діаметр Фере – відстань між паралельними лініями, дотичними до випадково орієнтованої частинки і перпендикулярні до шкали програми ScopePhoto;
- 2) діаметр Мартіна – довжина хорди, яка ділить площу проєкції випадково орієнтованої частинки на дві рівні частини;
- 3) еквівалентний діаметр – діаметр кола, площа якої дорівнює площі проєкції частинки;
- 4) максимальний розмір по горизонталі;
- 5) довжина – максимальний розмір частинки від одного її кінця до іншого;
- 6) ширина – максимальний розмір частинки, виміряний під прямим кутом до довжини.

Згідно з проведеними експериментами (див. рис. 2.10), отримані наночастинки мають неправильну форму, тому для визначення розміру вуглецевих наночастинок

використовуємо максимальну довжину (рис. 2.9, 5).



**Рис. 2.10.** Приклад визначення розміру наночастинки для частоти обертання центрифуги 1000 об/хв [8]

Для аналізу вибирають вуглецеві поодинокі наночастинки, які не скупчені та не агреговані (рис. 2.10). Гістограма розподілу розмірів частинок зображена на рис. 2.11. Зокрема, тут наведено результат оцінки розміру частинок, отриманих для частоти обертання центрифуги 1000 об/хв. Аналізувались 5 отриманих “Зразків” [8].



**Рис. 2.11.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 1000 об/хв (кількість частинок  $n = 9428$ ) [8]

Згідно з рис. 2.11, розмір вуглецевих наночастинок знаходиться в межах від 751

– 826 нм, середнє значення розмірів вуглецевих частинок становить 788 нм [8].

Аналогічно, за допомогою програмного забезпечення ScopePhoto, визначають розміри вуглецевих наночастинок досліджуваних “Зразків” для частоти обертання центрифуги від 500 до 5000 об/хв. Отримані в процесі вимірювання дані заносяться в табл. 2.2 [8]. Середні розміри частинок складають величину від 983 нм для частоти обертання центрифуги 500 об/хв до 451 нм для частоти обертання центрифуги 5000 об/хв. Використання біологічного мікроскопа для виміру розміру частинок зобумовлене обмеженням роздільної здатності мікроскопа до 0,42 мкм (420 нм). Тому для більш тонких вимірів розмірів частинок для частот обертання центрифуги 7000 – 13000 об/хв використовувалися підходи АСМ, оскільки при вимірюванні частинок при частоті обертання центрифуги 7000 об/хв було недостатньою роздільною здатністю біологічного мікроскопа, контур частинок не візуалізувався.

**Таблиця 2.2**

Визначення розмірів вуглецевих наночастинок із використанням програмного забезпечення ScopePhoto [8]

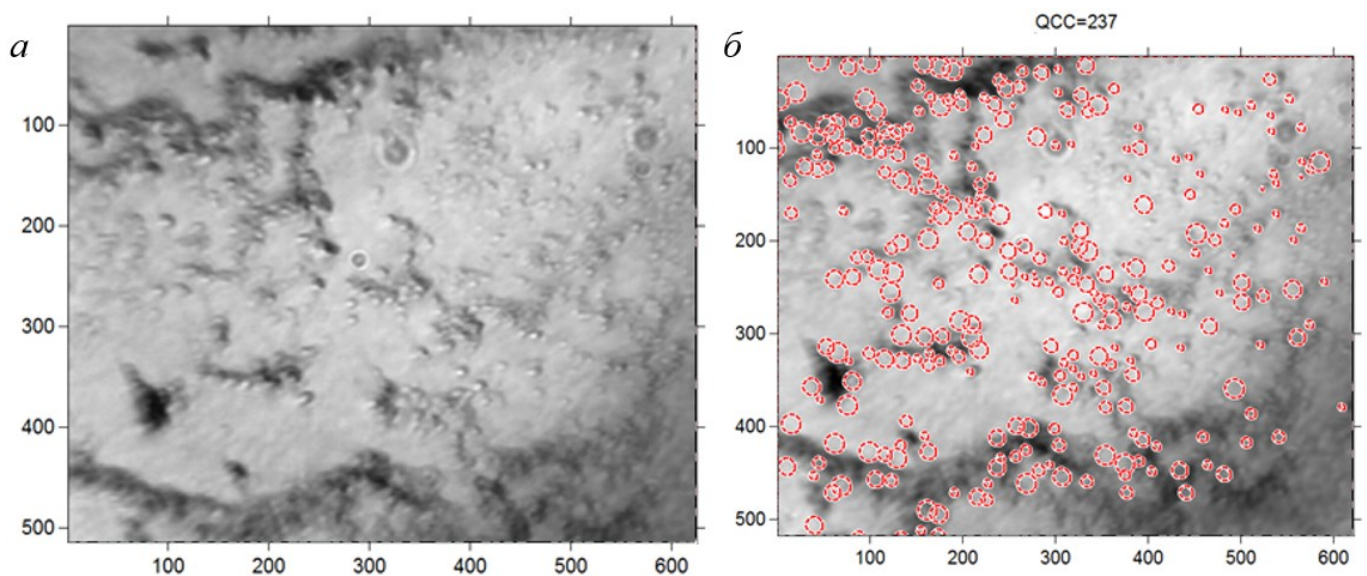
Частота обертання центрифуги, об/хв	500	1000	2000	3000	4000	5000
Розміри вуглецевих частинок з допустимою похибкою вимірів, нм	983 ± 14.64%	788 ± 4.20%	690 ± 1.44%	579 ± 3.62%	512 ± 1,56%	451 ± 2.21%

Інший підхід до оцінки розміру частинок – використання програмного продукту Matlab 7, на основі якого написана програма, що дозволяє детектувати частинки на зображенні за методом Хафа. Програма зчитує зображення у форматах \*.bmp;\*.gif;\*.jpg;\*.png;\*.tif. На першому етапі роботи програми вказують масштаб зображення вуглецевих наночастинок уздовж осі X, мінімальний та максимальний допустимі розміри радіусів частинок. Масштаб задається для перетворення розмірів об’єкта в пікселях у розміри в нм. Час обробки зображення складає 12–14 с. Цей підхід дозволяє швидко проаналізувати розміри вуглецевих частинок в автоматичному режимі та з високою точністю.

Результатом роботи цієї програми такі:

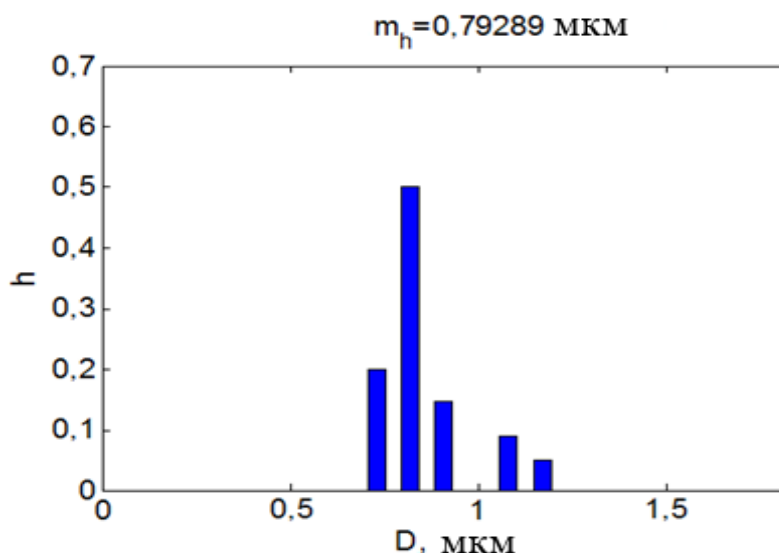
- запис початкового зображення (рис. 2.12, *a*), яке в подальшому аналізується;
- виділення частинок, які аналізуються (рис. 2.12, *б*);
- гістограма розподілу розмірів частинок відносно їх діаметра (рис. 2.13).

Для приклад на рис. 2.12, *a* наведено зображення вуглецевих наночастинок, а рис. 2.12, *б* – зображення частинок із виділенням, що визначає частинки, які підлягають аналізу. Зображення відповідає одному з підготовлених досліджуваних “Зразків” для частоти обертання центрифуги 1000 об/хв.



**Рис. 2.12.** *a* – початкове зображення вуглецевих частинок для частоти обертання центрифуги 1000 об/хв; *б* – зображення із виділеними вуглецевими частинками: QCC – кількість частинок

Змінюючи мінімальний та максимальний допустимі розміри радіуса частинок, можна здійснити фільтрацію частинок певного розміру, як зображено на рис. 2.12, *б*. Тут червоними кільцями виділено частинки, які підлягають подальшому аналізу.



**Рис. 2.13.** Гістограма розподілу розмірів частинок відносно їх діаметра:  $m_h$  – середнє значення діаметра частинок;  $h$  – кількість частинок;  $D$  – діаметр частинок

Згідно із зображеною гістограмою (рис. 2.13), можна зробити висновок, що розмір вуглецевих наночастинок для вибраного досліджуваного “Зразка” знаходиться в межах від 772 до 812 нм, середнє значення розмірів вуглецевих частинок становить 792 нм.

Аналогічним способом, визначаються розміри вуглецевих наночастинок для всіх досліджуваних “Зразків”. Зокрема, на рис. 2.14 наведена гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для всіх проаналізованих досліджуваних “Зразків” (5) із відповідним узагальненням.



**Рис. 2.14.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 1000 об/хв (кількість частинок  $n = 9428$ )

Вуглецеві наночастинки, отримані при частоті обертання центрифуги 1000 об/хв, мають розміри в межах від 736 – 798 нм. Середнє значення становить 767 нм.

Аналогічне вимірювання розмірів вуглецевих наночастинок виконувалося для частот обертання центрифуги від 500 до 5000 об/хв. Отримані в процесі вимірювання дані заносяться в табл. 2.3.

**Таблиця 2.3**

Визначення розмірів вуглецевих наночастинок із використанням програмного забезпечення Matlab 7

Частота обертання центрифуги, об/хв	500	1000	2000	3000	4000	5000
Розміри вуглецевих частинок з допустимою похибкою вимірів, нм	1021 ± 7.54%	767 ± 3.35%	681 ± 2.34%	582 ± 2.57%	512 ± 0.97	464 ± 3.71%

Проведена оцінка розмірів вуглецевих наночастинок продемонструвала відмінність форми частинок, отриманих при різних швидкостях обертання центрифуги. Переважна кількість вуглецевих наночастинок сферичної форми, що складає 93,88 % від загальної кількості (для 13000 об/хв). Наприклад, для 500 об/хв кількість частинок сферичної форми складає 62,18%, решта еліпсоподібні.

Отже, для визначення переважних розмірів вуглецевих наночастинок біологічним мікроскопом “Биолам 70”, для відповідної частоти обертання центрифуги використовуються два підходи до вимірювання вуглецевих наночастинок (використовуючи програмні продукти ScopePhoto та Matlab 7). Згідно з табл. 2.2 та 2.3, отримуємо, що середні значення розмірів вуглецевих наночастинок знаходяться у межах похибки. “Справжній” розмір вуглецевих наночастинок можна записати як 1002 нм ± 11,09% для 500 об/хв, 777 нм ± 3,91% для 1000 об/хв, 686 нм ± 1,89% для 2000 об/хв, 580 нм ± 2,64% для 3000 об/хв, 512 нм ± 1,26% для 4000 об/хв, 457 нм ± 2,96% для 5000 об/хв.

Обмеження роздільної здатності біологічного мікроскопа зумовлює перехід на наступний етап визначення розмірів вуглецевих наночастинок, з використанням АСМ.

## **2.3 Визначення розмірів вуглецевих частинок за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ)**

### **2.3.1 Підготовка підкладки (основи) для дослідження “Зразків”**

Для більш точних вимірювань визначених розмірів отриманих частинок використовуються підходи АСМ, зокрема АСМ NT-206. Здійснюємо визначення розмірів вуглецевих наночастинок для 5-ти досліджуваних “Зразків” із частотою обертання центрифуги: 7000, 9000, 11000, 13000 об/хв; кожна частота центрифугування задає по 5 досліджуваних “Зразків”. В результаті отримується 20 досліджуваних “Зразків”. Як правило, для дослідження та вимірювання розмірів частинок АСМ використовують такі підкладки: кремнієві пластинки [202], скляні поверхні [203; 204], слюду [204; 205], високоорієнтований піролітичний графіт [206], поверхні, покриті золотом [207; 208]. Вибір підкладки визначається природою досліджуваного “Зразка”. До поверхонь, які застосовують для дослідження АСМ висувають такі загальні вимоги: поверхня повинна бути рівною і адсорбувати досліджувані “Зразки”.

Зазначені підкладки були проаналізовані на виявлення переваг та недоліків.

Недоліки поверхонь такі: на поверхні скла наявні значні дефекти, що призводять до похибки визначення розмірів вуглецевих частинок; поверхня слюди володіє від’ємним зарядом та значними деформуючими адгезійними силами при адсорбції та висушуванні; поверхня кремнієвої пластини має слабкі адсорбційні властивості для біологічних об’єктів.

Відповідно переваги: поверхня слюди володіє гідрофільною поверхнею з атомарно-рівними ділянками; поверхня кремнієвої пластини володіє високими адгезійними і адсорбційними властивостями з вуглецевими наночастинками.

На цьому етапі дослідження та підготовки “Зразка” для вимірювання як підкладка використовується кремнієва пластинка, оскільки вона відповідає вище-зазначеним вимогам виготовлення досліджуваного “Зразка”.

Поверхню кремнієвої пластини в процесі підготовки “Зразків” було попередньо оброблено за методикою, описаною в пункті **(2. Визначення розмірів частинок за допомогою біологічного мікроскопа “Биолам 70”)**.

Відбувається сканування кремнієвої пластини для діагностики поверхні, оскільки якість обробки поверхні буде впливати на точність визначення розмірів частинок. Параметр шорсткості поверхні кремнієвої пластинки  $R_a$  знаходиться в межах 2–5 нм. На поверхню кремнієвої пластини було нанесено підготовлені вуглецеві наночастинки, тим самим сформували досліджуваний “Зразок”. Розміри кремнієвої пластини складають:  $18 \times 18 \times 5 \text{ мм}^3$ .

Вимоги, які висуваються до досліджуваного “Зразка” [209]:

1. Розміри досліджуваного “Зразка” повинні знаходитися в межах розмірів магнітного столика (діаметром 30 мм) і висотою не більше 8 мм. Якщо висота досліджуваного “Зразка” буде більшою, то при підведенні кантилевера до поверхні зразка відбудеться пошкодження вістря кантилевера.

2. Досліджувані “Зразки” та підкладки, які не притягуються до магнітного столика, фіксуються на столику двосторонньою стрічкою або наклеюванням на металеву основу.

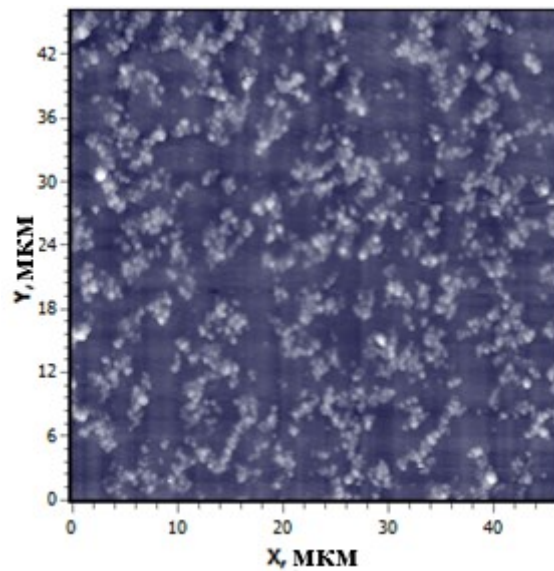
Принципи роботи та налаштування АСМ NT-206 описано в [209].

### **2.3.2 Обробка та візуалізація отриманих даних за допомогою програмного забезпечення Surface Explorer**

Аналіз просканованих досліджуваних “Зразків” за допомогою Surface Explorer виконується так [210]:

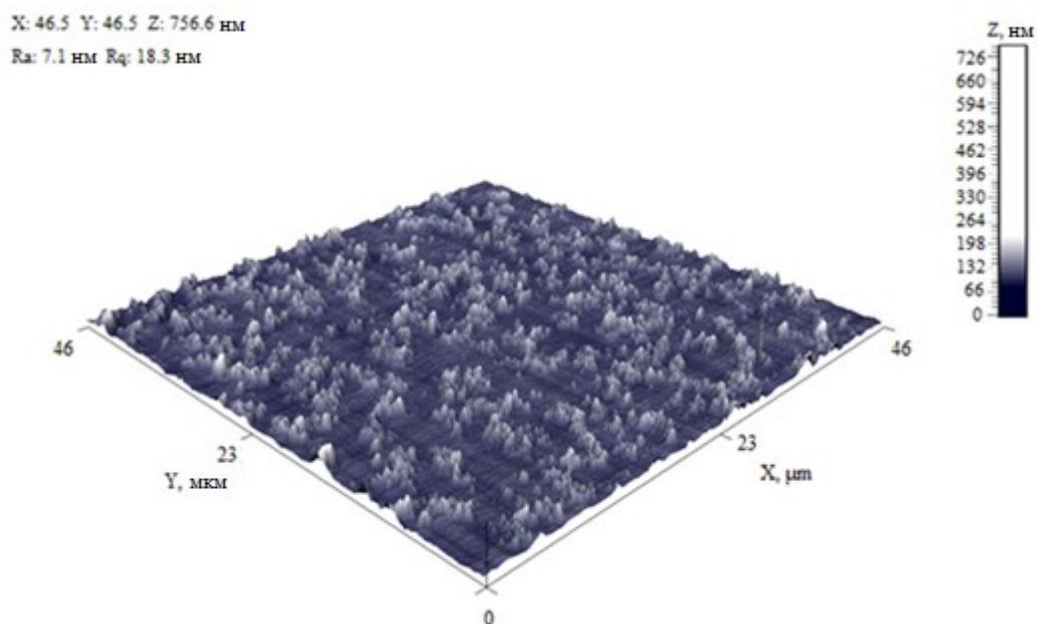
1. Візуалізується двовимірне зображення просканованого досліджуваного “Зразка” (рис. 2.15). Як приклад на рис. 2.15 наведено зображення вуглецевих наночастинок, отримане в ході експерименту для одного з підготовлених досліджуваних “Зразків” із частотою обертання центрифуги 9000 об/хв.





**Рис. 2.15.** Двовимірне зображення просканованого досліджуваного “Зразка” із частотою обертання центрифуги 9000 об/хв, отримане за допомогою АСМ

2. Здійснюється аналіз зображення вуглецевих наночастинок у вигляді тривимірної (3D) візуалізації (рис. 2.16). Тривимірне зображення дозволяє здійснити огляд елементів зображуваної поверхні й оцінити форму частинок.



**Рис. 2.16.** Тривимірне зображення просканованого досліджуваного “Зразка”

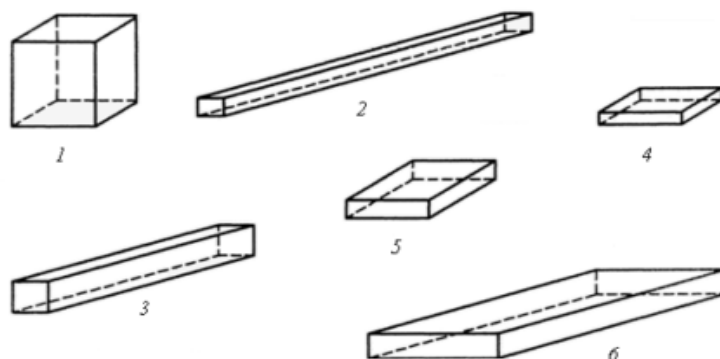
У верхньому лівому куті рис. 2.16 наведено основні геометричні та статистичні характеристики СЗМ-зображення:

- у 1-му рядку вказуються розміри СЗМ-зображення по осях X, Y і Z;
- у 2-му рядку зазначаються середнє арифметичне відхилення профілю  $R_a$  і

середньоквадратичне відхилення профілю  $R_q$ ;

- у правій частині зображення подання шкала висот у нм (дані по осі Z).

За допомогою тривимірного представлення зображення можна оцінити форму частинок. Як було зазначено в [1.1. Вуглець та класифікація алотропних модифікацій: структура], вуглецеві наночастинки можна описати такими формами (рис. 2.17):



**Рис. 2.17.** Форми частинок:

1 – рівносторонні (частинки з однаковою довжиною, шириною і товщиною, включаючи кубічні та сферичні частинки); 2 – голчасті (голкоподібні), тобто тонкі, схожі на голку частинки або подібні до нею по співвідношенню довжини і товщини); 3 – колоноподібні (довгі тонкі частинки з шириною і товщиною більшою, ніж у голчастих); 4 – лускові (тонкі, плоскі з однаковою шириною і довжиною); 5 – пластинчасті (плоскі, однакові за довжиною і ширині, але з більшою товщиною, ніж лускові); 6 – планкоподібні (великі, тонкі, пластинчасті частинки).

За ступенем асоціації частинки можна описати так: ламелари (скупчені пластинки); агрегати (зліплі частинки); агломерати (сплавлені або зцементовані частинки); конгломерати (суміш двох або більше типів частинок); сфероліти (сферичний кластер тонких голчастих кристалів); друзи (частинки, покриті дуже дрібними частинками).

Поверхня частинок описуються як: гладка (вільна від нерівностей, шорсткості або налипань); шорстка (нерівна, негладка); ламка (частково розщеплена, зруйнована, з тріщинами); пориста (має отвори або ходи); порита (з маленькими виїмками).

Частинки можуть бути описані також за формою країв (кутові, зазубрені, гладкі,

гострі, ламкі); за оптичними властивостями (пофарбовані, прозорі, напівпрозорі, непрозорі); за наявністю дефектів (без включень і з включеннями).

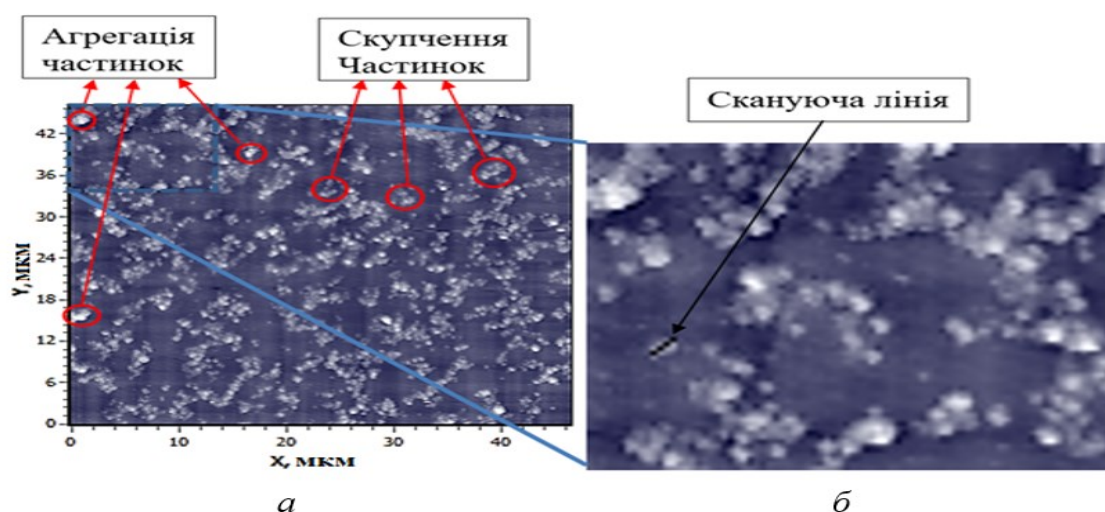
Використовуємо наведений опис до наночастинок, отриманих у ході експерименту. Переважно наночастинки колоноподібної неправильної форми і незначна їх кількість має рівносторонню форму.

За ступенем асоціації отримані наночастинки на поверхні пластинки описують як частинки з шорсткою поверхнею, за формою країв вони гладкі, за оптичними властивостями – непрозорими, за наявністю дефектів – без включень.

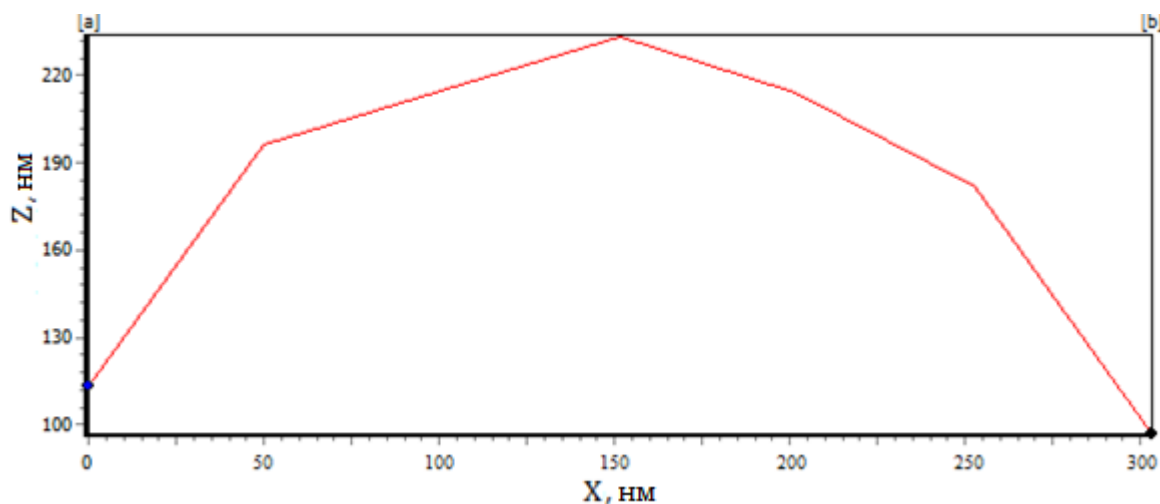
3. Оцінка розмірів вуглецевих наночастинок здійснюється шляхом сканування зображення двома підходами: лінійне сканування в межах всього зображення і сканування зображення за допомогою ділянок.

*Розглянемо лінійне сканування в межах всього зображення (рис. 2.18).*

При такому підході відбувається сканування поверхні СЗМ-зображення за допомогою скануючої лінії (рис. 2.18). Оскільки більшість частинок неправильної форми, то їх розмір частинок визначається за максимальною довжиною частинки. Скануюча лінія вибирається так, щоб охопити максимальний розмір випадково орієнтованої частинки, від одного її кінця до іншого. Для аналізу вибирають вуглецеві поодинокі наночастинки, які не скупчені та не агреговані (рис. 2.18). Профіль поперечного перерізу поверхні візуалізується на рис. 2.19, що дозволяє проаналізувати розміри вуглецевих наночастинок.



**Рис. 2.18.** Приклад визначення розміру вуглецевої частинки для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв: *а* та *б* збільшена ділянка зображення



**Рис. 2.19.** Профіль скануючої лінії

Профіль (рис. 2.19) в графічній формі відображає вертикальний розріз вуглецевої наночастинки вздовж скануючої лінії. Отриманий профіль виділеної частинки дає можливість оцінити розміри вуглецевих наночастинок. Вісь  $X$  є віссю значень довжини лінії сканування в одиницях виміру нм. Вісь  $Z$  – це вісь значень висоти профілю (вертикальні координати лінії профілю).

Вертикальні маркери (a, b) – це вертикальні лінії (рис. 2.19), які перетинаються з лінією профілю в певній точці (маркерна точка), по маркерних точках визначають координати вздовж осей  $O_x$  та  $O_z$  виділеної частинки.

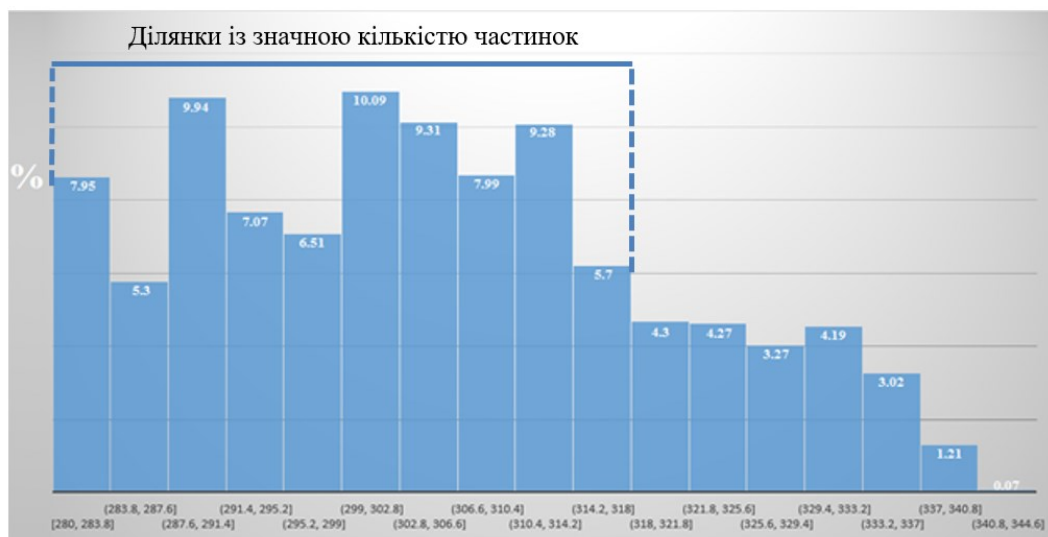
Згідно з прикладом (рис. 2.19), розмір виділеної вуглецевої частинки становить 304 нм.

Аналогічно аналізують частинки по всій поверхні. По завершенні сканування будується гістограма розподілу розмірів частинок (рис. 2.20). Зокрема, на рис. 2.20 зображено гістограму оцінки розміру наночастинок, отриманих для одного досліджуваного “Зразка” із частотою обертання центрифуги 9000 об/хв, де розмір вуглецевих наночастинок знаходиться в межах від 280 – 307 нм. Відповідно для цієї межі, середнє значення розмірів вуглецевих наночастинок становить 294 нм.



**Рис. 2.20.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв (508 вуглецевих наночастинок)

Аналогічно, визначаються розміри вуглецевих наночастинок для всіх досліджуваних “Зразків” (5). Зокрема, на рис. 2.21 наведена гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для всіх проаналізованих досліджуваних “Зразків” (5) для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв з відповідним узагальненням.



**Рис. 2.21.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв (2715 вуглецевих наночастинок)

Як бачимо з рис. 2.21, розмір вуглецевих наночастинок знаходиться в межах від 280 – 318 нм, середнє значення розмірів вуглецевих частинок становить 299 нм.

Подібним способом визначаються розміри вуглецевих наночастинок

досліджуваних “Зразків” для частоти обертання центрифуги від 7000 до 13000 об/хв. Отримані в процесі вимірювання дані заносяться в табл. 2.4.

**Таблиця 2.4**

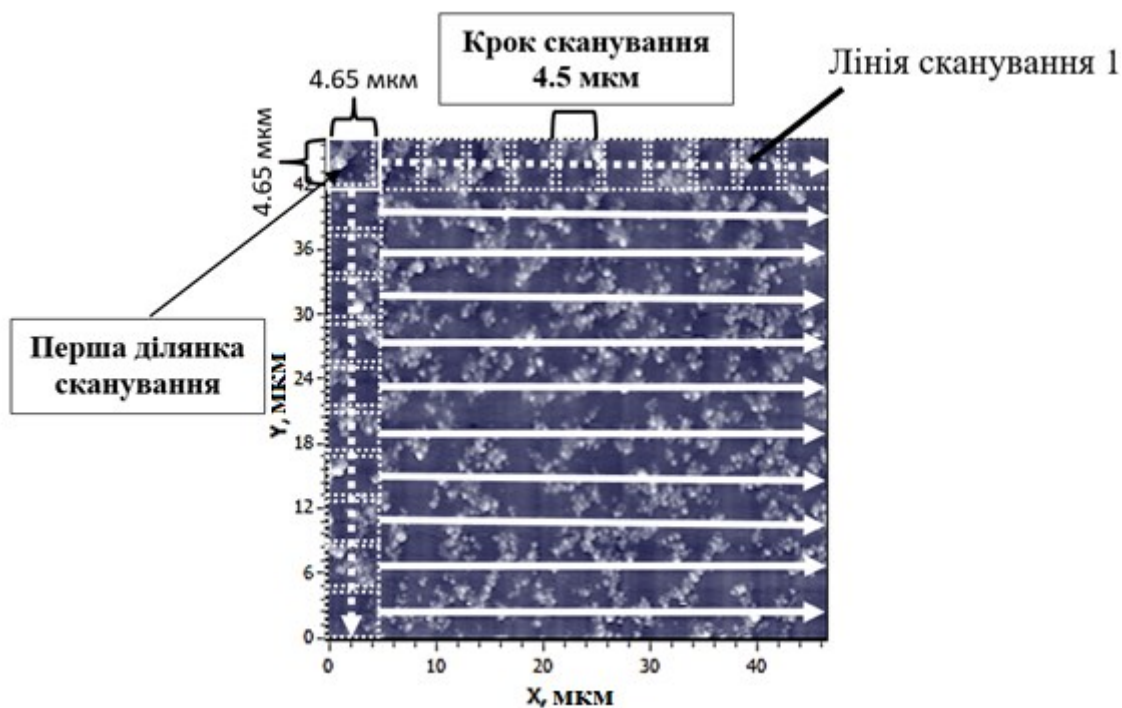
Розміри вуглецевих наночастинок, отриманих підходом лінійного скануванням

Частота обертання центрифуги, об/хв	7000	9000	11000	13000
Розміри вуглецевих частинок з допустимою похибкою вимірів, нм	411 ± 2.67%	299 ± 3.35%	212 ± 2.83%	81 ± 12,67%

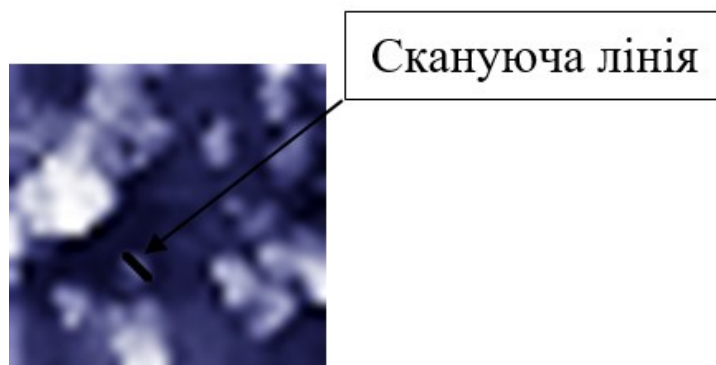
*Сканування зображення за допомогою ділянок (рис. 2.22).*

У даному підході відбувається сканування поверхні СЗМ-зображення за допомогою ділянки сканування (рис. 2.22), яка переміщується з певним кроком сканування по СЗМ-зображенню. Результати сканування виводяться на екран окремо (рис. 2.23), що дозволяє проаналізувати розміри вуглецевих наночастинок із більшою точністю, ніж у підході лінійного сканування, оскільки при лінійному скануванні існують обмеження у збільшенні масштабу зображення. Здійснюється сканування СЗМ-зображення вздовж першої лінії сканування (вздовж штрихпунктирної лінії по осі X) із поверненням у початкове положення (рис. 2.22, лінія сканування 1). Далі скануюча ділянка переміщується на один крок сканування в перпендикулярному напрямку (вздовж штрихпунктирної лінії по осі Y) до другої лінії сканування і так повторюється доти, поки не просканується все СЗМ-зображення. На рис. 2.22 суцільною лінією вказаний напрямок сканування зображення. Вибір розміру ділянки сканування залежить від роздільної здатності зображення. Для ділянок, розміри яких менші за  $1,78 \times 1,78 \text{ мкм}^2$ , втрачається точність вимірювання через розмиття контурів частинок у зображенні, що пов'язано з роздільною здатністю. З іншого боку, вибір розміру ділянки сканування визначається з умови можливої втрати інформації про частинки через “зрізання” на границях ділянок сканування. Тому крок сканування повинен бути меншим за розмір ділянки сканування. Отже, крок сканування складає величину 4,5 мкм і розмір ділянки сканування складає  $4,65 \times 4,65 \text{ мкм}^2$ , що в свою чергу дозволяє поділити СЗМ-зображення на ціле число ділянок сканування 121 ділянку.



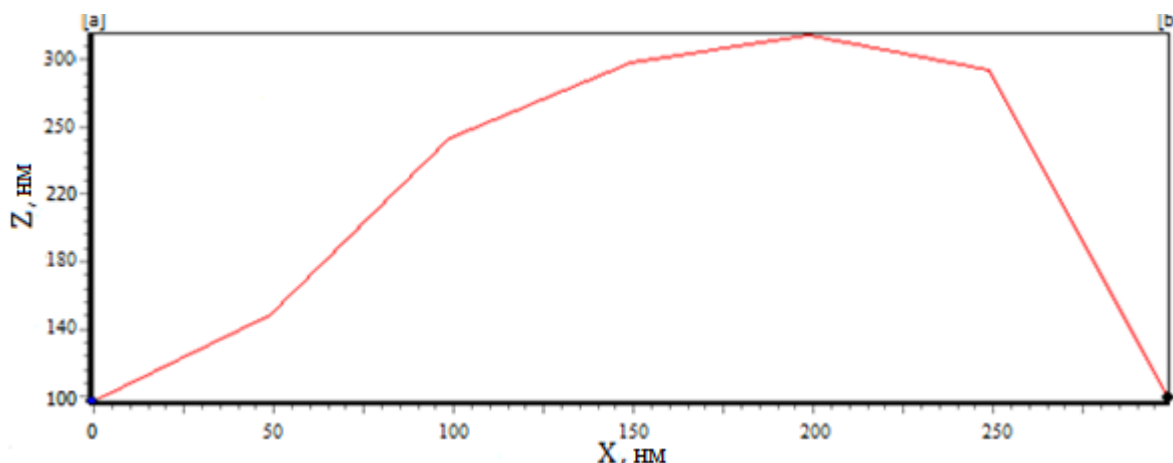


**Рис. 2.22.** Приклад сканування зображення за допомогою ділянок сканування для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв



**Рис. 2.23.** Приклад виділеної ділянки сканування з зображеною скануючою лінією

Аналізується окремо виділена ділянка сканування (рис. 2.23), для якої визначаються розміри вуглецевих наночастинок (рис. 2.24). Аналогічно, як і у першому підході визначаються розміри вуглецевих наночастинок за допомогою скануючої лінії для вибраної ділянки сканування.



**Рис. 2.24.** Профіль скануючої лінії для ділянки сканування 1

Згідно з прикладом, наведеним на рис. 2.24, розмір виділеної вуглецевої частинки становить 298 нм.

По завершенні сканування всього СЗМ-зображення будується гістограма розподілу розмірів вуглецевих наночастинок (рис. 2.25). Зокрема, тут наведено результат оцінки розміру наночастинок, отриманих для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв, при аналізі 5-ти досліджуваних “Зразків”.



**Рис. 2.25.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв (2715 вуглецевих частинок)

З рис. 2.25 видно, що розмір вуглецевих наночастинок знаходиться в межах від 280 – 315 нм, відповідно для даної межі, середнє значення розмірів вуглецевих частинок становить 297 нм.

Аналогічно визначаються розміри вуглецевих наночастинок досліджуваних



“Зразків” для частоти обертання центрифуги від 7000 до 13000 об/хв. Отримані в процесі вимірювання дані заносяться в табл. 2.5.

**Таблиця 2.5**

Визначення розмірів вуглецевих наночастинок, отриманих підходом матричного скануванням

Частота обертання центрифуги, об/хв	7000	9000	11000	13000
Розміри вуглецевих частинок з допустимою похибкою вимірів, нм	415 ± 3.13%	297 ± 3.03%	210 ± 2.85%	76 ± 11,84%

По завершенні аналізу зображення створюється звіт зі збереженням зображення та допоміжної інформації у форматі \* .doc.

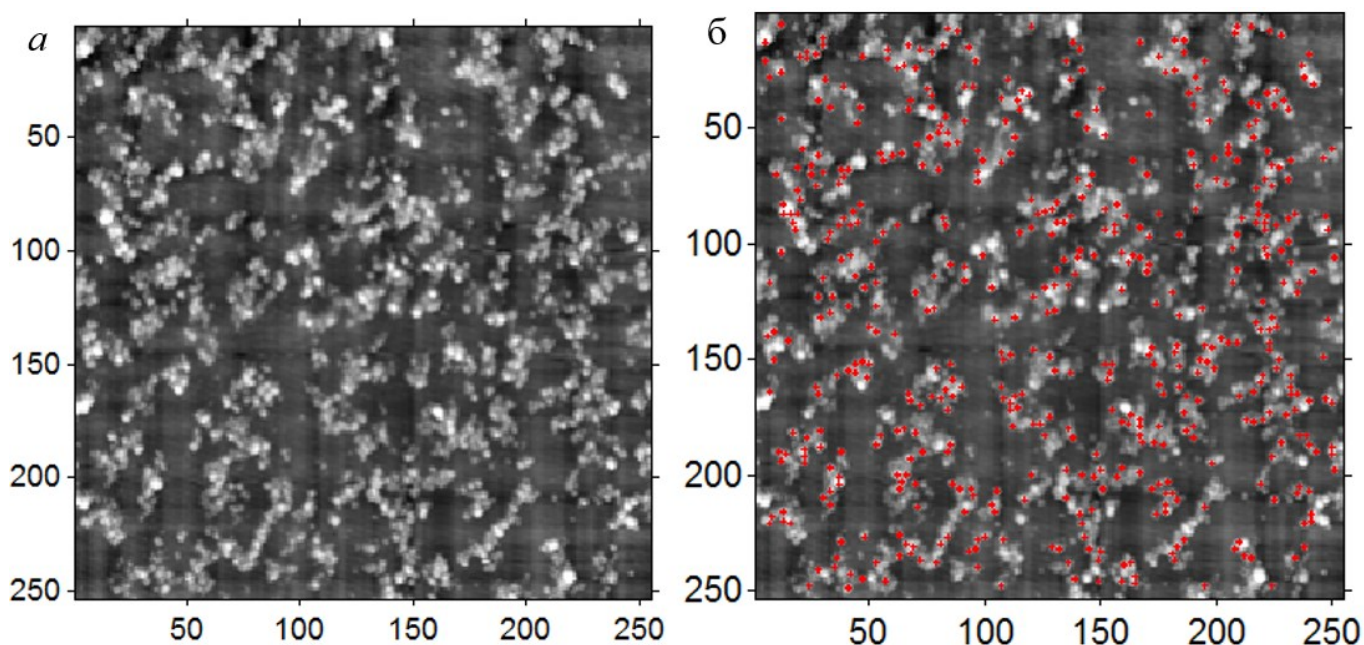
### 2.3.3 Обробка та візуалізація отриманих даних за допомогою програмного забезпечення Matlab 7

Для оцінки розмірів наночастинок також запропоновано використання програмного продукту, написаного в середовищі Matlab 7. У цій програмі використовуються вже описаний у п. 2.2 (“Визначення розмірів частинок за допомогою біологічного мікроскопа ”Биолам 70”) алгоритм визначення розмірів частинок, який був модифікований для АСМ. Час обробки зображення складає приблизно 5 с. Ця програма розроблена для автоматизації визначення розмірів вуглецевих наночастинок.

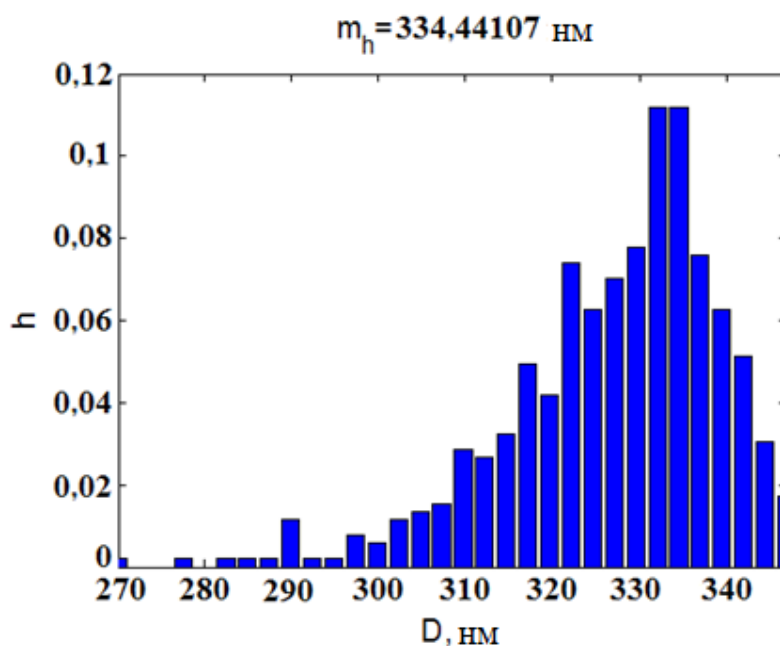
У процесі обробки зображення отримується така інформація:

- 1) візуалізується початкове зображення (рис. 2.26, а);
- 2) візуалізується зображення, в якому виділяються частинки (рис. 2.26, б);
- 3) будується гістограма розмірів наночастинок (рис. 2.27).

Як приклад на рис. 2.26, а подано зображення вуглецевих наночастинок, отримане для одного з підготовлених досліджуваних “Зразків” для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв. На рис. 2.26, б виділено червоними точками вуглецеві наночастинки, які підлягають подальшому аналізу.



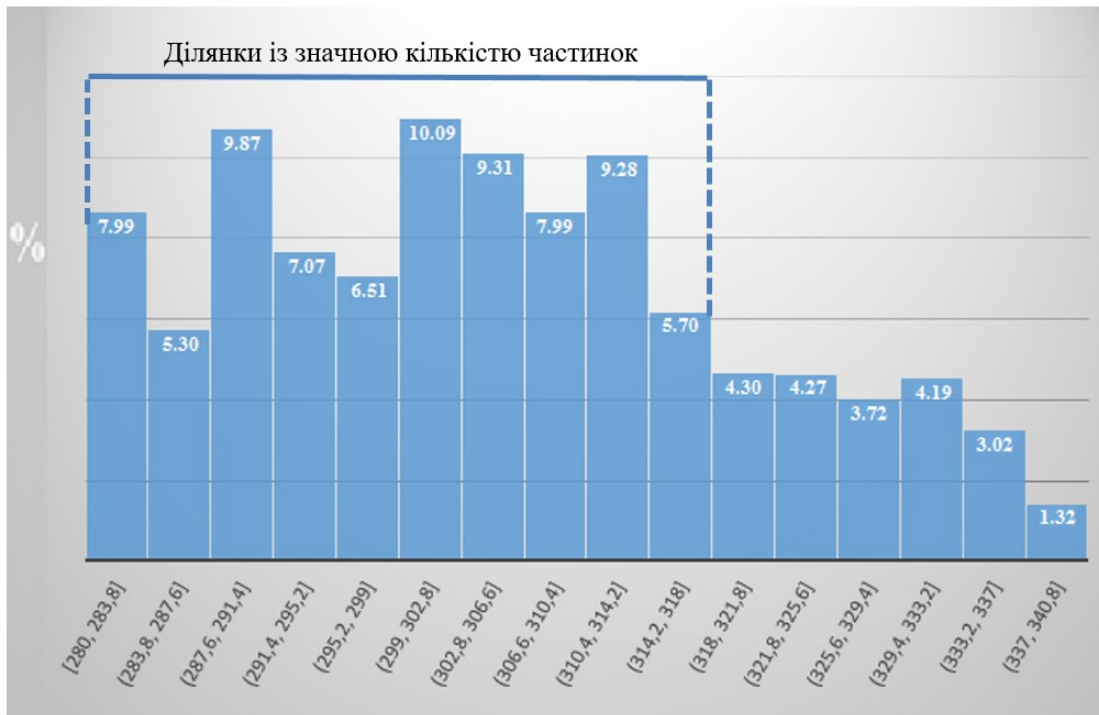
**Рис. 2.26.** *a* – початкове зображення вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв; *б* – зображення із виділеними вуглецевими наночастинками (528 частинок)



**Рис. 2.27.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв (528 частинок), де  $m_h$  – середнє значення діаметра частинок;  $h$  – кількість частинок;  $D$  – діаметр частинок

Згідно із зображенням гістограмою (рис. 2.27), розмір вуглецевих наночастинок для вибраного досліджуваного “Зразка” знаходиться в межах від 316 до 343 нм, середнє значення розмірів вуглецевих частинок становить 334 нм.

Аналогічно визначаються розміри вуглецевих наночастинок для всіх досліджуваних “Зразків”. Зокрема, на рис. 2.28 наведена гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для всіх проаналізованих досліджуваних “Зразків” (5) із відповідним узагальненням.



**Рис. 2.28.** Гістограма розмірів вуглецевих наночастинок для частоти обертання центрифуги 9000 об/хв (2715 вуглецевих частинок)

Отже, розмір вуглецевих наночастинок знаходиться в межах від 280 – 318 нм, середнє значення розмірів цих частинок становить 299 нм.

Аналогічне вимірювання розмірів вуглецевих наночастинок здійснюється для частот обертання центрифуги від 7000 до 13000 об/хв. Отримані в процесі вимірювання дані заносяться в табл. 2.6.

**Таблиця 2.6**

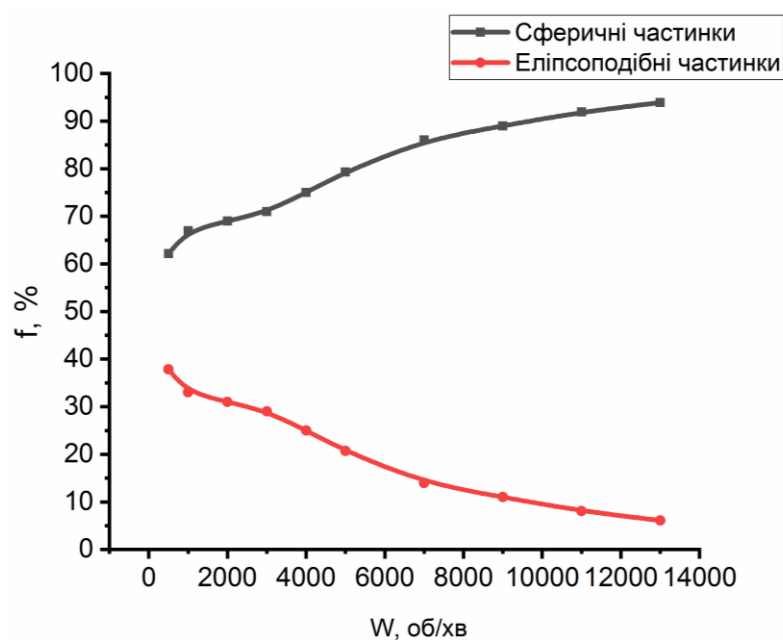
Визначення розмірів вуглецевих наночастинок

Частота обертання центрифуги, об/хв	7000	9000	11000	13000
Розміри вуглецевих частинок з допустимою похибкою вимірів, нм	408 ± 2.20%	299 ± 3.35%	233 ± 3.86%	92 ± 10,86%

Недоліком цієї програми є зростання похибки в оцінки розмірів вуглецевих наночастинок для частот центрифугування 11000-13000 об/хв. Тому для великих обертів центрифугування та малих розмірів вуглецевих наночастинок більш

актуальне, точне та ефективне використання програмного продукту Surface Explorer.

Було проаналізовано також форми вуглецевих наночастинок для різної частоти центрифугування (рис. 2.29).



**Рис. 2.29.** Залежність форми вуглецевих частинок від частоти обертання центрифуги

По мірі того, як ми очищуємо розчин, за рахунок збільшення частоти центрифугування, ми досягаємо умови виділення переважної кількості вуглецевих наночастинок зі сферичною формою.

Отже, для визначення переважних розмірів вуглецевих наночастинок при відповідній частоті обертання центрифуги використовуються програмні продукти Surface Explorer та Matlab 7. Згідно з табл. 2.4, 2.5 та 2.6, отримуємо, що середні значення розмірів вуглецевих наночастинок знаходяться у межах похибки. “Справжній” розмір вуглецевих наночастинок, отриманий запропонованими методами, складає величини: 411 нм  $\pm$  2,67% для 7000 об/хв, 298 нм  $\pm$  3,24% для 9000 об/хв, 218 нм  $\pm$  3,38% для 11000 об/хв, 83 нм  $\pm$  11,79% для 13000 об/хв.

## 2.4 Оптичні властивості наночастинок

### 2.4.1 Визначення спектрів поглинання та пропускання

Використання вуглецевих наночастинок для діагностики складного оптичного поля, розсіяного досліджуванним “Зразком” (спекл - поля), передбачає вимір, оцінку показника поглинання даних частинок на довжині хвилі  $\lambda = 633$  нм випромінювання

He–Ne-лазера. Спекл-поле формується на даній довжині хвилі, оптичні потоки тут сформовані, діють на наночастинки, змінюючи їх локалізацію, переміщуючи їх в область мінімуму інтенсивності з сингулярностями [9].

Визначення показника поглинання здійснюється на установці, зображеній на рис. 2.2. Тут забезпечують виконання таких умов [9]:

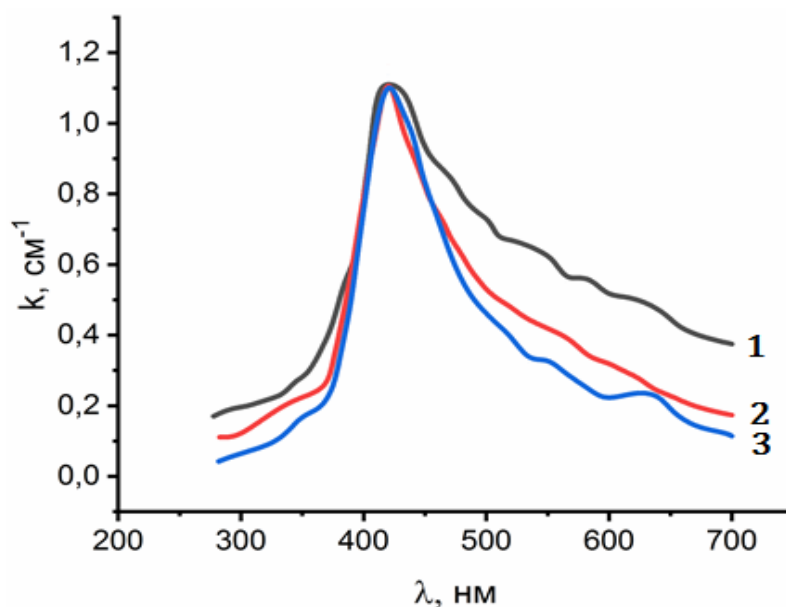
- 1) товщина кювети становить 1 см;
- 2) об'єм “Зразка” в кюветі не перевищує 2 мл;
- 3) сигнал на виході кювети зі “Зразком” повинен бути однаковим для всіх частот обертання центрифуги 500 – 13000 об/хв на максимумі поглинання.

Оцінка показника поглинання “Зразків” здійснюється згідно з (2.1), (2.2) за співвідношенням

$$K_{\lambda} = \frac{D}{l}, \quad (2.3)$$

де  $D$  – оптична густина “Зразка”;  $l$  - товщина кювети (1 см).

Результати розрахунків показника поглинання “Зразків” залежно від довжини хвилі для частинок розміру 785 нм, 456 нм та 306 нм наведено на рис. 2.30.



**Рис. 2.30.** Залежність показника поглинання “Зразків” від довжини хвилі для частинок різного розміру: 1– 785 нм; 2– 456 нм; 3– 306 нм [9]

З рис. 2.30 бачимо, що при дотриманні вищенаведених умов максимум спектра поглинання для всіх “Зразків” знаходиться на довжині хвилі 420 нм, із показником

поглинання тут  $K_\lambda = 1,1 \text{ см}^{-1}$ . Значення показників поглинання “Зразків” для довжини хвилі 633 нм для різних частот обертання центрифуги становить, наприклад, для частинок розміру 785 нм (1000 об/хв)  $K_\lambda = 0,10 \text{ см}^{-1}$ , 456 нм (5000 об/хв)  $K_\lambda = 0,06 \text{ см}^{-1}$  та 306 нм (9000 об/хв)  $K_\lambda = 0,04 \text{ см}^{-1}$ .

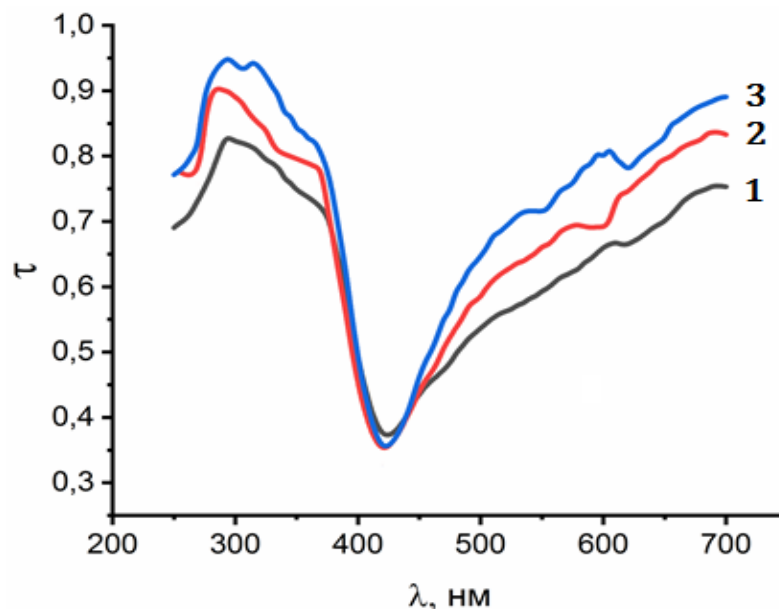
Значення показника поглинання на довжині хвилі 633 нм використовуються для розрахунку складових компонент результуючої оптичної сили, діючої на наночастинки, а саме градієнтної компоненти, розсіюючої та поглинаючої компонент [9].

Показники поглинання, отримані для набору довжин хвиль, відповідно для різних розмірів наночастинок, дозволяють розрахувати спектральні коефіцієнти пропускання, згідно з

$$\tau_\lambda = e^{-K_\lambda l}, \quad (2.4)$$

де  $K_\lambda$  – спектральний показник поглинання;  $l$  – товщина кювети, що дорівнює 1 см.

Як приклад, на наступному рис. 2.31 наведені спектри пропускання для частинок розміру 785 нм, 456 нм та 306 нм, частоти обертання центрифуги складають 1000, 5000 та 9000 об/хв відповідно.



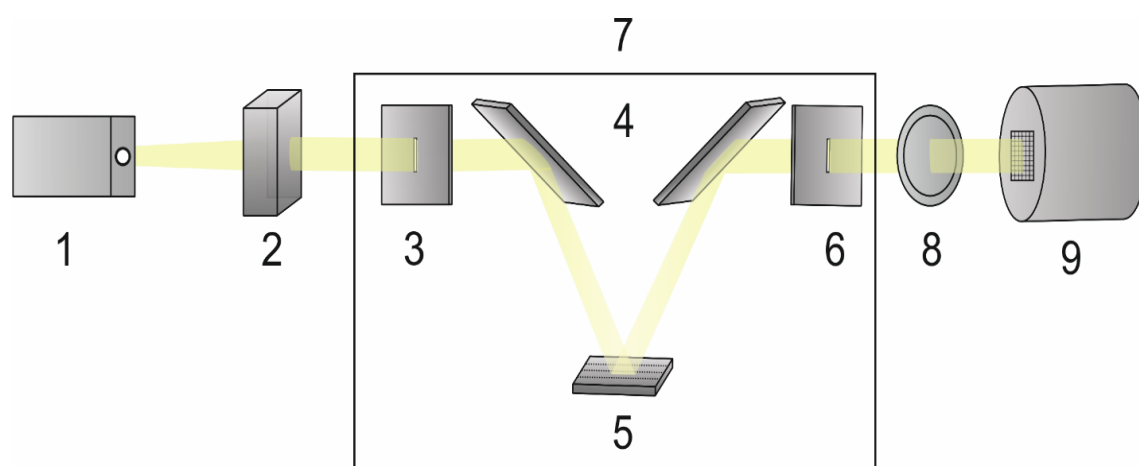
**Рис. 2.31.** Залежність коефіцієнта пропускання “Зразків” від довжини хвилі для частинок різних розмірів: 1– 785 нм; 2– 456 нм; 3– 306 нм [9]

Як засвідчив аналіз отриманих результатів, вуглецеві наночастинки володіють значним поглинанням в УФ-області спектра та мінімальним поглинанням в ІЧ-

області на довжині хвилі формування розгляданих нами оптичних спекл-полів. Саме такі властивості вирішальні у виборі цих частинок, по-перше, для візуалізації їх просторового руху в оптичному полі, по-друге, для проведення комплексної діагностики цих полів.

#### 2.4.2 Люмінесценція синтезованих вуглецевих наночастинок

Одна з найбільш яскравих властивостей вуглецевих наночастинок, як уже було згадано у попередньому розділі – це їх люмінесценція, яка суттєво залежить від структури створених частинок, а саме від ядра частинки й її оболонки. Властивості вуглецевих наночастинок залежать від підходу створення та підібраних реагентів. Зокрема, для наших досліджень вибираються частинки зі складним спектральним розподілом поглинання та люмінесценції: мінімальне поглинання, як було зазначено вище, у ІЧ-області спектра та максимум люмінесценції у жовто-зеленій області, що робить можливим проведення комплексної діагностики оптичного поля. Для дослідження люмінесценції в роботі використана оптична схема для вимірювання люмінесценції “Зразків” (рис. 2.32).



**Рис. 2.32.** Оптична схема вимірювання люмінесценції “Зразків”: 1 – лазер; 2 –

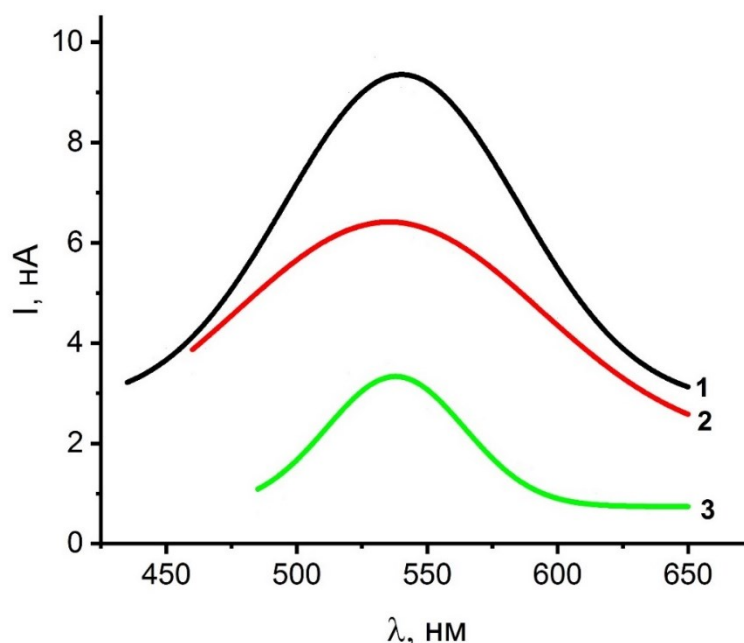
Зразок; 3 – вхідна щілина; 4 – система поворотних дзеркал; 5 – дифракційне дзеркало; 6 – вихідна щілина; 7 – монохроматор МУМ – 01; 8 – жовтий світлофільтр СФ-12; 9 – приймач випромінювання

Як джерело 1 тут використовується лазерна указка Laser 303 із довжиною хвилі  $405 \pm 10$  нм та потужністю лазерного випромінювання 5мВт. У цій схемі



використовується світлофільтр СФ 12 з областю пропускання 410 - 650 нм, який розміщується за монохроматором для усунення лазерного випромінювання. Максимум випромінювання світлофільтра 405 нм відповідає максимуму випромінювання лазерного джерела. Досліджуваний зразок розміщується перед монохроматором. З метою запобігання тепловим змінам зі зразками, температурний режим та час експозиції строго контролювали [5].

На рис. 2.33 наведено спектри люмінесценції для зразків, при частоті центрифугування 1000 об/хв, 5000 об/хв та 9000 об/хв, що відповідає отриманим вуглецевим частинкам, із переважними розмірами 785 нм, 456 нм, 306 нм. Як видно з отриманих результатів, максимум люмінесценції відповідає довжині хвилі 530 нм.



**Рис. 2.33.** Спектри люмінесценції вуглецевих частинок: 1– 785 нм; 2– 456 нм;  
3– 306 нм

Збільшення частоти обертання центрифуги, тобто зменшення розміру синтезованих частинок, зумовлює зменшення величини максимального сигналу, який реєструється в спектрах люмінесценції [5].

Значна люмінесценція в жовто-зеленій області спектра, що засвідчена експериментально, дозволить візуалізувати дані частинки на всьому шляху їх переміщення з початкового положення до місця захоплення областями мінімуму. Змінна концентрація у місцях локалізації, зобумовлена змінним розподілом



інтенсивності оптичного поля, може бути чітко зафіксована розподілом інтенсивності світіння, що дозволить відтворити скелетон оптичного поля з подальшим відтворенням та наступною обробкою.

## Висновки до розділу 2

1. Синтезовані модифікованим гідротермічним методом вуглецеві наночастинки з використанням 0,2 г цетринової кислоти та 0,2 г сечовини володіють широким діапазоном розкиду розмірів, що дозволяє виділити вуглецеві наночастинки необхідних параметрів та властивостей. Центрифугування з різною частотою (500–13000 об/хв) дозволило виділити наночастинки від 45 нм до 1 мкм, а за допомогою вимірювання оптичної густини  $D$  встановлено залежність часу осадження вуглецевих наночастинок для різних частот центрифугування.

2. Дифракційна межа, згідно з критерієм Релея, зобумовила використання біологічного мікроскопа “Биолам 70” та АСМ для визначення розмірів вуглецевих наночастинок. Біологічний мікроскоп дозволив оцінювати розміри окремої наночастинки до величини приблизно 420 нм, відповідно АСМ використовувався для більш точного вимірювання розмірів частинок нанометрового діапазону.

3. Використання оптичної схеми на базі монохроматора МУМ-01 дозволило виміряти та проаналізувати оптичні властивості вуглецевих наночастинок, а саме отримати максимальне значення показника поглинання  $K_{\lambda} = 1,1 \text{ см}^{-1}$  на довжині хвилі 405 нм, мінімальне значення показника поглинання  $K_{\lambda} = 0,04 \text{ см}^{-1}$  на довжині хвилі 633 нм формування оптичного спекл-поля та значну величину інтенсивності люмінесценції на довжині хвилі 530 нм.

## РОЗДІЛ 3

# КОРЕЛЯЦІЙНО-ОПТИЧНА ДІАГНОСТИКА СКЛАДНОГО ОПТИЧНОГО ПОЛЯ

### 3.1 Методи вивчення поверхонь із неоднорідностями

Значний прогрес у вивченні якості шорсткої поверхні був досягнутий в останні десятиліття. Серед існуючих методів, які, нині широко використовуються, можна виділити контактні та безконтактні методи (механічні та оптичні) [211; 212].

У контактних методах для визначення шорсткості поверхні використовують профілометри та підходи АСМ [211]. Одним із недоліків цих методів є безпосередній контакт із досліджуваною поверхнею, який може призвести до пошкодження поверхні, внаслідок чого знижується точність оцінки шорсткості поверхонь [212]. Контактні методи діагностики дозволяють вимірювати неоднорідності поверхонь з точністю до 5 нм [213].

До безконтактних методів дослідження якості поверхні відносять, як правило, оптичні методи. Використання цих методів дозволяє дослідити поверхні, не руйнуючи їх. В оптичних методах інформація про шорсткість поверхні міститься в оптичному пучку, за допомогою якого здійснюється зондування досліджуваної поверхні [214]. Пристрої зчитують інформацію, аналізуючи пучок світла, який відбився від поверхні об'єкта. При цьому обробка інформації забезпечується комп'ютером. Реалізація оптичних методів не вимагає значних фінансових вкладень, зокрема використання складних оптичних або механічних пристроїв. Комп'ютерна обробка даних істотно прискорює процес визначення якості поверхні, тому оптичні методи оцінки шорсткості можуть бути застосовані в умовах заводського контролю [212]. Недолік цих методів – обмеження в поперечній роздільній здатності, яка визначається критерієм Релея [211].

Усі оптичні методи вивчення поверхонь можна розділити на три великі класи [215]: інтерференційні методи та гетеродинування; методи, що базуються на вимірюванні кутового розподілу розсіяного випромінювання; кореляційно-оптичні методи.

Інтерференційні методи та гетеродинування досить складні та вартісні. До інтерференційних методів належать: мікроінтерференційний та інтерференційний

методи [212], растровий метод [211; 216-220], що забезпечують картографування шорсткої поверхні в реальному часі, а також повний набір статистичних параметрів досліджуваної поверхні. Ці методи характеризуються точністю вимірювання в діапазоні від 1 Å до кількох мікрометрів [215]. При використанні інтерференційних методів, визначення шорсткості поверхні здійснюється за допомогою лазерної інтерферометричної системи, інтерферометра з вимірювальним мікроскопом [212], інтерферометра Майкельсона [218]. До недоліків інтерференційних методів можна віднести: зменшення дифракційної межі, що зумовлює зменшення імовірність визначення локалізації точок сингулярності [154], а також залежність розташування точок сингулярності від періоду інтерференційної картини [154].

Другий клас включає методи вимірювання кутового розподілу розсіяного світла (angle-resolved scattering) [221; 222] при повному інтегральному розсіюванні (total integrated scattering) [223] та двонаправлений розподіл коефіцієнта відбивання (a bidirectional reflectance distribution) [224]. Ці методи не дозволяють здійснювати оцінку профілю поверхні, а лише допомагають оцінити шорсткість у контрольованій зоні через вимірювання кутового розподілу інтенсивності, яка отримується при розсіюванні. Методи характеризуються чутливістю до декількох ангстрем, причому верхня межа виміряних висот не перевищує десятої частини довжини хвилі зондуючого випромінювання [215]. Для визначення кутового розподілу розсіяного світла використовуються такі прилади: гоніометр [225], поляризаційний нефелометр [226], прилад DALLAS (detector array for laser light angular scattering) [227] та інтегруюча сфера [228]. Недоліки наведених методів такі: вимірювання шорсткості поверхні залежить від кута падіння [229]; верхня межа вимірювання складає величину  $0,3\lambda$  [229].

Кореляційно-оптичні методи застосовується для опису характеристик неоднорідних фазових об'єктів, зокрема для опису неоднорідностей, спричинених турбулентністю в рідині й газі, неоднорідностей оптичних кристалів із дефектами, для діагностики шорсткої поверхні [214; 230-234]. Використання кореляційно-оптичних методів дозволяє отримати прості взаємозв'язки між такими характеристиками досліджуваних поверхонь, як статистичні моменти (середнє

арифметичне відхилення  $R_a = \frac{1}{n} \sum_i |z_i|$ , середньоквадратичне відхилення  $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i z_i^2}$ , асиметрія  $S_k = \frac{1}{n} \sum_i (z_i - \bar{z})^3$ , ексцес  $K_u = \frac{1}{n} \sum_i (z_i - \bar{z})^4$ ) та статистичні параметри розсіяного поля. Точність вимірювання даних методів складає величину приблизно 2 Å [214]. Вимірювальні пристрої для кореляційно-оптичних методів можуть бути сконструйовані лабораторно або бути переносними системами. Контроль шорсткості поверхонь може відбуватися у реальному часі. Ці методи доцільно використовувати для контролю поверхонь довільної форми [219; 230; 232–234]. Недоліки кореляційно-оптичних методів такі: відтворюються як точки із сингулярностями, так і точки мінімуму інтенсивності без оптичних вихорів, що знижує точність проведеної діагностики [154]; проведення трудомісткої процедури сканування шорсткої поверхні з подальшою комп'ютерною обробкою даних [228]; верхня межа вимірювання висот досліджуваних поверхонь залежить від довжини хвилі зондуючого (скануючого) випромінювання [215].

Аналіз оптичних методів вивчення шорстких поверхонь, представлений та описаний вище, зумовив вибір кореляційно-оптичного методу, який дає можливість не лише дослідити поверхню з неоднорідностями, й відтворити інформацію про розподіл цих неоднорідностей [215; 218; 228; 235–239]. З метою реалізації цього методу, в контексті нашої дисертаційної роботи, запропоновано використовувати вуглецеві наночастинки, які характеризуються розміром приблизно  $\lambda/8$  (діаметром приблизно 80 нм), мінімальним поглинанням у ІЧ-області спектра та максимумом люмінесценції у жовто-зеленій області. Застосування вуглецевих наночастинок дозволяє підвищити точність визначення локалізації точок із сингулярностями.

Вивчення оптичного поля, сформованого досліджуваним об'єктом із неоднорідностями, передбачає реалізацію таких кроків: моделювання досліджуваної поверхні із заданою шорсткістю; отримання оптичного поля досліджуваної поверхні з відповідним спекл-полем у дальній зоні; візуалізація сингулярних точок вуглецевими наночастинками з реєстрацією їх люмінесценції; відновлення інтенсивності оптичного поля; відтворення фази досліджуваної поверхні та оцінка похибки результатів реконструкції фази.

### 3.2 Шорстка поверхня. Моделювання шорсткої поверхні

Будь-який об'єкт, незалежно від розмірів та технічного призначення, має складну структуру та властивості, що зумовлені природою матеріалу, з якого він виготовлений, і способом виготовлення. Як правило, властивості об'єкта проявляються при взаємодії об'єкта з навколишнім середовищем. Серед досліджуваних властивостей можна виділити такі, як зносостійкість від стирання, міцність, щільність (герметичність) з'єднань, хімічна стійкість, гідродинамічні, радіаційні, оптичні, електричні та теплові властивості [240]

Досліджуваний об'єкт, як правило, обмежений поверхнями. Незалежно від способу формування об'єкта, можна виділити внутрішні та зовнішні неоднорідності [241–245]. У цій дисертаційній роботі проводиться оцінка зовнішніх неоднорідностей поверхні. Неоднорідності можуть бути різної форми та величини, від мікрометрових відхилень до величин приблизно міжатомних відстаней. Жоден із методів обробки не дає можливості отримати молекулярно рівну поверхню. Навіть найгладкіші поверхні, зокрема, отримані розщепленням кристалів, містять нерівності висоти, які перевищують міжатомні відстані. З точки зору технологічного використання виділяють макро/мікро/нанотопотографію поверхонь об'єкта [243; 244]. Для опису таких поверхонь використовуються спеціально введені параметри шорсткості поверхні. Шорсткість поверхні – це сукупність неоднорідностей поверхні з відносно малим кроком, що виражена у числових величинах і визначає ступінь їхнього відхилення від базової довжини теоретично гладкої поверхні заданої геометричної форми [246].

Поверхні з неоднорідностями описуються такими параметрами [246; 247]:

$R_a$  – середньоарифметичне відхилення профілю – це статистичний момент першого ступеня, який визначає середньоарифметичне абсолютних відхилень профілю в межах базової довжини:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_i^n |z_i|; \quad (3.1)$$

де  $n$  – кількість вибраних точок профілю на базовій лінії;  $z_i$  – висота нерівності профілю;

$R_q$  – середньоквадратичне відхилення профілю – це статистичний момент другого ступеня, який визначає середньоквадратичне відхилення профілю в межах базової довжини:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n z_i^2}; \quad (3.2)$$

$R_{\max}$  – найбільша висота нерівностей профілю – це відстань між лінією виступів і лінією впадини профілю в межах базової довжини;

$R_z$  – висота профілю по десяти точках – це сума середніх відхилень точок по п'яти найбільших впадинах і п'яти найбільших виступів у межах базової довжини:

$$R_z = \frac{1}{5} \left( \sum_{i=1}^5 |z_{ip}| + \sum_{i=1}^5 |z_{iv}| \right), \quad (3.3)$$

де  $z_{ip}$  – висота і-го найбільшого виступу;  $z_{iv}$  – глибина і-ої найбільшої впадини;

$S_k$  – асиметрія – це статистичний момент третього ступеня, який є мірою відхилення розподілу висот нерівностей профілю від симетричної форми:

$$S_k = \frac{1}{n} \sum_i (z_i - \bar{z})^3; \quad (3.4)$$

де  $\bar{z}$  – середнє значення висот профілю;

$K_u$  – ексцес – це статистичний момент четвертого ступеня, який виражає степiнь плосковершинності (гостровершинності) розподілу висот нерівностей профілю:

$$K_u = \frac{1}{n} \sum_i (z_i - \bar{z})^4; \quad (3.5)$$

$S_{mi}$  – середній крок нерівності – це середнє значення кроку нерівностей профілю в межах базової довжини;

$S_i$  – середній крок локальних виступів профілю – це середнє значення кроку локальних виступів профілю в межах базової довжини;

$l$  – радіус кореляції – це відстань, при перевищенні якої значення висоти поверхні буде суттєво відрізнятися від середнього значення висоти поверхні [248–250];

$L$  – довжина базової лінії, що використовується для виділення нерівностей, які характеризують шорсткість поверхні;

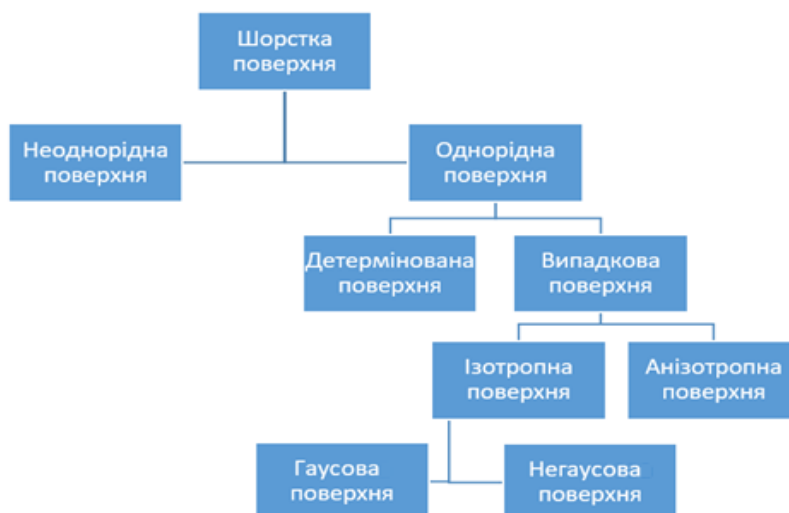
$\eta_p$  – опорна довжина профілю – це сума довжин відрізків у межах базової довжини, які відтинають на заданому рівні в матеріалі профілю лінію, еквідистантну середній лінії;

$t_p$  – відношення опорної довжини профілю до базової довжини;

$p$  – значення рівня перетину профілю – це відстань між лінією виступів профілю і лінією, що перетинає профіль еквідистантно лінії виступів профілю;

$m$  – середня лінія профілю – це базова лінія, яка набуває форму номінального профілю і проведена так, щоб у межах базової довжини середньоквадратичне відхилення профілю до цієї лінії було мінімальним.

Аналіз шорсткості поверхні може бути зведений до розв'язання трьох основних проблем – нормування, контролю та діагностики. Нормування полягає у встановленні наведених вище параметрів шорсткості поверхні та визначення характерних значень параметрів шорсткості поверхні для групи однорідних зразків (досліджуваних поверхонь). Контроль дозволяє оцінити відхилення параметрів від нормованих величин, а діагностика – використати зв'язок відхилення параметрів від нормованих величин з урахуванням впливу зовнішніх факторів на поверхні, таких як корозія або зношеність поверхні [247]. У багатьох задачах аналізу шорсткості поверхні використовується концепція опису морфології поверхонь за зображенням. У загальному випадку морфологія характеризує візуальну інтерпретацію особливостей текстури, кольору і форми різних геометричних структур поверхні та об'єму, а також і фрагменти руйнування поверхні. Ознаки, які описують текстуру, колір та форму поверхні, можуть бути як кількісними, так і якісними. Головною відмінністю опису морфології поверхонь від опису за допомогою параметрів шорсткості поверхні є незалежність від масштабу, тобто більшість морфологічних ознак безрозмірні або якісні. Параметри шорсткості поверхні та концепція опису морфології поверхонь необхідно розглядати як взаємодоповнюючі системи оцінки поверхні [247]. На рис. 3.1 зображено схему, яка описує загальну типологію шорсткої поверхні [250; 251].



**Рис. 3.1.** Загальна типологія шорстких поверхонь [250; 251]

Згідно зі схемою, наведеного на рис. 3.1, поверхні поділяють на неоднорідні (природні поверхні) та однорідні (поверхні, які були отримані за існуючими методами обробки поверхні). Детерміновані поверхні можуть бути вивчені порівняно простими аналітичними та емпіричними методами, їх детальна характеристика є простою. Однак текстура більшості поверхонь є випадковою. Поверхні можуть бути ізотропними, анізотропними, гаусовими та негаусовими (зокрема, фрактальні поверхні). Випадкова текстура поверхні виникає внаслідок випадкових процесів руйнування, під час виготовлення об'єкта. Текстура поверхні може бути ізотропною, якщо її топографічні властивості статистично не залежать від напрямку вимірювання поверхні [252]. Текстура поверхні анізотропна, якщо її топографічні властивості статистично залежать від напрямку вимірювання по поверхні [252]. Поверхні, які утворюються в результаті кумулятивних процесів (таких як обрізка виробу, електрополірування та притирання), виробляють кумулятивний ефект, який підпорядковується гауссовому розподілу [251]. Фрактальні поверхні, текстура яких характеризуються фрактальною геометрією. У фрактальній геометрії для опису текстури поверхонь основними фрактальними параметрами є фрактальна розмірність  $D$  та топотеза  $L$  [252]. Розподіл висоти поверхні буде залежити від методу обробки. З метою опису шорстких поверхонь також використовується гауссівський (нормальний) розподіл, який значно зменшує обчислювальну складність, пов'язану з випадковими процесами [251]. Поверхня досліджуваного об'єкта за текстурою являє собою гауссову поверхню, яку в подальшому використовують для діагностики



шорсткості поверхні.

Для діагностики шорстких поверхонь оптичними методами оцінюються середньоквадратичне відхилення профілю  $R_q$  та радіус кореляції  $l$  [253]. Визначення взаємозв'язку між параметрами шорсткої поверхні та параметрами розсіяного поля, сформованого як взаємодія хвилі з неоднорідностями поверхні, є основною задачею теорії розсіювання випромінювання на шорсткій поверхні [254]. При цьому головним критерієм міри (ступеня) шорсткості поверхні є співвідношення  $R_q/\lambda$  між довжиною хвилі  $\lambda$  падаючого випромінювання та середньоквадратичним відхиленням профілю  $R_q$  [255]. За відношенням  $R_q/\lambda$  вибирають механізм опису світлорозсіювання [255] та задають тип розсіюючої поверхні [255]. Одна й та ж сама досліджувана поверхня може бути сильно шорсткою для коротких довжин хвиль і практично дзеркальною для довгих довжин хвиль.

Згідно з критерієм Релея [255], розсіююча поверхня дзеркальна, якщо різниця фаз між двома будь-якими оптичними пучками (пучок «2», який падає на вершину неоднорідності поверхні (рис. 3.2, а), та пучок 1, який падає на основу поверхні (рис. 3.2, а) менше  $\pi/2$ , і шорстка, якщо різниця фаз перевищує  $\pi/2$ :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta r, \quad (3.6)$$

де  $\Delta r = 2h(x) \sin \gamma$  – оптична різниця ходу двох пучків;  $h(x)$  – висота мікронерівностей, мкм;  $n$  – показник заломлення середовища;  $\gamma$  – кут падіння електромагнітної хвилі.

Для моделі профілю оптичної поверхні з однаковими висотними параметрами  $h$  (x, y) критерій Релея набуває вигляду:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi_h > \frac{\pi}{2} \\ \Delta\varphi_h = \frac{4h(x,y)\pi}{\lambda} \end{array} \rightarrow \frac{h(x,y)}{\lambda} > \frac{1}{8} - \text{критерій шорсткості} \right. \quad (3.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi_h < \frac{\pi}{2} \\ \Delta\varphi_h = \frac{4h(x,y)\pi}{\lambda} \end{array} \rightarrow \frac{h(x,y)}{\lambda} < \frac{1}{8} - \text{критерій гладкості} \right. \quad (3.8)$$

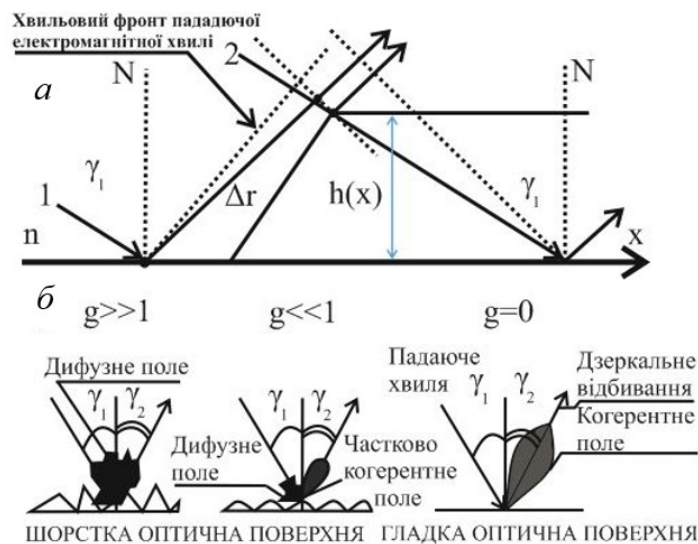
Залежно від величини співвідношення параметра мікронерівностей до довжини хвилі лазерного випромінювання часто використовується  $g$ -параметр (рис. 3.2, б)

[256]. На основі  $g$ -параметра здійснюється класифікація поверхні за рівнем світлорозсіювання з визначенням якості поверхні [256]. Відповідно до  $g$ -параметра поверхні класифікують так (рис. 3.2, б):  $g \gg 1$  – сильно шорстка поверхня;  $g \ll 1$  – слабо шорстка поверхня;  $g = 1$  – дзеркальна поверхня:

$$g = \sqrt{2\pi \frac{R_q}{\lambda} (\cos \gamma_1 + \cos \gamma_2)}, \quad (3.9)$$

де  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$  – кути падіння і розсіювання.

На рис. 3.2 зображено схему для введення базових критеріїв оцінки шорсткості оптичної поверхні.



**Рис. 3.2.** Схема опису критеріїв оцінки шорсткості оптичної поверхні: *a*– критерій

Релея для моделі шорсткої поверхні з однаковою висотою; *б*– класифікація світлорозсіюючих оптичних поверхонь у залежності від відношення  $R_q/\lambda \sim h(x)/\lambda$

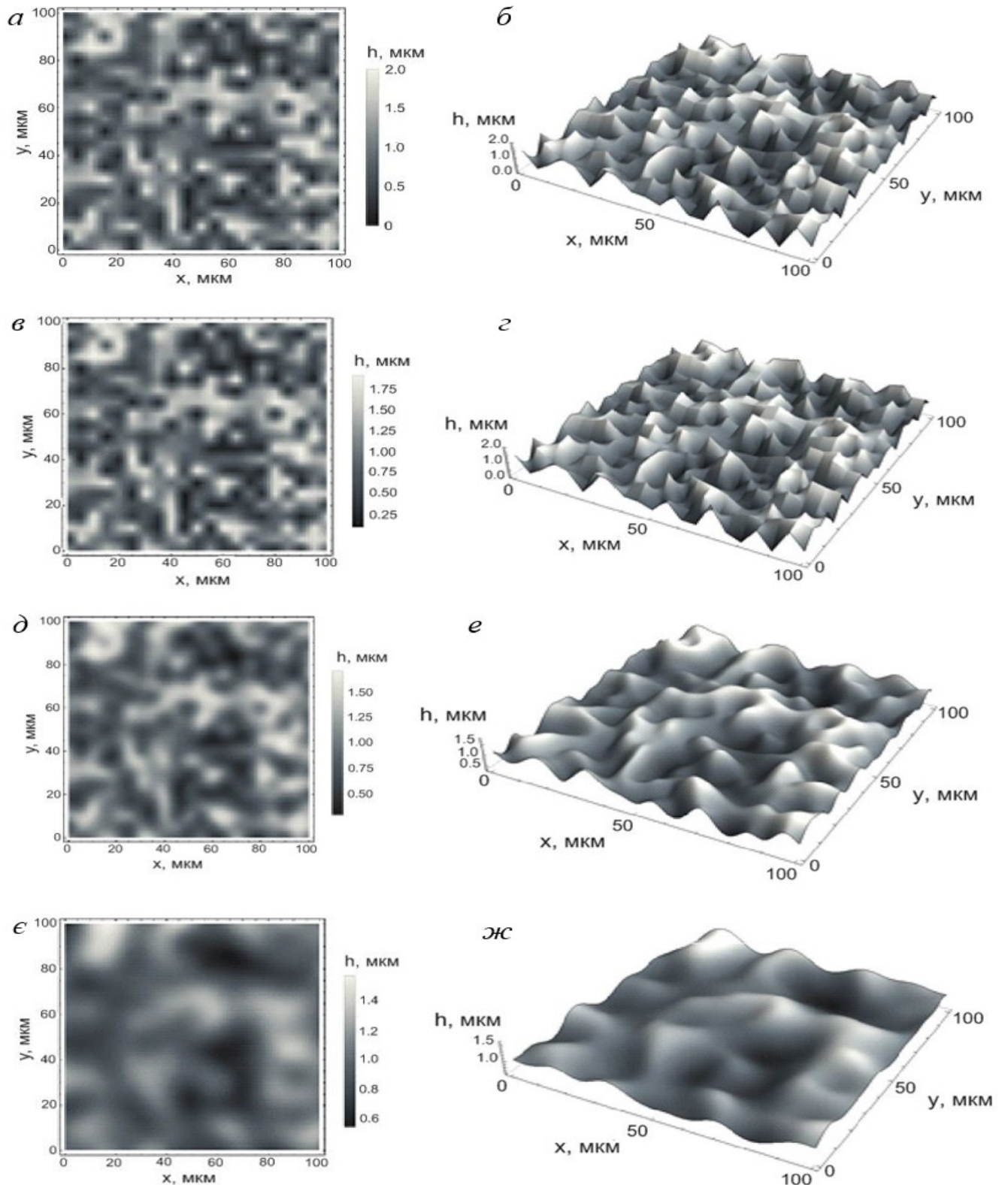
Співвідношення між висотою неоднорідності поверхні  $h(x)$  та довжиною хвилі  $\lambda$  визначає умову взаємодії світлового пучка з неоднорідностями поверхні [255]. Наприклад, утворення спекл-поля можливе при виконанні умови  $h(x) \sim \lambda$ , тобто при співмірності між висотою нерівності  $h(x)$  та довжиною хвилі  $\lambda$ . Використання цих критеріїв дозволяє оцінити шорсткість будь-якого об'єкта.

Моделювання шорсткої поверхні у нашому дослідженні виконується за алгоритмом побудови висот поверхні та із застосуванням генератора випадкового нормального розподілу чисел [214]. При цьому процес створення моделі полегшується, якщо проводити моделювання у програмному пакеті

МАТНЕМАТІСА. Для відтворення досліджуваної поверхні підбирається довжина кроку, яка задається кількістю пікселів в області моделювання. Довжина кроку повинна бути такою, щоб виключити взаємне підсилення або гасіння сигналу із сусідніх пікселів (довжина хвилі ділиться на непарне число), наприклад:  $\lambda, \frac{\lambda}{3}, \frac{\lambda}{5}, \frac{\lambda}{7}, \frac{\lambda}{9}, \dots$ . При виборі кроку  $\lambda$  спостерігається взаємне підсилення сигналу між сусідніми пікселями. Вибір довжини кроку  $\frac{\lambda}{3}$  [215], найбільший із наведеного ряду, є достатнім для проведення процесу моделювання.

Моделюється поверхня розміром 100x100 мкм (1000x1000 пікселів). У процесі моделювання вибираються точки з радіусом кореляції близько 5 мкм, при цьому висота неоднорідностей випадково генерується в межах інтервалу  $0 - h_{max}$  ( $h_{max} = 2 \mu\text{m}$ ). Радіус кореляції  $l$  більший за довжину хвилі  $\lambda$ , тобто  $l > \lambda$  [228]. Значення радіуса кореляції підбирається так, щоб відтворена поверхня узгоджувалась з реальними поверхнями [154; 161; 215; 228; 254-257]. Проміжні значення висот були промодельовані інтерполяцією періодично розташованих випадкових висот. Висоти неоднорідностей поверхні отримуються сплайн-інтерполяцією отриманих точок. На цьому етапі моделювання була використана стандартна функція МАТНЕМАТІСА - ListInterpolation лінійна B-сплайн-інтерполяція 1-го порядку. З метою наближення промодельованої поверхні до реальних поверхонь використовувався гауссів фільтр із радіусом згладжування  $p = 1; 5; 10$  мкм із згладжуванням по 10; 50; 100 точках відповідно. Використання гауссівського фільтра дало можливість відтворити рельєф шорсткої поверхні, що виступає моделлю досліджуваної поверхні та об'єктом нашого детального аналізу. Гауссівський фільтр є стандартною функцією в середовищі Mathematica – Gaussian Filter.

Зміна радіуса згладжування поверхні  $p$  зумовлює зміну висоти неоднорідностей промодельованої поверхні. Підбором значення параметра  $p$  було отримано досліджувану поверхню, параметри шорсткості якої відповідають державному стандарту ДСТУ 2413-94 [154; 159; 228; 233; 246]. На рис. 3.3 наведено приклади координатного розподілу неоднорідностей поверхні для різних значень параметра радіуса згладжування  $p$  у 2D- та 3D-наближеннях.

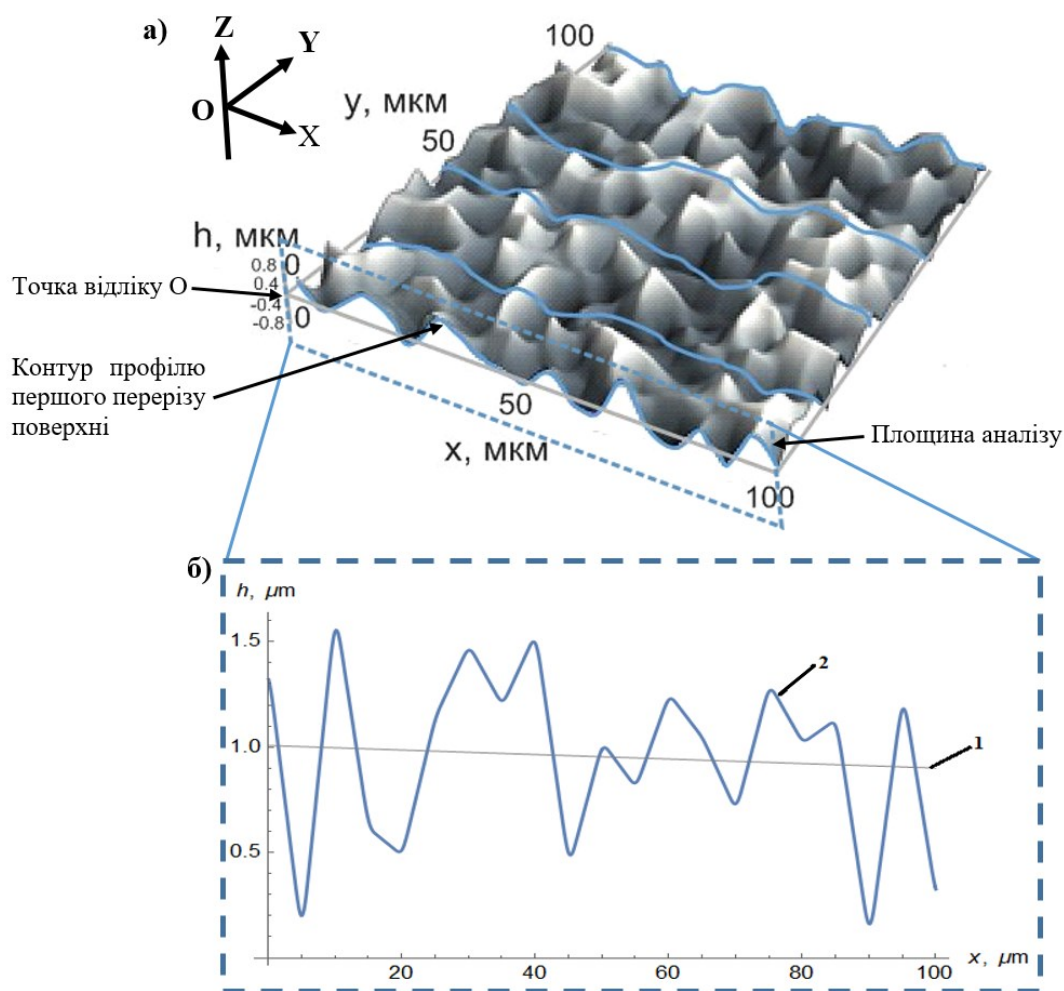


**Рис. 3.3.** Приклади координатного розподілу неоднорідностей поверхонь зі зміною значення параметра радіуса згладжування  $p$  у 2D- та 3D- представленні: *a, б* – поверхня з радіусом згладжування  $p = 0$ ; *в, г* – поверхня з радіусом згладжування  $p = 1$ ; *д, е* – поверхня з радіусом згладжування  $p = 5$ ; *е, ж* – поверхня з радіусом згладжування  $p = 10$

Серед наведених поверхонь є необхідність вибору такої, яка би відповідала умовам відповідності державному стандарту України ДСТУ 2413-94 [246] за величиною неоднорідності та з точки зору можливості утворення спекл-картини при опроміненні поверхні когерентним випромінюванням. Для прикладу проаналізуємо поверхню з радіусом згладжування  $p = 1$  (рис. 3.3, в, з).

Визначення параметрів шорсткості поверхонь передбачає використання такого алгоритму:

Зв'язуємо з поверхнею систему координат у такий спосіб, щоби крайня ліва точка збігалася з початком системи т.О (0, 0, 0) (рис. 3.4).

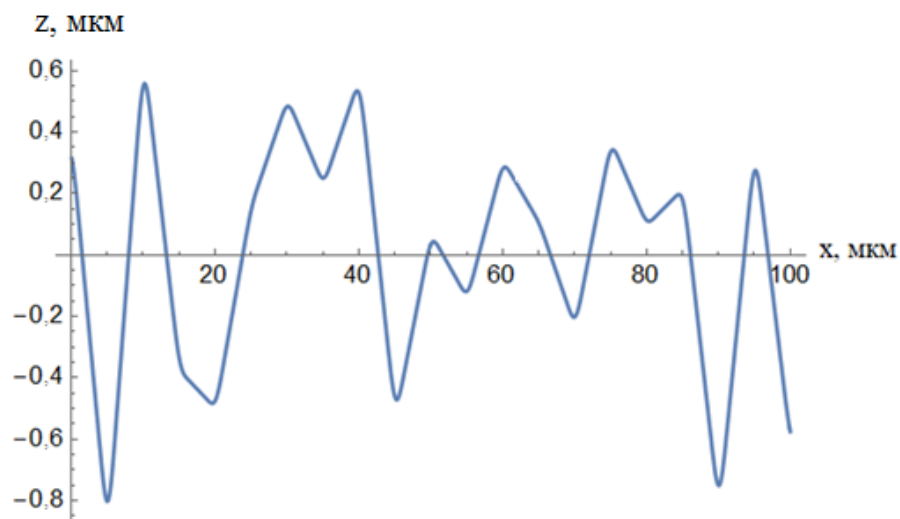


**Рис. 3.4.** Поверхня з радіусом згладжування  $p = 1$ : а– 3D-представлення поверхні; б– профіль першого перерізу поверхні (площина аналізу)

Виділяємо першу поверхню для аналізу з отриманням контуру профілю цього перерізу в площині XOZ (рис. 3.4, б). Контур профілю поверхні отримується як наслідок перетину досліджуваної поверхні із площиною XOZ [246; 258]. Параметри

шорсткості поверхні визначаються по відношенню до розташування базової лінії [228]. Базова лінія – це лінія, відносно якої проводиться оцінювання параметрів шорсткості поверхні [246]. Базова лінія (1) (рис. 3.4, б), тобто лінія номінального профілю  $m$ , проведена в межах довжини контура профілю (2) (рис. 3.4, б).

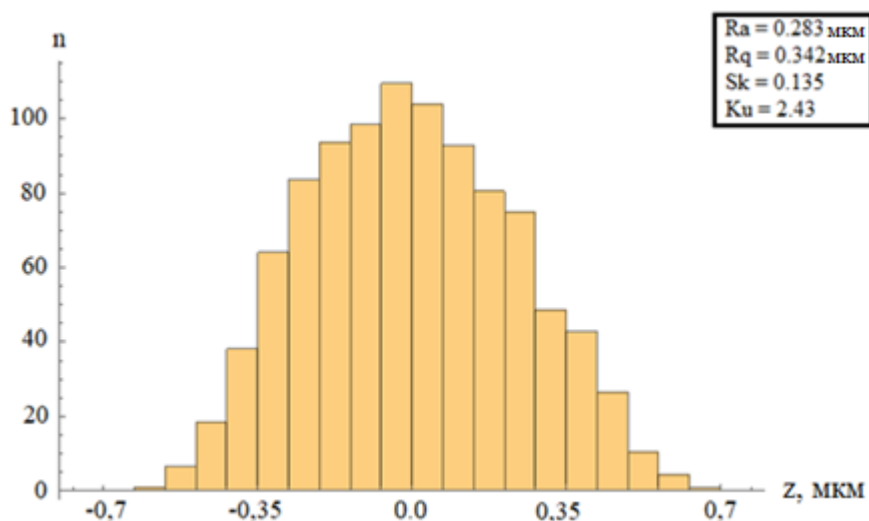
Здійснюємо перерахунок висот профілю відносно базової лінії. Базова лінія – 1 (рис. 3.4, б), а також контур профілю – 2 (рис. 3.4, б) є функціями координат, тобто можуть бути записані як  $1(x)$  та  $2(x)$  відповідно. Координати профілю  $z(x)$  отримуються як  $2(x) - 1(x)$  (рис. 3.4, б). На рис. 3.5 показано профіль для першого перерізу досліджуваної поверхні, координати точок якого перераховані відносно координатного розподілу базової лінії.



**Рис. 3.5.** Профіль першого перерізу досліджуваної поверхні, де  $z$  – висота неоднорідностей поверхні

Отриманий координатний розподіл точок профілю (рис. 3.5) дозволяє визначити параметри шорсткості досліджуваної поверхні, зокрема для вибраного перерізу: середнє арифметичне відхилення точок профілю відносно базової лінії  $R_a = \frac{1}{n} \sum_i^n |z_i| = 0.283$ , середньоквадратичне відхилення  $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n z_i^2} = 0.342$ , асиметрія  $S_k = \frac{1}{n} \sum_i^n (z_i - \bar{z})^3 = 0.135$ , ексцес  $K_u = \frac{1}{n} \sum_i^n (z_i - \bar{z})^4 = 2.43$ . На рис. 3.6 зображена гістограма віддаленості точок профілю вибраного перерізу досліджуваної поверхні.





**Рис. 3.6.** Гістограма, що описує віддаленість точок профілю (висот) відносно базової лінії для першого перерізу досліджуваної поверхні, де  $n$  – кількість точок;  $z$  – розподіл висот профілю

Для повного аналізу поверхні проводиться покрокове сканування поверхні в площині  $XOY$  (рис. 3.4). Крок сканування поверхні складає  $0,1$  мкм, що відповідає мінімальному значенню пікселя. При цьому отримується набір параметрів шорсткості:  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $S_k$ ,  $K_u$ .

У табл. 3.1 наведено розраховані параметри шорсткості поверхонь, отриманих для різних значень радіуса згладжування  $r$ .

**Таблиця 3.1**

Параметри шорсткості поверхонь, отриманих для різних значень радіуса згладжування  $r$

Поверхні	$R_a$ , мкм	$R_q$ , мкм	$S_k$	$K_u$
Поверхня з радіусом згладжування $r = 0$	0.285	0.347	0.133	2.46
Поверхня з радіусом згладжування $r = 1$	0.280	0.339	0.137	2.4
Поверхня з радіусом згладжування $r = 5$	0.207	0.214	0.161	2.18
Поверхня з радіусом згладжування $r = 10$	0.124	0.154	0.282	1.71

Отримані параметри шорсткості порівнювалися з параметрами шорсткості поверхні, які регламентовані державним стандартом ДСТУ 2413-94 [159; 215; 219; 228; 233; 246] -  $R_a = 0.250$  мкм,  $R_q = 0.305$  мкм. Отримано, що похибка визначення параметрів  $R_a$ ,  $R_q$ , відповідно до зазначених у державному стандарті України, складає величини для поверхні з радіусом згладжування  $r = 0$ :  $R_a=12.28\%$ ,  $R_q=12.1\%$ ; для поверхні з радіусом згладжування  $r = 1$ :  $R_a=10.71\%$ ,  $R_q=10.03\%$ ; для поверхні з

радіусом згладжування  $p = 5$ :  $R_a=17.2\%$ ,  $R_q=18.03\%$ ; для поверхні з радіусом згладжування  $p = 10$ :  $R_a=50.4\%$ ,  $R_q=50.49\%$ . За ДСТУ 2419-94, допустиме значення відхилення параметра  $R_a = 20\%$  [246], для параметра  $R_q=30\%$  [247]. Таке порівняння дозволяє вибрати відповідну поверхню з радіусом згладжування  $p = 1$  (рис. 3.3, *в, з*), яка, з одного боку, задовольняє умови, прописані у державному стандарті ДСТУ 2413-94, з іншого боку, умову формування спекл-поля, тобто  $h(x) \sim \lambda$  [154; 215; 228; 257].

### 3.3 Дифракційна картина досліджуваної поверхні

Взаємодія когерентного оптичного випромінювання з неоднорідним об'єктом, таким як шорстка поверхня або прозоре середовище із флуктуаціями показника заломлення, призводить до дифракції випромінювання на неоднорідностях об'єкта та до формування складного просторового розподілу поля – спекл-поля [154]. Як було зазначено вище, співвідношення між висотою неоднорідності поверхні  $h(x)$  та довжиною хвилі  $\lambda$  визначає умову утворення спекл-поля при виконанні співвідношення  $h(x) \sim \lambda$  [255]. Точки, де амплітуда поля дорівнює нулю (як наслідок, фаза невизначена) називають оптичними вихорами, сингулярностями фази або амплітудними нулями. В безпосередній близькості до цих точок хвильовий фронт має гелікоїдну форму [259]. Сформований скелетон оптичного поля, в цілому, дозволяє визначити просторову форму та внутрішню структуру досліджуваного об'єкта й отримати конкретну інформацію про нього [260].

Відповідно до того, на який відстані спостерігається дифракційна картина, виділяють дифракцію Френеля та дифракцію Фраунгофера. Дифракція Френеля – це дифракція сферичних променів, яка спостерігається у ближній зоні, коли відстань від перешкоди до місця спостереження незначна. Дифракційна картина Френеля розраховується методом зон Френеля. Дифракція Фраунгофера – це дифракція у дальній зоні, або дифракція у паралельних променях. Розрахунок дифракційної картини Фраунгофера базується на принципі Гюйгенса–Френеля та теоремі Бабіне [261]. Загальні підходи до розрахунку дифракційної картини базуються на використанні таких наближень: наближення Фур'є [262], наближення Фраунгофера–Кіргофа [228; 263–266], наближення Френеля–Кіргофа [228; 264–266],



наближення Гельмгольца–Кіргофа [267], наближення Релея–Зомерфельда [228; 268–270].

Аналіз наведених підходів до розрахунку дифракційної картини подано у табл. 3.2.

**Таблиця 3.2**

Аналіз підходів до розрахунку дифракційної картини

Назва наближення	Переваги	Недоліки
Наближення Фур'є	Висока швидкість моделювання дифракційної картини	При моделюванні дифракційної картини спостерігається розмиття і втрата роздільної здатності зображення
Наближення Фраунгофера–Кіргофа	Висока точність відтворення оптичного поля в дальній зоні та швидкість моделювання дифракційної картини	Є можливість ітерацій при розрахунку
Наближення Френеля–Кіргофа	Висока швидкість моделювання дифракційної картини	При моделюванні дифракційної картини спостерігається розмиття і втрата роздільної здатності зображення
Наближення Гельмгольца–Кіргофа	Забезпечує відтворення оптичного поля в дальній та ближній зоні поля	У порівнянні з реальними дифракційними картинами при моделюванні спостерігається погіршення на краях дифракційної картини. Значний час моделювання оптичного поля
Наближення Релея–Зоммерфельда	Висока точність відтворення оптичного поля в дальній та ближній зонах поля	Значний час моделювання оптичного поля

Згідно з табл. 3.2, для розрахунку дифракційної картини в дальній зоні, тобто дифракції Фраунгофера, було вибрано наближення Релея–Зомерфельда, з отриманням достатньо високої точності відтворення оптичного поля [228; 268–270]. Тим самим виникає можливість визначити комплексну амплітуду поля, сформованого при взаємодії випромінювання з досліджуваним об'єктом [228;

268–273]:

$$U(\xi, \zeta) = \frac{z}{i\lambda} \iint \frac{F(x, y)}{R^2(x, y, z, \xi, \zeta)} \exp\{-ik[R(x, y, z, \xi, \zeta) + 2h(x, y)]\} dx dy, \quad (3.10)$$

де  $F(x, y)$  – це апертурна функція шорсткої поверхні;  $h(x, y)$  описує рельєф аналізованої поверхні та визначає фазову затримку пучків, які дифрагують на поверхні  $\varphi(x, y) = 2kh(x, y)$ ;  $k = 2\pi/\lambda$  – хвильове число;  $\lambda$  – довжина хвилі.  $R(x, y, z, \xi, \zeta) = \sqrt{z^2 + (x - \xi)^2 + (y - \zeta)^2}$  – відстань між точкою на об'єкті та точкою на площині спостереження;  $z$  – відстань між площиною, де об'єкт локалізований, і площиною спостереження;  $x, y, \xi, \zeta$  – прямокутні координати в площині об'єкта та в площині спостереження відповідно. У нашому випадку  $z = 1000 \mu\text{m} = 10a$ , де  $a$  – це лінійний розмір об'єкта. Тут  $x, y$  – кількість точок досліджуваного об'єкта, вибраних відповідно в напрямках  $x$  та  $y$  з кроком  $\lambda/3$ .

Отримане значення комплексної амплітуди поля дає можливість відокремити дійсну та уявну частини комплексної амплітуди поля:  $Re U(\xi, \zeta)$  та  $Im U(\xi, \zeta)$ . Відповідно, комплексна амплітуда поля  $U(\xi, \zeta)$ , модуль амплітуди  $A(\xi, \zeta)$ , фаза  $\varphi(\xi, \zeta)$  та інтенсивність  $I(\xi, \zeta)$  результуючого поля визначаються так:

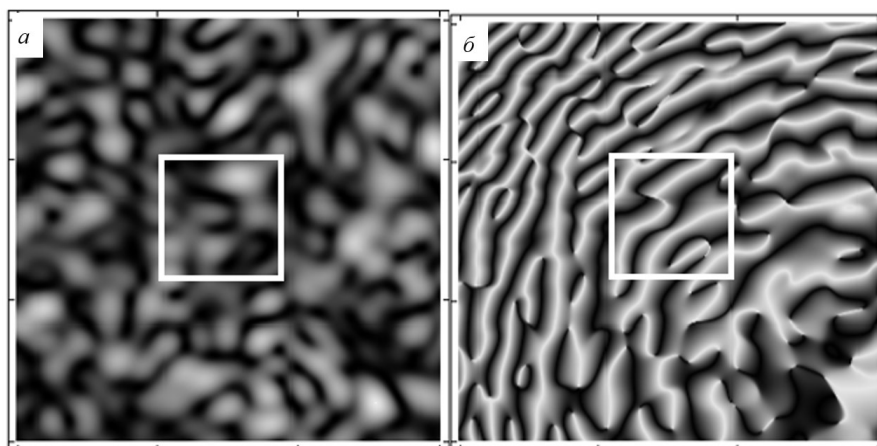
$$U(\xi, \zeta) = Re U(\xi, \zeta) + i Im U(\xi, \zeta), \quad (3.11)$$

$$A(\xi, \zeta) = \sqrt{Re^2 U(\xi, \zeta) + Im^2 U(\xi, \zeta)}, \quad (3.12)$$

$$\varphi(\xi, \zeta) = \arctan\left(\frac{Im U(\xi, \zeta)}{Re U(\xi, \zeta)}\right), \quad (3.13)$$

$$I(\xi, \zeta) = |U(\xi, \zeta)|^2. \quad (3.14)$$

Розрахунки за даними співвідношеннями, дозволяють не лише отримати координатний розподіл амплітуди та фази поля, але й визначити області мінімуму інтенсивності поля без сингулярностей та області мінімуму, які містять сингулярності [274]. На рис. 3.7 показано промодельовану дифракційну картину *a* розміром  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$  ( $1000 \times 1000$  пікселів) і відповідну фазову карту *б*. Білим квадратом позначена ділянка дифракційної картини площею  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ , яка використовується для подальшої діагностики та аналізу, моделювання на якій достатнє для перевірки запропонованого в дисертаційній роботі підходу до діагностики складного оптичного поля.



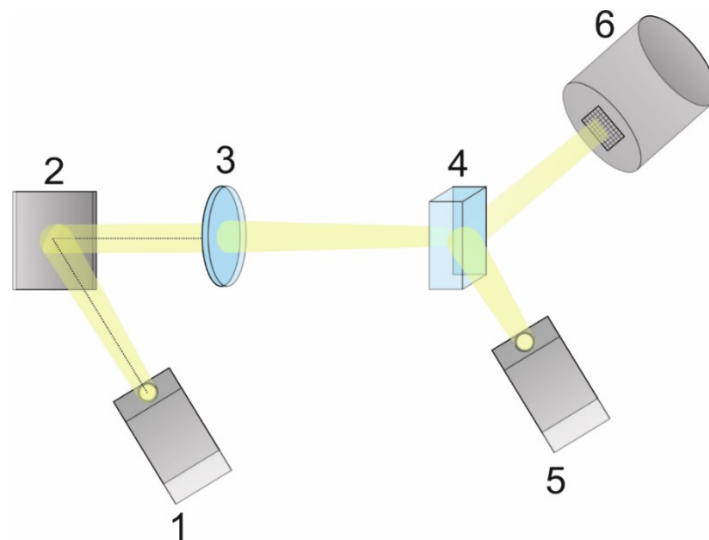
**Рис. 3.7.** Промодельована дифракційна картина *a* та розрахована фазова карта *б*. Білим квадратом виділено частину дифракційної картини, яка використовується для подальшого аналізу

З метою вивчення оптичного поля, як було зазначено, запропоновано використовувати вуглецеві наночастинки з переважним розміром приблизно  $\lambda/8$  (діаметром приблизно 80 нм) і такими оптичними властивостями: сильним поглинанням та люмінесценцією в жовто-зеленій області спектра та слабким поглинанням на довжині хвилі випромінювання He–Ne-лазера.

### **3.4 Реконструкція розподілу інтенсивності (комп'ютерне моделювання)**

#### **3.4.1 Приклад експериментальної установки для кореляційно-оптичної діагностики досліджуваних поверхонь**

Для діагностики оптичного поля, сформованого взаємодією опромінення з досліджуваною поверхнею, пропонується така схема експериментальної установки (рис. 3.8).



**Рис. 3.8.** Ілюстрація схеми експерименту: 1 – He–Ne-лазер з робочою довжиною хвилі 633 нм; 2 – досліджуваний об’єкт; 3 – об’єктив; 4 – кювета з вуглецевими наночастинками, зваженими у воді; 5 – напівпровідниковий лазер з робочою довжиною хвилі 405 нм; 6 - ПЗЗ-камера

Експериментальна схема складається з таких елементів (рис. 3.8): He–Ne-лазері з робочою довжиною хвилі 633 нм (рис. 3.8, 1), вивчаємий об’єкт (рис. 3.8, 2), об’єктив (рис. 3.8, 3), кювета з вуглецевими наночастинками (рис. 3.8, 4), напівпровідниковий лазер із робочою довжиною хвилі 405 нм (рис. 3.8, 5), ПЗЗ-камера (рис. 3.8, 6). Випромінювання He–Ne-лазера (рис. 3.8, 1), взаємодіючи з поверхнею вивчаемого об’єкта (рис. 3.8, 2), формує спекл-поле, яке об’єктивом (рис. 3.8, 3) фокусується в площину кювети із вуглецевими наночастинками (рис. 3.8, 4). Під дією внутрішніх оптичних потоків вуглецеві наночастинки починають переміщуватися в оптичному полі. Як було вже неодноразово зазначено, ці наночастинки володіють яскравою люмінесценцією, тому для візуалізації їх руху використовується напівпровідниковий лазер (рис. 3.8, 5), робоча довжина хвилі якого становить 405 нм, що відповідає максимальній довжині люмінесценції вуглецевих наночастинок. У такий спосіб фіксуються траєкторії руху наночастинок у вигляді яскравої доріжки руху наночастинок від моменту дії на частинку лазера до моменту захоплення. Випадково зважені вуглецеві наночастинки під впливом градієнтної оптичної сили концентруються в областях мінімальної інтенсивності із сингулярностями та в областях мінімуму без сингулярностей. Реєстрація треків руху

вуглецевих наночастинок здійснюється ПЗЗ-камерою.

Дія оптичного поля на вуглецеві наночастинки може супроводжуватися нагріванням частинок з виникненням температурних ефектів (Температурний ефект – істотна зміна параметрів для даного процесу або явища під впливом зміни температури. Наприклад, у люмінесцентній спектроскопії – зміни в параметрах люмінесценції в залежності від змін температури). Наслідком температурного ефекту є гасіння люмінесценції вуглецевих наночастинок та виникнення додаткових сил. Зі збільшенням температури нагрівання спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок. Як показано у роботі [184], гасіння люмінесценції вуглецевих наночастинок спостерігається при температурі вище 323 К (50°C). У деяких випадках сила, яка визначається температурним впливом, може перевищувати значення градієнтної сили та перешкоджати захопленню вуглецевих наночастинок. Підбором потужності випромінювання та контролем часу впливу випромінювання He–Ne-лазера нами підібрано відповідні температурні умови 295 К (22 °C), які зводять до мінімуму вплив на вуглецеві наночастинки сил, пов'язаних з перепадами температур.

Далі зафіксовані траєкторії руху підлягають математичній обробці з метою відновлення розподілу інтенсивності, амплітуди, фази досліджуваного оптичного поля. Першим кроком математичного моделювання є розрахунок оптичних сил, які діють з боку оптичного поля на вуглецеві наночастинки. Характер руху вуглецевих наночастинок в оптичному полі визначається механізмом взаємодії частинок із падаючим випромінюванням, що залежить від розмірів, форми та внутрішніх властивостей використовуваних частинок. Для пояснення процесу взаємодії світла у багатьох випадках достатнє використання хвильової теорії випромінювання. Характер процесу взаємодії світла залежить від співвідношення між довжиною хвилі і лінійним розміром вуглецевих частинок  $r$ .

### **3.4.2 Середовище та наближення, які використовуються при моделюванні руху вуглецевих наночастинок**

Вважаємо, що середовище, в якому рухаються вуглецеві наночастинки,

малодисперсне (малодисперсна система — колоїдна система, в якій є тільки декілька розмірів частинок) та являє собою гетерогенну суміш (гетерогенні суміші повністю не змішані, у вигляді чистих речовин існують у чітко відмежованих фазах, тобто це багатофазні матеріали), що складається з двох фаз. Несуча фаза являє собою дистильовану воду, що представляється моделлю в'язкої рідини. Дисперсна фаза складається з вуглецевих наночастинок однакового радіуса  $r$  та маси  $M$ . Середовище, в якому знаходяться вуглецеві наночастинок, вважається таким, в якому відсутні процеси злипання (коагуляції), дроблення та утворення нових дисперсних частинок.

Для математичного моделювання процесів руху вуглецевих наночастинок в несучому середовищі використовуються такі наближення [275]:

1. На початку руху частинки знаходяться в стані спокою у рідині і потік рідини не впливає на характер обтікання частинки.

2. При русі частинки не мають зіткнень між собою.

3. Розміри вуглецевих наночастинок у суміші набагато більші за молекулярно-кінетичні відстані між наночастинками. Для опису процесів руху вуглецевих наночастинок у в'язкому середовищі використовується рівняння механіки неперервних однофазних середовищ.

4. Розміри вуглецевих наночастинок набагато менші за відстані, на яких усереднені параметри суміші суттєво змінюються. Розміри вуглецевих наночастинок набагато менші за довжину хвилі в суміші.

5. Відсутні фазові переходи і вплив особливих властивостей поверхневої фази.

Отже, рух вуглецевих наночастинок в несучому середовищі розглядається в контексті наведених припущень. З боку несучого середовища вуглецева наночастинка зазнає впливу, який призводить до складного руху.

### 3.4.3 Оптичні сили, які діють на вуглецеві наночастинок

Існують такі підходи до аналізу та опису дії оптичних сил на вуглецеві наночастинок з боку зовнішнього оптичного поля: поєднання наближення точкового диполя та наближення релеевського механізму розсіяння світла; релеевське наближення розсіяння світла, яке комбінується з теорією Мі; узагальнена теорія Лоренца–Мі;

наближення геометричної оптики. Відмінності між цими підходами полягають в оцінці співвідношення розміру частинок  $r$  до довжини хвилі  $\lambda$ . В залежності від співвідношення розмірів частинок  $r$  до довжини хвилі  $\lambda$  вибираються підходи до опису механізмів взаємодії частинок з оптичним полем (табл. 3.3).

**Таблиця 3.3**

Підходи до опису механізмів взаємодії частинок із оптичним полем, в основі якої лежить порівняння розмірів частинок з довжиною хвилі

Розмір частинок	Підходи опису механізмів взаємодії частинок з оптичним полем
$r \ll \lambda/20$	поєднання наближення точкового диполя та наближення релеєвського механізму розсіяння світла
$r \approx \lambda/5$	релеєвське наближення розсіяння світла, яке комбінується з теорією Мі
$r = \lambda$	узагальнена теорія Лоренца–Мі
$r \gg \lambda$	наближення геометричної оптики

Механізм формування оптичної сили значною мірою визначається природою частинок. Залежно від природи частинки поділяють на діелектричні прозорі, діелектричні поглинаючі, металеві поглинаючі та відбиваючі [56]. Основний параметр, який залежить від властивостей частинок – поляризованість. Для діелектричних прозорих частинок поляризованість є дійсною величиною, на томість для діелектричних поглинаючих та металевих частинок поляризованість набуває комплексного значення і задає умову поглинання та відбивання випромінювання таких частинок.

Використані вуглецеві наночастинки із переважним розміром  $\lambda/8$  нм є діелектричними поглинаючими частинками. Використання механізму релеєвського розсіювання світла [256], що комбонується з теорією Мі, достатнє для розрахунку оптичних сил, які діють на дані наночастинки:

$$\vec{F}_{opt} = \vec{F}_{grad} + \vec{F}_{abs} + \vec{F}_{scatt}. \quad (3.15)$$

Отже, можна виокремити такі компоненти: градієнтна  $\vec{F}_{grad}$ , поглинаюча  $\vec{F}_{abs}$  і розсіююча  $\vec{F}_{scatt}$  [5; 184]:

$$\vec{F}_{grad} = -\frac{\alpha'}{2} n \nabla E^2, \quad \vec{F}_{abs} = \frac{n \vec{S} C_{abs}}{c}, \quad \vec{F}_{scatt} = \frac{n \vec{S} C_{scatt}}{c}, \quad (3.16)$$

де  $C_{scatt} = \frac{k^2 |\alpha|^2}{4\pi}$ ,  $C_{abs} = k \alpha''$  – поперечний перетин розсіювання та поглинання

(в гауссовій системі одиниць);  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – хвильове число;  $E^2 = \frac{|E|^2}{2}$  – напруженість електричного поля,  $\vec{S} \equiv I = \frac{c}{8\pi} |E|^2$  – вектор Умова–Пойтінга;  $c$  – швидкість світла.

Тут  $\alpha = \alpha' + i\alpha''$  – поляризованість вуглецевих наночастинок, для якої дійсна  $\alpha'$  та уявна  $\alpha''$  частини розраховуються так:

$$\operatorname{Re}[\alpha] = \alpha' = r^3 \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2) + \varepsilon_i^2}{(\varepsilon_r + 2)^2 + \varepsilon_i^2}, \quad (3.17)$$

$$\operatorname{Im}[\alpha] = \alpha'' = r^3 \frac{3\varepsilon_r}{(\varepsilon_r + 2)^2 + \varepsilon_i^2}. \quad (3.18)$$

Компоненти оптичних сил пов'язані з величиною поляризованості  $\alpha$  так: градієнтна компонента оптичної сили визначається дійсною частиною поляризованості  $\alpha'$ , розсіююча компонента оптичної сили пов'язана з величиною поляризованості  $|\alpha|$ , поглинаюча компонента оптичної сили задається уявною частиною поляризованості  $\alpha''$ .

Діелектрична проникність частинок визначається як  $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ , де

$$\varepsilon_r = n^2 - \alpha^2; \quad (3.19)$$

$$\varepsilon_i = 2n\alpha. \quad (3.20)$$

Показник заломлення і коефіцієнт поглинання середовища можна описати величиною комплексного показника заломлення  $\tilde{n}$  [276]:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (3.21)$$

де  $n$  – показник заломлення частинок, який визначається за формулою  $n = \frac{c}{v}$ ,  $k$  – це коефіцієнт поглинання.

У непоглинаючому середовищі з показником заломлення  $n$  довжина хвилі світла  $\lambda$  зменшується порівняно з довжиною хвилі  $\lambda$  у вакуумі. Отже,  $k$  і  $n$  пов'язані наступним співвідношенням

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/n)} = \frac{n\omega}{c}. \quad (3.22)$$

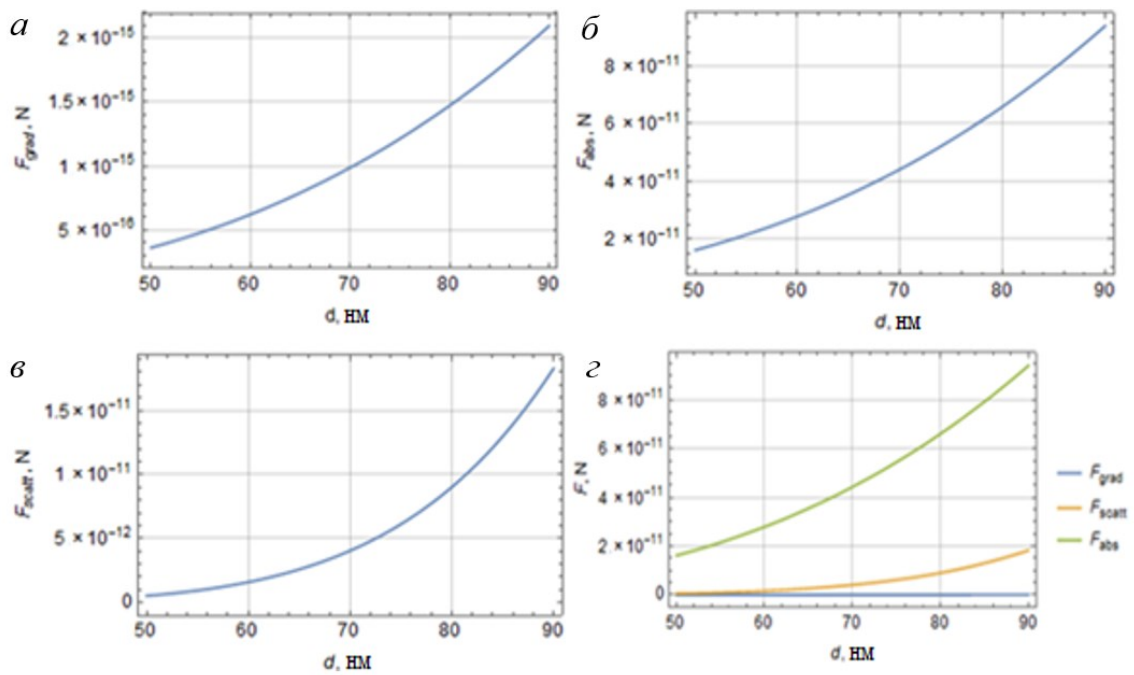
Коефіцієнт поглинання  $k$  безпосередньо пов'язаний із показником поглинання  $K$ . Зв'язок між  $k$  і  $K$  можна отримати, розглядаючи поширення сферичних електромагнітних хвиль через середовище з комплексним показником заломлення. Із закона Бугера–Ламберта–Бера обчислено показник поглинання як [276]



$$K = \frac{k \cdot \lambda}{4\pi}. \quad (3.23)$$

Оцінка показника поглинання вуглецевих наночастинок проводилася на довжині хвилі випромінювання He–Ne-лазера  $\lambda = 633$  нм ( $K = 0.02 \text{ см}^{-1}$ ), як було зазначено вище в (див. Розділ 2, пункт 2.4.1). Згідно із законом збереження енергії, коефіцієнт відбивання визначається так:  $\rho = 1 - \alpha - \tau$  або як:  $\rho = \frac{(n-1)^2 + \alpha^2}{(n+1)^2 + \alpha^2}$ . За цим співвідношенням, коефіцієнт відбивання розраховується через показник заломлення ( $n$ ) вуглецевих наночастинок ( $n = 1.8$ ) [277–279].

Проаналізуємо, як змінюється оптична сила зі зміною діаметра наночастинок. На рис. 3.9 продемонстровано залежність градієнтної (*a*) та поглинаючої (*б*), розсіюючої (*в*) компонент оптичної сили від діаметра вуглецевих наночастинок, а також співвідношення величин різних компонент оптичної сили (*г*) для різного діаметра вуглецевих наночастинок у спекл-полі.



**Рис. 3.9.** Залежність оптичних сил від розміру вуглецевих наночастинок: *a*– градієнтної компоненти; *б*–поглинаючої компоненти; *в*– розсіюючої компоненти, *г*– співвідношення компонент оптичної сили [280]

Згідно з отриманими результатами, переважною дією на рух вуглецевих наночастинок у поздовжньому напрямку (ХОЗ) є поглинаюча та розсіююча компоненти оптичної сили. Градієнтна компонента оптичної сили спричинює рух та захоплення

вуглецевих наночастинок в область мінімальної із сингулярністю у поперечному напрямку (ХОУ).

### 3.4.4 Механічні сили, які діють на вуглецеві наночастинок

У в'язкому середовищі на частинки діють механічні сили. Вуглецева наночастинка може рухатися прямолінійно з лінійною швидкістю  $\vec{v}_2$  в несучому середовищі. Характер руху вуглецевих наночастинок визначається силами, які діють за напрямком потоку (сила Стокса) та перпендикулярно до напрямку потоку (виштовхуюча сила Архімеда, сила тяжіння). Водночас наночастинок можуть здійснювати обертальні рухи з кутовою швидкістю  $\vec{\omega}_2$ , яка спричинена дією підйомної сили Магнуса. Нестационарність граничного шару проявляється впливом на вуглецеві наночастинок у вигляді дії наслідкової сили Бусе–Бусінеска. У першому наближенні розрахунку механічних сил знехтувано броунівським рухом частинок і вважається, що частинки нерухомі до їх введення в зону впливу оптичного поля.

Отже, можна ввести результуючу механічну силу  $\vec{F}_{\text{мех}}$ , яка діє на вуглецеві наночастинок в малодисперсній суміші з боку несучого середовища та складається з таких сил: сили Архімеда, сили приєднаних мас, сили в'язкого тертя, сили тяжіння. Рівняння руху вуглецевих наночастинок розглядається в неінерційній системі координат, в якій частинка рухається з макроскопічною швидкістю несучої фази  $\vec{v}_1$  і прискоренням  $\frac{d\vec{v}_1}{dt}$ . Рух вуглецевих наночастинок у цій системі координат задається відносною лінійною швидкістю макроскопічного руху фаз  $\vec{w} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$  і прискоренням  $\vec{a} = \frac{d\vec{v}_1}{dt}$ , яке з врахуванням сили тяжіння набуває вигляду  $\vec{a} - \vec{g}$ . Тоді врахування в рівнянні руху сили тяжіння  $m\vec{g}$  та інерційної сили досліджуваної системи  $\rho_1 \frac{d\vec{v}_1}{dt}$  дозволяє отримати, що механічна дія на вуглецеву наночастинок з боку в'язкого середовища задається п'ятьма силами: силою Архімеда  $\vec{F}_A$ , силою приєднаних мас  $\vec{F}_m$ , силою в'язкого тертя Стокса  $\vec{F}_{st}$ , силою тяжіння  $\vec{F}_g$  [275]:

$$\vec{F}_{\text{мех}} = \vec{F}_A + \vec{F}_m + \vec{F}_{st} + \vec{F}_g. \quad (3.24)$$

Перший доданок задає відштовхувальну силу Архімеда [275]:

$$\vec{F}_A = \frac{4\pi r^3}{3} \rho_1 \left( \frac{d\vec{v}_1}{dt} - \vec{g} \right), \quad (3.25)$$

де  $\rho_1$  – густина рідини;  $r$  – радіус вуглецевої наночастинки;  $g \approx 9,8 \frac{m}{c^2}$  – прискорення вільного падіння. Величина та напрям сили Архімеда пов'язані з положенням наночастинки, а також співвідношенням густини наночастинки та густини середовища.

Другий доданок визначає силу приєднаних мас [275]:

$$\vec{F}_m = \frac{2\pi r^3}{3} \rho_1 \left( \frac{d\vec{v}_1}{dt} - \frac{d\vec{v}_2}{dt} \right). \quad (3.26)$$

Сила приєднаних мас пов'язана з інерційними ефектами, які виникають при прискореному русі вуглецевих наночастинок у несучому середовищі, де утворюються збурення на відстані, що приблизно дорівнює розміру наночастинки. Це'й вираз доречно використовувати для стоксового обтікання наночастинок в'язкою нестисливою рідиною [275].

Третій доданок задає силу в'язкого тертя Стокса [275]:

$$\vec{F}_{st} = 6\pi r \eta_1 (\vec{v}_2 - \vec{v}_1), \quad (3.27)$$

де  $\eta_1$  – в'язкість дисперсного середовища. Сила в'язкого тертя Стокса діє на вуглецеву наночастинку, що виникає через в'язке тертя несучої рідини.

Четвертий доданок задає силу тяжіння [281]:

$$\vec{F}_g = m \vec{g}, \quad (3.28)$$

де  $m$  – маса вуглецевих наночастинок;  $g \approx 9,8 \frac{m}{c^2}$  – прискорення вільного падіння.

Якщо існує певна нестационарність граничного шару навколо вуглецевих наночастинок, то виникає ще одна компонента сили – це наслідкова сила Басе–Бусінеска  $\vec{F}_{BB}$  :

$$\vec{F}_{BB} = B \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \frac{\partial \tau}{\sqrt{t - \tau}}, \quad B = 6r^2 \sqrt{\pi \rho_1 \eta_1}. \quad (3.29)$$

Наслідкова сила Басе–Бусінеска задається переходом наночастинки зі стану з відповідним значенням швидкості в стан, відмінний від попереднього значення швидкості, за час, набагато менший за час спостереження.

Вуглецева наночастинка, крім поступального руху, може обертатися з кутовою швидкістю  $\vec{\omega}_2$  у в'язкому середовищі. Опис обертального руху здійснюється за

допомогою додаткової сили  $\vec{F}_{06}$ , яка діє на наночастинку, що рухається з відносною лінійною швидкістю  $\vec{w}$ . В'язкі сили ототожнюються із силою Стокса. Вплив обертальної сили визначається як сумісна дія інерційних та в'язких сил. Обертальну силу  $\vec{F}_{06}$  можна представити у вигляді [275]

$$\vec{F}_{06} = \vec{F}_{st} + \vec{F}_{\omega}, \quad (3.30)$$

де  $\vec{F}_{st}$  – сила Стокса, напрямлена вздовж потоку рідини несучого середовища.

$$\vec{F}_{06} = \pi r^3 \rho_1 [\vec{w} \times \vec{\omega}_2] - \quad (3.31)$$

– поперечна сила, яка виникає при обертанні вуглецевої наночастинки і напрямлена перпендикулярно до напрямку потоку. Цю силу називають підйомною силою Магнуса [275].

Для визначення переважного впливу сил, які діють на вуглецеву наночастинку з боку несучого середовища, знаходиться відношення сили Басе–Бусінеска до сили приєднаних мас  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_m}$ , сили Басе–Бусінеска до сили Архімеда  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_A}$ , сили Басе–Бусінеска до сили Стокса  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_{st}}$ , сили Басе–Бусінеска до сили тяжіння  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_g}$ . Дані відношення задаються безрозмірним параметром, який пов'язаний з параметрами середовища ( $\eta_1, \rho_1$ ) та радіусом частинки ( $r$ ):

$$K = 2r \sqrt{\frac{\rho_1}{\eta_1 t^*}}, \quad (3.32)$$

де  $t^*$  – характерне значення часу зміни швидкості вуглецевої наночастинки. Цей параметр вводиться для порівняння величини сил. Причому, для співвідношення  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_{st}}$  залежність від  $K$  прямо пропорційна, а для  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_m}$  та  $\frac{\vec{F}_{BB}}{\vec{F}_A}$  обернено пропорційна.

Якщо  $K \ll 1$ , то  $\vec{F}_m \ll \vec{F}_{BB} \ll \vec{F}_{st}$ ,  $\vec{F}_A \ll \vec{F}_{BB} \ll \vec{F}_{st}$  та  $\vec{F}_g \ll \vec{F}_{BB} \ll \vec{F}_{st}$ , при цьому сила, яка діє на вуглецеві наночастинки, визначається силою Стокса. Для сумішей, густина яких набагато більша за густину несучого середовища ( $\rho_1 \ll \rho_2$ ), характерний квазістаціонарний режим, як і для суміші з малими розмірами частинок та значними в'язкостями несучого середовища.

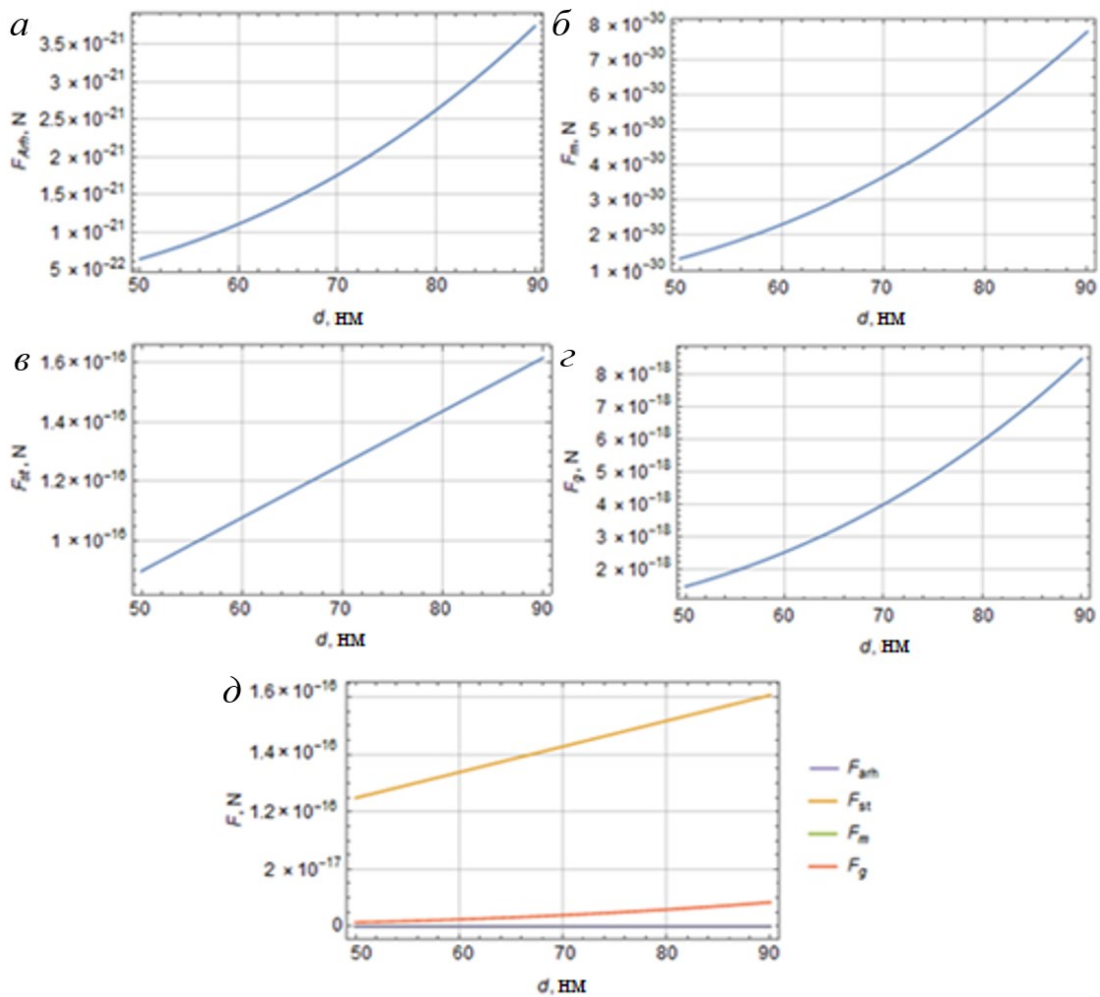
Якщо  $K \gg 1$ , то  $\vec{F}_m \gg \vec{F}_{BB} \gg \vec{F}_{st}$ ,  $\vec{F}_A \gg \vec{F}_{BB} \gg \vec{F}_{st}$  та  $\vec{F}_g \gg \vec{F}_{BB} \gg \vec{F}_{st}$ , то сила, яка діє на вуглецеву наночастинку, визначається силою приєднаних мас, силою Архімеда та силою тяжіння. Для малов'язких рідині з достатньо великими частинками ( $r \sim 1$  мм) характерний граничний інерційний режим.

Сила Басе–Бусінеска для наведених наближень не враховується, оскільки значення цієї сили неістотне. У випадку  $K \sim 1$  необхідно враховувати п'ять компонент сили, в тому числі наслідкову силу Басе–Бусінеска, що суттєво ускладнює розрахунки:

$$\vec{F}_{\text{мех}} = \vec{F}_A + \vec{F}_m + \vec{F}_{st} + \vec{F}_g + \vec{F}_{BB}. \quad (3.33)$$

У рамках запропонованої моделі механічних сил та середовищ достатньо використовувати наближення Стокса, де компонента сили Магнуса не проявляється [275]. Оскільки густина суміші вуглецевих наночастинок набагато більша за густину несучого середовища  $\rho_2 \gg \rho_1$ , у наближенні малих частинок та значних в'язкостей  $K \ll 1$ , то  $\vec{F}_m \ll \vec{F}_{BB} \ll \vec{F}_{st}$ ,  $\vec{F}_A \ll \vec{F}_{BB} \ll \vec{F}_{st}$  та  $\vec{F}_g \ll \vec{F}_{BB} \ll \vec{F}_{st}$ .

На рис. 3.10 продемонстровано залежність сили Архімеда (а), сили приєднаних мас (б), сили в'язкого тертя Стокса (в), гравітаційної сили (г) та співвідношення величин механічних сил (д) від зміни розміру вуглецевих наночастинок, які рухаються в оптичному спекл-полі.



**Рис. 3.10.** Залежність механічних сил від розміру вуглецевих наночастинок: *a*– сила Архімеда; *б*– сила приєднаних мас; *в*– сила в'язкого тертя Стокса; *г*) гравітаційна сила; *д*– співвідношення механічних сил [280]

Як показує аналіз результатів механічних сил, на рух вуглецевих наночастинок більшою мірою впливає сила в'язкого тертя Стокса.

Отже, результуюча сила, що діє з боку рідини на вуглецеву наночастинку визначається переважною дією, зобумовленою силою в'язкого тертя Стокса [275]. Тоді для досліджень, які наводяться в цій дисертації, можна вважати, що на вуглецеві наночастинок у досліджуваному в'язкому середовищі діє результуюча сила  $\vec{F}_{\text{мех}} = \vec{F}_{\text{st}}$ .

### 3.4.5 Аналіз впливу броунівських сил

Наступний етап – аналіз впливу броунівської сили на вуглецеві наночастинок. Броунівський рух – це неупорядкований тепловий рух малих частинок, зважених у

рідині або газі. Відкрито в 1827 р. Р. Броуном як рух квіткового пилку (часинок з розміром 1 мкм) у воді, який спостерігався при сильному збільшенні у мікроскопі [282; 283]. У в'язкому середовищі вуглецева наночастинка одночасно взаємодіє зі значною кількістю вуглецевих наночастинок, що призводить до хаотичного руху такої наночастинки – броунівського руху. В результаті взаємодії всіх частинок виникають два типи “випадкових рухів”: флуктуація загальної рівнодіючої сили, що приводить до броунівського руху, та флуктуація моменту рівнодіючої сили, що зумовлює обертальний броунівський рух [282]. Характерною особливістю броунівського руху є те, що швидкість наночастинки весь час змінюється за напрямком [282; 283]. Динаміка руху вибраної наночастинки також залежить від впливу сусідніх подібних частинок.

Як було продемонстровано у попередньому параграфі (п. 3.4.3 та 3.4.4), у загальному випадку рух вуглецевої наночастинки у в'язкому середовищі визначається дією оптичних сил та сили тертя, яка при постійному значенні швидкості описується силою Стокса. Рівняння руху вуглецевої наночастинки при наявності зовнішньої оптичної сили та сили в'язкого тертя, згідно з другим законом Ньютона, має вигляд:  $m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{opt} + \vec{F}_{st}$ . Розв'язок цього рівняння можна шукати у вигляді  $\vec{v}(t) = \vec{v}_0(0)e^{-\gamma t}$ . Швидкість броунівської частинки в момент часу  $t$  зменшується за експоненціальним законом, у цей час вуглецева наночастинка прагне до стану рівноваги відносно рідини. Це відповідає наближенню неперервного середовища, в якому неможливо коректно описати рух броунівської частинки.

Для опису броунівського руху використаємо феноменологічний підхід, запропонований Ланжевенем, який полягає у введенні в динамічні рівняння руху додаткових джерел випадкових сил, що дозволяє описати взаємодію броунівської частинки із середовищем. Щоб описати реальний рух броунівської частинки, Ланжевен увів у рівняння руху випадкову складову сили  $\vec{F}_L = m\vec{v}(t)$ , яка враховує атомарну структуру рідини [282], що ускладнює загальне рівняння руху броунівської частинки:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{opt} + \vec{F}_{st} + \vec{F}_L. \quad (3.34)$$

Отже, в рівнянні руху враховуються сила Стокса та сила Ланжевена, остання з вказаних сил є випадковою функцією часу, що відображає наявність атомарної структури рідини.

Вводиться величина інтенсивності джерела Ланжевена  $2D$ . Інтенсивність джерела Ланжевена є величиною середньої інтенсивності випадкових поштовхів з боку атомів середовища (інтенсивність шуму). Множник 2 вводиться для ототожнення величини  $D$  з відповідним коефіцієнтом дифузії в кінетичному рівнянні. Для визначення величини інтенсивності джерела Ланжевена використовується умова існування статистичної рівноваги між броунівськими частинками та рівноважним середовищем, при якій інтенсивність ланжевенівського джерела  $2D$  постійна. Це припущення обмежує рівняння Ланжевена тільки лінійним випадком. У загальному випадку нелінійності величина  $D$  залежна від швидкості руху броунівської частинки [282].

Кінетичне рівняння броунівської частинки задається як [282]:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad (3.35)$$

Наведене рівняння отримане Ейнштейном і пов'язує інтенсивність джерела Ланжевена з коефіцієнтом тертя  $\gamma$  броунівської частинки та температурою через величину сталої Больцмана  $k_B$ . При цьому коефіцієнт тертя  $\gamma$ , який описує дисипацію імпульсу може бути виражений через мікроскопічну величину  $D$ , що задає флуктуації випадкової сили (коефіцієнт дифузії).

Математичні перетворення рівняння руху дає змогу визначити величину зсуву частинки відносно початку координат під дією випадкових сил. Усреднюючи величину відхилення частинок відносно початку координат за час спостереження, отримуємо середньоквадратичне значення відхилення [282]:

$$\langle x^2 \rangle_{t=0} = 0; \langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T t}{\gamma} = 2Dt. \quad (3.36)$$

Це співвідношення вперше отримано Ейнштейном і, незалежно від нього, Смолуховським.

Броунівська сила задається градієнтом концентрації вуглецевих наночастинок  $\nabla\phi$ , площею поверхні частинки  $A_p$ , швидкістю руху частинки  $v$ , а також коефіцієнтом



дифузії  $D$ , що залежні від температури [283]:

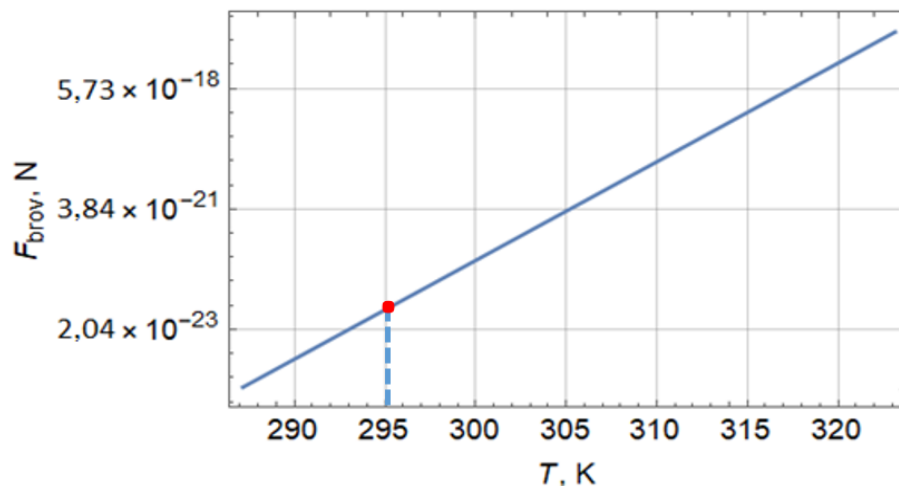
$$v = \frac{2k_B T}{\pi \mu_\eta d_\rho^2}, D = \frac{k_B T}{3\pi \mu_\eta d_\rho}, \quad (3.37)$$

де  $d_\rho$  – діаметр частинки;  $\mu_\eta = \eta_1(1 + 2.5\phi)$  – динамічна в'язкість рідини;  $\phi$  – концентрація частинок в одиниці об'єму [283]. Броунівська сила набуває істотного значення для концентрацій, які дорівнюють або перевищують 1%. Отже, величина броунівської сили визначається як

$$F_B = p_p D \nabla \phi A_p v, \quad (3.38)$$

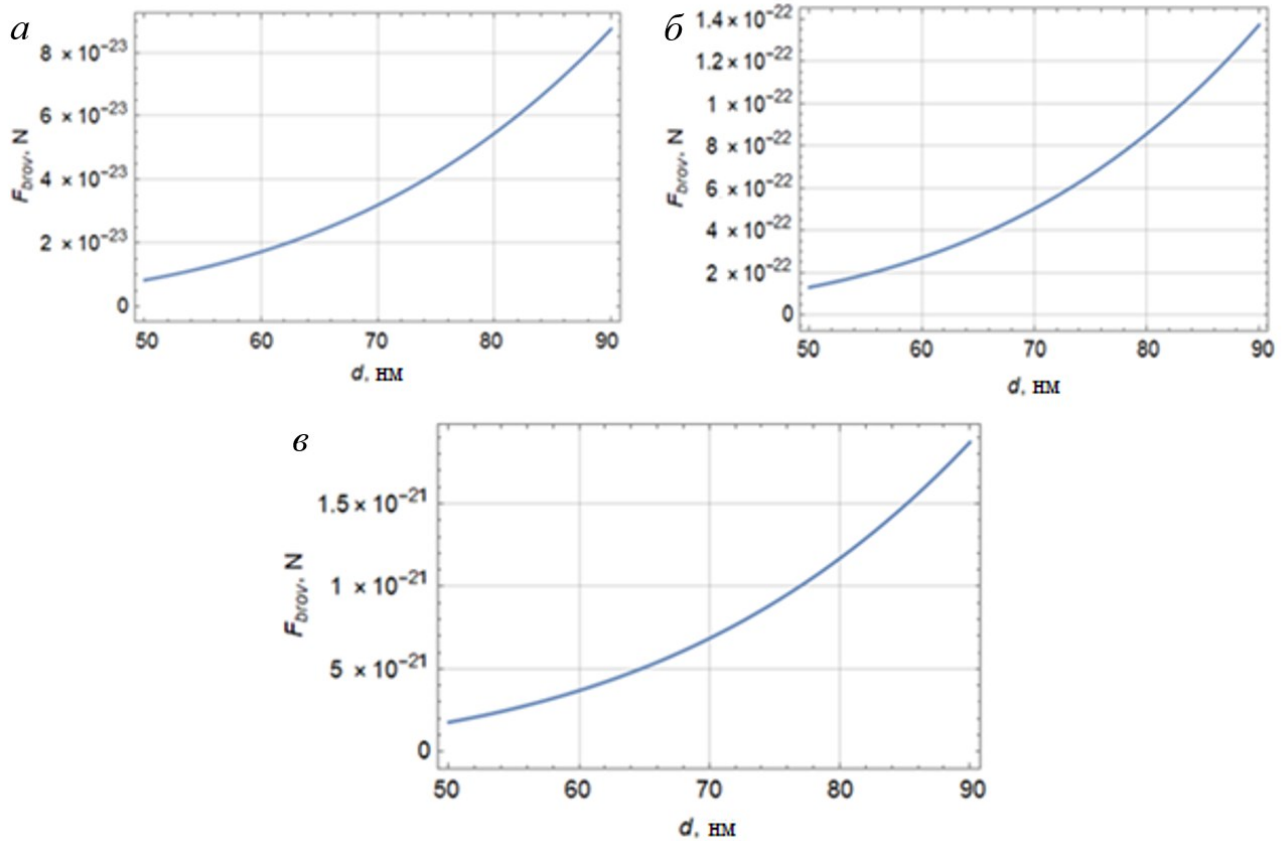
де  $p_p$  – густина вуглецевої наночастинки.

Попередня оцінка величини і порядку величини броунівської сили визначає температурну межу, коли вплив броунівського руху не змінює загальний розподіл сил, а отже, не впливає на величину усередненого значення нормованої швидкості руху вуглецевих наночастинок. До температур 285–350 К (12–77 °С) відбувається збереження інформації про розподіл оптичного поля, вплив броунівського руху на розподіл частинок незначний. Підвищення температури призводить до істотного збільшення броунівської сили (рис. 3.11), що проявляється у випадкових флуктуаціях оптичної сили.



**Рис. 3.11.** Залежність броунівської сили від температури навколишнього середовища

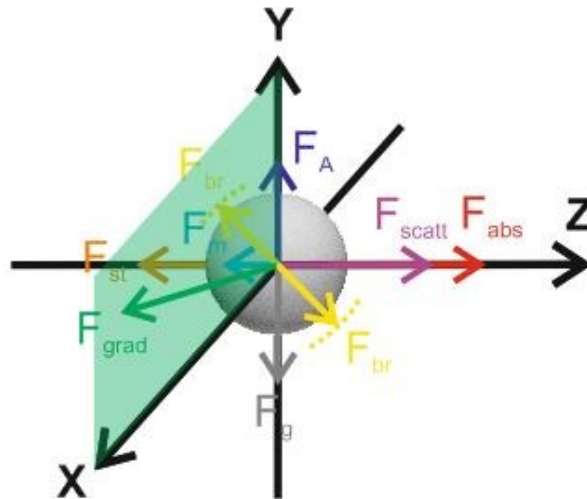
На рис. 3.12 показано залежність величини броунівської сили від зміни розміру вуглецевих наночастинок.



**Рис. 3.12.** Залежність броунівських сил від зміни розмірів вуглецевих наночастинок при кімнатних температурах: *a*– 287 К (14 °С); *б*– 295 К (22 °С); *в*– 303 К (30 °С)

З рис. 3.12 видно, що величина броунівської сили для переважного розміру вуглецевих наночастинок (80 нм) складає такі значення:  $5.73 \times 10^{-23}$  Н для температури 287 К (14 °С),  $9.01 \times 10^{-22}$  Н для температури 295 К (22 °С) та  $1.22 \times 10^{-21}$  Н для температури 303 К (30 °С). Броунівська сила у порівнянні з оптичними та механічними силами незначна за величиною (на 11 порядків менша за оптичні сили та на 6 порядків менша за механічні сили).

На рис. 3.13 продемонстровано розподіл оптичних і механічних сил, що діють на вуглецеву наночастинку розміром 80 нм.

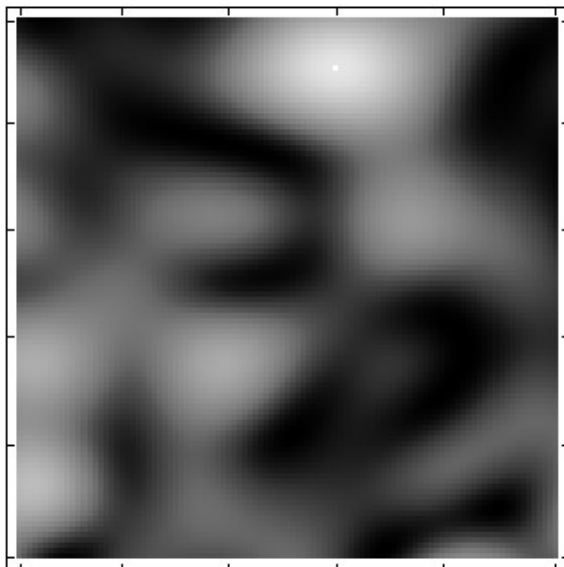


**Рис. 3.13.** Розподіл дії оптичних та механічних сил на вуглецеву наночастинку

Аналізуючи сили, які зумовлюють рух наночастинок, првмірно стверджувати, що кінцева сила задається набором механічних сил (сила Архімеда, сила приєднаних мас, сила в'язкого тертя Стокса, сила тяжіння та броунівська сила) та оптичних сил (градієнтна, розсіююча та поглинаюча). Згідно з вище-наведеним аналізом, величини й напрямки оптичних ( $F_{abs}$ ,  $F_{scatt}$ ,  $F_{grad}$ ) і механічних ( $F_{st}$ ,  $F_g$ ,  $F_{Arh}$ ,  $F_B$ ,  $F_m$ ) сил набувають такого розподілу:  $F_{abs}(10^{-11}) \gg F_{scatt}(10^{-11}) \gg F_{grad}(10^{-15}) \gg F_{st}(10^{-16}) \gg F_g(10^{-18}) \gg F_{Arh}(10^{-21}) \gg F_B(10^{-23}) \gg F_m(10^{-30})$ . Отже, рух вуглецевих наночастинок у полі усередненого значення вектора Умова–Пойнтінга спричинений переважною дією сил з боку оптичного поля, що протидіє механічній силі з боку в'язкого середовища.

### 3.5 Аналіз швидкості руху вуглецевих наночастинок і візуалізація їх руху в оптичному полі

Визначений розподіл і знайдена величина оптичних та механічних сил дозволяє проаналізувати траєкторію руху вуглецевих наночастинок у спекл-полі. нижче наведена ділянка оптичного поля (рис. 3.14) розміром  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ , яка вибрана для аналізу.



**Рис. 3.14.** Промодельоване оптичне поле досліджуваної поверхні розміром 30 x 30 мкм<sup>2</sup> [284]

Нехай в оптичному полі розміщено кювету з рідиною, в якій зважені вуглецеві наночастинки. Попередньо будемо вважати, що у кюветі знаходиться 500 вуглецевих наночастинок. Рівняння руху  $i$ -частинки ( $i=1..N$ , де  $N$  – загальна кількість вуглецевих наночастинок, що аналізуються в спекл-полі) у в'язкому середовищі під дією оптичної сили (градієнтної, розсіювальної та поглинальної компонент) і домінуючої з механічних сил – сили в'язкого тертя Стокса, можна бути записати так [220]:

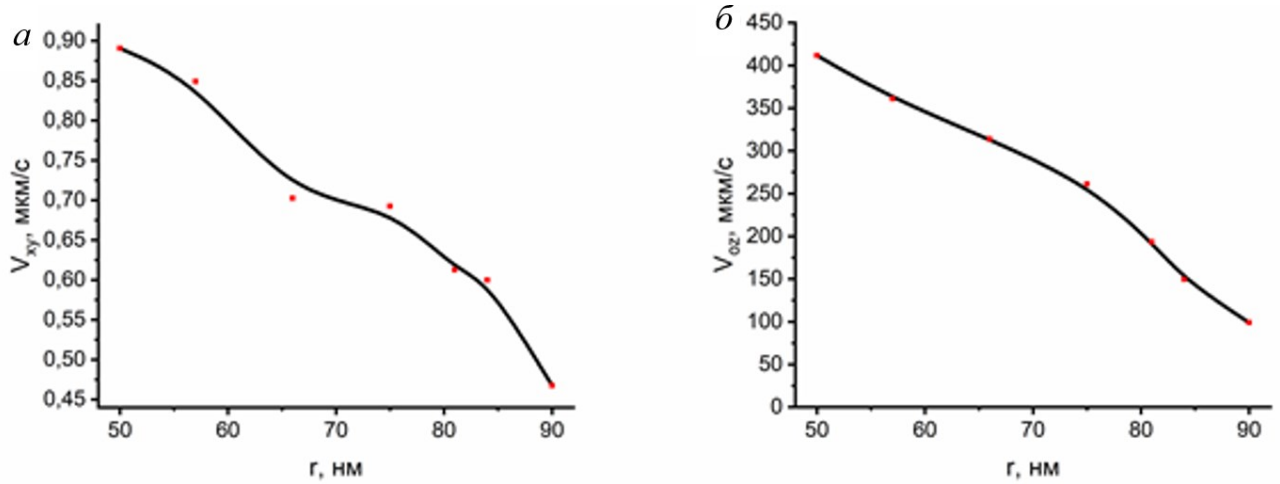
$$m_i \frac{d \vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{opt_i} + \vec{F}_{st_i}, \quad (3.39)$$

де  $\vec{F}_{opt_i} = \vec{F}_{grad_i} + \vec{F}_{abs_i} + \vec{F}_{scatt_i}$  – результуюча оптична сила;  $\vec{F}_{st_i} = 6\pi r_i \eta \vec{v}_i$  – Сила Стокса;  $m_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 \rho$  – маса  $i$ -ої вуглецевої наночастинки, тут  $r_i$  – радіус  $i$ -ої частинки;  $\rho = 2.26 \text{ г/см}^3$  – густина води;  $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$  – динамічна в'язкість середовища (води) при  $T=295 \text{ К}$  ( $22^\circ\text{C}$ ).

У скалярному випадку з урахуванням декартової  $x(y)$  компоненти, рівняння руху має вигляд  $m \frac{dv_{x,yi}}{dt} = F_{opt_{x,yi}} - 6\pi r_i \eta v_{x,yi}$ . Відповідно, прискорення, якого набувають вуглецеві наночастинки під час свого руху, такі:  $a_{x,yi} = \frac{dv_{x,yi}}{dt}$ , що дозволяє визначити координати руху частинок зі зміною часу  $t$ . Початковий момент спостереження береться за нульове значення [220]:

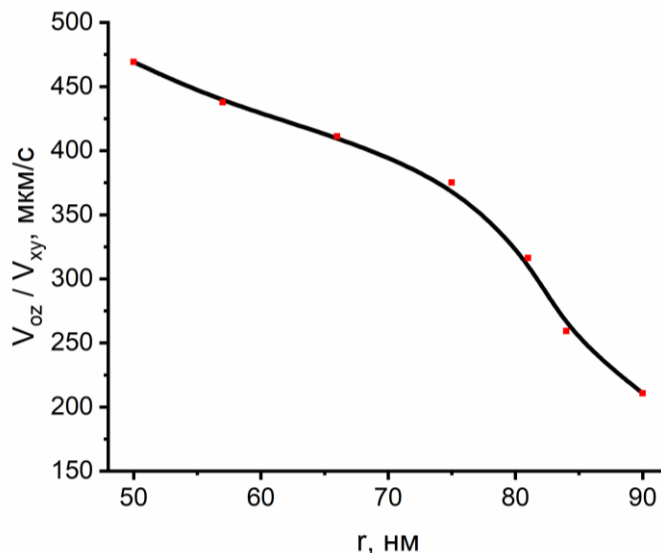
$$x_i(t) = x_i(t_0) + v_{x_i}t + \frac{a_{x_i}t^2}{2}, y_i(t) = y_i(t_0) + v_{y_i}t + \frac{a_{y_i}t^2}{2}. \quad (3.40)$$

На рис. 3.15 зображено графік залежності швидкості руху вуглецевих наночастинок від їх розміру.



**Рис. 3.15.** Залежність швидкості руху вуглецевих наночастинок від їх розміру: *а*– у поперечному напрямку (площині XOY); *б*– у поздовжньому напрямку (площина XOZ) [284]

Аналіз компонентів оптичної сили демонструє, що значення градієнтної складової оптичного поля набагато перевищує поглинаючу складову, оскільки температурні ефекти внаслідок поглинання випромінювання в середовищі будуть мінімальними. Водночас час величина компоненти розсіювання така, що виявляє зміщення наночастинок в поздовжньому напрямку. Рух наночастинок буде спостерігатися доти, поки вони не будуть захоплені мінімумом інтенсивності. На рис. 3.16 показано залежність співвідношення швидкостей руху вуглецевих наночастинок від їх розміру.



**Рис. 3.16.** Співвідношення швидкостей руху вуглецевих наночастинок у залежності від їх розміру [284]

З рис. 3.16 можна зробити висновок, що зі збільшенням розміру вуглецевих наночастинок зменшується швидкість руху наночастинок у поздовжньому напрямку (напрямок OZ).

Особливості просторового руху частинок у спекл-полі (а саме швидкість і траєкторія) дозволяють здійснити аналіз структури поля з відновленням його характеристик. Як було вже вище розглянуто, кінцева локалізація наночастинок дозволяє візуалізувати абсолютні (точки сингулярності) та локальні мінімуми інтенсивності поля. Крім того, аналіз просторового руху частинок у часі дає змогу отримати розподіл ще деяких характеристик поля, зокрема розподіл оптичної сили.

З рівняння руху частинки в спекл-полі (3.35) значення оптичної сили може бути виражене як

$$F_{opt} = ma + 6\pi r\eta v. \quad (3.41)$$

Спостережувані параметри руху частинок у часі (швидкість і прискорення) уможливлють відновлення розподілу значень оптичної сили.

У проєкціях на координати  $x, y$  компоненти оптичної сили можна виразити так:

$$F_{opt_x} = ma_x + 6\pi r\eta v_x \sim \frac{\Delta I_x}{\Delta x}, \quad (3.42)$$

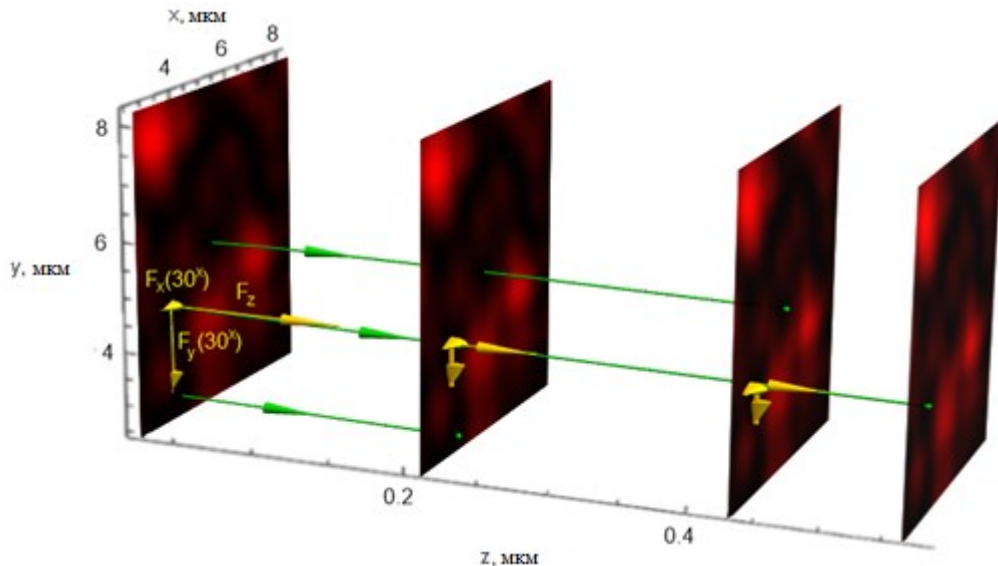
$$F_{opt_y} = ma_y + 6\pi r\eta v_y \sim \frac{\Delta I_y}{\Delta y}, \quad (3.43)$$

а загальне значення оптичної сили

$$F_{opt} = \sqrt{F_{opt_x}^2 + F_{opt_y}^2} \sim \frac{\Delta I}{\Delta s}, \quad (3.44)$$

де  $\Delta s = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$ .

На рис. 3.17 показано фрагмент поля з траєкторією руху вуглецевих наночастинок під дією результуючої оптичної сили до моменту захоплення оптичним вихором (сингулярність поля) в 3D-просторі.

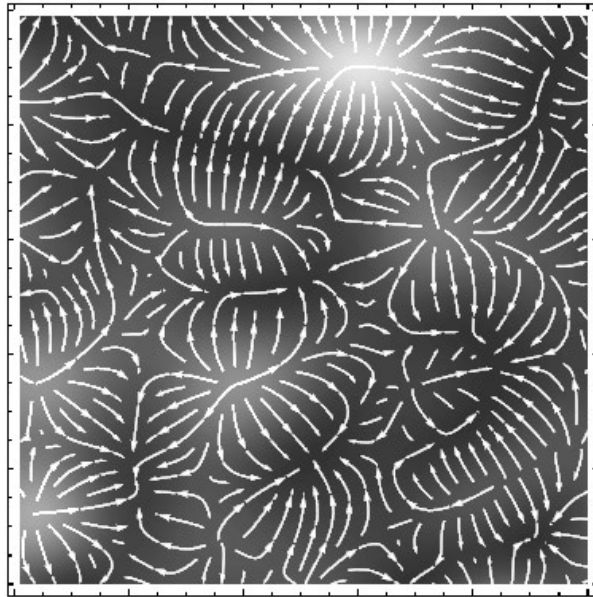


**Рис. 3.17.** Демонстрація фрагмента поля, в якому показано траєкторію руху вуглецевих наночастинок під дією результуючої оптичної сили (жовті лінії зі стрілками):  $F_x, F_y$  – компоненти оптичної сили, які виникають у поперечній площині ( $F_{grad}$ );  $F_z$  – у поздовжньому напрямку ( $F_{abs}, F_{scatt}$ ). Сили в поперечній площині показані в масштабі  $30^\times$ . Зелені лінії зі стрілками позначають траєкторію руху вуглецевих наночастинок

Зазначимо, що напрямки дії компонент оптичної сили змінюються в залежності від природи сил. Так, у поперечній площині (ХОУ) (рис. 3.17) рух вуглецевих наночастинок визначається градієнтною компонентою результуючої оптичної сили. У площині ХОZ (рис. 3.17) рух вуглецевих наночастинок задається поглинаючою і розсіюючою компонентами результуючої оптичної сили, тобто напрямком дії вектора Умова–Пойнтінга [274]. При аналізі оптичних сил у площині ХОУ дія поглинаючої і розсіюючої компонент результуючої оптичної сили не проявляється [274].

На приклад, на рис. 3.18 наведено розподіл силових ліній поперечної (градієнтної) складової оптичної сили. Силкові лінії показують напрямки руху частинок у спекл-полі. Величина оптичної сили в кожній точці поля пропорційна

значенню інтенсивності. Величина та напрям дії оптичної сили може бути відновлено за характеристиками просторово-часового руху частинок.



**Рис. 3.18.** Поле силових ліній (потоків) поперечної (градієнтної) компоненти оптичної сили в модельованому спекл-полі

Відновлений розподіл значень та напрямків оптичної сили дозволяє відтворити розподіл інтенсивності спекл-поля, виходячи з того, що оптична сила (в даному випадку – поперечна її складова) пропорційна градієнту інтенсивності поля:  $F_{opt} \sim \frac{dI}{ds}$ .

Тоді зміна інтенсивності поля на  $i$ -тому інтервалі часу  $\Delta t_i$  буде пропорційною:

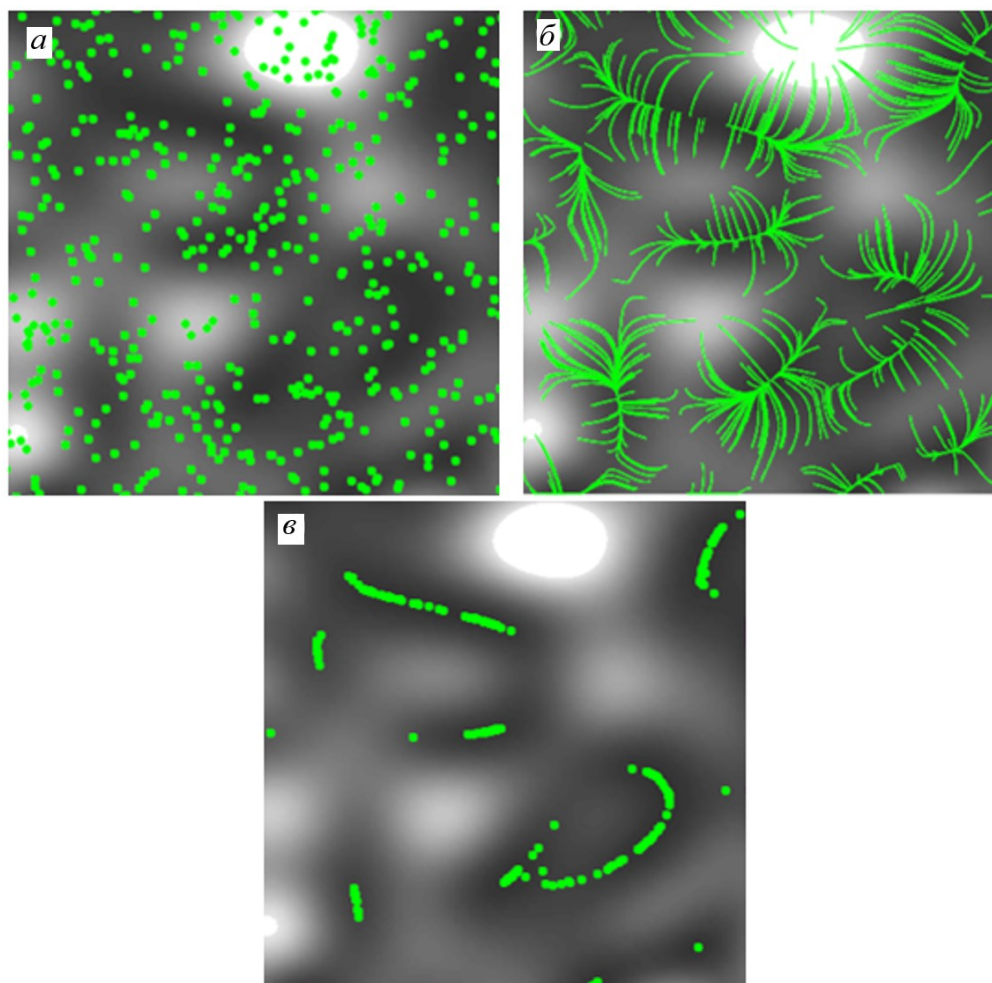
$$\Delta I_i \sim F_{opt_i} \Delta s_i, \quad (3.45)$$

а значення інтенсивності буде визначатися шляхом дискретного інтегрування:

$$I_i \sim \sum_i F_{opt_i} \Delta s_i. \quad (3.46)$$

На практиці дискретне інтегрування проводилося так: будувалася функція залежності оптичної сили від шляху  $F_{opt}(s)$ , що підлягала подальшому, вже неперервному інтегруванню. В результаті отримується залежність інтенсивності як функції шляху  $I(s)$ . Знаючи координати руху частинки для кожного інтервалу часу  $\Delta t_i$  ( $i$  для кожного інтервалу шляху  $\Delta s_i$ ), можна перейти до координатного розподілу значень інтенсивності  $I(x, y)$ .





**Рис. 3.19.** Положення частинок у часі: *a*– початкове положення частинок; *б*– треки вуглецевих наночастинок; *в*– кінцеве положення наночастинок [284]

Результати моделювання показано на рис. 3.19. Тут випадково зважені вуглецеві наночастинки (рис. 3.19, *a*) рухаються під дією оптичних сил (рис. 3.19, *б*) і збираються в областях мінімуму інтенсивності із сингулярностями та областях мінімуму інтенсивності, в яких відсутні сингулярності (рис. 3.19, *в*) [285–288]. Для областей із мінімумом інтенсивності, в яких відсутні точки сингулярності, спостерігається значно менша кількість вуглецевих наночастинок, їх концентрація і, відповідно, інтенсивність люмінесценції.

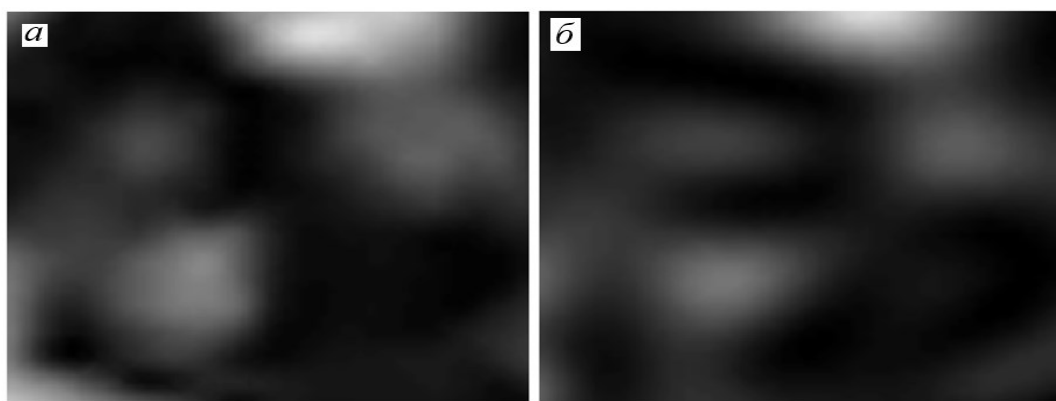
### 3.6 Відтворення розподілу інтенсивності оптичного поля

Відтворення розподілу інтенсивності оптичного поля, розсіяного досліджуваним об'єктом, здійснювалося шляхом аналізу треків вуглецевих наночастинок (їх довжини та напрямку). Рух вуглецевих наночастинок зобумовлений силою (рис. 3.13), яка

залежить від співвідношення компонент результуючої оптичної та механічної сил в поперечній площині та в поздовжньому напрямку [256; 257] ( $F_x, F_y, F_z$ ), що, в свою чергу, визначається впливом градієнтної, розсіюючої та поглинаючої компонент оптичної сили та сили Стокса на рух вуглецевої наночастинки.

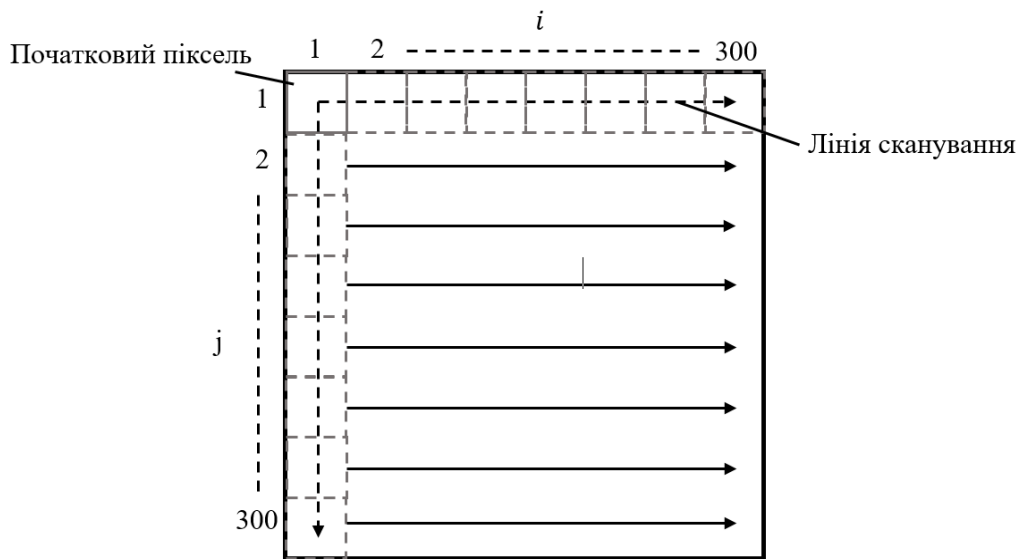
Напрямок кожної зі складових оптичної сили суттєво відрізняється. Якщо розглянути поперечну площину (ХОУ), то градієнтна складова результуючої оптичної сили (3.16) буде визначальною. У поздовжньому напрямку ХОZ рух вуглецевих наночастинок задається поглинаючою (3.16) та розсіюючою компонентами результуючої оптичної сили (3.16), тобто за напрямками дії вектора Умова–Пойнтінга. Напрямок дії результуючої оптичної сили (3.15) змінюється в залежності від градієнта внутрішніх енергетичних потоків та від напрямку дії вектора Умова–Пойнтінга.

Спільний розв'язок рівняння руху для  $i$ -ї частинки (3.39) та зміни координат частинок протягом часу (3.40) дає можливість попіксельно відновити розподіл інтенсивності оптичного поля через аналіз локалізації вуглецевих наночастинок, що зареєстровано CCD-камерою (рис. 3.20). Початковий момент спостереження береться за нульове значення. Результат реконструкції розподілу інтенсивності поля буде залежити від кількості (концентрації) вуглецевих наночастинок (500 вуглецевих наночастинок), які беруть участь у моделюванні. В експерименті концентрація наночастинок у водному розчині регулювалася його оптичною щільністю (розділ 2, п. 2.1, формула (3.2)). На рис. 3.20 зображено оригінальне оптичне поле та відновлене оптичне поле досліджуваної поверхні.



**Рис. 3.20.** Промодельоване оригінальне оптичне поле  $a$  та відновлене оптичне поле  $b$  досліджуваної поверхні

Для аналізу точності відновлення розподілу інтенсивності оптичного поля здійснювалась оцінка величини інтенсивності в кожній точці інтенсивності оригінального (рис. 3.20, а) та відновленого оптичних полів (рис. 3.20, б). При аналізі проводили нормування інтенсивності зображення із наступним покроковим аналізом всього зображення за алгоритмом, відображеним на рис. 3.21 [289–293]. Межа величини нормованої інтенсивності від 0 до 1, крок зміщення по зображенню дорівнює 1 пікселю. Розмір оптичного поля 30 x 30 мкм<sup>2</sup> (300 x 300 пікселів), який достатній для перевірки запропонованого в дисертаційній роботі підходу до діагностики складного оптичного поля.



**Рис. 3.21.** Схема покрокового аналізу оригінального оптичного поля та відновленого оптичного поля

Абсолютна та відносна похибки для інтенсивності оригінального та відновленого поля розраховується так:

$$\bar{\Delta}_I = \frac{\Delta_{11,I} + \Delta_{21,I} + \dots + \Delta_{ij,I}}{m} \quad (3.47)$$

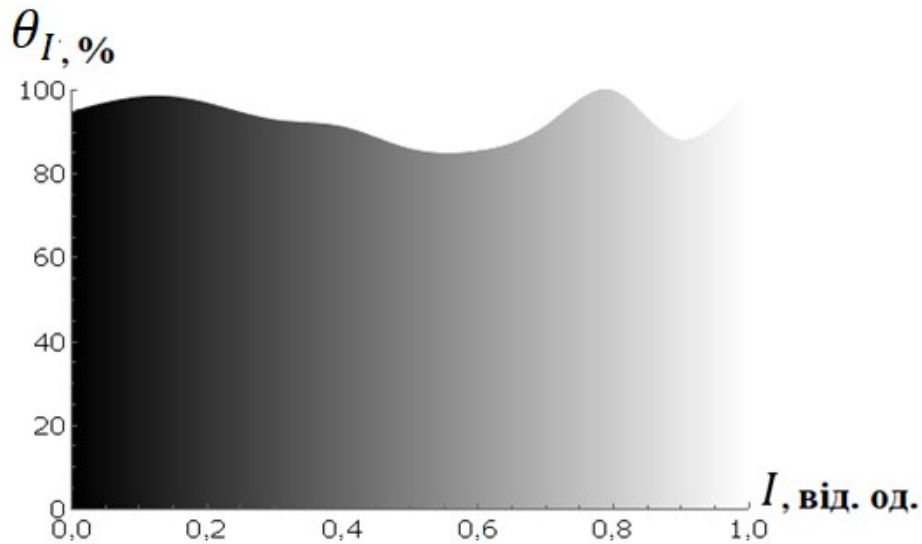
$$\delta_I = \frac{\bar{\Delta}_I}{I_{max,Ориг.}} \cdot 100\% \quad (3.48)$$

де  $\Delta_{ij,I} = |I_{ij,Ориг.} - I_{ij,Відн.}|$  – абсолютна похибка, аналізується у  $i$ -рядку та  $j$ -стовпцю, відповідно до  $ij$ – вибраного пікселя;  $I_{ij,Ориг.}$  – нормована інтенсивність оригінального оптичного поля;  $I_{ij,Відн.}$  – нормована інтенсивність відновленого оптичного поля;  $\bar{\Delta}_I$  – середнє значення абсолютної похибки;  $I_{max,Ориг.}$  – максимальне значення інтенсивності оригінального оптичного поля.

Оцінка зображення здійснювалось за відсноною похибкою по всьому зображенню:

$$\delta_I = 4 \%$$

На рис. 3.22 показано залежність точності  $\theta_I$  відтворення інтенсивності, як порівняння з інтенсивністю оригінального оптичного поля.



**Рис. 3.22.** Точність відновлення інтенсивності

Як бачимо з рис. 3.22, точність відтворення інтенсивності змінюється в інтервалі від 90% до 97%, демонструючи досить високу точність запропонованого алгоритму відтворення інтенсивності.

### **3.7 Відновлення фази за допомогою перетворення Гільберта з отриманням фазової карти оптичного поля**

В оптиці значна увага приділяється розв'язанню фазової проблеми, зокрема у задачах діагностики структури об'єкти в мікроскопії, в задачах розпізнавання образів, кодування даних, зберіганні та передачі даних, телескопії, астрофізиці та біомедичній оптиці [217; 289–303]. Традиційними методами отримання фазової інформації зі спекл-картини оптичних полів є використання інтерференційних [217] та голографічних [160; 303] методів. Існують нетрадиційні методи та підходи, такі як: підходи сингулярної оптики [157; 161], кореляційний метод [217], метод із використанням перетворення Гільберта [154; 193; 289–293; 304] та інші. Аналіз вище–наведених підходів та методів відтворення фазової інформації забезпечує

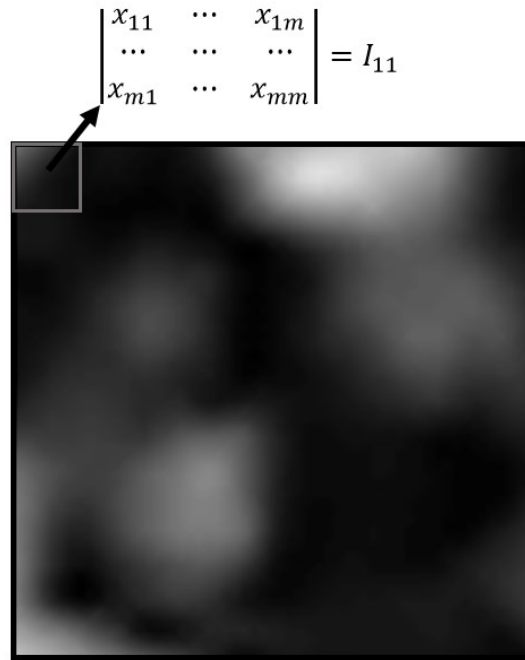
точність відтворення, що не перевищує 80–90 %.

Спекл-поле, яке виникає при відбиванні оптичного випромінювання від досліджуваної поверхні (шорсткої поверхні), містить сингулярності, сідлові точки, мінімуми та максимуми інтенсивності, які формують скелетон оптичного поля [154; 283–293]. Скелетон оптичного поля є структурою, яка інваріантна (або незмінна) до будь-якої зміни системи координат і забезпечує повне уявлення про об'єкт дослідження та оптичне поле [154; 289–293]. Рух частинок або самого середовища викликає зміну в спекл-картині та положення скелетона оптичного поля, тому спостерігається кореляція між розташуванням сингулярних точок та просторовим положенням досліджуваного об'єкта.

У нашій дисертаційній роботі для відновлення фазової інформації, що міститься в оптичному полі, зареєстрованому від досліджуваної поверхні, запропоновано використання вуглецевих наночастинок та перетворення Гільберта [154; 274; 284; 305–311]. Перетворення Гільберта [305] дає змогу відновити інформацію про фазовий розподіл досліджуваного оптичного поля. Використовується двовимірне дискретне перетворення Гільберта для відновлення фазової інформації з дотриманням знакового принципу. Фіксований розподіл вуглецевих наночастинок дозволяє визначити локалізацію точок мінімуму інтенсивності, причому за величиною інтенсивності люмінесценції відокремити точки сингулярності та точки мінімуму інтенсивності.

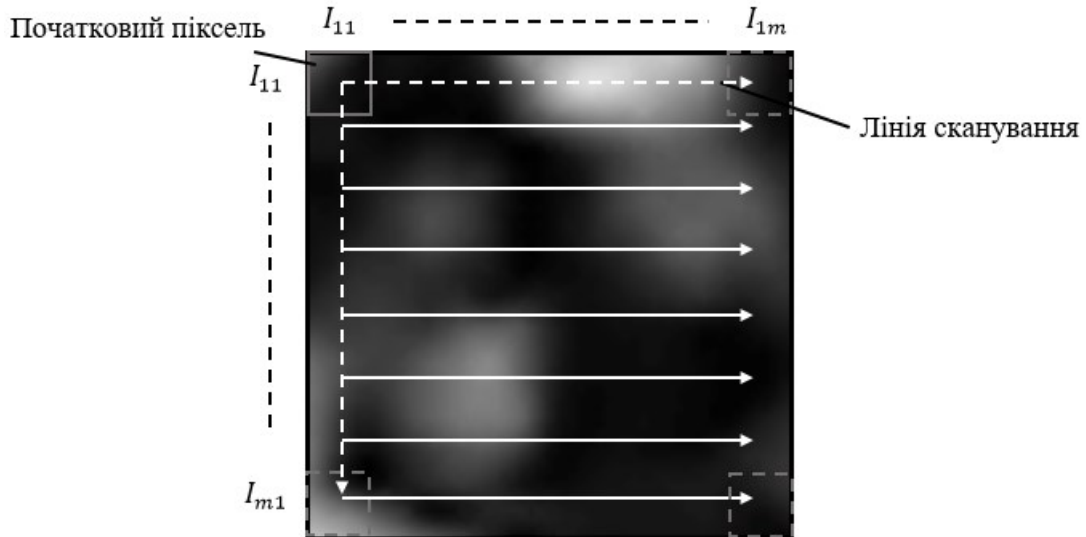
Математична обробка зареєстрованого спекл-поля з використанням перетворення Гільберта дозволяє реконструювати фазову карту всього об'єкта. Площа аналізу лишається без змін, розміром  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$  (рис. 3.20, б). Програмний пакет МАТНЕМАТІСА дозволяє нам відновити фазу, застосовуючи фільтр Гільберта [193; 304] до розподілу інтенсивності досліджуваного спекл-поля.

Аналіз реконструйованого розподілу інтенсивності оптичного поля (рис. 3.20, б) здійснювався попіксельно з використанням «віконного» перетворення Гільберта (із вибраним ядром перетворення). При скануванні зображення отримувалося вікно розміром  $t \times t$ , в якому кожен елемент вікна відповідав за певну величину інтенсивності, що формувалося у вигляді матриці  $I_{11}$  (рис. 3.23) [292].



**Рис. 3.23.** Схема аналізу відновленого оптичного поля

Далі це вікно переміщувалося з початкового положення по горизонталі та вертикалі з кроком в один піксель, що приводило до отримання набору матриць  $I_{11}, \dots, I_{mm}$ , зображених на рис. 3.24.



**Рис. 3.24.** Схема попідсільного аналізу відновленого оптичного поля

Вибір ядра моделювання «віконного» перетворення Гільберта здійснювався, виходячи з реалізованої точності відтворення фазової карти. Так, при використанні ядра моделювання в котангенсній формі точності відтворення фазової карти складало величину приблизно 91% – 97% [293]. Для ядра в синусоїдальній формі реалізуються точність відтворення від 87% до 94% [293].

Під час моделювання було використано ядро двовимірного дискретного перетворення Гільберта, яке представлялося у вигляді котангенсу [287; 288; 306].

$$SI = \frac{2}{N_1 N_2} \sum_{k_1=1,3,\dots}^{N_1-1} \sum_{k_2=1,3,\dots}^{N_2-1} SR(k_1 k_2) \left[ \cot \frac{\pi(i_1 - k_1)}{N_1} + \cot \frac{\pi(i_2 - k_2)}{N_2} \right], \text{ де } i_1, i_2 -$$

набуває парні значення;

$$SI = \frac{2}{N_1 N_2} \sum_{k_1=1,3,\dots}^{N_1-1} \sum_{k_2=1,3,\dots}^{N_2-1} SR(k_1 k_2) \left[ \cot \frac{\pi(i_1 - k_1)}{N_1} + \cot \frac{\pi(i_2 - k_2)}{N_2} \right], \text{ де } i_1 \text{ набуває}$$

парні значення, коли  $i_2$  – непарні;

$$SI = \frac{2}{N_1 N_2} \sum_{k_1=1,3,\dots}^{N_1-1} \sum_{k_2=1,3,\dots}^{N_2-1} SR(k_1 k_2) \left[ \cot \frac{\pi(i_1 - k_1)}{N_1} + \cot \frac{\pi(i_2 - k_2)}{N_2} \right], \text{ тут } i_1 \text{ набуває}$$

непарні, а  $i_2$  – парні значення;

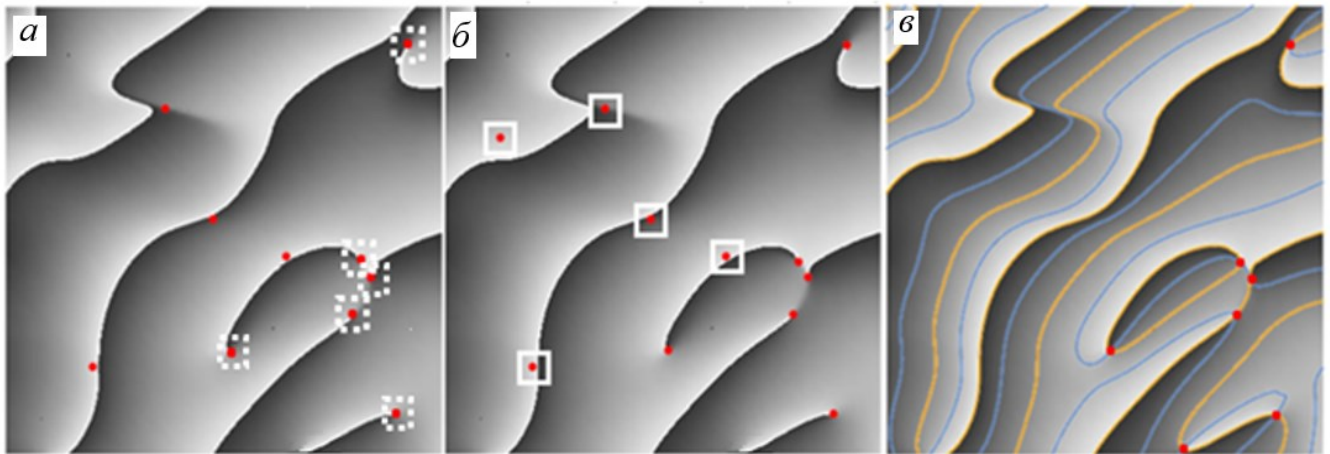
$$SI = \frac{2}{N_1 N_2} \sum_{k_1=1,3,\dots}^{N_1-1} \sum_{k_2=1,3,\dots}^{N_2-1} SR(k_1 k_2) \left[ \cot \frac{\pi(i_1 - k_1)}{N_1} + \cot \frac{\pi(i_2 - k_2)}{N_2} \right], \text{ тут } i_1 \text{ та } i_2$$

набувають непарні значення.

Відповідна фазова карта зображена на рис. 3.25, *а*. Використання перетворення Гільберта не відтворює всю інформацію про розподіл сингулярностей. Отже, для відтворення сингулярностей використання перетворення Гільберта недостатньо. Червоні точки в білих штрихпунктирних квадратах (рис. 3.25, *а*) позначають положення сингулярностей, які були втрачені при відновленні фазової карти. Інформація про розподіл сингулярностей отримується з розподілу та з локалізації вуглецевих наночастинок по їх люмінесценції.

Відтворення повної картини про розподіл сингулярностей стало можливим лише з використанням вуглецевих наночастинок через аналіз їх люмінесценції. Цей розподіл накладався на відтворену фазову карту, отриману в процесі моделювання з використанням перетворення Гільберта (рис. 3.25, *б*). Червоні точки, які зображені на рис. 3.25, *б*, є результатом перерозподілу вуглецевих наночастинок в оптичному полі. Червоні точки в білих квадратах (рис. 3.25, *б*) позначають положення мінімуму інтенсивності без сингулярностей.

Для оцінки достовірності отриманих результатів будувався фазовий розподіл через оцінку дійсної та уявної частин комплексної амплітуди поля, що зображено на рис. 3.25, *в*).

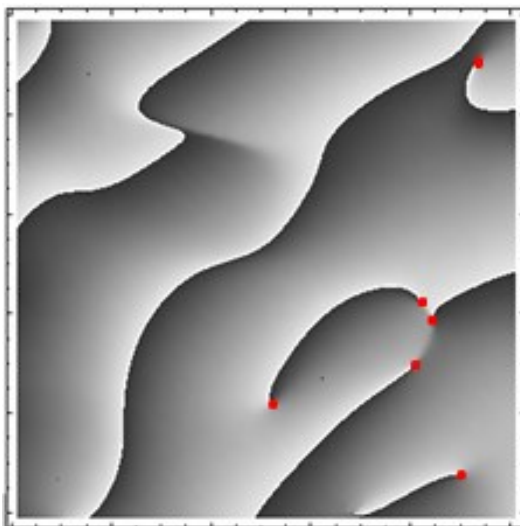


**Рис. 3.25.** Фазова карта, отримана за допомогою перетворення Гільберта (*a*, *б*) та через перерахунок комплексної амплітуди поля з отриманими точками мінімуму інтенсивності з сингулярностями (червоні точки) (*в*). На рисунку *a* відмічено червоними точками в білих штрихпунктирних квадратах точки мінімуму інтенсивності із сингулярностями, на рисунку *б* відмічено червоними точками в білих суцільних квадратах точки мінімуму інтенсивності без сингулярностей

Похибка результатів відновлені фазового розподілу з використанням традиційних математичних методів перерахунку фази [154; 288; 307; 308; 311] через значення дійсних і уявних частин амплітуди комплексного поля (див. розділі 3, пункт 2) та використання перетворення Гільберта [307–311] становить близько 6%. У цьому випадку точність відтворення фазової карти із сингулярностями оптичного поля зростає до 96%. Оцінку цієї похибки проводили піксель за пікселем, визначаючи відхилення фази на фазовій карті, реконструйованій за допомогою перетворення Гільберта, від значень, отриманих за допомогою традиційних математичних методів, за підходом, що використовувався для оцінки точності відтворення інтенсивності.

Реконструйовану фазову карту, отриману за допомогою перетворення Гільберта з нанесенням положення вуглецевих наночастинок, зображеному на рис. 3.26.





**Рис. 3.26.** Реконструйована фазова карта, отримана за допомогою перетворення Гільберта, із нанесеним положення вуглецевих наночастинок у точках мінімуму інтенсивності із фазовими сингулярностями (червоні точки)

Отже, визначення місця розташування вуглецевих наночастинок за допомогою фіксації їх люмінесценції значно поліпшує загальну картину фазового відновлення досліджуваного об'єкта завдяки високій точності відтворення інформації про локалізацію сингулярностей.

### Висновки до розділу 3

1. Серед проаналізованих контактних і безконтактних методів (механічних та оптичних) дослідження структур поверхні з мікро- (нано-) неоднорідностями, із врахуванням переваг та недоліків розглянутих методів, виділено кореляційно-оптичний метод, в якому для діагностики фазово-неоднорідних поверхонь як зонд поверхні запропоновано використання вуглецевих наночастинок. Це дозволило дослідити оптичне спекл-поле, отримане при взаємодії випромінювання із фазово-неоднорідним об'єктом, з наступним відтворенням інформації про розподіл неоднорідностей поверхні, а також підвищити точність визначення локалізації точок мінімуму інтенсивності із сингулярностями та без сингулярностей.

2. Вивчено дію оптичних, механічних та броунівських сил на рух вуглецевих наночастинок в оптичному спекл-полі, з чого можна стверджувати, що рух вуглецевих наночастинок з боку оптичного поля зобумовлений переважною дією

градієнтної компоненти оптичної сили у поперечному напрямку (ХОУ), поглинаючої та розсіюючої компоненти оптичних сил у поздовжньому напрямку (ХОZ); підбрано температурну умову (або температурний режим роботи He–Ne-лазера) (22 °С), при якій величина броунівської сили буде мінімальною, визначено швидкість та траєкторії руху вуглецевих наночастинок різних розмірів в оптичному полі під дією внутрішніх потоків енергії з подальшим відновленням розподілу інтенсивності оптичного спекл-поля.

3. Відновлення фазової інформації за допомогою перетворення Гільберта характеризується суттєвим недоліком, що полягає у втраті інформації про розподіл точок мінімуму інтенсивності з сингулярностями та без них. Використання вуглецевих наночастинок як способу візуалізації точок мінімуму інтенсивності з сингулярностями та без них дозволяє збільшити точність відтворення повної фазової карти оптичного поля до 96%.

## РОЗДІЛ 4

### ДІАГНОСТИКА НАДГЛАДКИХ ПОВЕРХОНЬ

#### 4.1 Основи створення підкладок електронних приладів

В останні роки спостерігається значний прогрес розвитку нової галузі оптичної технології, яка спрямована на створення тонких, легких і гнучких електронних елементів [211; 312; 313]. У зв'язку з цим до матеріалів, які використовуються для виготовлення таких електронних елементів, висуваються додаткові вимоги, як і для способів їх виготовлення. Основною проблемою у створенні таких пристроїв є скляні підкладки, які виготовлені із халькогенідного, галогенідного або інших видів скла, що являє собою основу для дисплеїв, сенсорних датчиків, фотоелектронних пристроїв, тонкоплівкових транзисторів, освітлювальних елементів. Зі зростанням ступеня інтеграції пристроїв вплив підкладок на функціональність пристроїв стає більш чутливим, а підкладки – більш тонкими. Врахування механічних та оптичних властивостей підкладок стає важливим ще на початкових етапах виробничого процесу виготовлення відповідних пристроїв.

На приклад, досліджувана скляна поверхня підкладки, що може бути використана для виготовлення сучасних екранів мобільних телефонів та РК-екранів, має набір властивостей: інертність скла та стійкість до хімічних речовин, таких як кислотні розчини, що використовуються в процесі фотолітографічного травлення; чистота поверхні, вільна від сторонніх матеріалів або частинок на скляній поверхні; стабільність скла під час тривалого зберігання перед використанням; електростатичний заряд або електростатичний розряд та адгезія на підкладці.

Якісно підготовлені та відповідно підібрані скляні підкладки забезпечують необхідну герметичність, достатню термічну стійкість і необхідні оптичні властивості, які визначаються розміром та структурою поверхні підкладки. Діагностика таких поверхонь з точки зору їх якості та оцінки структури неоднорідності поверхні підкладки важлива при створенні скляних підкладок для тонких багатофункціональних екранів [314].

У теперішній час як підкладки для дисплеїв використовуються текстурні поверхні [315], які характеризуються шорсткістю поверхні в діапазоні від 5 нм до 75 нм, довжина

кореляції текстури таких поверхонь знаходиться в діапазоні від 5 нм до 150 нм. Як було зазначено у п. 3.1 третього розділу серед існуючих методів, які широко використовуються для діагностики шорстких поверхонь, можна виділити контактні та безконтактні методи. В контактних методах вимірювання використовуються профілометри або АСМ [316; 317] із точністю вимірювання неоднорідностей поверхні до 5 нм. Однак недоліком цих методів є пошкодження поверхні підкладок під час вимірювання через контакт між зондом і поверхнею [213; 316]. Оптичні методи безконтактні – неруйнівні. В оптичних методах інформація про шорсткість поверхні міститься в оптичному пучку, за допомогою якого здійснюється зондування досліджуваної поверхні [214]. Серед оптичних методів найбільш поширені методи [318] з використанням оптичних профілометрів [319; 320], інтерференційних методів [216; 218; 321; 322], кореляційно-оптичних методів [230; 231], а також методи, які засновані на вимірюванні кутового розподілу розсіяного випромінювання [224]. Саме оптичні методи дозволяють здійснювати постійний онлайн-моніторинг стану поверхні в ході технологічного процесу. Як правило, застосовність таких методів обмежується поперечною роздільною здатністю, яка визначається критерієм Релея [321; 328].

Зі зменшенням масштабу неоднорідності поверхні безконтактні методи стають недостатніми щодо їх точності та роздільної здатності. Такі проблеми виникають при використанні технологій скляних панелей для плоских екранів, функціональних блоків сучасних сенсорних дисплеїв, в екранах моніторів і телевізорів, де легкість і гнучкість є одними з основних вимог, поряд із високою оптичною трансмісією, герметичністю, термічною стійкістю і якістю поверхні [211; 312–314; 323]. Тому виникає необхідність у пошуках нових підходів і методів контролю та діагностики таких поверхонь.

У пункті 3.4.1 того ж третього розділу запропоновано новий оптичний метод, який дозволяє перевірити й оцінити ступінь неоднорідності поверхні по висоті, величина неоднорідності при цьому складає приблизно  $\sim 2$  мкм. Для вивчення структури таких поверхонь було запропоновано використовувати вуглецеві наночастинки [5; 154; 274] розміром приблизно 50-70 нм, зі значним поглинанням на довжині хвилі 405 нм і мінімальним поглинанням на довжині хвилі лазерного

випромінювання He–Ne. Опис синтезу таких частинок та аналіз їх основних оптичних властивостей подано у розділі 2 цієї дисертаційної роботи. Як було нами продемонстровано, такі частинки локалізувались у точках сингулярностей оптичного поля під дією градієнтної компоненти оптичної сили. Значна люмінесценція частинок в жовто-зеленій області спектра дозволила візуалізувати їх розташування. Таким способом були зафіксовані структуроутворюючі точки оптичного поля (точки сингулярності), що дозволило реконструювати інтенсивнісний і фазовий розподіли оптичного поля, практично в режимі реального часу. Отриманий розподіл використовувався для оцінки розподілу неоднорідності шорсткої поверхні. Однак цей метод дозволяє вивчити поверхні, розмір неоднорідностей яких співмірний з довжиною хвилі.

Для скляних підкладок, які характеризуються більш тонкою зовнішньою структурою ( $\ll 2$  мкм), необхідно розробити інші, точніші та надійніші методи оцінки рівня неоднорідності поверхні по висоті. У сучасній літературі перспективні підходи до аналізу структури поверхні описані на основі поєднання світлового секційного мікроскопа та системи комп'ютерного бачення [324], з використанням ефектів деполяризації в методах інтерференції [325], які пропонують нові безконтактні методи діагностики поверхневих неоднорідностей і можуть бути застосовані для дослідження тонких екранів. Однак існує основне обмеження, пов'язане з поперечною роздільною здатністю, що залежить від висоти неоднорідностей поверхні [326].

Пошук шляхів подолання труднощів, пов'язаних з обмеженістю по поперечній роздільній здатності, привів до нового рішення, представленого у цій дисертаційній роботі. Тут пропонується використовувати люмінесцентні властивості вуглецевих частинок як чутливих зондів рельєфу поверхні. Запропонований метод може бути реалізований із тими самими ж вуглецевими наночастинками, що використовувалися для візуалізації сингулярностей структури світлового поля [323], яке показує ефективне поглинання на довжині хвилі 405 нм та інтенсивну люмінесценцію світла на рівні 530 нм. Слід акцентувати про ще одну характерну властивість вуглецевих наночастинок – це наявність дипольного моменту, експериментальну демонстрацію якого здійснено у роботі [327]. Ця властивість використовується для можливого

позиціювання вибраної наночастинки на досліджуваній поверхні. Далі вибрана частинка може бути утримана у будь-якій точці поверхні за допомогою спеціально підібраного оптичного пінцета [328]. Для реалізації необхідної поперечної маніпуляції можна використати методи, які, зокрема, використовуються для маніпуляції зондом в АСМ [316]. Використання підходу АСМ також дозволяє виділити окрему наночастинку. Оптичний вихровий пучок зумовлює гасіння люмінесценції сусідніх частинок для поліпшення контрасту картини розподілу інтенсивності. Пінцетом частинка утримується у горизонтальній площині, тобто горизонтальне положення визначається пінцетом, а вертикальне – локальною висотою поверхні. Зафіксована наночастинка опромінюється сильно сфокусованим лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 405 нм. Цей пучок збуджує люмінесценцію вуглецевих наночастинок, інтенсивність якої залежить від відстані між наночастинкою та перетяжкою опроміненого пучка. Отже, виникає можливість отримати інформацію про локальну висоту поверхні.

Цей метод включає в себе кілька етапів:

1. Здійснення аналізу надгладких поверхонь, величина неоднорідностей яких менша за довжину хвилі, з використанням структурованих пучків та вуглецевих наночастинок, які володіють достатнім дипольним моментом, що дозволяє подолати межу поперечної роздільної здатності згідно з теорією Аббе.

2. Моделювання профілю поверхні за допомогою набору висот, які вимірюються для дискретного набору точок.

3. Формування умови градієнтної пастки для фіксації вуглецевих наночастинок у вибраному положенні на досліджуваній поверхні.

4. Визначення висоти неоднорідностей поверхні з використанням структурованих пучків зі значною повздовжньою компонентою, який спричинює люмінесценцію вуглецевих наночастинок.

5. Аналіз та оцінка інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок при скануванні досліджуваної поверхні.

6. Здійснення реконструкції 3D-ландшафту надгладких поверхонь на основі вимірювання величини інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок із подальшим перерахунком висоти неоднорідностей усієї досліджуваної поверхні.

7. Оцінка точності відтворення досліджуваної поверхні, що отримується шляхом порівняння розподілу відтворених висот при орієнтації вуглецевих наночастинок уздовж лінії напруженості зовнішнього електричного поля та перпендикулярно до виділених елементарних ділянок досліджуваної поверхні.

#### **4.2 Тривимірна структура оптичного пучка**

У рамках фундаментальних класичних підходів до опису електромагнітного поля, поляризація у поперечному профілі параксіального світлового променю є однорідна. В параксіальному наближенні коливання вектора напруженості електричного поля обмежене напрямком, який перпендикулярний (поперечний) до напрямку поширення пучка (напрямку вектора Умова–Пойнтінга). Для опису таких пучків використовуються підходи Стокса [317; 324–326].

Для діагностичного та практичного розширення застосування оптичного випромінювання слід вважати, що світловий пучок має тривимірну модову структуру [329; 330]. Для реалізації такої структури необхідно використати просторово неоднорідний і складний поляризаційний розподіл [329-334]. Формується так зване структуроване світло, яке дозволяє досить широко проявити унікальні властивості такого світла в різних практичних застосуваннях [161; 256; 285; 286; 298; 334–338].

У випадку структурованого світла використання класичних двовимірних підходів [325; 332-334] для опису поляризації пучка недостатнє. Для сильно сфокусованого пучка двовимірні підходи [298; 339-341] не застосовуються. Поле, яке сформоване при фокусуванні світлового пучка, набуває тривимірного зображення, оскільки стає актуальною третя, поздовжня компонента поля. Формуються складні тривимірні поляризаційні розподіли, так звані тривимірні світлові ландшафти із складною тривимірною поляризаційною топологією [329; 330]. Прояв поздовжньої компоненти поля при сильному фокусуванні використовується для скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля [298]. Це дозволяє значно збільшити просторову роздільну здатність відповідних діагностичних інструментів і пристроїв. Поліпшення досягається через взаємодію поздовжньої компоненти поля з досліджуваним об'єктом, що дозволяє збільшити межі чутливості методів до значень близько кількох нм.

Традиційні підходи [298; 339–341], розроблені на основі використання параксіальних світлових пучків, неможливо застосовувати для вивчення таких фокальних нанополів через нанорозмірні характеристики і складну топологію досліджуваних розподілів.

Для вивчення сфокусованих полів одна з праць [342] пропонує використовувати анізотропні матеріали. В анізотропних матеріалах за порушеною симетрією взаємодії світло–матеріал, що є синергією (поєднанням) оптичної анізотропії та поляризації просторової структури, здійснюється оцінка руйнування поля та оцінку зміни орієнтації z-компоненти оптичного поля. Таким чином, можна забезпечити дослідження тонкої структури у сфокусованому оптичному полі. Однак використання досить значних по товщині анізотропних середовищ унеможливорює вивчення наноструктури поля. Серед сучасних вимірювальних методів для оцінки наноструктури полів особливу увагу привернув підхід на основі частинок [161], в якому для вимірювання вибраних компонентів поляризації використовується окрема люмінесцентна молекула із фіксованою орієнтацією осі диполя [334]. Цей підхід базується на моделі, яка описує взаємодію частинки зі сфокусованим оптичним полем. При цьому підході немає необхідності в спеціальній конструкції сферичних нанозондів, а перевага полягає в тому, що слід записувати тільки дипольну відповідь наночастинки.

На приклад, у статті [334] пропонується використовувати підхід, який поєднує в собі нанооптику і органічну хімію, для створення моношару органічних молекул, які можуть бути поміщені у сфокусоване світлове поле. Більше того, відгуком на підсвічування цього моношару буде люмінесценція. Реєстрація відповіді здійснюється за допомогою ПЗЗ-камери, вбудованої в АСМ, що дає можливість зареєструвати й вивчити таке нанополе.

З метою вивчення наноструктури поверхні у цій дисертаційній роботі пропонується використовувати сфокусоване оптичне поле із суттєвою z-компонентою (повздовжньою). Зауважимо, що у цьому випадку величина неоднорідності поверхні, яка досліджується, значно менша за довжину хвилі. При цьому враховується геометрія, розмір та оптичні властивості досліджуваного матеріалу [161]. Слід враховувати наявність підкладки як опори зонда наночастинки



[339], що дещо обмежує застосовуваність цього підходу для сфокусованого структурованого світла [334]. Тому здійснюється пошук шляхів дослідження наноструктури полів у фокусі лінзи без будь-яких складних алгоритмів аналізу або постобробки даних.

Результатом комп'ютерного моделювання взаємодії структурованого оптичного поля з наноструктурованою поверхнею стане інформація про розподіл інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок, орієнтованих у поздовжньому напрямку, що дає можливість не тільки відновити структуру неоднорідностей поверхні, а й відтворити її рельєф.

Для оцінки точності відновлення рельєфу поверхні аналізується розподіл інтенсивності при орієнтації диполів вуглецевих наночастинок перпендикулярно елементарним ділянкам профілю як оригінальної, так і реконструйованої поверхні.

### 4.3 Моделювання рельєфу досліджуваної поверхні

Моделювання поверхні пластини здійснюється в програмі MATHMATICA із використанням сплайн-інтерполяції другого порядку [340]. Як зразок, для моделювання вибирається скляна поверхня, для якої середньоквадратичне відхилення профілю ( $R_q$ ) є величиною приблизно 4-10 нм [339; 343]. Для вибраного граничного радіуса кореляції  $r_{corr} = 150$  нм довжина кореляції складає величину  $l_{corr} = 2r_{corr} = 300$  нм, що узгоджується з літературними даними [343].

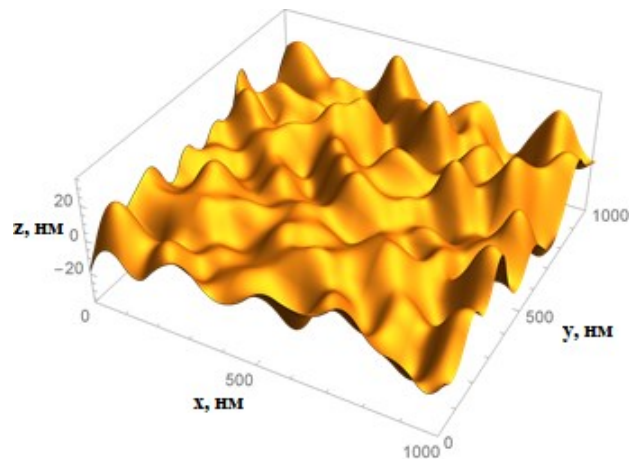
При цьому виконується вимога, що поперечні розміри плями фокусування повинні бути узгоджені з лінійним розміром площадок, тобто пляма повинна бути меншою (принаймні рівною) за величину радіуса кореляції поверхні, відстанню між виступом та впадиною.

Нехай розмір об'єкта складає величину  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, який є достатнім для перевірки запропонованого в дисертаційній роботі підходу до діагностики досліджуваної поверхні. За відомими значеннями  $R_q$  та  $l_{corr}$  генерується двовимірний масив випадкових висот в  $x$ - та  $y$ - напрямках, які рознесені на довжину кореляції. Отримується набір випадкових значень, що підпорядковується закону гауссового розподілу (нормальний розподіл), дисперсія розподілу відповідає значенням

середньоквадратичного відхилення профілю ( $R_q$ ). Використання сплайн-інтерполяції другого порядку дозволяє від отриманого дискретного набору значень перейти до неперервного розподілу, який є моделлю структури неоднорідностей на поверхні пластини (рис. 4.1). Діапазон зміни висоти:  $\pm 20$  нм. Використовується об'єктив із числовою апертурою  $NA = 1,45$ , при цьому діаметр вхідної зіниці становить величину  $D = 23,8$  мм [344].

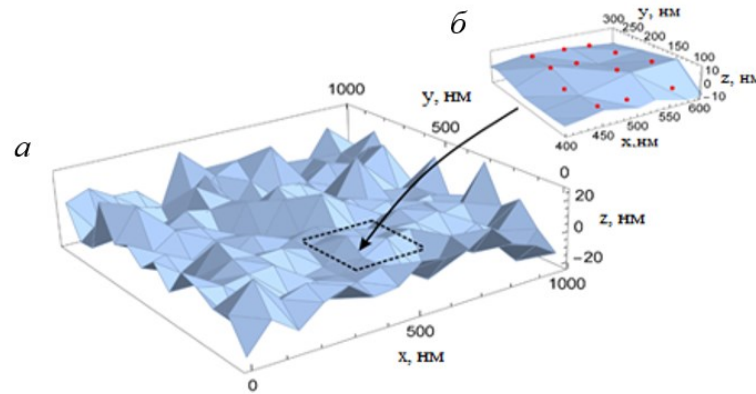
Для гауссового пучка поперечний радіус плями фокусування (перетяжка) пучка визначається як [345]:  $w_f = \frac{\lambda f}{\pi w_0} = 135$  нм, де  $2w_0 = D$ . Для довжини хвилі 405 нм, яка відповідає максимуму поглинання вуглецевих наночастинок [5; 154; 274]:  $2 \cdot w_f = 270$  нм, що узгоджено з граничним радіусом кореляції  $r_{corr} = 150$  нм і поперечною роздільною здатністю [344]:  $R_{x,y} = \frac{0,61 \lambda}{NA} = 170$  нм. При цьому поздовжній розмір плями фокусування, який ототожнюється з глибиною фокусування, становить [346]:  $DOF = \frac{8\lambda}{\pi} \left(\frac{f}{D}\right)^2 = 284$  нм.

Результат моделювання зображений на рис. 4.1.



**Рис. 4.1.** Ділянка поверхні розміром  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup> з радіусом кореляції між неоднорідностями 150 нм

Щоб відтворити рельєф поверхні за допомогою вуглецевих наночастинок, розбиваємо отриманий промодельований розподіл висот досліджуваної поверхні на окремі дискретні ділянки з використанням стандартних функцій `DiscretizeGraphics` або `DiscretizeRegion` середовища Mathematica (рис. 4.2).



**Рис. 4.2.** Приклад опису досліджуваної поверхні набором дискретних ділянок: *а*– досліджувана поверхня; *б*– виділена ділянка для аналізу

Вибір форми, розміру та кількості ділянок визначається умовою отримання однакової площі всіх ділянок, в межах похибки 0,5-1%, з охопленням всієї досліджуваної поверхні. Більше того, розмір ділянок має бути узгодженим із розміром плями фокусування. Результатом розбивки буде набір ділянок, переважно у вигляді прямокутних трикутників. Розміри ділянок відповідають величині приблизно: 75 нм по катетам та 110 нм по гіпотенузі. Середня площа ділянки складає: 0,0281 мкм<sup>2</sup>. Всього таких 338 ділянок, що з імовірністю 92% охоплюють всю досліджувану поверхню.

#### 4.4 Моделювання розподілу вуглецевих наночастинок на поверхні пластини

Як об'єкт дослідження використовуємо гнучку скляну поверхню товщиною до 100 нм [314; 323]. При такій товщині кількість внутрішніх дефектів у пластині незначна, що дозволяє зробити висновок про електричну міцність пластини, яка розташована у зовнішньому електричному полі, а також про оптичну однорідність [347].

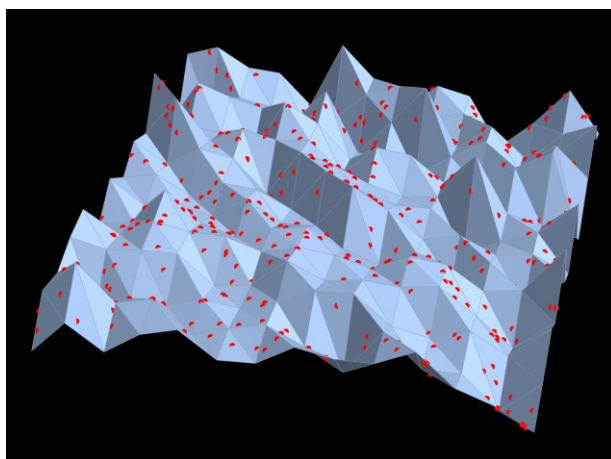
Як уже було зазначено, для визначення висоти неоднорідності поверхні використовуються вуглецеві наночастинок [5; 154; 274] розміром приблизно 50-70 нм, які окрім описаних і використаних для вивчення спекл-поля оптичних властивостей, володіють лінійним дипольним моментом переходу частинки у збуджений стан. Причому орієнтація диполя зберігається навіть у збудженому стані [327].

У твердому стані частинки анізотропія усереднених по ансамблю частинок не

проявляється, а відбувається усереднення орієнтації дипольних моментів після досягнення певного граничного значення. Для рідкого ж середовища лінійний диполь комплексів вуглецевих наночастинок стає актуальним.

За різними даними, в залежності від природи наноструктури вуглецю, величина дипольного моменту змінюється в межах 4-6,5 D, такі значення характерні для непланарних вуглецевих наночастинок на основі шунгітів [348]. У деяких випадках, при вигинах наноструктури вуглецю в конусоподібні просторові утворення, величина дипольного моменту може досягти значної величини до 10-35 D [341]. Наявність змінного дипольного моменту вуглецевих наночастинок дозволяє розширити методи діагностики досліджуваних поверхонь.

Нанесений на поверхню водний розчин зі зваженими вуглецевими наночастинами покриває всю досліджувану поверхню (рис. 4.3), з певною ймовірністю, відбудеться перерозподіл вуглецевих наночастинок по виокремлених ділянках, із розрахунком дві-три частинки на кожен ділянку. Якщо вважати, що частинка володіє деяким дипольним моментом  $\vec{d}$ , то в залежності від кількості випадково розподілених наночастинок на ділянці  $k$ , сумарний дипольний момент буде змінюватися так:  $\vec{d} = \sum_k \vec{d}_k$ . При цьому на довжину вуглецевого ланцюга не накладаються додаткові умови [349].

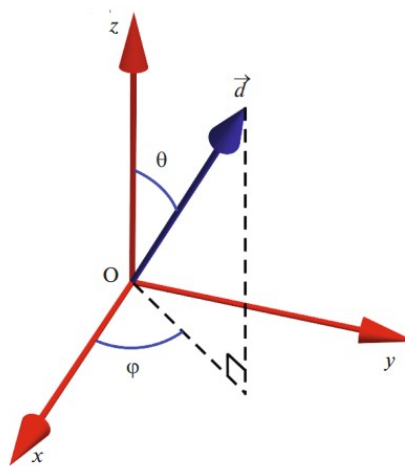


**Рис. 4.3.** Червоними точками відмічені позиції вуглецевих наночастинок на виділеній поверхні

Електричний диполь  $\vec{d}$  наночастинок, що взаємодіє з падаючим електромагнітним полем, виконує роль точкового детектора, збудження якого відбувається через вплив зовнішнього збуджуючого пучка. Орієнтація диполя

вуглецевих наночастинок буде задавати індикатрису розподілу інтенсивності люмінесценції  $I(\theta, \varphi)$ , яка змінюється як  $I(\theta, \varphi) \sim \sum_k |E_k d_k(\theta, \varphi)|^2$ , де  $k = x, y, z$ .  $E_k$  – це компоненти електричного поля сфокусованого збуджуючого пучка.

Індикатриса розподілу інтенсивності люмінесценції різноорієнтованих наночастинок дозволяє відтворити їх орієнтацію. Величина інтенсивності [350–352] визначається віддаленням наночастинок від перетяжки пучка, орієнтацією дипольного моменту наночастинок в площинах  $ZOX$  і  $ZOY$ . Положення дипольного моменту (рис. 4.4) оцінюється полярним кутом  $\theta$  щодо повздовжнього напрямку  $OZ$  і азимутальним кутом  $\varphi$  – кутом, який задає проєкцію диполя в площині  $HOY$  з поперечним напрямком  $OX$ .



**Рис. 4.4.** Орієнтація дипольного моменту вуглецевої наночастинок

Тоді у сферичній системі координат величину дипольного моменту можна записати як  $\vec{d} = \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\varphi \\ \sin\theta \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$ , тим самим задати 3D-орієнтацію наночастинок.

Вимірювання кутового розподілу люмінесценції вуглецевих наночастинок дозволить відтворити просторовий рельєф певних ділянок, обраних для аналізу, а також всієї поверхні.

## 4.5 Відтворення профілю скляної поверхні

### 4.5.1 Використання вуглецевих наночастинок як зонда поверхні

Як зондові наночастинок використовуємо синтезовані нами вуглецеві наночастинок [5; 154; 274] розміром  $2a = 50-70$  нм ( $a$  – радіус наночастинок),

зважені в імерсійній рідині (воді). Для того, щоби описати поверхню, долаючи межу поперечної роздільної здатності Аббе, положення вуглецевих наночастинок повинно бути узгоджено з дискретним зображенням поверхні: досліджувана поверхня буде ділитися на окремі дискретні ділянки, кожна з виділених ділянок буде містити від однієї до трьох вуглецевих наночастинок (рис. 4.3). Відстань між положеннями цих наночастинок визначається їх розміром. Точне місце розташування наночастинок досліджується шляхом фіксації люмінесценції, а визначення положення контролюється методами поперечної маніпуляції.

Для вивчення люмінесценції локалізованих наночастинок було необхідно виділити окрему наночастинку й утримати її у фіксованому положенні. Причому ця фіксація мала бути здійснена з високою точністю.

Нехай діелектрична проникність середовища, в якому знаходяться вуглецеві наночастинок, дорівнює  $\varepsilon$ . Наночастинку радіусом  $a$  треба захопити світловим пучком. Будемо вважати, що  $a$  набагато менша за довжину хвилі пучка  $a \ll \lambda$  [353]. Захоплення частинок досягається через використання спеціального вихрового пучка з градієнтною пасткою. Наслідком дії градієнтної сили цього пучка на наночастинку буде її утримання у вибраній позиції:

$$F = \frac{4\pi}{\varepsilon} \operatorname{Re}(\alpha) \nabla \omega_e, \quad (4.1)$$

де  $\omega_e$  – локальна густина електричної енергії  $\omega_e = \frac{\varepsilon}{16\pi} |\vec{E}|^2$ ;  $\vec{E}$  – вектор напруженості електричного поля та  $\alpha$  – поляризованість наночастинок,  $\operatorname{Re}\alpha = \varepsilon a^3 \operatorname{Re} \frac{\varepsilon_p - \varepsilon}{\varepsilon_p + 2\varepsilon} = \varepsilon a^3 q$ , де  $\varepsilon_p$  – діелектрична проникність наночастинок,  $q = \operatorname{Re}[(\varepsilon_p - \varepsilon)/(\varepsilon_p + 2\varepsilon)]$  – безрозмірний параметр.

Вода як середовище, де локалізовані наночастинок, задається показником заломлення  $n = 1,33$  та діелектричною проникністю  $\varepsilon = n^2 = 1,77$ , тоді як діелектрична проникність наночастинок для довжини хвилі He–Ne-лазера [5; 154; 274; 354] складає величину:

$$\varepsilon_p = (1,95 + 0,79i)^2 = 3,18 + 3,05i. \quad (4.2)$$

Відповідно значення параметра  $q$  визначається як  $q = 0,35$ .

Додатне значення  $q$  означає, що, незважаючи на поглинальний характер, такі

наночастинки затримуються у точках максимуму інтенсивності. Спостерігається ефект оптичного пінцету, який реалізується за допомогою сфокусованого гауссового лазерного пучка з радіально-симетричним комплексним розподілом амплітуд [355].

$$E(r, z) = \sqrt{\frac{8\Phi}{cn}} \frac{1}{b} \exp\left(-\frac{r^2}{2b^2}\right) \exp\left[ik \frac{r^2}{2R} - iar \arctan\left(\frac{z}{z_R}\right)\right]. \quad (4.3)$$

Тут  $\Phi$  – загальний потік енергії пучка (потужність);  $c$  – швидкість світла у вакуумі;  $k = 2\pi n/\lambda$  – хвильове число у середовищі;  $r$  – радіус пучка у поперечній площині перетяжки;  $z$  – поздовжня відстань від площини перетяжки,

$$R \equiv R(z) = \frac{z_R^2 + z^2}{z}, \quad b^2 \equiv b^2(z) = \frac{z_R^2 + z^2}{kz_R}, \quad (4.4)$$

де  $z_R = kb_0^2$  – довжина Релея, а  $b_0$  – радіус перетяжки. Тоді розподіл густини енергії може бути отриманий як

$$\omega_e(r) = \frac{n\Phi}{2\pi c} \frac{1}{b^2} \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right). \quad (4.5)$$

Гradient густини енергії має радіальний напрямок:

$$\frac{\partial \omega_e}{\partial r} = -\frac{n\Phi}{\pi c} \frac{r}{b^4} \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right). \quad (4.6)$$

Поблизу осі  $r = 0$  поперечна gradientна сила може бути апроксимована так:

$$F(r) = -4nq \frac{\Phi a^3 r}{c b^2} \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right) \approx -4nq \frac{\Phi a^3 r}{c b^2}. \quad (4.7)$$

Зазвичай gradientна сила «запобігає» будь-якому позаосьовому зміщенню наночастинки та дозволяє утримувати наночастинку в точці  $r = 0$ . Однак теплові флуктуації можуть надати наночастинці певну енергію, достатню для її відхилення від осі пучка, що призведе до невизначеності положення захопленої наночастинки. Тому треба оцінити умови, за якими досягається необхідна умова локалізації наночастинок. У зв'язку з цим, ми припускаємо, що випадковий зсув наночастинки  $r$  не повинен перевищувати деякої величини  $a$ : це відповідає невизначеності положення наночастинки  $\pm a$ , яка узгоджується із загальною поперечною роздільною здатністю, обмеженою розміром частинки  $2a$ . У цьому випадку потенціальна енергія наночастинки у силовому полі оцінюється як

$$U = 4n \frac{\Phi a^3 a^2}{c b^4 2} = 2n \frac{\Phi}{c} \left(\frac{a}{b}\right)^4 a. \quad (4.8)$$

Оскільки розрахована енергія залежить та змінюється під дією теплових флуктуацій, необхідно порівняти  $U$  із середньою тепловою енергією  $k_B T$ , де  $k_B$  — постійна Больцмана, а  $T$  — абсолютна температура [356]. Потужність  $\Phi$ , необхідна для ефективного утримання наночастинки на осі, отримується так

$$\Phi = \frac{c}{2nq} k_B T \left(\frac{b}{a}\right)^4 \frac{1}{a}. \quad (4.9)$$

Тут виконуються такі умови при дослідженні поверхні:

- Необхідна поперечна просторова роздільна здатність обмежена розміром наночастинки (50–70 нм), тому можна прийняти радіус наночастинки 25 нм.
- Розмір сфокусованого пучка визначається умовами фокусування.
- Мікрооб'єктив, який використовується для фокусування, описується такими параметрами: вхідною зіницею  $D = 23,8$  мм та фокусною відстанню  $f = 14,6$  мм.
- Ширина вхідного гауссового пучка  $b_i = \frac{0.5D}{\sqrt{2}} = 8,4$  мм. Тоді радіус перетяжки сфокусованого пучка [345]:

$$b_0 = \frac{f}{kb_i}. \quad (4.10)$$

де  $k$  — хвильове число, що відповідає довжині хвилі пучка, який формує градієнтну пастку  $\lambda = 633$  нм.

Для випромінювання He-Ne-лазера з  $\lambda = 633$  нм радіус перетяжки сфокусованого пучка становить  $b_0 = 132$  нм. Відповідну залежність величини площі поперечного перерізу пучка зі зміною відстані у поздовжньому напрямку можна оцінити:

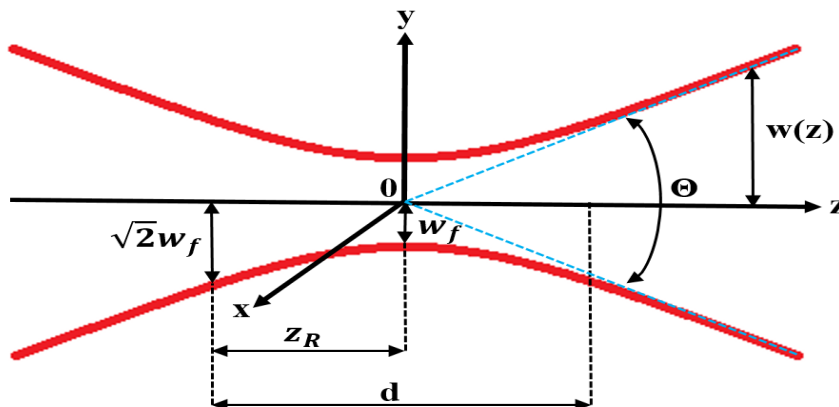
$$b^2(z) = b_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{(kb_0^2)^2}\right) = b_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{230 \text{ нм}}\right)^2\right], \quad (4.11)$$

де  $kb_0^2 = 230$  нм — довжина Релея ( $z_R$ , рис. 4.5) для сфокусованого пучка, який формує градієнтну пастку. Тут  $2kb_0^2$  — глибина різкості сфокусованого пучка ( $d$ , рис. 4.5) [345].

В оптиці довжина Релея або діапазон Релея — це відстань уздовж напрямку поширення пучка від перетяжки до місця, де площа поперечного перерізу



подвоюється. Пов'язаним із цим параметром є глибина різкості  $d$ , яка дорівнює подвоєній довжині Релея. Це відстань вздовж оптичної осі між двома площинами, в межах яких зображення об'єкта можна бачити суб'єктивно різко. Довжина Релея особливо важлива, коли пучки моделюються як пучки Гаусса (рис. 4.5).



**Рис. 4.5.** До пояснення довжини Релея. Ширина гауссового пучка  $w(z)$  як функція  $z$ ;  $w_f$  – перетяжка пучка;  $d$  – глибина різкості;  $z_R$  – довжина Релея;  $\Theta$  – кутова розбіжність пучка

Для збуджуючого випромінювання з  $\lambda = 405$  нм радіус перетяжки сфокусованого пучка становить  $b_0 = 84$  нм. Залежність величини площі поперечного перерізу збуджуючого пучка в поздовжньому напрямку визначається як

$$b^2(z) = b_0^2 \left( 1 + \left( \frac{z}{146 \text{ нм}} \right)^2 \right). \quad (4.12)$$

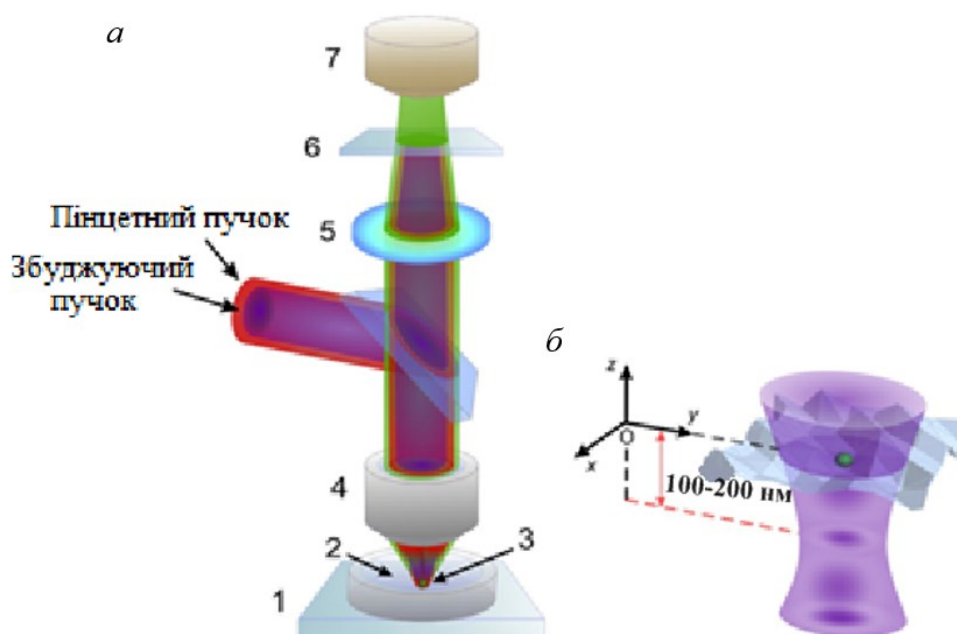
Потужність пучка в області перетяжки ( $b = b_0$ ):

$$\Phi = \frac{1}{2nq} 3 \cdot 10^8 \cdot 4,11 \cdot 10^{-21} \left( \frac{132}{25} \right)^{42} \frac{10^9 \text{ J}}{25 \text{ s}} = \frac{1}{nq} 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ W}. \quad (4.13)$$

Тут  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с при кімнатній температурі  $k_B T = 4,11 \cdot 10^{-21}$  Дж [356].

Відповідно до  $\varepsilon_p$  та  $q$ ,  $1/nq = 2,15$ . Потужність пучка, що діє на наночастинки, складає величину  $\sim 10$  мВт та є такою, що дозволяє частинкам утримуватися на осі пучка з високою ймовірністю (рис. 4.6, а). При збільшенні потужності пучка у 2, 3 або навіть у 10 разів також гарантується надійна поперечна локалізація наночастинки у бажаному місці. Більше того, виходячи з величин  $\Phi$ ,  $D$  та  $f$ , можна припустити, що варіація розміру наночастинки в межах  $a$  ( $\pm 20\%$ ) істотно не змінить умови її захоплення. Необхідні параметри пучка (потужність, ширина) можуть бути легко

відрегульовані. Якщо в поздовжньому напрямку положення наночастинки відхиляється від перетяжки сфокусованого пучка (що виникає через неоднорідність рельєфу поверхні) на  $\pm(0,2-0,3)z_R$ , то радіус пучка відносно площини, де відбувається вимірювання, зростає і набуде значень  $\sim 1,1b_0$ . Це не критично, а наночастинка буде надійно утримуватися оптичним пучком, підбором потужності. Більше того, поздовжнє положення перетяжки сфокусованого пучка кероване: коли наночастинка фіксується у певному поперечному місці, перетяжка регулюється під поверхнею (див. рис. 4.6, б), градієнт енергії буде спрямованим до зразка, тим самим «притискаючи» наночастинку до поверхні. Цей принцип в поєднанні з силами тяжіння та адгезії гарантує контакт наночастинки з поверхнею, так що її вертикальна координата характеризує висоту локальної поверхні, і навпаки, коли наночастинку потрібно перемістити, поперечний переріз перетяжки трохи «підніметься» над поверхнею, що дозволить наночастинці «плавати».



**Рис. 4.6.** Оптична схема для фіксації та збудження вуглецевих наночастинок *а*: 1 – досліджувана пластина; 2 – шар рідини; 3 – вуглецева наночастинка; 4 – мікрооб’єктив; 5 – коліматор; 6 – спектральний фільтр; 7 – CCD-камера. *б* – ілюстрація захоплення вуглецевої наночастинки градієнтною пасткою

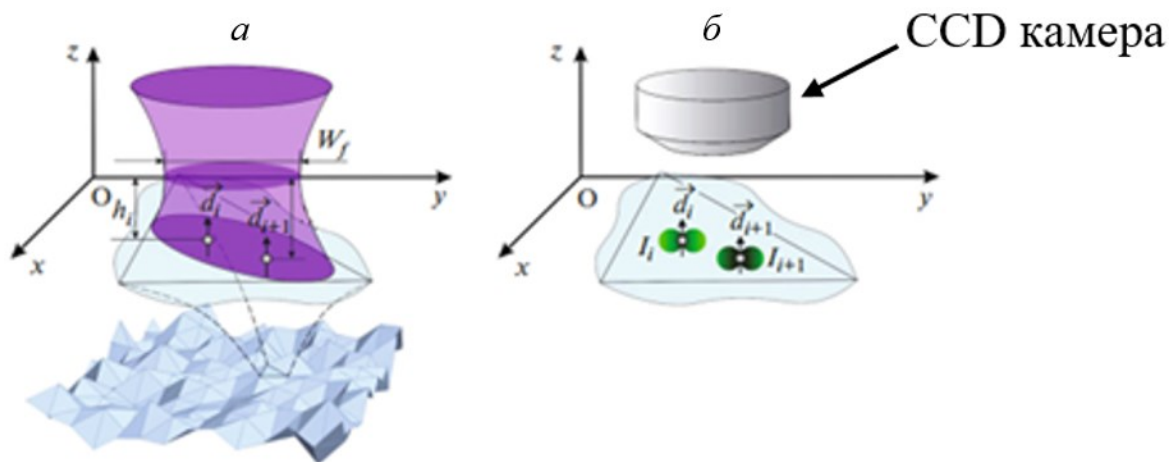
Застосування техніки градієнтного оптичного пінцета дозволить ефективно та контрольовано зафіксувати у певному положенні вибрану люмінесцентну

наночастинку, що далі дає можливість вивчення рельєфу поверхні через оцінку люмінесценції.

#### 4.5.2 Відтворення рельєфу досліджуваної поверхні

Для відтворення профілю досліджуваної поверхні використовуємо два послідовних етапи вивчення поверхні. На кожному етапі використовується зовнішнє електричне поле величиною приблизно:  $10^5$  В/м. На першому етапі вважається, що електричне поле діє на скляну пластинку, на якій є розподілені вуглецеві наночастинки. На другому етапі вважається, що електричне поле діє на чисту пластинку, без нанесених наночастинок. Електричне поле утворюється двома паралельними плоскими електродами. Формується напруга в межах від 100 до 1000 В. Електроди віддалені один від одного на відстань приблизно 1 см.

На 1 етапі дослідження нами визначається розташування впадини та висоти неоднорідностей поверхні, тобто оцінюється відстань досліджуваних ділянок від площини перетяжки гауссового пучка (рис. 4.7).



**Рис. 4.7.** Демонстрація однієї виділеної ділянки з випадковим розподілом паралельно орієнтованих вуглецевих наночастинок ( $i, i + 1$ ) із електричним дипольним моментом  $\vec{d}_i$ , відповідно на відстані  $h_i$  від площини Гаусса: *а*– опромінення ділянки гауссовим пучком із поперечним радіусом  $w_f$ ; *б*– реєстрація інтенсивності люмінесценції ( $I_i$ ) вуглецевих наночастинок

Пластинка із нанесеними на поверхню вуглецевими наночастинками поміщується в зовнішнє електричне поле. Під дією електричного поля відбувається

переорієнтація диполів вуглецевих наночастинок за силовими лініями зовнішнього електричного поля. Як зонд використовується структуроване світло зі значною повздовжньою  $z$ -компонентою поля, що значною мірою знімає обмеження, які накладаються поперечною роздільною здатністю оптичної системи. Взаємодія  $z$ -компоненти поля з паралельно орієнтованими диполями (рис. 4.7, *a*) проявляється у вигляді люмінесценції, інтенсивність якої суттєво відрізняється для різно віддалених ділянок (рис. 4.7, *б*). Відмінності у яскравості люмінесценції дозволяє оцінити координати точок локалізації частинок, що пов'язано зі структурою поверхні. Виникає можливість за висотою вершин площадок (розташування виступів і впадин) відносно базової лінії визначити кути нахилу ділянок і відновити просторовий рельєф поверхні.

Для вимірювання вертикальної координати наночастинок її освітлюють збуджуючим світлом (405 нм), сформованим мікрооб'єктивом. Можна оцінити віддаленість перетяжки пучка від базової площини поверхні. Вона фіксована. Орієнтовно оцінюємо відстань від перетяжки до базової лінії, що може змінюватися в межах 100-200 нм, залежно від структури поверхні (рис. 4.6, *б*). Вибір межі зобумовлений можливістю отримання достатньої повздовжньої компоненти поля. Нехай ця відстань складає 150 нм. У цій геометрії поперечний переріз перетяжки фактично уявний, але це не впливає на світлове поле, що діє на вуглецеву наночастинку. Важливо, що вертикальний градієнт інтенсивності збуджуючого поля створює додаткову поздовжню силу, яка разом із силами, пов'язаними з оптичним пінцетом, запобігають зміщенню наночастинок за межі поверхні. На відміну від оптичного пінцету, положення перетяжки збуджуючого пучка не змінюється, вона знаходиться у фіксованому положенні і є опорним рівнем для вимірювань профілю поверхні. Збуджуючий пучок спричинює люмінесценцію наночастинок, яка реєструється за допомогою CCD-камери. Весь вимірювальний модуль, включаючи мікрооб'єктив, а також оптику запису люмінесценції, встановлено на рухомому столику (рис. 4.6, *a*), що забезпечує тривимірне позиціонування з необхідною поперечною та вертикальною роздільними здатностями.

У цій дисертаційній роботі пропонується використовувати лінійно

поляризований (х-поляризований) гауссовий пучок. Для аналізу внеску поздовжньої та поперечної компонент поля оптична система доповнюється бінарним фазовим дифракційним оптичним елементом [353]. Цій елемент вводить додаткову функцію передачі вихору, яка дозволяє керувати внеском поздовжньої і поперечної компонент електричного поля в осьовий розподіл загальної інтенсивності. Введена передавальна функція вихору із фазовим стрибком дозволяє послабити поперечні компоненти центральної частини і виділити на осі поздовжню компоненту. У той самий час чутливість (величина та значення) поздовжніх компонент зростає, що, власне, й використовується у дослідженнях для утримання частинок у фіксованому положенні над поверхнею.

Розрахунок поля у фокальній площині та за нею здійснюється з використанням співвідношень [357]:

$$\vec{E}(\rho, \varphi, z) = -\frac{if}{\lambda} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} B(\theta, \phi) T(\theta) \cdot \vec{P}(\theta, \phi) \quad (4.14)$$

$$\cdot E_0 \exp[ik(\rho \sin\theta \cos(\phi - \varphi) + z \cos\theta)] \cdot \sin\theta d\theta d\phi.$$

де  $\rho, \varphi, z$  – циліндричні координати фокальної області;  $\theta, \phi$  – сферичні кутові координати вихідної зіниці фокусуєної системи;  $T(\theta)$  – функція аподизації зіниці;  $\alpha$  – апертурний кут, який задається числовою апертурою  $NA$  об'єктива, як:  $n \sin\alpha = NA$ ;  $E_0$  – напруженість електричного поля падаючого пучка.

Поляризаційна матриця для лінійної х-поляризації падаючого пучка має вигляд:

$$\vec{P}(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} 1 + \cos^2\phi(\cos\theta - 1) \\ \sin\phi\cos\phi(\cos\theta - 1) \\ -\cos\phi\sin\theta \end{bmatrix}, \quad (4.15)$$

де  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – хвильове число;  $\lambda$  – довжина хвилі;  $f$  – фокусна відстань;  $B(\theta, \phi) \sim \Omega_B(\phi)$  – функція пропускання вихрових компонентів, причому  $\Omega_B(\phi)$  описує наявність вихрових компонентів у пучку; при  $\Omega_B(\phi) = \cos\phi$  відмінною від нуля буде лише z-компонента.

У цьому випадку напруженість поздовжньої компоненти поля записується так:

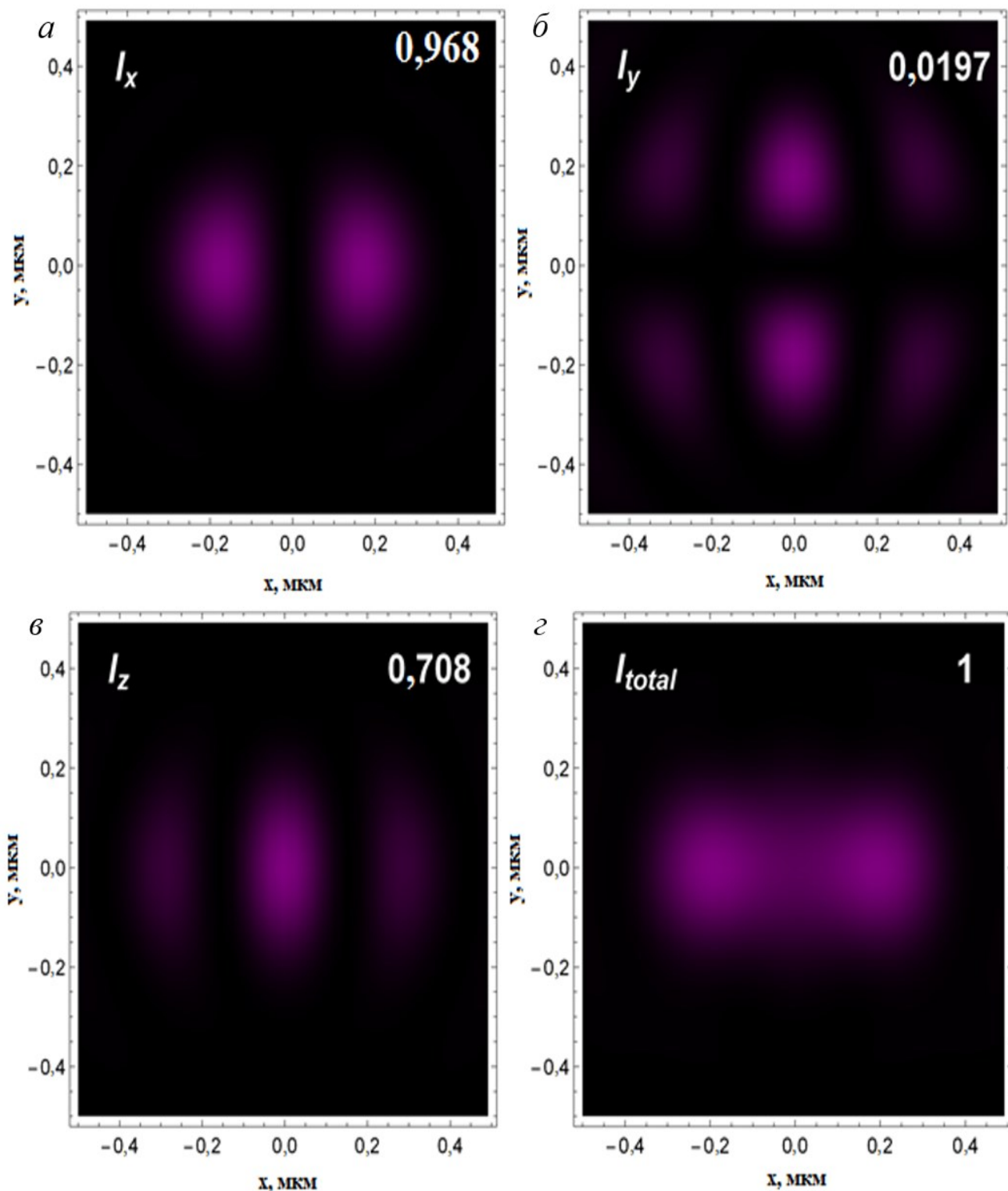
$$E_z(0,0,z) = \frac{ikf}{2} \int_0^\alpha R(\theta)T(\theta) \cdot \sin^2\theta \exp[ikz\cos\theta] d\theta d\phi. \quad (4.16)$$

Як було раніше зазначено, вибираємо об'єктив з апертурою  $NA=1,45$  та апертурним кутом  $\alpha=73^\circ$ . Функція аподизації, яку можна розглядати як фільтр зіниці, вибирається:  $T(\theta) = \sqrt{\cos\theta}$ .

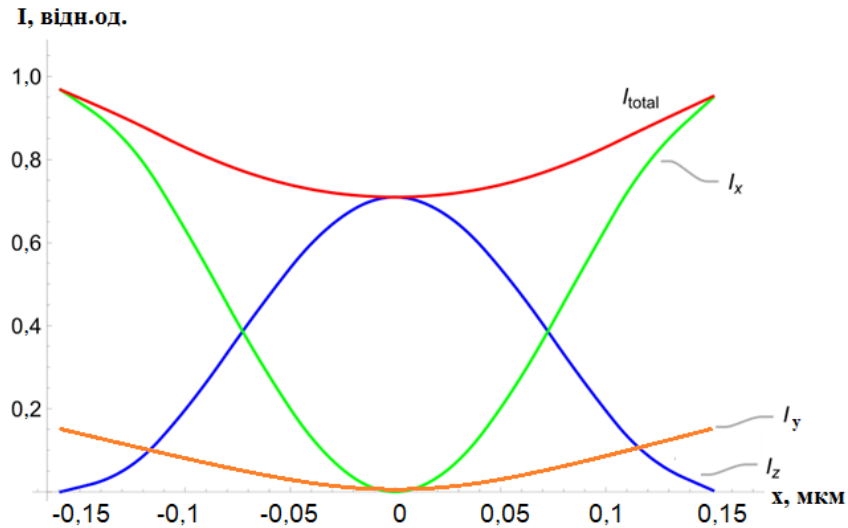
Відповідно змінюється інтенсивність збуджуючого пучка  $I(z)$ :

$$I(z) = I_0 \left[ 1 + \left( \frac{z}{146 \text{ нм}} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.17)$$

Результатом моделювання є картина, що описує розподіл інтенсивності компонентів  $(x, y, z)$  у фокальній площині об'єктива,  $I_i = |E_i(0,0,0)|^2$ , де  $i = x, y, z$ . Сумарна інтенсивність у фокальній площині:  $I = \sum_i I_i$ . Розглянемо інтенсивності окремих компонент:  $I_x = |E_x|^2$ ,  $I_y = |E_y|^2$ ,  $I_z = |E_z|^2$ , та загальну інтенсивність:  $I_{total} = |E_x|^2 + |E_y|^2 + |E_z|^2$ . Значення інтенсивності пронормовані по відношенню до максимальної величини загальної інтенсивності ( $Max(I_{total})$ ). На рис. 4.8 наведено інтенсивність компонент:  $(I_x, I_y, I_z)$ , і загальну інтенсивність:  $I_{total}$ . Для наочності всі рисунки подано в однакових градаціях насиченості кольору, однак максимальне значення нормованої інтенсивності кожної компоненти різне (наведено у правому верхньому кутку у відносних одиницях). Як бачимо повздовжня компонента поля за величиною інтенсивності співмірна з поперечною x-компонентою:  $Max[I_x]/Max[I_z] = 1,36$ . Поперечна y-компонента значно слабша:  $Max[I_x]/Max[I_y] = 49$ . На рис. 4.8 наведено розподіли інтенсивності компонент  $(I_x, I_y, I_z, I_{total})$  у фокальній площині. На рис. 4.9 зображено графік залежності розподілу інтенсивності компонент  $(I_x, I_y, I_z, I_{total})$ , які оцінюються у фокальній площині вздовж напрямку осі x.



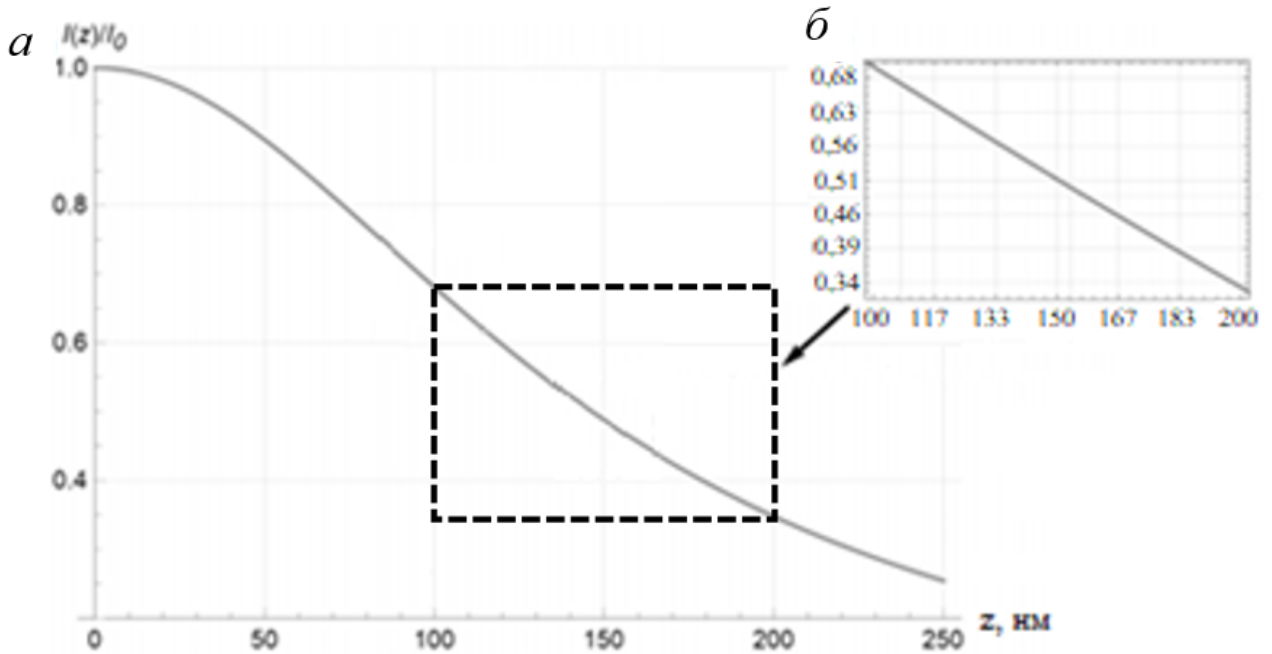
**Рис. 4.8.** Розподіл інтенсивності поляризаційних компонент у фокальній площині: *a*– $I_x$ , *б*– $I_y$ , *в*– $I_z$ , *г*– $I_{total}$ . В правому верхньому куті вказано максимальне значення нормованої інтенсивності поляризаційних компонент



**Рис. 4.9.** Розподіл інтенсивності компонент:  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$ ,  $I_{total}$

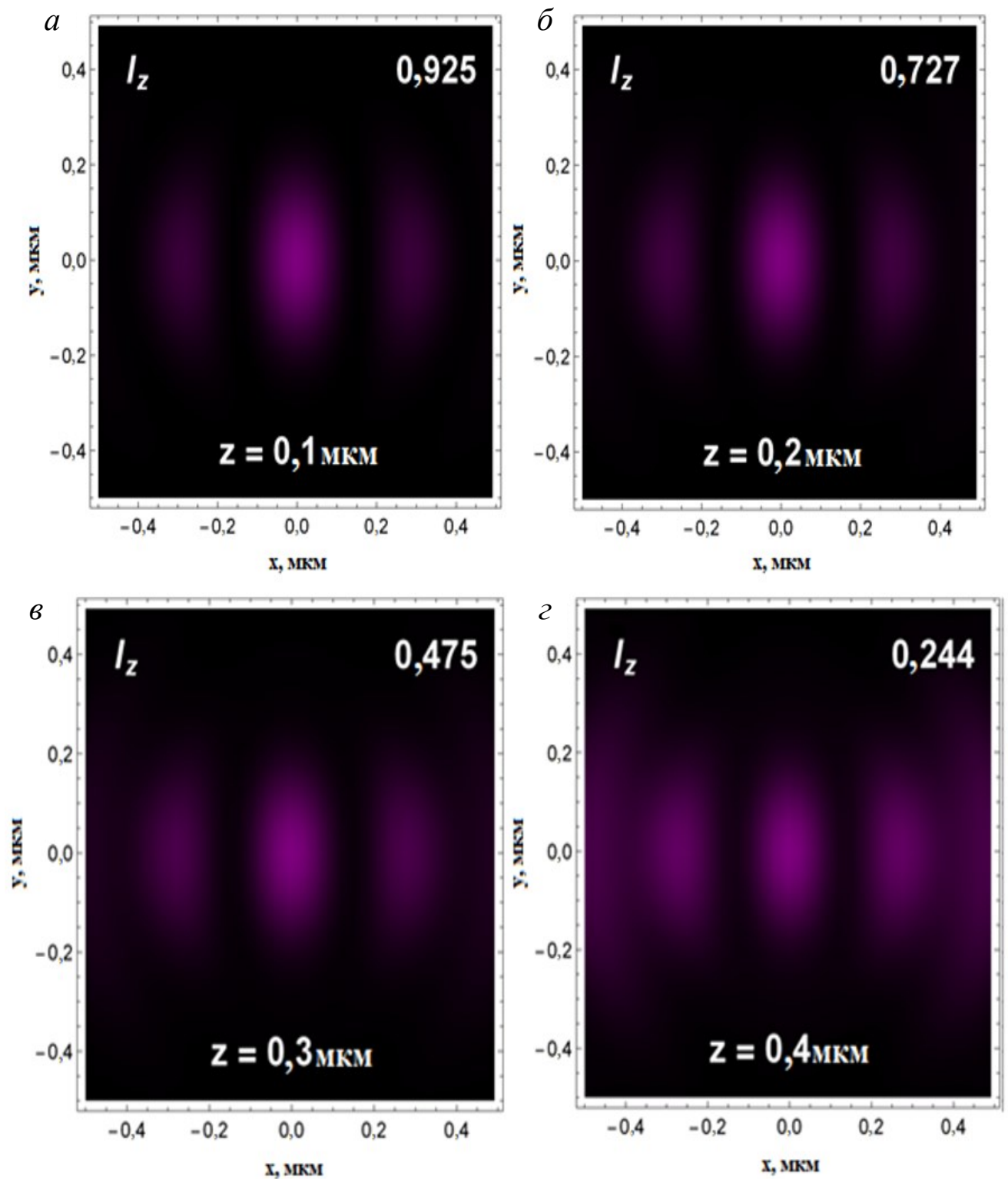
Проаналізуємо інтенсивність збуджуючого пучка відносно зміни положення вуглецевих наночастинок у  $z$  - поздовжньому напрямку. На рис. 4.10 показано зміну нормованої інтенсивності збуджуючого пучка зі зміною величини  $z$  (зміна вертикального положення наночастинок, а отже, і локальної висоти поверхні). Оцінка інтенсивності відбувається на відстані 150 нм від фокальної площини об'єктива, для цієї відстані отримується достатня величина повздовжньої компоненти поля. Зі зміною величини  $z$  в діапазоні від 140 до 160 нм (20 нм) [213; 343; 345] зміни значення інтенсивності збуджуючого пучка складають величину 3-5%, що достатньо для можливого вивчення механізму взаємодії випромінювання з наночастиною із високою точністю.





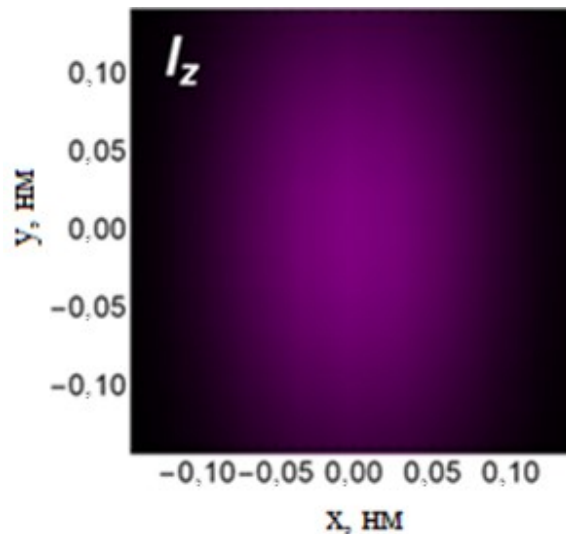
**Рис. 4.10.** *a* – залежність нормованої інтенсивності збуджуючого пучка від відстані до площини перетяжки сфокусованого збуджуючого пучка; *б* – збільшена ділянка залежності нормованої інтенсивності збуджуючого пучка на відстані в межах 100–200 нм

Крім значення інтенсивності, з відстанню змінюється також її розподіл. На рис. 4.11 наведено розподіл інтенсивності повздовжньої компоненти, нормованої до максимального значення  $I_z$  на різній відстані від фокальної площини. Очевидно, що зі збільшенням відстані зменшується величина інтенсивності, однак зростає внесок інтенсивності в бічні пелюстки.



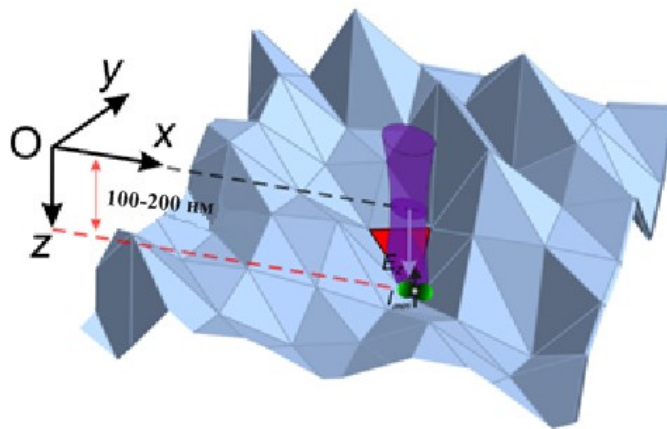
**Рис. 4.11.** Розподіл інтенсивності повздовжньої компоненти на різній відстані від фокальної площини: *a*–  $z=0,1$  мкм; *б*–  $z=0,2$  мкм; *в*–  $z=0,3$  мкм; *г*–  $z=0,4$ . В правому верхньому куті вказано максимальне значення нормованої інтенсивності поляризаційних компонент

На наступному рис. 4.12 зображення картина розподілу інтенсивності  $z$ -компоненти на відстані 150 нм від фокальної площини об'єктива.



**Рис. 4.12.** Розподіл інтенсивності  $z$ -компоненти

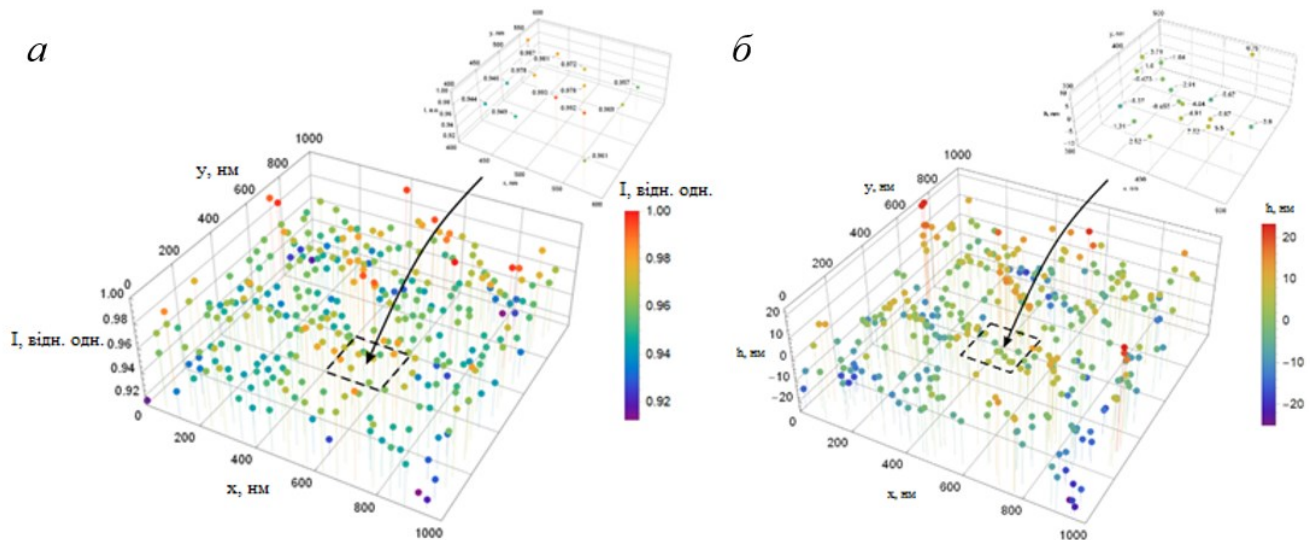
Напруженість повздовжньої компоненти поля  $E_z$  оцінюється від центральної зони перетяжки пучка до нижньої точки неоднорідності поверхні на відстані приблизно 150 нм (рис. 4.13).



**Рис. 4.13.** Аналізу досліджуваної поверхні шляхом реєстрації інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок

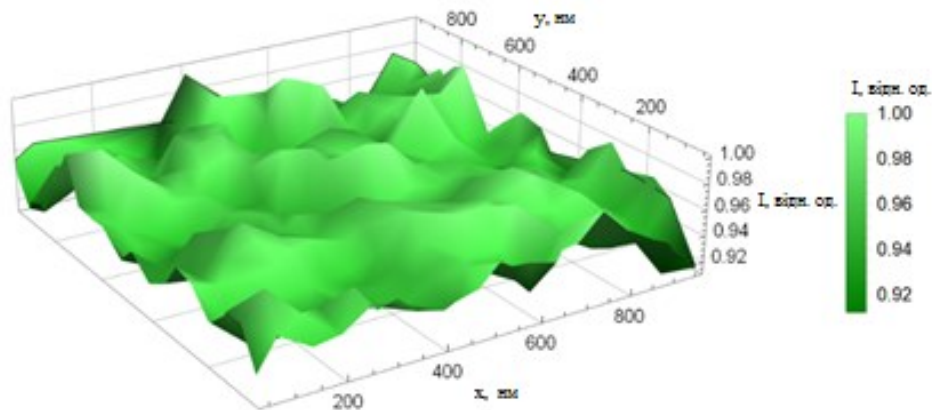
У цьому випадку зберігається можливість діагностики вивчаємої поверхні з варіацією неоднорідності приблизно 20 нм. Взаємодія оптичного поля з вуглецевими наночастинками, як уже було зазначено, проявляється у вигляді люмінесценції цих частинок, інтенсивність люмінесценції є індикатором, що дозволяє оцінити розташування площадок, що вивчаються, по відношенню до центральної зони сфокусованого пучка (перетяжки пучка). При цьому досягається рівень інтенсивності

приблизно 3-5% (рис. 4.14, *a*), що є достатнім для розв'язок оберненої задачі розрахунку діапазону розкиду висот неоднорідностей поверхні з точністю 6-9% (рис. 4.14, *б*).



**Рис. 4.14.** *a*– діаграма, що ілюструє інтенсивність люмінесценції вуглецевих наночастинок в різних точках досліджуваної поверхні; *б*– Діаграма, що ілюструє інтенсивність люмінесценції вуглецевих наночастинок для реконструйованої поверхні

Відновлена карта люмінесценції вуглецевих наночастинок на неоднорідностях поверхні (максимуми та мінімуми) подана на рис. 4.15.



**Рис. 4.15.** Розподіл інтенсивності люмінесценції вуглецевих наночастинок, які розташовані на неоднорідностях поверхні

Для перерахунку висоти та побудови карти розподілу висот неоднорідності поверхні використовуємо такий алгоритм: згідно з моделюванням, вибираємо точку з вуглецевою наночастиною, для якої інтенсивність люмінесценції буде

мінімальною ( $I_{min}$ ). Це точка також визначає точку відліку висоти. Оцінюємо різницю в значенні інтенсивності  $I_i$  відносно  $I_{min}$ . Згідно з оціночними результатами, отриманими в ході моделювання, зміна інтенсивності на рівні 1 нм становить 0,24%. Тоді перехід між розподілом інтенсивності вуглецевих наночастинок та розподілом висот буде мати вигляд:  $H_i(\text{нм}) = (I_i - I_{min})/0.0024$ . Таким способом визначаємо певну висоту поверхні  $H_i$ . Як результат отримуємо набір значень  $H$ , що дозволяє відтворити певний профіль поверхні за допомогою використання сплайн-інтерполяції другого порядку. Реальний розподіл висоти неоднорідності  $h$  передбачає визначення так званого номінального профілю, значення висоти щодо базової лінії, [154; 274; 347]. Згідно з [355], перерахунок висот відносно базової лінії матиме вигляд:  $h(x) = H(x) - f(x)$ . Функція  $f(x) = a + bx$  наближається до номінального профілю [355], тоді як:

$$b = \frac{(n \sum_{j=1}^n x_j \cdot h_j - \sum_{j=1}^n x_j \cdot \sum_{j=1}^n h_j)}{(n \sum_{j=1}^n x_j^2 - (j)^2)}; \quad (4.18)$$

$$a = \frac{1}{n} \left( \sum_{j=1}^n h_j - b \sum_{j=1}^n x_j \right), \quad (4.19)$$

де  $n$  визначає кількість точок профілю, узятих для аналізу вздовж напрямку  $x$ .

Крім того, із розподілу нерівностей та висот можна отримати інформацію про нахил поверхні по відношенню до базової лінії, отримати так званий номінальний профіль [154; 274]. Відповідно до [358], номінальний профіль апроксимується функцією

$$H(x) = h_0 + gx, \quad (4.20)$$

де  $x$  – напрямок сканування. Наявність вимірюваних значень висот  $h_j$  дозволяє визначити коефіцієнти функції  $H(x)$ , які описується як [358]:

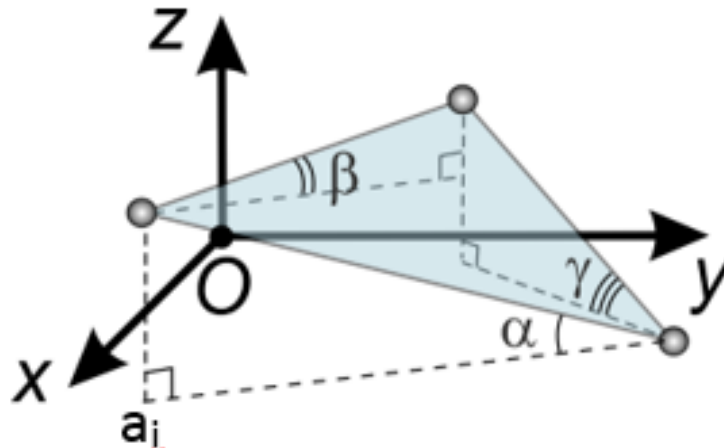
$$g = \frac{(N \sum_{j=1}^N x_j h_j - \sum_{j=1}^N x_j \sum_{j=1}^N h_j)}{(N \sum_{j=1}^N x_j^2 - (j)^2)}, \quad (4.21)$$

$$h_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N h_j - g \sum_{j=1}^N x_j. \quad (4.22)$$

Надійність запропонованого підходу підтверджується точністю розв'язання оберненої задачі відновлення висоти неоднорідності поверхні, що становить

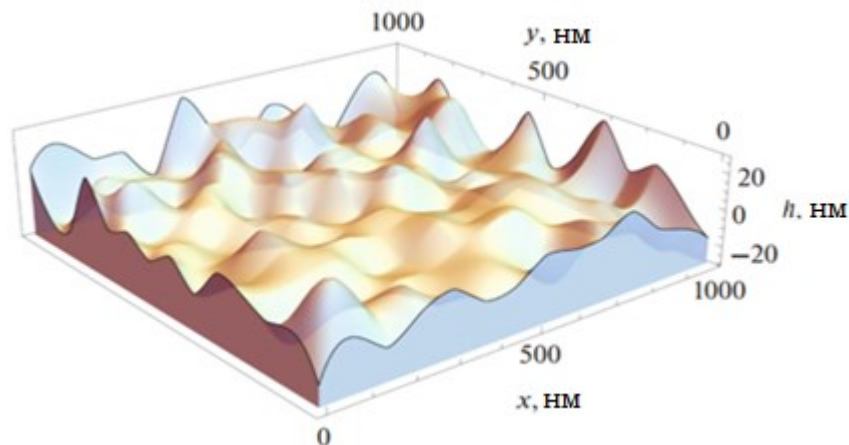
величину приблизно  $R_q = 10 \text{ нм} \pm 8.9\%$ .

Для відтворення ландшафту (тривимірного профілю поверхні) були визначені кути нахилу ділянок ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) відносно площини  $XOY$  (рис. 4.16). Величина  $a_i = h_i - h_{i+1}$  використовується для розрахунку кутів, де  $h_i$  та  $h_{i+1}$  відповідають сусіднім вуглецевим наночастинкам, які обрані в межах однієї ділянки.



**Рис. 4.16.** Тривимірна орієнтація ділянки:  $\alpha, \beta, \gamma$  — кут нахилу вибраної площі відносно площини  $XOY$ ;  $a_i$  — просторове положення вузлів області

Відновлена карта висот неоднорідностей поверхні (максимуми та мінімуми) зображена на рис. 4.17.

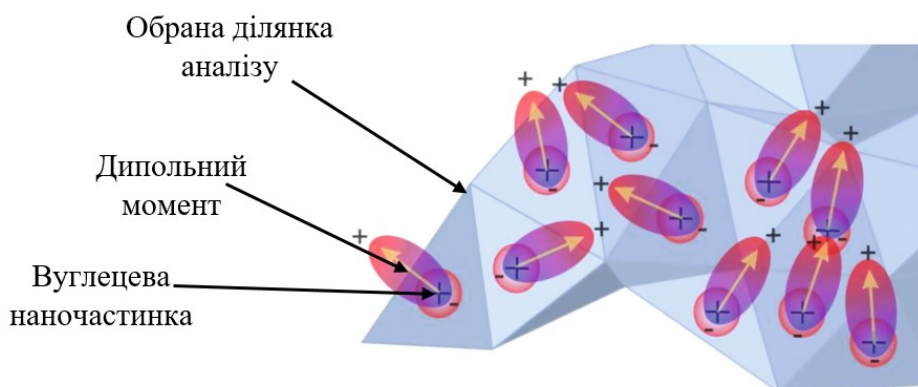


**Рис. 4.17.** Розподіл неоднорідностей поверхні при розташування диполів вуглецевих наночастинок вздовж силових ліній електричного поля

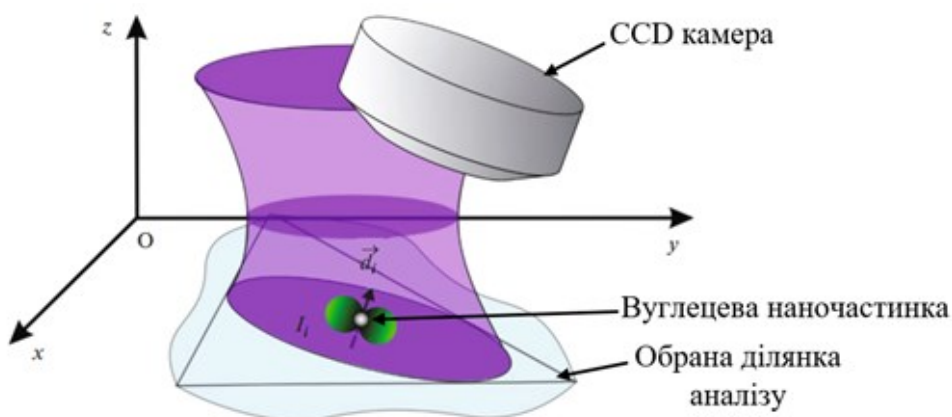
На 2-му етапі для підтвердження отриманих результатів визначається похибка відтворення рельєфу поверхні. Скляна пластинка, яка поміщена у зовнішнє електричне поле без нанесених вуглецевих наночастинок, набуває поляризації завдяки зміщенню електричних зарядів речовини в об'ємі. При нанесенні вуглецевих



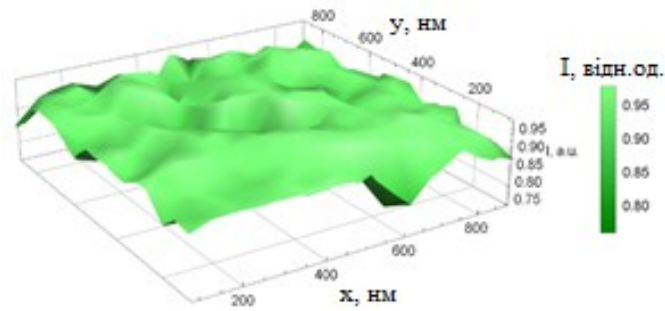
наночастинок на поверхню виникатиме перерозподіл частинок по областях, вздовж нормалі поверхні. Через це вуглецеві наночастинки перерозподіляються по ділянках, по нормалі до поверхні, і орієнтація диполів наночастинок дозволяє відтворити профіль досліджуваної поверхні (рис. 4.18). Далі здійснюється вимірювання інтенсивності люмінесценції (рис. 4.19) із подальшою реконструкцією (відтворенням) карти люмінесценції вуглецевих наночастинок на неоднорідностях досліджуваної поверхні (рис. 4.20) та відновлена карта висот неоднорідностей поверхні (рис. 4.21).



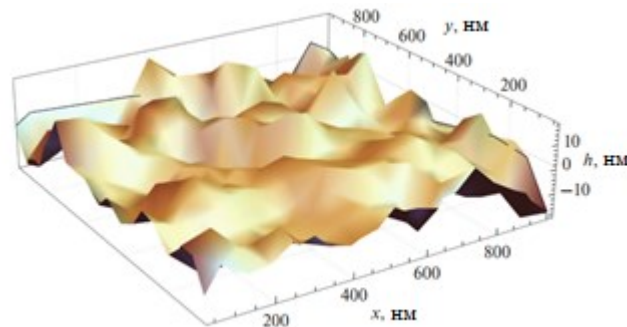
**Рис. 4.18.** Орієнтація дипольного моменту вуглецевих наночастинок по нормалі до обраних ділянок поверхні при моделюванні



**Рис. 4.19.** Відтворення люмінесценції вуглецевих наночастинок ( $i$ ) із дипольним моментом  $\vec{d}_i$ , розташованих перпендикулярно до обраної ділянки:  $I_i$  – зареєстрована інтенсивність люмінесценції для  $i$  –ої частинки

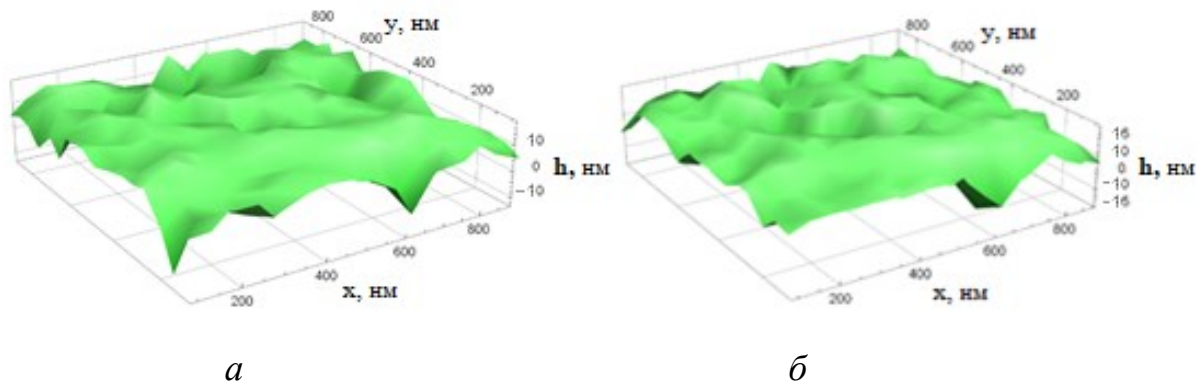


**Рис. 4.20.** Розподіл інтенсивності люмінесценції наночастинок вуглецю, розташованих уздовж нормалі до поверхні



**Рис. 4.21.** Розподіл неоднорідностей поверхні при орієнтації диполів вуглецевих наночастинок уздовж нормалі до поверхні

Для оцінки точності відтворення ландшафту ми припускаємо, що диполі вуглецевих наночастинок розташовані перпендикулярно до досліджуваної поверхні. Порівняння інтенсивності люмінесценції наночастинок для відповідних ділянок двох поверхонь, оригінальної та відновленої (рис. 4.22), дозволяє перерахувати похибку методу, яка становить 7,74%, і підтвердити ефективність використання вуглецевих наночастинок для тестування поверхонь з неоднорідністю.



**Рис. 4.22.** Тривимірний розподіл інтенсивності, отриманий шляхом розміщення вуглецевих наночастинок уздовж нормалі до ділянок досліджуваної поверхні: *a* – оригінальна поверхня; *b* – реконструйована поверхня



Слід зазначити, що характерною особливістю використання вуглецевих наночастинок є те, що в даній ситуації нами буде відновлена тривимірна просторова модель досліджуваної поверхні, тобто ми здатні отримати тривимірний ландшафт поверхні. Це робить принципову різницю між методом, представленим тут, і існуючими методами та підходами, описаними у попередніх працях [216; 218; 321; 322] або отриманими іншими авторами [224; 230; 231], які обмежені лише інформацією про значення неоднорідності шорсткої поверхні.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Дослідження надгладких поверхонь, розмір неоднорідностей яких значно менший за довжину хвилі, при використанні безконтактних (оптичних) методів обмежується поперечною роздільною здатністю, згідно з теорією Аббе, тому для вивчення таких структур запропоновано застосування вуглецевих наночастинок із значення дипольним моментом, що дозволяє здійснити більш точну і надійну оцінку рівня неоднорідностей поверхні по висоті та здійснити тривимірну реконструкцію надгладких поверхонь.

2. Сформовано умови градієнтної пастки, із використанням структурованих пучків зі значною повздовжньою компонентою, що дозволяє утримувати вуглецеву наночастику на досліджуваній поверхні, з подоланням межі поперечної роздільної здатності, згідно з теорією Аббе, та оцінити інтенсивність люмінесценції вуглецевих наночастинок по всій досліджуваній поверхні.

3. Здійснено відтворення профілю досліджуваної поверхні при двох умовах: як для орієнтації вуглецевих наночастинок вздовж лінії напруженості зовнішнього електричного поля та повздовжньої компоненти збуджуючого пучка, так і для орієнтації вуглецевих наночастинок перпендикулярно до досліджуваної поверхні. Промодельовано і проаналізовано інтенсивність люмінесценції вуглецевих наночастинок, локалізованих по всій досліджуваній поверхні із відтворенням тривимірної картини розподілу інтенсивності вуглецевих наночастинок, що дозволило з високим ступенем точності здійснити перерахунок висот досліджуваної поверхні та реконструювати тривимірний ландшафт надгладкої поверхні.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Синтезовано вуглецеві наночастинки зі значним дипольним моментом, розміром приблизно 80 нм для діагностики оптичного спекл-поля та порядку 70 нм для діагностики надгладких поверхонь. Вуглецеві наночастинки характеризуються значним поглинанням на довжині хвилі 405 нм, мінімальним поглинанням на довжині хвилі 633 нм, випромінювання He–Ne-лазера та максимум інтенсивності люмінесценції якої відповідає довжині хвилі 530 нм. Мінімальне поглинання на довжині хвилі 633 нм, при якій формується оптичне спекл-поле, зобумовлює достатню оптичну силу, що діє на вуглецеву наночастинку та відповідає за її рух в енергетично неоднорідному оптичному полі.

2. Продемонстровано новий підхід до використання вуглецевих наночастинок для діагностики оптичного поля з відтворенням точок мінімуму інтенсивності із сингулярностями та без них. Досліджуване оптичне поле сформоване взаємодією випромінювання із фазово-неоднорідним об'єктом, величина неоднорідностей якого співмірна з довжиною хвилі.

3. Синтезовані в ході виконання роботи вуглецеві наночастинки було використано як зонд оптичного поля для відновлення інформації про розподіл інтенсивності, шляхом оцінки швидкості руху вуглецевих наночастинок та їх траєкторії руху.

4. Використання перетворення Гільберта для відтворення фазової карти оптичного спекл-поля недостатнє, оскільки втрачається інформація про розподіл точок мінімуму інтенсивності із сингулярностями та без них. Використання вуглецевих наночастинок як способу візуалізації точок мінімуму інтенсивності із сингулярністю та точок мінімуму інтенсивності без сингулярностей, відкривають нові можливості у вивченні складних оптичних полів та відтворення об'єктів-вивчення у реальному масштабі часу.

5. Сформовано умови градієнтної пастки для утримання вуглецевих наночастинок у вибраному положенні для аналізу поверхні, вважаючи, що наночастинки орієнтовані у вертикальному положенні, яке забезпечується впливом зовнішнього електричного поля на дипольний момент наночастинок. Використання оптичного вихрового пучка дозволяє гасити люмінесценцію сусідніх наночастинок

від захопленої градієнтною пасткою та забезпечує покращення контрасту картини розподілу інтенсивності.

6. Було показано, що вуглецеві наночастинки зі значним дипольним моментом та структуровані пучки зі значною повздовжньою компонентою можна залучати для діагностики надгладких поверхонь, розмір неоднорідностей яких менший за довжину хвилі, з доданням межі поперечної роздільної здатності згідно з теорією Аббе.

7. Здійснено реконструкцію тривимірного ландшафту нагладких поверхонь через вимірювання величини інтенсивності вуглецевих наночастинок, розподілених по поверхні, та оцінено точність розподілу неоднорідностей відтвореного ландшафту, шляхом порівняння розподілу висот при орієнтації вуглецевих наночастинок уздовж лінії напруженості зовнішнього електричного поля та перпендикулярно до виділених елементарних ділянок досліджуваної поверхні.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Demchenko A. P., Dekaliuk M. O. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods and Applications in Fluorescence*. 2013. Vol. 1. № 4. P. 1–17. DOI : <https://doi.org/10.1088/2050-6120/1/4/042001>.
2. Bottini M., Mustelin T. Nanosynthesis by candlelight. *Nature Nanotechnology*. 2007. Vol. 2. № 10. P. 599–600. DOI : <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.316>.
3. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications / H. Li et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 46. P. 24230. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2jm34690g>.
4. Baker S., Baker G. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49. № 38. P. 6726–6744. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.200906623>.
5. Maksimyak P. P., Zenkova C. Y., Tkachuk V. M. Carbon Nanoparticles. Production, properties, perspectives of use. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21. № 1. P. 13–18. DOI : <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.13-18>.
6. New simulation approach based on Hilbert transform for restoring the amplitude and phase distributions of random fields: carbon nanoparticles using / C. Y. Zenkova et al. *Fourteenth International Conf. on Correlation Optics*, Chernivtsi, Ukraine, 16–19 Sept. 2019. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2553220>.
7. Using of carbon nanoparticles for correlation analysis of speckle fields / O. V. Angelsky et al. *Fourteenth International Conf. on Correlation Optics*, Chernivtsi, Ukraine, 16–19 Sept. 2019. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2553221>.
8. Halavka Y. B., Balovsyak S. V., Tkachuk V. M. Properties of carbon nanoparticles for diagnostics of speckle fields. *Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, Thin Films, and Devices XVII* : Online Only, United States, 24–28 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567917>.
9. Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles: preparation and specially formed optical properties. *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies 2020* : Online Only, Romania, 20–23 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567875>.

10. Super-Resolution Optical Fluctuation Bio-Imaging with Dual-Color Carbon Nanodots / A. M. Chizhik et al. *Nano Letters*. 2015. Vol. 16. № 1. P. 237–242. DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03609>.
11. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts / D. Qu et al. *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. № 24. P. 12272. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3nr04402e>.
12. Amino acids as the source for producing carbon nanodots: microwave assisted one-step synthesis, intrinsic photoluminescence property and intense chemiluminescence enhancement / J. Jiang et al. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. № 77. P. 9634. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc34612e>.
13. Photoinduced electron transfers with carbon dots / X. Wang et al. *Chemical Communications*. 2009. № 25. P. 3774. DOI : <https://doi.org/10.1039/b906252a>.
14. Observation of Lasing Emission from Carbon Nanodots in Organic Solvents / W. F. Zhang et al. *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24. № 17. P. 2263–2267. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201104950>.
15. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design / H. Li et al. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49. № 26. P. 4430–4434. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.200906154>.
16. Thickness-Dependent Full-Color Emission Tunability in a Flexible Carbon Dot Ionogel / Y. Wang et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. Vol. 5. № 8. P. 1412–1420. DOI : <https://doi.org/10.1021/jz5005335>.
17. Demchenko A. P. The Concept of  $\lambda$ -Ratiometry in Fluorescence Sensing and Imaging. *Journal of Fluorescence*. 2010. Vol. 20, № 5. C. 1099–1128. DOI : <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0644-y>.
18. Altschuh D., Oncul S., Demchenko A. P. Fluorescence sensing of intermolecular interactions and development of direct molecular biosensors. *Journal of Molecular Recognition*. 2006. Vol. 19. № 6. P. 459–477. DOI : <https://doi.org/10.1002/jmr.807>.
19. Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic (immuno)assays / G. A. Posthuma-Trumpie et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011. Vol. 402. № 2. P. 593–600. DOI : <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5340-5>.

20. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging / S. Zhu et al. *Angewandte Chemie*. 2013. Vol. 125. № 14. P. 4045–4049. DOI : <https://doi.org/10.1002/ange.201300519>.
21. Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform / H. Li et al. *Chemical Communications* 2011. Vol. 47. № 3. P. 961–963. DOI : <https://doi.org/10.1039/c0cc04326e>.
22. Carbon nanodots as peroxidase mimetics and their applications to glucose detection / W. Shi et al. *Chemical Communications*. 2011. Vol. 47. № 23. P. 6695. DOI : <https://doi.org/10.1039/c1cc11943e>.
23. Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for in Vivo Imaging of Cellular Copper Ions / A. Zhu et al. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51. № 29. P. 7185–7189. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.201109089>.
24. Sensing metal ions with ion selectivity of a crown ether and fluorescence resonance energy transfer between carbon dots and graphene / W. Wei et al. *Chemical Communication* 2012. Vol. 48. № 9. P. 1284–1286. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc16481g>.
25. Shi W., Li X., Ma H. A Tunable Ratiometric pH Sensor Based on Carbon Nanodots for the Quantitative Measurement of the Intracellular pH of Whole Cells. *Angewandte Chemie*. 2012. Vol. 124. № 26. P. 6538–6541. DOI : <https://doi.org/10.1002/ange.201202533>.
26. Presence of Amorphous Carbon Nanoparticles in Food Caramels / M. P. Sk et al. *Scientific Reports*. 2012. Vol. 2. № 1. DOI : <https://doi.org/10.1038/srep00383>.
27. Carbon dots of different composition and surface functionalization: cytotoxicity issues relevant to fluorescence cell imaging / Y. Wang et al. *Experimental Biology and Medicine*. 2011. Vol. 236. № 11. P. 1231–1238. DOI : <https://doi.org/10.1258/ebm.2011.011132>.
28. Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells / P. Mirtchev et al. *Journal of Materials Chemistry* 2012. Vol. 22. № 4. P. 1265–1269. DOI : <https://doi.org/10.1039/c1jm14112k>.
29. Bioinspired Photoelectric Conversion System Based on Carbon-Quantum-Dot-

Doped Dye–Semiconductor Complex / Z. Ma et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. № 11. P. 5080–5084. DOI : <https://doi.org/10.1021/am400930h>.

30. Wang Y., Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014. Vol. 2. № 34. P. 6921. DOI : <https://doi.org/10.1039/c4tc00988f>.

31. An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency / J. J. Huang et al. *Carbon*. 2014. Vol. 70. P. 190–198. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.092>.

32. A carbon quantum dot decorated RuO<sub>2</sub> network: outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge / Y. Zhu et al. *Energy & Environmental Science*. 2013. Vol. 6. № 12. P. 3665. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3ee41776j>.

33. Carbon nanoparticle ionic liquid functionalized activated carbon hybrid electrode for efficiency enhancement in supercapacitors / Y. Wei et al. *New Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 37. № 4. P. 886. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3nj41151f>.

34. Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes / X. Guo et al. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. № 21. P. 2692. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc17769b>.

35. Carbon Quantum Dot-Based Diode-Effect Transistors and Their Ligand Length-Dependent Carrier Mobility / W. Kwon et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. № 3. P. 822–827. DOI : <https://doi.org/10.1021/am3023898>.

36. Color-Switchable Electroluminescence of Carbon Dot Light-Emitting Diodes / X. Zhang et al. *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. № 12. P. 11234–11241. DOI : <https://doi.org/10.1021/nn405017q>.

37. Facile Access to White Fluorescent Carbon Dots toward Light-Emitting Devices / L. - H. Mao et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. № 15. P. 6417–6425. DOI : <https://doi.org/10.1021/ie500602n>.

38. Freestanding Luminescent Films of Nitrogen-Rich Carbon Nanodots toward Large-Scale Phosphor-Based White-Light-Emitting Devices / W. Kwon et al. *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25. № 9. P. 1893–1899. DOI : <https://doi.org/10.1021/cm400517g>.

39. White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence / F. Wang

et al. *Chemical Communications*. 2011. Vol. 47. № 12. P. 3502.  
DOI : <https://doi.org/10.1039/c0cc05391k>.

40. Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg<sup>2+</sup> and biothiols in complex matrices / L. Zhou et al. *Chemical Communications* 2012. Vol. 48. № 8. P. 1147–1149. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc16791c>.

41. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off–on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots / H. X. Zhao et al. *Chemical Communications*. 2011. Vol. 47. № 9. P. 2604.  
DOI : <https://doi.org/10.1039/c0cc04399k>.

42. Combination of  $\pi$ – $\pi$  stacking and electrostatic repulsion between carboxylic carbon nanoparticles and fluorescent oligonucleotides for rapid and sensitive detection of thrombin / J. Liu et al. *Chemical Communications*. 2011. Vol. 47. № 40. C. 11321.  
DOI : <https://doi.org/10.1039/c1cc14445f>.

43. Peroxynitrous-Acid-Induced Chemiluminescence of Fluorescent Carbon Dots for Nitrite Sensing / Z. Lin et al. *Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 83. № 21. P. 8245–8251.  
DOI : <https://doi.org/10.1021/ac202039h>.

44. Ratiometric fluorescent nanosensor based on water soluble carbon nanodots with multiple sensing capacities / S. Qu et al. *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. № 12. P. 5514.  
DOI : <https://doi.org/10.1039/c3nr00619k>.

45. Formation Mechanism of Carbogenic Nanoparticles with Dual Photoluminescence Emission / M. J. Krysmann et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 134. № 2. P. 747–750. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja204661r>.

46. Li H., Zhai J., Sun X. Sensitive and Selective Detection of Silver(i) Ion in Aqueous Solution Using Carbon Nanoparticles as a Cheap, Effective Fluorescent Sensing Platform. *Langmuir*. 2011. Vol. 27. № 8. P. 4305–4308. DOI : <https://doi.org/10.1021/la200052t>.

47. Carbon nanoparticle for highly sensitive and selective fluorescent detection of mercury(II) ion in aqueous solution / H. Li et al. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011. Vol. 26. № 12. P. 4656–4660. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.03.026>.

48. Hydrothermal Treatment of Grass: a Low-Cost, Green Route to Nitrogen-Doped, Carbon-Rich, Photoluminescent Polymer Nanodots as an Effective Fluorescent Sensing



Platform for Label-Free Detection of Cu(II) Ions / S. Liu et al. *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24. № 15. P. 2037–2041. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201200164>.

49. Development of a carbon quantum dots-based fluorescent Cu<sup>2+</sup> probe suitable for living cell imaging / Q. Qu et al. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. № 44. P. 5473. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc31000g>.

50. Using carbon nanoparticles for reconstruction of optical speckle field structure / O.V. Angelsky et al. *Optics and Photonics for Information Processing XIV* : Online Only, United States, 24–28 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567920>.

51. Carbon black/alumina gel composite: Preparation by sol-gel process in the presence of polymer-grafted carbon black and its electric properties / N. Tsubokawa et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1999. Vol. 37. № 18. P. 3591–3597. DOI : [bit.ly/3QXKs0S](http://bit.ly/3QXKs0S).

52. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing / Y. Dong et al. *Carbon*. 2012. Vol. 50. № 8. P. 2810–2815. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.046>.

53. Чухаев С. И. Физико-химические свойства фракций, изолированных от ультрадисперсных алмазов. *Сверхтвердые материалы*. 1998. № 4. С. 29–36.

54. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures / V. Georgakilas et al. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115. № 11. P. 4744–4822. DOI : <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.

55. Heimann R. B., Esvukov S. E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*. 1997. Vol. 35. № 10–11. P. 1654–1658. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(97\)82794-7](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(97)82794-7).

56. Hulst H. C. van de. Light scattering by small particles. *New York: Dover Publications*, 1981. 470 p.

57. Higurashi E., Ohguchi O., Ukita H. Optical trapping of low-refractive-index microfabricated objects using radiation pressure exerted on their inner walls. *Optics Letters*. 1995. Vol. 20. № 19. P. 1931. DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.20.001931>.

58. Optical vortex trap for resonant confinement of metal nanoparticles / M. Dienerowitz

et al. *Optics Express*. 2008. Vol. 16. № 7. P. 4991.  
DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.16.004991>.

59. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol. 354. № 6348. P. 56–58. DOI : <https://doi.org/10.1038/354056a0>.

60. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon / D. Pech et al. *Nature Nanotechnology*. 2010. Vol. 5. № 9. P. 651–654. DOI : <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.162>.

61. Preparation and Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions) / A. S. Rettenbacher et al. *Chemistry – A European Journal*. 2006. Vol. 12. № 2. P. 376–387. DOI : <https://doi.org/10.1002/chem.200500517>.

62. Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds / Y. V. Butenko et al. *Physical Review B*. 2005. Vol. 71. № 7. DOI : <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.075420>.

63. Ghiassi K. B., Olmstead M. M., Balch A. L. Gadolinium-containing endohedral fullerenes: structures and function as magnetic resonance imaging (MRI) agents. *Dalton Transactions*. 2014. Vol. 43. № 20. P. 7346–7358. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3dt53517g>.

64. A Fullerene–Paclitaxel Chemotherapeutic: Synthesis, Characterization, and Study of Biological Activity in Tissue Culture / T. Y. Zakharian et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 127. № 36. P. 12508–12509. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja0546525>.

65. Banhart F., Ajayan P. M. Self-compression and diamond formation in carbon onions. *Advanced Materials*. 1997. Vol. 9. № 3. P. 261–263. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.19970090319>.

66. Ugarte D. CDOing and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*. 1992. Vol. 359. № 6397. P. 707–709. DOI : <https://doi.org/10.1038/359707a0>.

67. Photodynamic and Photothermal Effects of Semiconducting and Metallic-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes / T. Murakami et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134. № 43. P. 17862–17865.

DOI : <https://doi.org/10.1021/ja3079972>.

68. High performance in vivo near-IR ( $>1 \mu\text{m}$ ) imaging and photothermal cancer therapy with carbon nanotubes / J. T. Robinson et al. *Nano Research*. 2010. T. 3, № 11. C. 779 – 793. DOI : <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0045-1>.

69. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications / M. F. L. De Volder et al. *Science*. 2013. Vol. 339. № 6119. P. 535–539. DOI : <https://doi.org/10.1126/science.1222453>.

70. Williams O. A. Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*. 2011. Vol. 20. № 5-6. P. 621–640. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.015>.

71. Bright Fluorescent Nanodiamonds: No Photobleaching and Low Cytotoxicity / S. J. Yu et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 127. № 50. P. 17604–17605. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja0567081>.

72. Polylysine-Coated Diamond Nanocrystals for MALDI-TOF Mass Analysis of DNA Oligonucleotides / X. Kong et al. *Analytical Chemistry*. 2005. Vol. 77. № 13. P. 4273–4277. DOI : <https://doi.org/10.1021/ac050213c>.

73. Nanometer-Sized Diamond Particle as a Probe for Biolabeling / J.-I. Chao et al. *Biophysical Journal*. 2007. Vol. 93. № 6. P. 2199–2208. DOI : <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.108134>.

74. Katz E., Willner I. Biomolecule-Functionalized Carbon Nanotubes: Applications in Nanobioelectronics. *ChemPhysChem*. 2004. Vol. 5. № 8. P. 1084–1104. DOI : <https://doi.org/10.1002/cphc.200400193>.

75. Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy / G. Hong et al. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115. № 19. P. 10816–10906. DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008>.

76. Fluorescent Carbon Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Bioimaging Application / S. C. Ray et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. № 43. P. 18546–18551. DOI : <https://doi.org/10.1021/jp905912n>.

77. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence / Y. P. Sun et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128. № 24. P. 7756–7757. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja062677d>.

78. Surfactant-Derived Amphiphilic Carbon Dots with Tunable Photoluminescence / O. Kozák et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117. № 47. P. 24991–24996. DOI : <https://doi.org/10.1021/jp4040166>.
79. Fluorescent carbon nanomaterials: “quantum dots” or nanoclusters? / M. O. Dekaliuk et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014. Vol. 16. № 30. P. 16075–16084. DOI : <https://doi.org/10.1039/c4cp00138a>.
80. Liu H., Ye T., Mao C. Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. Vol. 46. № 34. P. 6473–6475. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.200701271>.
81. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots / L. Tang et al. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. № 6. P. 5102–5110. DOI : <https://doi.org/10.1021/nn300760g>.
82. Layer-by-layer immobilization of carbon dots fluorescent nanomaterials on single optical fiber / H. M. R. Gonçalves et al. *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 735. P. 90–95. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.015>.
83. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency / A. Cayuela et al. *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52. № 7. P. 1311–1326. DOI : <https://doi.org/10.1039/c5cc07754k>.
84. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments / X. Xu et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2004. Vol. 126. № 40. P. 12736–12737. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
85. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property / H. Ming et al. *Dalton Transactions*. 2012. Vol. 41. № 31. P. 9526. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2dt30985h>.
86. Hydrothermal synthesis of two photoluminescent nitrogen-doped graphene quantum dots emitted green and khaki luminescence / X. Zhu et al. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 147. № 3. P. 963–967. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.043>.
87. Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues / P. G. Luo et al. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. № 21. P. 10791.

DOI : <https://doi.org/10.1039/c3ra47683a>.

88. Photoluminescent Carbon Dots from 1,4-Addition Polymers / Z. Jiang et al. *Chemistry – A European Journal*. 2014. Vol. 20. № 35. P. 10926–10931.

DOI : <https://doi.org/10.1002/chem.201403076>.

89. Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot / L. Tian et al. *Chemistry of Materials*. 2009. Vol. 21. № 13. P. 2803–2809. DOI : <https://doi.org/10.1021/cm900709w>.

90. Upconversion fluorescent carbon nanodots enriched with nitrogen for light harvesting / C. Wang et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 31. P. 15522.

DOI : <https://doi.org/10.1039/c2jm30935a>.

91. One-pot synthesis of N-doped carbon dots with tunable luminescence properties / Y. - Q. Zhang et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 33. P. 16714. DOI :

<https://doi.org/10.1039/c2jm32973e>.

92. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties / H. Zhu et al. *Chemical Communications*. 2009.

№ 34. P. 5118. DOI : <https://doi.org/10.1039/b907612c>.

93. Hsu P.-C., Chang H.-T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. № 33.

P. 3984. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc30188a>.

94. Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles / S. Chandra et al. *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. № 4. P. 1533.

DOI : <https://doi.org/10.1039/c0nr00735h>.

95. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots / P. C. Hsu et al. *Green Chemistry*. 2012. Vol. 14. № 4. P. 917.

DOI : <https://doi.org/10.1039/c2gc16451e>.

96. Esteves da Silva J. C. G., Gonçalves H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 30. № 8.

P. 1327–1336. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.009>.

97. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis / X. Zhai et al. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. № 64. P. 7955.

DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc33869f>.

98. Tuning of photoluminescence on different surface functionalized carbon quantum dots / S. Chandra et al. *RSC Advances*. 2012. Vol. 2. № 9. P. 3602. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2ra00030j>.
99. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing / Y. Dong et al. *Carbon*. 2012. Vol. 50. № 8. P. 2810–2815. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.046>.
100. Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots / L. A. Ponomarenko et al. *Science*. 2008. Vol. 320. № 5874. P. 356–358. DOI : <https://doi.org/10.1126/science.1154663>.
101. Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers / J. Peng et al. *Nano Letters*. 2012. Vol. 12. № 2. P. 844–849. DOI : <https://doi.org/10.1021/nl2038979>.
102. Luminescent Graphene Quantum Dots for Organic Photovoltaic Devices / V. Gupta et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133. № 26. P. 9960–9963. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja2036749>.
103. Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications / S. Zhu et al. *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22. № 22. P. 4732–4740. DOI : <https://doi.org/10.1002/adfm.201201499>.
104. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots / D. Pan et al. *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. № 6. P. 734–738. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.200902825>.
105. One-step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black / Y. Dong et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 18. P. 8764. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2jm30658a>.
106. Blue and green photoluminescence graphene quantum dots synthesized from carbon fibers / M. Xie et al. *Materials Letters*. 2013. Vol. 93. P. 161–164. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.029>.
107. Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and their Application for Fe<sup>3+</sup> Sensing / A. Ananthanarayanan et al. *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24. № 20. P. 3021–3026. DOI : <https://doi.org/10.1002/adfm.201303441>.

108. Doped Carbon Nanoparticles as a New Platform for Highly Photoluminescent Dots / Y.-P. Sun et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. № 47. P. 18295–18298. DOI : <https://doi.org/10.1021/jp8076485>.
109. Electrochemical Methods to Study Photoluminescent Carbon Nanodots: Preparation, Photoluminescence Mechanism and Sensing / B.-P. Qi et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8. № 42. P. 28372–28382. DOI : <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11551>.
110. Peng H., Travas-Sejdic J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates. *Chemistry of Materials*. 2009. Vol. 21. № 23. P. 5563–5565. DOI : <https://doi.org/10.1021/cm901593y>.
111. Das A., Snee P. T. Synthetic Developments of Nontoxic Quantum Dots. *ChemPhysChem*. 2015. Vol. 17. № 5. P. 598–617. DOI : <https://doi.org/10.1002/cphc.201500837>.
112. Pyrolytic synthesis of carbon quantum dots, and their photoluminescence properties / X. Li et al. *Research on Chemical Intermediates*. 2013. Vol. 41. № 2. P. 813–819. DOI : <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1233-x>.
113. An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers / R. Liu et al. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48. № 25. P. 4598–4601. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.200900652>.
114. Water soluble carbon nanoparticles: Hydrothermal synthesis and excellent photoluminescence properties / X. He et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. Vol. 87. № 2. P. 326–332. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.05.036>.
115. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents / S. Sahu et al. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. № 70. P. 8835. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc33796g>.
116. Preparation and Application of Fluorescent Carbon Dots / Y. Yang et al. *Daxue Huaxue*. 2020. P. 1–10. DOI : <https://doi.org/10.3866/pku.dxhx202009038>.
117. ZnO/carbon quantum dots nanocomposites: one-step fabrication and superior photocatalytic ability for toxic gas degradation under visible light at room temperature / H. Yu et al. *New Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 36. № 4. P. 1031.

DOI : <https://doi.org/10.1039/c2nj20959d>.

118. Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots / A. B. BoDOIinos et al. *Small*. 2008. Vol. 4. № 4. P. 455–458. DOI : <https://doi.org/10.1002/sml.200700578>.

119. Recent Progress of Carbon Dot Precursors and Photocatalysis Applications / K. W. Chu et al. *Polymers*. 2019. Vol. 11. № 4. P. 689. DOI : <https://doi.org/10.3390/polym11040689>.

120. Галагуз В. А., Мальований С. М., Панов Е. В. Раманівська спектроскопія нанокompозиту LiFePO<sub>4</sub>/C та його електрохімічні властивості. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 3. С. 14–17.

121. Systematic Comparison of Carbon Dots From Different Preparations—Consistent Optical Properties and Photoinduced Redox Characteristics in Visible Spectrum and Structural and Mechanistic Implications / L. Ge et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. Vol. 122. № 37. P. 21667–21676. DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06998>.

122. Host-Guest Carbon Dots for Enhanced Optical Properties and Beyond / Y. P. Sun et al. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. № 1. DOI : <https://doi.org/10.1038/srep12354>.

123. Carbon Dots: Bottom-Up Syntheses, Properties, and Light-Harvesting Applications / Y. Choi et al. *Chemistry – An Asian Journal*. 2018. Vol. 13. № 6. P. 586–598. DOI : <https://doi.org/10.1002/asia.201701736>.

124. Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization / X. Miao et al. *Advanced Materials*. 2017. Vol. 30. № 1. P. 1704740. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201704740>.

125. A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots / S. Qu et al. *Angewandte Chemie*. 2012. Vol. 124. № 49. P. 12381–12384. DOI : <https://doi.org/10.1002/ange.201206791>.

126. Fluorescent Carbon Dots and Nanodiamonds for Biological Imaging: Preparation, Application, Pharmacokinetics and Toxicity / J.-H. Liu et al. *Current Drug Metabolism*. 2012. Vol. 13. № 8. P. 1046–1056. DOI : <https://doi.org/10.2174/138920012802850083>.

127. Carbon “quantum” dots for optical bioimaging / P. G. Luo et al. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013. Vol. 1. № 16. P. 2116. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3tb00018d>.



128. Carbon-dot-based ratiometric fluorescent sensor for detecting hydrogen sulfide in aqueous media and inside live cells / C. Yu et al. *Chemical communications*. 2013. Vol. 49. № 4. P. 403–405. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2cc37329g>.

129. Interfacing water soluble nanomaterials with fluorescence chemosensing: Graphene quantum dot to detect  $\text{Hg}^{2+}$  in 100% aqueous solution / H. Chakraborti et al. *Materials Letters*. 2013. Vol. 97. P. 78–80. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.094>.

130. Barman S., Sadhukhan M. Facile bulk production of highly blue fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots and their application as highly selective and sensitive sensors for the detection of mercuric and iodide ions in aqueous media. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 41. P. 21832. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2jm35501a>.

131. Carbon dots-based fluorescent probes for sensitive and selective detection of iodide / F. Du et al. *Microchimica Acta*. 2013. Vol. 180. № 5-6. P. 453–460. DOI : <https://doi.org/10.1007/s00604-013-0954-2>.

132. Detection of Sn(II) ions via quenching of the fluorescence of carbon nanodots / S. N. A. Mohd Yazid et al. *Microchimica Acta*. 2012. Vol. 180. № 1-2. P. 137–143. DOI : <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0908-0>.

133. Graphitic carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of  $\text{Fe}^{3+}$  ions / Y.-L. Zhang et al. *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. № 11. P. 3733. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3ra23410j>.

134. Competitive Performance of Carbon “Quantum” Dots in Optical Bioimaging / L. Cao et al. *Theranostics*. 2012. Vol. 2. № 3. P. 295–301. DOI : <https://doi.org/10.7150/thno.3912>.

135. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging / L. Cao et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2007. Vol. 129. № 37. P. 11318–11319. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja073527l>.

136. Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo / S.-T. Yang et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. № 32. P. 11308–11309. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja904843x>.

137. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents / S.- T. Yang et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. № 42. P. 18110–18114. DOI : <https://doi.org/10.1021/jp9085969>.
138. Carbon Nanoparticle-Based Fluorescent Bioimaging Probes / S. K. Bhunia et al. *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. № 1. DOI : <https://doi.org/10.1038/srep01473>.
139. Large scale synthesis of photoluminescent carbon nanodots and their application for bioimaging / B. Chen et al. *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. № 5. P. 1967. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2nr32675b>.
140. Gd(iii)-doped carbon dots as a dual fluorescent-MRI probe / A. B. BoDOIinos et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 44. P. 23327. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2jm35592b>.
141. In Vivo NIR Fluorescence Imaging, Biodistribution, and Toxicology of Photoluminescent Carbon Dots Produced from Carbon Nanotubes and Graphite / H. Tao et al. *Small*. 2011. Vol. 8. № 2. P. 281–290. DOI : <https://doi.org/10.1002/sml.201101706>.
142. Multifunctional Nanoparticles: Cost Versus Benefit of Adding Targeting and Imaging Capabilities / Z. Cheng et al. *Science*. 2012. Vol. 338. № 6109. P. 903–910. DOI : <https://doi.org/10.1126/science.1226338>.
143. Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents / D. Bechet et al. *Trends in Biotechnology*. 2008. Vol. 26. № 11. P. 612–621. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.07.007>.
144. Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells / P.-C. Hsu et al. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013. Vol. 1. № 13. P. 1774. DOI : <https://doi.org/10.1039/c3tb00545c>.
145. Amine-Modified Graphene: Thrombo-Protective Safer Alternative to Graphene Oxide for Biomedical Applications / S. K. Singh et al. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. № 3. P. 2731–2740. DOI : <https://doi.org/10.1021/nm300172t>.
146. In vivo biodistribution and toxicology of functionalized nano-graphene oxide in mice after oral and intraperitoneal administration / K. Yang et al. *Biomaterials*. 2013. Vol. 34. № 11. P. 2787–2795. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.01.001>.
147. Carbon Nanodots Featuring Efficient FRET for Real-Time Monitoring of Drug

Delivery and Two-Photon Imaging / J. Tang et al. *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. № 45. P. 6569–6574. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201303124>.

148. Uniform Ultrasmall Graphene Oxide Nanosheets with Low Cytotoxicity and High Cellular Uptake / H. Zhang et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. № 5. P. 1761–1767. DOI : <https://doi.org/10.1021/am303005j>.

149. Photothermally Enhanced Photodynamic Therapy Delivered by Nano-Graphene Oxide / B. Tian et al. *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. № 9. P. 7000–7009. DOI : <https://doi.org/10.1021/nn201560b>.

150. The influence of surface chemistry and size of nanoscale graphene oxide on photothermal therapy of cancer using ultra-low laser power / K. Yang et al. *Biomaterials*. 2012. Vol. 33. № 7. P. 2206–2214. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.11.064>.

151. Integrating Oxaliplatin with Highly Luminescent Carbon Dots: An Unprecedented Theranostic Agent for Personalized Medicine / M. Zheng et al. *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26. № 21. P. 3554–3560. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201306192>.

152. Yuandan Dong, Itoh T. Metamaterial-Based Antennas. *Proceedings of the IEEE*. 2012. Vol. 100. № 7. P. 2271–2285. DOI : <https://doi.org/10.1109/jproc.2012.2187631>.

153. Gholipur R., Khorshidi Z., Bahari A. Enhanced Absorption Performance of Carbon Nanostructure Based Metamaterials and Tuning Impedance Matching Behavior by an External AC Electric Field. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9. № 14. P. 12528–12539. DOI : <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02270>.

154. Random object optical field diagnostics by using carbon nanoparticles / O. V. Angelsky et al. *Optics Express*. 2021. Vol. 29. № 2. P. 916. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.411118>.

155. Focused beam scatterometry for deep subwavelength metrology / T. G. Brown et al. *SPIE BiOS*, San Francisco, United States, 12 Mar. 2014. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2045651>.

156. Stetefeld J., McKenna S. A., Patel T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*. 2016. Vol. 8. № 4. P. 409–427. DOI : <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.

157. Angelsky O. V., Polyanskii P. V., Hanson S. G. Introduction: From Coherent Singular Optics to Correlation Optics. *Introduction to Singular Correlation Optics*. 2019. DOI : <https://doi.org/10.1117/3.2504645.ch1>.
158. Structured Light: Ideas and Concepts / O. V. Angelsky et al. *Frontiers in Physics*. 2020. Vol. 8. DOI : <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00114>.
159. Soskin M. S., Vasnetsov M. V. Singular optics. *Progress in Optics*. 2001. P. 219–276. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0079-6638\(01\)80018-4](https://doi.org/10.1016/s0079-6638(01)80018-4).
160. Mokhun I. Introduction to Linear Singular Optics. *Optical Correlation Techniques and Applications*. Bellingham ; Washington : SPIE, 2007. 131 p.
161. Roadmap on structured light / H. Rubinsztein-Dunlop et al. *Journal of Optics*. 2016. Vol. 19. № 1. P. 013001. DOI : <https://doi.org/10.1088/2040-8978/19/1/013001>.
162. Mokhun I., Galushko Y. Detection of Vortex Sign for Scalar Speckle Fields. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2008. Vol. 9. № 4. P. 247. DOI : <https://doi.org/10.3116/16091833/9/4/247/2008>.
163. Provost J. P., Vallee G. Speckle picture of spin-glasses and inhomogeneous mean field theory. *Physics Letters A*. 1983. Vol. 95. № 3-4. P. 183–185. DOI : [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(83\)90830-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(83)90830-7).
164. Interferometric Measurements of Phase Singularities in the Output of a Visible Laser / A. G. White et al. *Journal of Modern Optics*. 1991. Vol. 38. № 12. P. 2531–2541. DOI : <https://doi.org/10.1080/09500349114552651>.
165. Basistiy I. V., Soskin M. S., Vasnetsov M. V. Optical wavefront dislocations and their properties. *Optics Communications*. 1995. Vol. 119. № 5-6. P. 604–612. DOI : [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(95\)00267-c](https://doi.org/10.1016/0030-4018(95)00267-c).
166. Soskin M. S., Vasnetsov M. V., Basistiy I. V. Optical wavefront dislocations. *International Conf. on Holography and Correlation Optics*, Chernivtsy, Ukraine, 10 Nov. 1995. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.226741>.
167. Løkberg O. J. Electronic Speckle Pattern Interferometry. *Optical Metrology*. Dordrecht, 1987. P. 542–572. DOI : [https://doi.org/10.1007/978-94-009-3609-6\\_36](https://doi.org/10.1007/978-94-009-3609-6_36).
168. Wang W.-C., Hwang C.-H., Lin S.-Y. Vibration measurement by the time-averaged electronic speckle pattern interferometry methods. *Applied Optics*. 1996. Vol. 35. № 22.

P. 4502. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.35.004502>.

169. Schwarz C. J., Kuznetsova Y., Brueck S. R. J. Imaging interferometric microscopy. *Optics Letters*. 2003. Vol. 28. № 16. P. 1424. DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.28.001424>.

170. Diffraction phase microscopy for quantifying cell structure and dynamics / G. Popescu et al. *Optics Letters*. 2006. Vol. 31. № 6. P. 775. DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.31.000775>.

171. Kuznetsova Y., Neumann A., Brueck S. R. Imaging interferometric microscopy—approaching the linear systems limits of optical resolution. *Optics Express*. 2007. Vol. 15. № 11. P. 6651. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.15.006651>.

172. Cuche E., Bevilacqua F., Depeursinge C. Digital holography for quantitative phase-contrast imaging. *Optics Letters*. 1999. Vol. 24. № 5. P. 291. DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.24.000291>.

173. Cuche E., Marquet P., Depeursinge C. Simultaneous amplitude-contrast and quantitative phase-contrast microscopy by numerical reconstruction of Fresnel off-axis holograms. *Applied Optics*. 1999. Vol. 38. № 34. P. 6994. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.38.006994>.

174. Cuche E., Marquet P., Depeursinge C. Spatial filtering for zero-order and twin-image elimination in digital off-axis holography. *Applied Optics*. 2000. Vol. 39. № 23. P. 4070. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.39.004070>.

175. Schnars U., Juptner W. P. O. Digital recording and numerical reconstruction of holograms. *Measurement Science and Technology*. 2002. Vol. 13. № 9. P. R85–R101. DOI : <https://doi.org/10.1088/0957-0233/13/9/201>.

176. Schnars U., Jüptner W. Digital Holography: Digital Hologram Recording, Numerical Reconstruction, and Related Techniques. Berlin : Springer, 2005.

177. Digital holographic microscopy: a noninvasive contrast imaging technique allowing quantitative visualization of living cells with subwavelength axial accuracy / P. Marquet et al. *Optics Letters*. 2005. Vol. 30. № 5. P. 468. DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.30.000468>.

178. Kemper B., Langehanenberg P., Bally G. von. Methods and applications for marker-free quantitative digital holographic phase contrast imaging in life cell analysis. *Photonics North 2007*, Ottawa, Ontario, Canada, 4-7 Jun. 2007.

DOI : <https://doi.org/10.1117/12.778093>.

179. Kemper B., von Bally G. Digital holographic microscopy for live cell applications and technical inspection. *Applied Optics*. 2007. Vol. 47. № 4. P. A52.

DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.47.000a52>.

180. Kim M. K. Introduction. Digital Holographic Microscopy. Vol. 162. New York : Springer, 2011. P. 1–10. DOI : [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7793-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7793-9_1).

181. Transport of intensity equation: a tutorial / C. Zuo et al. *Optics and Lasers in Engineering*. 2020. Vol. 135. P. 106187.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2020.106187>.

182. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping [Invited] / C. J. Reckmeier et al. *Optics Express*. 2015. Vol. 24. № 2. P. A312.

DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.24.00a312>.

183. Investigation of optical currents in coherent and partially coherent vector fields / O. V. Angelsky et al. *Optics Express*. 2011. Vol. 19. № 2. P. 660.

DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.19.000660>.

184. Optical currents in vector fields / C. Y. Zenkova et al. *Applied Optics*. 2011. Vol. 50. № 8. P. 1105. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.50.001105>.

185. The phase problem. Proceedings of the royal society of london. *Royal Society*. 1976. Vol. 350. № 1661. P. 191–212. DOI : <https://doi.org/10.1098/rspa.1976.0103>.

186. Reddy B. S., Chatterji B. N. An FFT-based technique for translation, rotation, and scale-invariant image registration. *IEEE Transactions on Image Processing*. 1996. Vol. 5. № 8. P. 1266–1271. DOI : <https://doi.org/10.1109/83.506761>.

187. Pleimling M. Phase transitions at surfaces, edges, and corners. *Computer Physics Communications*. 2002. Vol. 147. № 1-2. P. 101–106. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(02\)00225-4](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(02)00225-4).

188. Local phase quantization for blur-insensitive image analysis / E. Rahtu et al. *Image and Vision Computing*. 2012. Vol. 30. № 8. P. 501–512.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.imavis.2012.04.001>.

189. Goodman J. W., Silvestri A. M. Some Effects of Fourier-domain Phase Quantization. *IBM Journal of Research and Development*. 1970. Vol. 14. № 5. P. 478–484.

DOI : <https://doi.org/10.1147/rd.145.0478>.

190. Blanchet G., Moisan L., Rouge B. Measuring the Global Phase Coherence of an image. 2008 *15-th IEEE International Conf. on Image Processing - ICIP*, San Diego, CA, 12–15 Oct. 2008. DOI : <https://doi.org/10.1109/icip.2008.4711970>.

191. Ni X., Huo X. Statistical interpretation of the importance of phase information in signal and image reconstruction. *Statistics & Probability Letters*. 2007. Vol. 77. № 4. P. 447–454. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.spl.2006.08.025>.

192. Viscosity of Liquids and Gases. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/viscosity.html>.

193. Olver S. Computing the Hilbert transform and its inverse. *Mathematics of Computation*. 2011. Vol. 80. № 275. P. 1745–1767. DOI : <https://doi.org/10.1090/s0025-5718-2011-02418-x>.

194. Madsen J. U., Cotterill R. M. J. Crystallographic phase determination from dark-field electron-microscope moiré patterns. *Acta Crystallographica Section A*. 1978. Vol. 34. № 3. P. 378–384. DOI : <https://doi.org/10.1107/s0567739478000777>.

195. Barakat R., Sandler B. H. Simultaneous determination of the modulus and phase of a coherently illuminated object from its measured diffraction image. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 1999. Vol. 1. № 5. P. 629–634. DOI : <https://doi.org/10.1088/1464-4258/1/5/309>.

196. Fienup J. R. Phase retrieval algorithms: a comparison. *Applied Optics*. 1982. Vol. 21. № 15. P. 2758. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.21.002758>.

197. Fienup J. R. Reconstruction of an object from the modulus of its Fourier transform. *Optics Letters*. 1978. Vol. 3. № 1. P. 27. DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.3.000027>.

198. Faulkner H. M. L., Rodenburg J. M. Movable Aperture Lensless Transmission Microscopy: A Novel Phase Retrieval Algorithm. *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 93. № 2. DOI : <https://doi.org/10.1103/physrevlett.93.023903>.

199. Faulkner H. M. L., Rodenburg J. M. Error tolerance of an iterative phase retrieval algorithm for moveable illumination microscopy. *Ultramicroscopy*. 2005. Vol. 103. № 2. P. 153–164. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.11.006>.

200. Teague M. R. Irradiance moments: their propagation and use for unique retrieval of

- phase. *Journal of the Optical Society of America*. 1982. Vol. 72. № 9. P. 1199. DOI : <https://doi.org/10.1364/josa.72.001199>.
201. Teague M. R. Deterministic phase retrieval: a Green's function solution. *Journal of the Optical Society of America*. 1983. Vol. 73. № 11. P. 1434. DOI : <https://doi.org/10.1364/josa.73.001434>.
202. Bizzarri A. R., Cannistraro S. Atomic Force Spectroscopy in Biological Complex Formation: Strategies and Perspectives. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. Vol. 113. № 52. P. 16449–16464. DOI : <https://doi.org/10.1021/jp902421r>.
203. Amrein M., Müller D. Sample preparation techniques in scanning probe microscopy. *Nanobiology*. Vol. 4. № 4. P. 229–256. 1999.
204. Wagner P. Immobilization strategies for biological scanning probe microscopy 1. *FEBS Letters*. 1998. Vol. 430. № 1-2. P. 112–115. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0014-5793\(98\)00614-0](https://doi.org/10.1016/s0014-5793(98)00614-0).
205. Müller D. J., Amrein M., Engel A. Adsorption of Biological Molecules to a Solid Support for Scanning Probe Microscopy. *Journal of Structural Biology*. 1997. Vol. 119. № 2. P. 172–188. DOI : <https://doi.org/10.1006/jsbi.1997.3875>.
206. Observation of single-stranded DNA on mica and highly oriented pyrolytic graphite by atomic force microscopy / J. Adamcik et al. *FEBS Letters*. 2006. Vol. 580. № 24. P. 5671–5675. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2006.09.017>.
207. Covalent Immobilization of Native Biomolecules onto Au(111) via N-Hydroxysuccinimide Ester Functionalized Self-Assembled Monolayers for Scanning Probe Microscopy / P. Wagner et al. *Biophysical Journal*. 1996. Vol. 70. № 5. P. 2052–2066. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(96\)79810-7](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(96)79810-7).
208. Biological atomic force microscopy: what is achieved and what is needed / Z. Shao et al. *Advances in Physics*. 1996. Vol. 45. № 1. P. 1–86. DOI : <https://doi.org/10.1080/00018739600101467>.
209. Overview of AFM. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. Hoboken : New York, 2012. P. 1–32. DOI : <https://doi.org/10.1002/9781118360668.ch1>.
210. Ikai A. A Review on: Atomic Force Microscopy Applied to Nano-mechanics of the



Cell. *Nano/Micro Biotechnology*. Berlin, Heidelberg, 2009. P. 47–61.  
DOI : [https://doi.org/10.1007/10\\_2008\\_41](https://doi.org/10.1007/10_2008_41).

211. Structured Light in Applications Related to the Reconstruction of Three-Dimensional Landscape of Nanorough Surfaces / C. Y. Zenkova et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2022. Vol. 31. № 1. P. 22–35.  
DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x22010118>.

212. Зенкін М.А., Назаренко А.С., Сучасні оптичні методи контролю шорсткості відповідальних деталей машин. *Вісник інженерної академії України*. 2014. № 2, С. 220–224.

213. Roughness Measuring Instrument Handheld. Surface Roughness Tester.  
DOI : [bit.ly/3ssqwsX](http://bit.ly/3ssqwsX).

214. Surface measurement errors using commercial scanning white light interferometers / F. Gao et al. *Measurement Science and Technology*. 2007. Vol. 19. № 1. P. 015303. DOI : <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/1/015303>.

215. New feasibilities for characterizing rough surfaces by optical-correlation techniques / O. V. Angelsky et al. *Applied Optics*. 2001. Vol. 40. № 31. P. 5693.  
DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.40.005693>.

216. Current Trends in Development of Optical Metrology / O. V. Angelsky et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2020. Vol. 29. № 4. P. 269–292.  
DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x20040025>.

217. Angelsky O. V., Hanson S. G., Maksimyak P. P. Back matter. *Use of optical correlation techniques for characterizing scattering objects and media*. 1999.  
DOI : [bit.ly/45yOVv0](http://bit.ly/45yOVv0).

218. Optical correlation diagnostics of surfaces / O. V. Angelsky et al. *SPIE Proceedings* : 8-th International Conf. on Correlation Optics, Chernivsti, Ukraine, 22 April 2008.  
DOI : <https://doi.org/10.1117/12.797207>.

219. Optical correlation diagnostics of rough surfaces: statistical and fractal approach / O. V. Angelsky et al. *SPIE Proceedings* : 6-th International Conf. on Correlation Optics, Chernivsti, Ukraine, 4 Jun. 2004. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.559766>.

220. Modelling of High-Frequency Roughness Scattering from Various Rough Surfaces

through the Small Slope Approximation of First Order / V. Jaud et al. *Open Journal of Acoustics*. 2012. Vol. 02. № 01. P. 1–11.

DOI : <https://doi.org/10.4236/oja.2012.21001>.

221. Maksimyak P. P., Angelsky O. V. Optical correlation method for measuring particle size and concentration (Abstract Only). *International Conf. on Diffractometry and Scatterometry*, Warszawa, Poland, 31 Oct. 1994. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.192035>.

222. Bennett H. E., Porteus J. O. Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence. *Journal of the Optical Society of America*. 1961. Vol. 51. № 2. P. 123. DOI : <https://doi.org/10.1364/josa.51.000123>.

223. Low-temperature laser-stimulated controllable generation of micro-bubbles in a water suspension of absorptive colloid particles / O. V. Angelsky et al. *Optics Express*. 2018. Vol. 26. № 11. P. 13995. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.26.013995>.

224. Brodmann R., Thurn G. Roughness measurement of ground, turned and shot-peened surfaces by the light scattering method. *Wear*. 1986. Vol. 109. № 1-4. P. 1–13. DOI : [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(86\)90247-4](https://doi.org/10.1016/0043-1648(86)90247-4).

225. Bezuglaya N. V., Bezuglyi M. A. Spatial photometry of scattered radiation by biological objects. *1-st International Conf. "Biophotonics Riga 2013"*, Riga, Latvia, 18 Nov. 2013. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2044609>.

226. Богомолов М.Ф., Шликов В.В., Лабораторна аналітична техніка : конспект лекцій. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 69 с. DOI : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/38476>.

227. Light-scattering measurement of the rms slopes of rough surfaces / L.-x. Cao et al. *Applied Optics*. 1991. Vol. 30. № 22. P. 3221. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.30.003221>.

228. Angelsky O. V., Hanson S. G., Maksimyak P. P. Study of Rough Surfaces Using Light-Scattering Methods. *Use of Optical Correlation Techniques for Characterizing Scattering Objects and Media*. 1999. DOI : [bit.ly/3P2WrsI](https://bit.ly/3P2WrsI).

229. Vorburger T. V., Marx E., Lettieri T. R. Regimes of surface roughness measurable with light scattering. *Applied Optics*. 1993. Vol. 32. № 19. P. 3401. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.32.003401>.

230. Ruffing B. Application of speckle-correlation methods to surface-roughness measurement: a theoretical study. *Journal of the Optical Society of America A*. 1986. Vol. 3. № 8. P. 1297. DOI : <https://doi.org/10.1364/josaa.3.001297>.
231. Application of a liquid crystal spatial light modulator on optical roughness measurements by a speckle correlation method using two refractive indices / M. Muramatsu et al. *Optics & Laser Technology*. 1997. Vol. 29. № 5. P. 271–273. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0030-3992\(97\)00019-4](https://doi.org/10.1016/s0030-3992(97)00019-4).
232. Angelsky O. V., Maksimyak A. P., Maksimyak P. P. Optical correlation diagnostics of phase singularities. *Correlation Optics 2009*, Chernivtsi, Ukraine, 31 Dec. 2009. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.853696>.
233. Spatial Behaviour of Singularities in Fractal- and Gaussian Speckle Fields / O. V. Angelsky et al. *The Open Optics Journal*. 2009. Vol. 3. № 1. P. 29–43. DOI : <https://doi.org/10.2174/1874328500903010029>.
234. Angelsky O. V., Maksimyak A. P., Maksimyak P. P. The Used of Reference Wave for Diagnostics of Phase Singularities. *Fringe 2009*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2009. P. 1–4. DOI : [https://doi.org/10.1007/978-3-642-03051-2\\_26](https://doi.org/10.1007/978-3-642-03051-2_26).
235. Applicability of the singular-optics concept for diagnostics of random and fractal rough surfaces / O. V. Angelsky et al. *Applied Optics*. 2003. Vol. 42. № 22. P. 4529. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.42.004529>.
236. Interference diagnostics of white-light vortices / O. V. Angelsky et al. *Optics Express*. 2005. Vol. 13. № 20. P. 8179. DOI : <https://doi.org/10.1364/opex.13.008179>.
237. Fujii H., Asakura T., Shindo Y. Measurement of surface roughness properties by using image speckle contrast. *Journal of the Optical Society of America*. 1976. Vol. 66. № 11. P. 1217. DOI : <https://doi.org/10.1364/josa.66.001217>.
238. Sprague R. A. Surface Roughness Measurement Using White Light Speckle. *Applied Optics*. 1972. Vol. 11. № 12. P. 2811. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.11.002811>.
239. Digital Wavefront Measuring Interferometer for Testing Optical Surfaces and Lenses / J. H. Bruning et al. *Applied Optics*. 1974. Vol. 13. № 11. P. 2693. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.13.002693>.
240. Сичевський В.С. Аналіз методів контролю шорсткості поверхні деталей.

*Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні* : зб. пр. XV Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспірантів та молодих вчених, м. Київ, 10-11 груд. 2019 р. Київ, 2019. С. 166–168.

241. Whitehouse D. J. Surface metrology. *Measurement Science and Technology*. 1997. Vol. 8. № 9. P. 955–972. DOI : <https://doi.org/10.1088/0957-0233/8/9/002>.

242. Bhushan B., Talke F. E. Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices. *Journal of Tribology*. 1991. Vol. 113. № 1. P. 225. DOI : <https://doi.org/10.1115/1.2920598>.

243. Halling J. Principles and applications of tribology: Desmond F. Moore. *Tribology International*. 1976. Vol. 9. № 2. P. 89. DOI : [https://doi.org/10.1016/0301-679x\(76\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0301-679x(76)90052-9).

244. Majumdar A., Bhushan B. Characterization and modeling of surface roughness and contact mechanics. 2<sup>nd</sup> ed. Handbook of micro/nano tribology. London : CRC Press, 2020. P. 187–245. DOI : [bit.ly/3KY5wk4](http://bit.ly/3KY5wk4).

245. Thomas T. R. Rough surfaces. 2<sup>nd</sup> ed. London : World Scientific Publishing Company, 1999. 278 p.

246. ДСТУ 2413-94 Основні норми взаємозамінності. Шорсткість поверхні. Терміни та визначення : ДСТУ (Державний Стандарт України) ; введений 01.01.1995 / Український державний науково-дослідний інститут стандартизації та сертифікації у суднобудуванні. DOI : [http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=92004](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=92004).

247. A digital laser slopometer for small scale sea surface roughness measurements / G. J. Crossingham et al. *IEEE Oceanic Engineering Society. OCEANS'98* : conference proceedings, Nice, France, 28 Sept. - 01 Oct. 1998. DOI : <https://doi.org/10.1109/oceans.1998.726373>.

248. Hajnsek I., Pottier E., Cloude S. R. Inversion of surface parameters from polarimetric SAR. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 2003. Vol. 41. № 4. P. 727–744. DOI : <https://doi.org/10.1109/TGRS.2003.810702>.

249. A Review of Surface Roughness Concepts, Indices and Applications / Coordinator : Hollaus M., Milenkovic M., Pfeifer N. : Interreg Alpine Space project – Newfor, 30 nov.

2014. 32 p. DOI : [bit.ly/47Nrtw1](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.07.001).

250. Gong Y., Xu J., Buchanan R. C. Surface roughness: A review of its measurement at micro-/nano-scale. *Physical Sciences Reviews*. 2018. Vol. 3. № 1. DOI : <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0057>.

251. Stover John C. Surface Roughness. *Stover John C. Optical Scattering: Measurement and Analysis* : 2<sup>nd</sup> ed. 1995. P. 29–58. DOI : <https://doi.org/10.1117/3.203079.ch2>.

252. Surface Integrity in Machining / ed. by J. P. Davim. London : Springer, 2010. DOI : <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-874-2>.

253. Kuang Y., Liu J., Shi X. Effect of surface roughness of optical waveguide on imaging quality and a formula of RSE tolerance and incident angle. *Optics Express*. 2020. Vol. 28. № 2. P. 1103. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.382804>.

254. Miller G. H. The National Ignition Facility. *Optical Engineering*. 2004. Vol. 43. № 12. P. 2841. DOI : <https://doi.org/10.1117/1.1814767>.

255. Bass F. G. Wave scattering from statistically rough surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1979. 527 p.

256. The use of motion peculiarities of particles of the Rayleigh light scattering mechanism for defining the coherence properties of optical fields / C. Zenkova et al. *Optica Applicata*. 2013. Vol. 63. № 2. DOI : <https://doi.org/10.5277/oa130210>.

257. Possibilities of using inhomogeneity in light energy distribution for estimating the degree of coherence of superposing waves / C. Y. Zenkova et al. *Applied Optics*. 2012. Vol. 51. № 10. P. C38. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.51.000c38>.

258. Допуски, посадки та технічні вимірювання. Ч. 1. / Адаменко Ю.І. та ін. : практикум. Івано-Франківськ : Симфонія форте, 2016. 164 с.

259. Dislocations in wave trains. Proceedings of the royal society of london. *A. Mathematical and Physical Sciences*. 1974. Vol. 336. № 1605. P. 165–190. DOI : <https://doi.org/10.1098/rspa.1974.0012>.

260. The motion and structure of dislocations in wavefronts. Proceedings of the Royal Society of London. *A. mathematical and physical sciences*. 1981. Vol. 378. № 1773. P. 219–239. DOI : <https://doi.org/10.1098/rspa.1981.0149>.

261. Кадченко В. М. Загальна фізика. Оптика : оглядові лекції для студ. фіз.-мат. ф-ту. Кривий Ріг : КДПУ, 2021. 70 с. DOI : <https://doi.org/10.31812/123456789/4159>.
262. Cowley J. M. Diffraction from surfaces. *Diffraction Physics*. 1995. P. 433–455. DOI : <https://doi.org/10.1016/b978-044482218-5/50021-3>.
263. Computer simulation of Fraunhofer diffraction based on MATLAB / Z. Zhang et al. *Optik*. 2013. Vol. 124. № 20. P. 4449–4451. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.03.004>.
264. Born M., Wolf E., Hecht E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. *Physics Today*. 2000. Vol. 53. № 10. P. 77–78. DOI : <https://doi.org/10.1063/1.1325200>.
265. Abedin K. M., Islam M. R., Haider A. F. M. Y. Computer simulation of Fresnel diffraction from rectangular apertures and obstacles using the Fresnel integrals approach. *Optics & Laser Technology*. 2007. Vol. 39. № 2. P. 237–246. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.08.011>.
266. Khodier S. A. Measurement of wire diameter by optical diffraction. *Optics & Laser Technology*. 2004. Vol. 36. № 1. P. 63–67. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0030-3992\(03\)00134-8](https://doi.org/10.1016/s0030-3992(03)00134-8).
267. Rudolf P. G., Tollett J. J., McGowan R. R. Computer modeling wave propagation with a variation of the Helmholtz-Kirchhoff relation. *Applied Optics*. 1990. Vol. 29. № 7. P. 998. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.29.000998>.
268. A novel method for the design of diffractive optical elements based on the Rayleigh–Sommerfeld integral / H. Pang et al. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015. Vol. 70. P. 38–44. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2015.02.007>.
269. Marathay A. S., McCalmont J. F. On the usual approximation used in the Rayleigh–Sommerfeld diffraction theory. *Journal of the Optical Society of America A*. 2004. Vol. 21. № 4. P. 510. DOI : <https://doi.org/10.1364/josaa.21.000510>.
270. Lucke R. L. Rayleigh–Sommerfeld diffraction and Poisson's spot. *European Journal of Physics*. 2006. Vol. 27. № 2. P. 193–204. DOI : <https://doi.org/10.1088/0143-0807/27/2/002>.
271. Heurtley J. C. Scalar Rayleigh–Sommerfeld and Kirchhoff diffraction integrals: A

- comparison of exact evaluations for axial points\*. *Journal of the Optical Society of America*. 1973. Vol. 63. № 8. P. 1003. DOI : <https://doi.org/10.1364/josa.63.001003>.
272. Goodman J. W. Book Rvw: Introduction to Fourier Optics, Second Edition. *Optical Engineering*. 1995. Vol. 35. № 5. P. 1513. DOI : <https://doi.org/10.1117/1.601121>.
273. Shen F., Wang A. Fast-Fourier-transform based numerical integration method for the Rayleigh-Sommerfeld diffraction formula. *Applied Optics*. 2006. Vol. 45. № 6. P. 1102. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.45.001102>.
274. Carbon nanoparticles for study complex optical fields / O. V. Angelsky et al. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2021. Vol. 23. № 5-6. P. 209–215.
275. Mader C. L. Numerical modeling of detonations. Berkeley : University of California Press, 1979. 485 p.
276. Gullikson E. M. 13. Optical properties of materials. *Experimental Methods in the Physical Sciences*. 1998. P. 257–270. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0076-695x\(08\)60047-2](https://doi.org/10.1016/s0076-695x(08)60047-2).
277. High reflectance ta-C coatings in the extreme ultraviolet / J. I. Larruquert et al. *Optics Express*. 2013. Vol. 21. № 23. P. 27537. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.21.027537>.
278. Arakawa E. T., Williams M. W., Inagaki T. Optical properties of arc- evaporated carbon films between 0.6 and 3.8 eV. *Journal of Applied Physics*. 1977. Vol. 48. № 7. P. 3176–3177. DOI : <https://doi.org/10.1063/1.324057>.
279. Duley W. W. Refractive indices for amorphous carbon. *The Astrophysical Journal*. 1984. Vol. 287. P. 694. DOI : <https://doi.org/10.1086/162727>.
280. Modeling of optical forces in a speckle field / O. V. Angelsky et al. *Correlation Optics 2021 : 15-th International Conf., Chernivtsi, Ukraine, 13–16 Sept. 2021*. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2615508>.
281. Новий довідник: Математика. Фізика. Т. 2 / Г. Дяченко та ін. Київ : Казка, 2007. 880 с.
282. Mainardi F., Tampieri F. Diffusion regimes in Brownian motion induced by the Basset history force. *Fracalmo*. 1999. № 1, P. 25.
283. Savithiri S., Pattamatta A., Das S. K. Scaling analysis for the investigation of slip

mechanisms in nanofluids. *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. № 1. P. 471. DOI : <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-471>.

284. Dynamics of carbon nanoparticles distribution in reconstruction of optical field / D. I. Ivanskyi et al. *Fifteenth International Conf. on Correlation Optics*, Chernivtsi, Ukraine, 13–16 Sept. 2021. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2615628>.

285. Optical torques and forces in birefringent microplate / C.Yu. Zenkova et al. *Optica Applicata*. 2017. Vol. 67. № 3. DOI : <https://doi.org/10.5277/oa170313>.

286. Influence of the Brownian movement on the motion of nanoand micro-particles in the inhomogeneous optical field / C. Zenkova et al. *Opto-Electronics Review*. 2012. Vol. 20. № 3. DOI : <https://doi.org/10.2478/s11772-012-0030-1>.

287. Additional approaches to solving the phase problem in optics / C. Y. Zenkova et al. *Applied Optics*. 2016. Vol. 55. № 12. P. B78. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.55.000b78>.

288. Methods of restoring spatial phase distribution of complex optical fields in the approximation of singular optics / C.Yu. Zenkova et al. *Romanian Reports in Physics*. 2015. Vol. 67. № 4. P. 1401–1411.

289. Zenkova C. Y., Gorsky M. P., Ryabyi P. A. The phase problem solving by the use of optical correlation algorithm for reconstructing phase skeleton of complex optical fields. *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies*, Constanta, Romania, 20 Feb. 2015. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2070415>.

290. Ryabyi P. A. Optical correlation algorithm for reconstructing phase skeleton of complex optical fields. *SPIE Optical Engineering + Applications*, San Diego, United States, 14 Sept. 2016. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2238093>.

291. Gorsky M. P., Ryabyi P. A., Ivanskyi D. I. Computer simulation of phase skeleton of random speckle fields. *12-th International Conf. on Correlation Optics*, Chernivsti, Ukraine, 1 Dec. 2015. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2228362>.

292. Gorsky M. P., Ryabyi P. A., Angelsky P. O. Additional algorithms of phase retrieval of complex optical fields. *12-th International Conf. on Correlation Optics*, Chernivsti, Ukraine, 1 Dec. 2015. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2228357>.

293. Gorsky M. P., Ryabyi P. A., Angelsky P. O. Methods of restoring spatial phase distribution of complex optical fields. *SPIE Optical Engineering + Applications*,



San Diego, United States, 14 Sept. 2016. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2238120>.

294. Bates R. H. T., McDonnell M. J. Image restoration and reconstruction. Clarendon : Clarendon Press, 1989. 292 p.

295. Acharya T. Image Processing: Principles and Applications. *Journal of Electronic Imaging*. 2006. Vol. 15. № 3. P. 039901. DOI : <https://doi.org/10.1117/1.2348895>.

296. Wavelet analysis of two-dimensional birefringence images of architectonics in biotissues for diagnosing pathological changes / O. V. Angelsky et al. *Journal of Biomedical Optics*. 2004. Vol. 9. № 4. P. 679. DOI : <https://doi.org/10.1117/1.1755720>.

297. The polarization peculiarities of the correlation (Intrinsic Coherence) of optical fields / C. Y. Zenkova et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2011. Vol. 20. № 4. P. 247–254. DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x11040072>.

298. Nitsovich B. M., Zenkova C. Y., Derevynchuk O. V. Magneto-optical correlation of the exciton series. *Fifth International Conf. on Correlation Optics*, Chernivsti, Ukraine, 5 Febr. 2002. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.455209>.

299. The investigation of the peculiarities of the motion of testing nanoobjects in the inhomogeneously-polarized optical field / C. Y. Zenkova et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2012. Vol. 21. № 1. P. 34–44. DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x12010055>.

300. Zenkova C. Y. Interconnection of polarization properties and coherence of optical fields. *Applied Optics*. 2014. Vol. 53. № 10. P. B43. DOI : <https://doi.org/10.1364/ao.53.000b43>.

301. Елементарні поляризаційні сингулярності / О.В. Ангельський та ін. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 1999. № 63. С. 1-7.

302. Lang M. J., Block S. M. Resource Letter: LBOT-1: laser-based optical tweezers. *American Journal of Physics*. 2003. Vol. 71. № 3. P. 201–215. DOI : <https://doi.org/10.1119/1.1532323>.

303. Tanaka Y., Tani S., Murata S. Phase retrieval method for digital holography with two cameras in particle measurement. *Optics Express*. 2016. Vol. 24. № 22. P. 25233. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.24.025233>.

304. Index of Refraction. DOI : <http://hyperphysics.phy->

astr.gsu.edu/hbase/Tables/indrf.html#c1.

305. Ross G. Inverse Source Problems in Optics. *Optica Acta: International Journal of Optics*. 1979. Vol. 26. № 4. P. 425–426. DOI : <https://doi.org/10.1080/713820013>.

306. Pseudo-phase mapping of speckle fields using 2D Hilbert transformation / C.Yu. Zenkova et al. *Optica Applicata*. 2016. Vol. 66. № 1. P. 153–162. DOI : <https://doi.org/10.5277/oa160114>.

307. Coruh C., Costain J. K. Basic theory in reflection seismology: with MATHEMATICA notebooks and examples on CD-ROM. Elsevier Science & Technology Books : San Diego, 2004. 572 p.

308. Nakajima N., Asakura T. Two-dimensional phase retrieval using the logarithmic Hilbert transform and the estimation technique of zero information. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1986. Vol. 19. № 3. P. 319–331. DOI : <https://doi.org/10.1088/0022-3727/19/3/005>.

309. Phase problem. *Encyclopedic Reference of Genomics and Proteomics in Molecular Medicine*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2005. P. 1397–1398. DOI : [https://doi.org/10.1007/3-540-29623-9\\_8206](https://doi.org/10.1007/3-540-29623-9_8206).

310. The phase problem in scattering phenomena: the zeros of entire functions and their significance. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 1978. Vol. 360. № 1700. P. 25–45. DOI : <https://doi.org/10.1098/rspa.1978.0056>.

311. Baltes H., Landis L., Hoenders B. Inverse problems in optics. *1979 Antennas and Propagation Society International Symposium*, Seattle, Washington, USA, 18-22 Jun. 1979. DOI : <https://doi.org/10.1109/aps.1979.1148170>.

312. New methods for measuring of surface landscape / C. Y. Zenkova et al. *Fifteenth International Conf. on Correlation Optics*, Chernivtsi, Ukraine, 13 – 16 Sept. 2021. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2615517>.

313. Fluorescence Record Diagnostics of 3D Rough-Surface Landscapes With Nano-Scale Inhomogeneities / O. V. Angelsky et al. *Frontiers in Physics*. 2022. Vol. 9. DOI : <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.787821>.

314. Garner S., Glaesemann S., Li X. Ultra-slim flexible glass for roll-to-roll electronic

device fabrication. *Applied Physics A*. 2014. Vol. 116. № 2. P. 403–407. DOI : <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8468-2>.

315. Textured surfaces for display applications : Patent Publication № WO/2015/095288  
CPC : C03C 15/00, C03C 17/32, C03C 2218/119, G02B 1/111, G02B 1/118, G02B 5/022 /  
Hamilton J. P. et al. ; Applicants CORNING INCORPORATED [US]/[US] ; International  
Application № PCT/US2014/070771 ; Publication 25 June 2015.  
DOI : <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2015095288>.

316. Atomic force microscopy DOI :  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy).

317. Binnig G., Quate C. F., Gerber C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*.  
1986. Vol. 56. № 9. P. 930–933. DOI : <https://doi.org/10.1103/physrevlett.56.930>.

318. Non-Contact Surface Roughness Measurement by Implementation of a Spatial Light  
Modulator / L. Aulbach et al. *Sensors*. 2017. Vol. 17. № 3. P. 596.  
DOI : <https://doi.org/10.3390/s17030596>.

319. An Optical Profilometer for Surface Characterization of Magnetic Media /  
J. C. Wyant et al. *ASLE Transactions*. 1984. Vol. 27. № 2. P. 101–113.  
DOI : <https://doi.org/10.1080/05698198408981550>.

320. Development of a three-dimensional noncontact digital optical profiler / J. C. Wyant  
et al. *Journal of Tribology*. 1986. Vol. 108. № 1. P. 1–8.  
DOI : <https://doi.org/10.1115/1.3261137>.

321. Angelsky O. V., Hanson S. G., Maksimyak P. P. Use of Optical Correlation  
Techniques for Characterizing Scattering Objects and Media. *SPIE*, 1999.  
DOI : <https://doi.org/10.1117/3.2536929>.

322. Optical correlation diagnostics of rough surfaces with large surface inhomogeneities  
/ O. V. Angelsky et al. *Optics Express*. 2006. Vol. 14. № 16. P. 7299. DOI :  
<https://doi.org/10.1364/oe.14.007299>.

323. Garner S., Chowdhury D., Lewis S. Ultrathin Glass Substrates for Thin, Lightweight,  
Flexible OLED Lighting. *Information Display*. 2019. Vol. 35. № 4. P. 9–13.  
DOI : <https://doi.org/10.1002/msid.1045>.

324. Abouelatta O. B. 3D Surface Roughness Measurement Using a Light Sectioning

Vision System. *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, U.K., 30 June - 2 July 2010, Vol. I. DOI : <https://www.researchgate.net/publication/45534474>.

325. Non-Contact Roughness Measurement in Sub-Micron Range by Considering Depolarization Effects / F. Pöller et al. *Sensors*. 2019. Vol. 19. № 10. P. 2215. DOI : <https://doi.org/10.3390/s19102215>.

326. Lehmann P., Tereschenko S., Xie W. Fundamental aspects of resolution and precision in vertical scanning white-light interferometry. *Surface Topography: Metrology and Properties*. 2016. Vol. 4. № 2. P. 024004. DOI : <https://doi.org/10.1088/2051-672x/4/2/024004>.

327. Demchenko A. Excitons in Carbonic Nanostructures. *C – Journal of Carbon Research*. 2019. Vol. 5. № 4. P. 71. DOI : <https://doi.org/10.3390/c5040071>.

328. Dienerowitz M. Optical manipulation of nanoparticles: a review. *Journal of Nanophotonics*. 2008. Vol. 2. № 1. P. 021875. DOI : <https://doi.org/10.1117/1.2992045>.

329. The Interconnection between the Coordinate Distribution of Mueller-Matrixes Images Characteristic Values of Biological Liquid Crystals Net and the Pathological Changes of Human Tissues / O. V. Angelsky et al. *Advances in Optical Technologies*. 2010. Vol. 2010. P. 1–10. DOI : <http://dx.doi.org/10.1155/2010/130659>.

330. Rotenberg N., Kuipers L. Mapping nanoscale light fields. *Nature Photonics*. 2014. Vol. 8. № 12. P. 919–926. DOI : <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.285>.

331. Ushenko A. G. Polarization structure of biospeckles and the depolarization of laser radiation. *Optics and Spectroscopy*. 2000. Vol. 89. № 4. P. 597. DOI : <https://doi.org/10.1134/1.1319922>.

332. Ushenko A. G. Laser polarimetry of polarization-phase statistical moments of the object field of optically anisotropic scattering layers. *Optics and Spectroscopy*. 2001. Vol. 91. № 2. P. 313–316. DOI : <https://doi.org/10.1134/1.1397917>.

333. Polarization-correlation mapping of biological tissue coherent images / O. V. Angelsky et al. *Journal of Biomedical Optics*. 2005. Vol. 10. № 6. P. 064025. DOI : <https://doi.org/10.1117/1.2148251>.

334. Polarization nano-tomography of tightly focused light landscapes by self-assembled monolayers / E. Otte et al. *Nature Communications*. 2019. Vol. 10. № 1. DOI :

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12127-3>.

335. Angelsky O. V. Peculiarities of control of erythrocytes moving in an evanescent field. *Journal of Biomedical Optics*. 2019. Vol. 24. № 05. P. 1.

DOI : <https://doi.org/10.1117/1.jbo.24.5.055002>.

336. Peculiarities of Energy Circulation in Evanescent Field. Application for Red Blood Cells / O. V. Angelsky et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2019. Vol. 28. № 1. P. 11–20. DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x19010028>.

337. Angelsky O. V., Maksimyak P. P., Perun T. O. Optical correlation method for measuring spatial complexity in optical fields. *Optics Letters*. 1993. Vol. 18. № 2. P. 90.

DOI : <https://doi.org/10.1364/ol.18.000090>.

338. On the feasibility for determining the amplitude zeroes in polychromatic fields / O. V. Angelsky et al. *Optics Express*. 2005. Vol. 13. № 12. P. 4396.

DOI : <https://doi.org/10.1364/opex.13.004396>.

339. Method of treating glass substrate surfaces : Patent Publication № WO/2018/232213 : B32B 3/02, B32B 3/10, C03C 15/00, C03C 2204/08, C03C 23/0075 / Kobayashi H. et al. ; Applicants CORNING INCORPORATED [US]/[US] ; International Application № PCT/US2018/037711 ; Publication 20 Des. 2018. DOI : [bit.ly/3KU8xld](https://bit.ly/3KU8xld).

340. Wolfram MATHEMATICA Online. DOI : <https://www.wolfram.com/mathematica/online/>.

341. Novotny L., Hecht B. Preface to the first edition. *Principles of Nano-Optics*. 2012. 5 Nov. P. XV–XVI. DOI : <https://doi.org/10.1017/cbo9780511794193.001>.

342. Femtosecond polarization-structured optical field meets an anisotropic nonlinear medium / D. Wang et al. *Optics Express*. 2018. Vol. 26. № 21. P. 27726.

DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.26.027726>.

343. Textured Surfaces for Display Applications : Patent US 10,302,841 B2 : CPC. GO2B 6/0068, GO2B 6/0055, GO2B 6/0061, GO2B 5/0294 / Nolan D. A. et al. ; Applicants CORNING INCORPORATED [US]/[US] ; Application № 15/792,167 ; Publication 28 May 2019. DOI : [bit.ly/44tDdkg](https://bit.ly/44tDdkg).

344. Novotny L., Hecht B. 4 - Spatial resolution and position accuracy. *Principles of Nano-Optics*. 2012. 5 June. P. 89–133.

DOI : <https://doi.org/10.1017/cbo9780511813535.005>.

345. The beginner's guide on spot size of laser beam. 2021. DOI : <https://www.gentec-eo.com/blog/spot-size-of-laser-beam>.

346. Gaussian Beam Optics : Technical Notes. DOI : <https://www.newport.com/n/gaussian-beam-optics>.

347. Діелектрична проникність деяких речовин. DOI : <https://studfile.net/preview/5025392/page:20/>.

348. Otani M., Okada S., Okamoto Y. Intrinsic dipole moment on the capped carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2009. Vol. 80. № 15. DOI : <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.153413>.

349. Electric field assisted alignment of monoatomic carbon chains / S. Kutrovskaia et al. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. № 1. DOI : <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65356-8>.

350. Measurement of Three-Dimensional Dipole Orientation of a Single Fluorescent Nanoemitter by Emission Polarization Analysis / C. Lethiec et al. *Physical Review X*. 2014. Vol. 4. № 2. DOI : <https://doi.org/10.1103/physrevx.4.021037>.

351. Interaction of an Asymmetric Scanning Near Field Optical Microscopy Probe with Fluorescent Molecules / V. Lotito et al. *Progress in Electromagnetics Research*. 2011. Vol. 121. P. 281–299. DOI : <https://doi.org/10.2528/pier11091703>.

352. Betzig E., Chichester R. J. Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy. *Science*. 1993. Vol. 262. № 5138. P. 1422–1425. DOI : <https://doi.org/10.1126/science.262.5138.1422>.

353. Bekshaev A. Y. Subwavelength particles in an inhomogeneous light field: optical forces associated with the spin and orbital energy flows. *Journal of Optics*. 2013. Vol. 15. № 4. P. 044004. DOI : <https://doi.org/10.1088/2040-8978/15/4/044004>.

354. Bond T. C., Bergstrom R. W. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology*. 2006. Vol. 40. № 1. P. 27–67. DOI : <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>.

355. Bekshaev A., Bliokh K. Y., Soskin M. Internal flows and energy circulation in light beams. *Journal of Optics*. 2011. Vol. 13. № 5. P. 053001. DOI : <https://doi.org/10.1088/2040-8978/13/5/053001>.

356. kT Energy. DOI : [https://en.wikipedia.org/wiki/KT\\_\(energy\)](https://en.wikipedia.org/wiki/KT_(energy)).

357. Novotny L., Hecht B. 3 - Propagation and focusing of optical fields. *Principles of Nano-Optics*. 2012. 5 June. P. 45–88.

DOI : <https://doi.org/10.1017/cbo9780511813535.004>.

358. Model of surface roughness in turning of shafts of traction motors of electric carst / O. Bohdanov et al. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2020. № 1. P. 41–45. DOI : <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-1/041>.

**ДОДАТОК****СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ****Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:****Наукові праці у періодичних наукових виданнях,****проіндексованих у наукометричних базах даних Scopus, Web of Science**

1. New simulation approach based on Hilbert transform for restoring the amplitude and phase distributions of random fields: carbon nanoparticles using / V. M. Tkachuk et al. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Chernivtsi, Ukraine, 16–19 Sept. 2019. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2553220>.
2. Using carbon nanoparticles for reconstruction of optical speckle field structure / V. M. Tkachuk et al. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : Online Only, United States, 24–28 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567920>.
3. Halavka Y. B., Balovsyak S. V., Tkachuk V. M. Properties of carbon nanoparticles for diagnostics of speckle fields. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : Online Only, United States, 24–28 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567917>.
4. Maksimyak P. P., Zenkova C. Y., Tkachuk V. M. Carbon Nanoparticles. Production, properties, perspectives of use. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21. № 1. P. 13–18. DOI : <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.13-18>.
5. Zenkova C. Y., Ivanskyi D. I., Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles for diagnostic of random speckle-fields: Hilbert transformation application. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : Online Only, Constanta, Romania, 20–23 Aug. 2020. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2567898>.
6. Random object optical field diagnostics by using carbon nanoparticles / V. M. Tkachuk et al. *Optics Express*. 2021. Vol. 29. № 2. P. 916. DOI : <https://doi.org/10.1364/oe.411118> (Q1).
7. Carbon nanoparticles for study complex optical fields / V. M. Tkachuk et al. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2021. Vol. 23. № 5-6. P. 209–215.
8. Modeling of optical forces in a speckle field / V. M. Tkachuk et al. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* : 15th International Conference,



Chernivtsi, Ukraine, 13–16 Sept. 2021. DOI : <https://doi.org/10.1117/12.2615508>.

9. Structured Light in Applications Related to the Reconstruction of Three-Dimensional Landscape of Nanorough Surfaces / V. M. Tkachuk et al. *Optical Memory and Neural Networks*. 2022. Vol. 31. № 1. P. 22–35.

DOI : <https://doi.org/10.3103/s1060992x22010118>. (Q2).

10. Fluorescence Record Diagnostics of 3D Rough-Surface Landscapes With Nano-Scale Inhomogeneities / V. M. Tkachuk et al. *Frontiers in Physics*. 2022. Vol. 9. P. 1–10. DOI : <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.787821>.

#### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

11. Zenkova C. Yu., Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles approaches in speckle fields diagnostics. *Optic & High Technology Material Science SPO 2019* : 20-th International Young Scientists Conference, Kyiv, Ukraine, Sept. 26–29. Kyiv, 2019. P. 106–107.

12. Angelsky O. V., Zenkova C. Yu., Tkachuk V. M. Carbon nanoparticles: optical properties and size measurement. *Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020. CM&LTP 2020* : Internathional Advanced Study Conference, Kharkiv, Ukraine, 8–14 Jun. 2020. Kharkiv : Panov F.M., 2020. P. 80.

13. Tkachuk V. M. New opportunities of the optical investigation of distance scattering objects. *Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021. CM&LTP 2021* : II Internathional Advanced Study Conference, Kharkiv, Ukraine, 6–12 Jun. 2021. Kharkiv : Brovin O.V., 2021. P. 101.