

Горбачук М. Т., доцент, Хлебнікова В. О., студент

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОСТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

Анотація. Проаналізовано відомі літературні дані про вплив наноструктурних елементів і домішок наночастинок в різних матеріалах на їх електрофізичні та інші властивості. Розглянуто вплив товщини нанорозмірних плівок оксидів заліза на величину коефіцієнта термоЕРС в широкій області температур, досліджено вплив нанодомішок твердих матеріалів в сполучні, які використовують в тензометрії. Показано позитивний вплив наноелементів на характеристики наноструктур та властивості матеріалів, в тому числі сполучних.

Ключові слова: наночастинки, наноструктури, матеріали, напівпровідники, термоЕРС, сполучне, плівки.

Gorbachuk M. T., Khlebnikova V. O.

Kyiv National University of Technologies and Design

INFLUENCE OF NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURED ELEMENTS ON SOME PROPERTIES OF MATERIALS

Abstract. The known literature data on the influence of nanostructural elements and nanoparticle impurities in various materials on their electrical and other properties are analyzed. The influence of the thickness of nano-sized films of iron oxides on the value of the thermal EMF coefficient in a wide temperature range is considered, and the influence of nano-impurities of solid materials in binders used in strain gauging is investigated. The positive influence of nanoelements on the characteristics of nanostructures and the properties of materials, including binders, has been demonstrated.

Keywords: nanoparticles, nanostructures, materials, semiconductors, thermoelectric power, binder, films

Вступ. У сучасній науці і промисловості все більше застосовуються наноматеріали – матеріали, які формуються з наночастинок (частинки розміром від 1 до 100 нанометрів), або в склад яких наночастинок входять в певній концентрації, а також плівкові нанорозмірні структури. Поширюється використання наноматеріалів та наночастинок в різних галузях. Наприклад, таких як електроніка, медицина, енергетика та інші.

Одна з ключових причин, чому наноструктури та наночастинок стали настільки популярними, полягає в їхньому впливі на властивості матеріалів і завдяки цьому отриманню нових, а іноді унікальних характеристик матеріалів. В роботі розглянуто, як впливають наночастинок на різні властивості матеріалів, та як це знаходить, або може знайти використання в різних галузях діяльності.

Постановка завдання. Виходячи з вищенаведеного, метою дослідження є огляд сучасних літературних відомостей в галузі вивчення наноструктурних об'єктів, аналіз основних наукових результатів та практичного використання досягнень в розглянутій області, а також власне проведення деяких експериментів по вивченню впливу наночастинок та наноструктур на властивості плівкових електротехнічних матеріалів.

Основна частина. З наукової літератури, в тому числі наприклад [1–10], відомо, що включення нанорозмірних частинок одних матеріалів в об'єм інших значно впливає на різноманітні властивості останніх.

1. Наночастинок впливають на механічні властивості:

- Підвищують міцність: Додання наночастинок до матеріалу може покращити механічну міцність матеріалу, забезпечуючи зону підсилення на мікроскопічному рівні.

- Збільшують в'язкість: Наночастинки можуть впливати на в'язкість матеріалу, сприяючи створенню однорідної структури, що призводить до покращення характеристик в'язкості.

- Запобіжні властивості: Наночастинки поліпшують захисні властивості відповідних матеріалів, збільшуючи стійкість механізмів до корозії та стирання.

2. Вплив наночастинок на теплові властивості:

- Збільшення теплопровідності: Додавання наночастинок до матеріалів може покращити їх теплопровідність, що важливо при виготовленні електронних приладів та різного типу теплообмінників.

- Зниження коефіцієнта термічного розширення: Наночастинки можуть зменшувати коефіцієнт термічного розширення матеріалу, забезпечуючи кращу стійкість до теплових навантажень і запобігаючи пошкодженню від розширення та скорочення.

3. Вплив наночастинок на електричні властивості:

- Підвищення провідності: Додавання наночастинок до матеріалів може підвищувати їх електричну провідність, що часто важливо при виготовленні провідних елементів в технологіях електроніки.

- Зміна діелектричної проникності: Наночастинки можуть впливати на діелектричні та магнітні властивості матеріалів. Вказана властивість важлива при розробці та виготовленні електротехнічних пристроїв.

В роботах, наприклад [1–6], аналізується вплив наночастинок срібла на фотодетектуючі властивості нанокompозиту TiO_2 . Оксиди перехідних металів відкривають великі можливості в оптоелектронних додатках, де потрібна висока чутливість до ультрафіолетового випромінювання. Фотоприймачі ультрафіолетового випромінювання можуть бути використані як для цивільних, так військових цілей, включаючи біологічний та хімічний аналіз, моніторинг довкілля. Ультрафіолетові фотоприймачі зазвичай виготовляють з широкозонних напівпровідникових матеріалів, таких як TiO_2 , ZnO та ZnS . Діоксид титану TiO_2 є одним з найбільш вивчених напівпровідників, завдяки високій перспективності його застосування у фотокаталізі, фотовольтаїчних елементах та газових сенсорах. Діоксид титану з шириною забороненої зони 3.2 eV чутливий до світла з довжинами хвиль нижче 380 nm. Це дозволяє використовувати його для виготовлення фотодетекторів для УФ діапазону. Багатьма авторами показано, що за допування TiO_2 вуглецевими наноструктурами можна збільшити як чутливість, так і продуктивність пристроїв на його основі. Для цієї мети були вивчені вуглецеві матеріали різної природи, такі як активоване вугілля, сажа, вуглецеві нитки, нанотрубки. У дослідницьких роботах продемонстровано, що додавання оксиду графену (ОГ) та відновленого ОГ у TiO_2 призводить до зростання його фотокаталітичної активності майже у 10 разів, що є результатом підвищення адсорбційних характеристик, покращення фотоелектричних параметрів та ефективності світлозбору синтезованих нанокompозитів.

В даний час у фотодетектуючих пристроях графен та діоксид титану зазвичай використовуються у вигляді шаруватої структури або у комбінації з наноструктурами напівпровідника (наностержні, наносфери, доріжки). Тим часом роботи з вивчення фотодетекторів на основі нанокompозитів TiO_2 та ОГ, розподіленого за обсягом напівпровідника практично відсутні. У цій роботі представлені результати дослідження оптоелектронних та фотоелектричних показників такого фотодетектора. Показано, що, використовуючи широкодоступний та зручний у використанні ОГ, можна значно підвищити показники УФ детектор на основі TiO_2 . Впровадження плазмонних наночастинок срібла в нанокompозитні шари дозволяє покращити фотодетектуючі властивості синтезованого матеріалу. Вважається, що включення металевих плазмонних

наноструктур у графен посилює взаємодію світло-речовина. Такі наноструктури були використані для поверхнево-посиленої спектроскопії комбінаційного розсіювання (SERS), спектроскопії одиночних молекул, покращення фотодетектування, фотовольтаїки та світловипромінювальних пристроїв.

У роботах було показано, що присутність плазмонних наночастинок Ag або Au посилює як фотокаталітичні, так і фотовольтаїчні характеристики нанокompatитів TiO₂-графен.

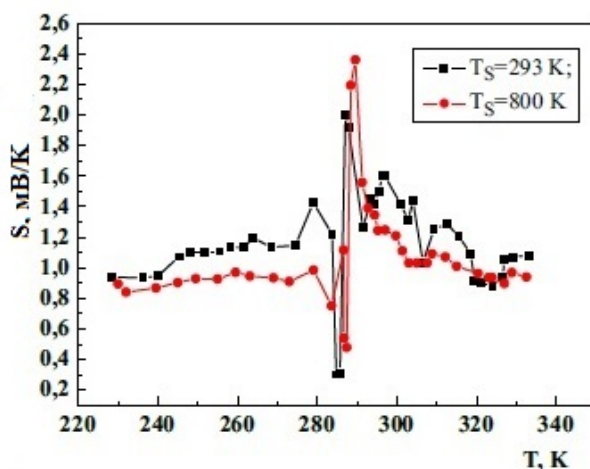
В роботі [7, 8] досліджено температурні залежності термоЕРС в нанорозмірних плівках оксиду заліза.

Осадження плівок проводилося у вакуумному реакторі. Перед кожним осадженням реактор вакуумували до залишкового тиску $\sim 4,5 \times 10^{-5}$ Па, щоб уникнути забруднення. Потім вводили потік чистого O₂ (99,999%) і стабілізували до бажаного динамічного тиску 0,1, 0,5 або 1,0 Па. Чистий Fe (99,5%) абляція мішені проводилася імпульсами ексімерного лазера KrF ($\lambda = 248$ нм) з флюенсом 4,0 Дж/см² і частотою повторення 4,0 Дж/см². і частотою повторення 10 Гц. Тривалість імпульсу становила ~ 25 нс. Кожна плівка осаджувалась певною кількістю лазерних імпульсів, а саме 4000, 5000 і 6000, залежно від тиску кисню в реакторі осадження. Мішень оберталася з частотою частотою 3 Гц, щоб уникнути проколювання і забезпечити плавність процедури абляції. Перед кожним осадженням поверхню мішені очищали 3000 лазерних імпульсів за допомогою затвора що захищає підкладку. Потім потік абляційних атомів заліза збирали на підкладках кремнію Si, очищених в ультразвуковій ванні з етиловим спиртом і деіонізованою водою.

Підкладки кремнію, на які проводилось осадження плівок розміщували паралельно на відстані 45 мм від мішені.

Товщину осаджених плівок вимірювали за допомогою моделі "Tensor Instruments" "Alpha-step 100" з похибкою 5%. Морфологію осаджених плівок досліджували за допомогою електронного мікроскопа JEM 2000 FX II.

Омічні контакти для вимірювань характеристик та досліджень електрофізичних властивостей були отримані за допомогою індієвого або срібного покриттів. Температурна залежність електричного опору та питомої провідності (σ) осаджених плівок, S-коефіцієнт і термоелектричний коефіцієнт корисної дії досліджували в інтервалі 230–330 К.



Джерело: побудовано автором на підставі [7].

Рис. 1. Коефіцієнт термоелектрорушійної сили (ЕРС) S залежно від температури для нанометричних плівок оксиду заліза, нанесених методом RPLD на підкладку Si при тиску кисню всередині реактора: P_{O2} = 0,5 Па; та температурах Ts = 800 К; Ts = 293 К

На рис. 1 показані деякі результати дослідження залежності коефіцієнта терморухлившої сили S від температури в області температур 230–330 К в нанорозмірних плівках оксиду заліза, нанесених методом RPLD на підкладку Si. Товщини плівок знаходились в діапазоні величин 30–40 мкм. Спостерігаються аномально великі значення коефіцієнтів термоЕРС.

Однією з причин таких електрофізичних характеристик є нанорозмірність чутливих елементів (плівок) структури в результаті чого виникають різні поверхневі та об'ємні ефекти, які приводять до зміни електрофізичних характеристик. Автори приводять деякі пояснення вказаних ефектів. Як відомо, у нанометричних напівпровідникових плівках із вузькою забороненою зоною існують квантово-розмірні ефекти [9]. Як впливає з квазіімпульсних періодичних умов Кармана-Борна ефективна щільність станів N_c і N_v у двовимірній зоні пропорційна ефективній масі вільних носіїв заряду і дорівнює одиниці поверхні плівки.

$$N_s = m^*_p/h^2, \quad (1)$$

де m^*_p – ефективна маса вільних носіїв заряду в плівковій пластині; h — стала Планка.

Щільність станів N_c і N_v у двовимірній зоні, оцінена для одиниці об'єму плівки, становить наступне:

$$N_v = m^*_p/h^2d, \quad (2)$$

де d – товщина плівки. Отже, коливання N_c і N_v відбуваються внаслідок ефективної зміни маси вільних носіїв заряду при зміні температури плівки [10]. Як видно з виразу (2), чим більше товщина плівки, тим менш ефективна щільність станів в зоні провідності та валентної зони призводять до зменшення коефіцієнта S .

В роботах [11–14] проведено дослідження тензоефектів в тонких плівках кремнію та тензодатчиків на їх основі.

Для дослідження та створення вимірювальних перетворювачів авторами використані леговані іонною імплантацією фосфору та бору тонкі і нанорозмірні полікристалічні плівки кремнію на площині (100) монокристалічного кремнію з ізолюючим шаром SiO_2 . Такі структури можуть бути більш технологічними при використанні планарних методів виготовлення вимірювальних перетворювачів.

Використані плівки полікремнію n та p -типу провідності, товщиною до 0.6 мкм та рівнями легування $(1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19}) \text{ см}^{-3}$. В основному в експерименті використовувалися зразки з плівками p -типу поздовжньої орієнтації $\langle 100 \rangle$, а поперечної $\langle 010 \rangle$, так як для сильнолегованого полікристалічного p -кремнію поперечний і поздовжній коефіцієнти для цієї орієнтації, як показано, близькі за величиною. Легуючою домішкою для p -кремнію служив бор.

Для певних розмірів датчика механізм передачі деформації призводить до того, що при співвідношенні ширини датчика d до висоти h $d/h < 2$ поперечна деформація об'єкта практично не передається на його поверхню. Ця властивість в роботі використана для виготовлення експериментальних тензодатчиків (вимірювальних перетворювачів).

Принцип роботи тензодатчика полягає у зміні електричного опору резистивних елементів інтегральної мікросхеми при прикладанні механічної деформації вздовж осі датчика, розкомпенсації мікросхеми та появи, в результаті цього електричної напруги U_v на вимірювальних контактах при живленні датчика струмом або напругою. Попередньо проградувавши датчик тобто, отримавши залежність вихідної напруги U_v від величини

механічної деформації в подальшому за величиною вихідної напруги датчика, жорстко закріпленого на об'єкті, визначають деформацію об'єкта:

$$\varepsilon = (U_v - U_0)/k, \quad (3)$$

де U_v – вихідний сигнал датчика після появи деформації ε об'єкта, що досліджується; U_0 – початковий вихідний сигнал, який вимірюється після монтажу датчика на об'єкті; $k = \Delta U_v / \Delta \varepsilon$ – тензочутливість датчика.

Для монтажу датчика на об'єкт дослідження можуть бути використані клеї БФ-2, ВС-350 та інші, що широко застосовуються в тензометрії та забезпечують достатню жорсткість монтажу. Допустимість використання даного сполучного матеріалу може бути перевірена за величиною повзучості показань датчика після навантаження перевіркою балки, яка не повинна перевищувати допустиму похибку вимірювань.

Конструкція розроблених експериментальних датчиків така, що плівка розміщена на відносно товстій (приблизно 0,4 мм) ізолюючій підкладці. Така конструкція приводить до жорсткості тензодатчика, що ускладнює технології монтажу їх на досліджуваній об'єкт. При використанні для монтажу звичайних сполучних (клеїв) можуть виникати значні похибки вимірювання, пов'язані з повзучістю показань – поступовою зміною показань датчика викликаних пластичністю сполучного і певною зміною величини деформування датчика та відповідно зміні його показань. В роботах [11, 12] нами досліджено вплив нанодомішок (наночастинок) нітриду бору на властивості сполучного, яке застосовується при монтажі експериментальних зразків на об'єкт (експериментальну балку). Встановлено, що додавання вищевказаних компонентів в невеликих концентраціях до клею БФ-2 приводить до зростання міцності з'єднання. Встановлено підвищення жорсткості кріплення – зменшення повзучості показань тензодатчиків приблизно на 15 відсотків, що відповідно приводить до зростання точності вимірювання механічних деформацій.

Висновок. Аналіз відомих наукових результатів в галузі дослідження наноструктур та наночастинок показують їх значний вплив на властивості матеріалів та характеристики приладів на їх основі. Розглянуто зв'язок нанорозмірів плівок оксиду заліза з їх електрофізичними властивостями. Як нами показано наночастинок також можуть використовуватися, наприклад, як наповнювачі, які додатково посилюють клейові з'єднання. Наночастинок можуть покращити міцність сполучного – клеєвого зв'язку, забезпечуючи додаткову адгезію між поверхнями. Вони також можуть забезпечити більшу стійкість до термічних, механічних і хімічних впливів. Крім того, додавання наночастинок може покращити антибактеріальні властивості клею, забезпечити захист від ультрафіолетового випромінювання, або навіть створити самозакріплюючий клей. Загалом, застосування наночастинок може значно підвищити якість і ефективність клеїв, забезпечуючи кращу міцність, стійкість та багато інших покращень.

Список використаної літератури

1. Marcel Van de Voorde. Nanoscience and Nanotechnology. Advances and Developments in Nano-sized Materials. Published by De Gruyter, 2018. P. 360.
2. Shtykov S. N. (Ed.). Nano-Analytcs. Nanoobjects and nanotechnologies in analytical chemistry. Published by De Gruyter, 2018. P. 446.
3. Wan J., Fan B., Thang S. H. Sonochemical preparation of polymer–metal nanocomposites with catalytic and plasmonic properties. *Nanoscale Adv.* 2021. Vol. 3. P. 3306–3315.
4. Giliopoulos D., Zamboulis A., Giannakoudakis D., Bikiaris D., Triantafyllidis K. Poly-mer/Metal Organic Framework (MOF) Nanocomposites for Biomedical Applications. *Molecules.* 2020. Vol. 25, № 1. P. 185.

5. Olmos D., González-Benito J. Polymeric Materials with Antibacterial Activity: A Re-view. *Polymers* (Basel). 2021. Vol. 13, № 4. P. 613.
6. Polívková M., Hubáček T., Staszek M., Švorčík V., Siegel J. Antimicrobial Treatment of Polymeric Medical Devices by Silver Nanomaterials and Related Technology. *Int. J. Mol. Sci.* 2017. Vol. 18. P. 419.
7. Mulencko S. A., Gorbachuk N. T., Stefan N. Laser Synthesis of Nanometric Iron Oxide Films with High Seebeck Coefficient and High Thermoelectric Figure of Merit. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2014. Vol. 1, P. 21–35, <https://doi.org/10.1007/s40516-014-0002-z>.
8. Stefan N., Mulencko S. A., Gorbachuk N. T. Laser Synthesis of Nanometric Chromium Oxide Films with High Seebeck Coefficient and High Thermoelectric Figure of Merit: An Experimental Study. *Current Overview on Science and Technology Research*. 2022. Vol. 4, Chapter 1. P. 1–22, DOI: 10.9734/bpi/costr/v4/6196F.
9. Kiselev V. F., Kozlov S. N., Zoteev A. V. Fundamentals of solid surface physics. RM Universitet, 1999. P. 40–43.
10. Frederiks H. P. R., Thurber W. R., Hosler W. R. Electronic transport in strontium titanate. *Phys Rev.* 1964. 134, A442–A445.
11. Горбачук М. Т., Попович В. Є. П'єзорезистивний ефект в напівпровідниках та його практичне використання. *Інтернет-конференція молодих учених та студентів "Електромеханічні, інформаційні системи та нанотехнології"*, КНУТД, 18 нояб. 2022 року. Київ: КНУТД, 2022.
12. Горбачук М. Т., Попович В. Є. Нанoeлементи в конструкції та дизайні тензодатчиків і аналіз деяких результатів вимірювань. *II міжнародна науково-практична інтернет конференція молодих учених та студентів "Електромеханічні, інформаційні системи та нанотехнології"*, КНУТД, 20 квітня 2023 року. Київ: КНУТД, 2023.
13. Gorbachuk N., Larionov M., Firsov A., Shatil N. Semiconductor Sensors for a Wide Temperature Range. *Sensors & Transducers Journal and Magazine*. 2014. Vol. 162, Issue 1. P. 1–4.
14. Горбачук М. Т. Електротехнічні матеріали: навчальний посібник. LAP LAMBERT Academic Publishing. Mauritius, 2017.