

для биомедицинских приложений. Для полной очистки УДА от примеси железа требуется, как минимум, 6-кратная обработка наноалмазов в HCl.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications. A. Vul', O. Shenderova, Eds. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2013.
2. Nanodiamonds. J.-C. Arnault, Ed. London: Elsevier, 2017.
3. K. Turcheniuk, V.N. Mochalin Biomedical applications of nanodiamond (Review) // Nanotechnology, 2017, V. 28, P. 252001 (27pp).
4. Chauhan S. Nanodiamonds with powerful ability for drug delivery and biomedical applications: Recent updates on in vivo study and patents / S. Chauhan, N. G. Jain, U. Nagaich // J. Pharm. Anal. – 2020. – Vol. 10, №1. – P. 1-12.
5. Fluorescent nanodiamond tracking reveals intraneuronal transport abnormalities induced by brain-disease-related genetic risk factors / S. Haziza [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2017. – Vol. 12, №4. – P. 322-328.
6. Whitlow, J. Multifunctional nanodiamonds in regenerative medicine: Recent advances and future directions / J. Whitlow, S. Pacelli, A. Paul // J. Control. Release. – 2017. – № 261. – P. 62-86.
7. Gütlіch, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / P. Gütlіch, –New York: Springer, 2004. – 337с.

НОВЫЕ РЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

**О. Ф. Демиденко, А. Л. Желудкевич, Г. А. Говор,
С. С. Василевский, А. О. Ларин**

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: orion_minsk@tut.by*

Разработана комбинированная методика для получения новых резистивных материалов на основе микропорошков железа путем нанесения наноразмерных слоев на их частицы. Установлены закономерности изменения электросопротивления полученных материалов от температуры в диапазоне температур от 150 до 800 °С. Полученные композиционные резистивные материалы являются канальными проводниками с перколяционным механизмом проводимости. Величина удельного сопротивления и характер его изменения с ростом температуры определяется режимом термообработки. Разработана трехэтапная методика и изготовлены экспериментальные образцы компонентов для электротехнических изделий в виде пленочных нагревательных элементов на металлических подложках с применением разработанных материалов.

Ключевые слова: резистивный материал; микропорошки металлов; наноразмерные слои; композиционный материал; удельное электросопротивление.

NEW RESISTIVE MATERIALS BASED ON METALLIC POWDERS ENCAPSULATED WITH NANOSIZED LAYERS, PROMISING FOR THE PRODUCTION OF HIGHLY EFFICIENT ELECTRICAL DEVICES COMPONENTS

O. F. Demidenko, A. L. Zhaludkevich, G. A. Govor, S. S. Vasilevskii, A. O. Larin

*Scientific–Practical Materials Research Centre NASB, P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus,
Corresponding author: O. A. Demidenko (orion_minsk@tut.by)*

A combined technique for obtaining new resistive materials based on iron micro-powders by applying nanoscale layers to their particles has been developed. The regularities of changes in the electrical resistance of the obtained materials vs. temperature in the 150 to 800 °C temperature range are studied. The receiving composite resistive materials are channel conductors with a percolation conduction mechanism. The magnitude of the resistivity and the nature of its change with increasing temperature is determined by the treatment mode. A three-stage method has been developed and experimental samples of components for electrical products in the form of film heating elements on metal substrates have been manufactured using the developed materials.

Key words: resistive material; metal micro-powders; nanoscale layers; composite material; electrical resistivity.

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления как дискретных, так и интегральных резисторов применяется достаточно широкий круг материалов. Обычно они изготавливаются в виде тонких пленочных слоев. Для этой цели применяют пленки тугоплавких металлов (Ta, Cr, Re); высокорезистивные сплавы (манганин, константен, нихром); кремнийсодержащие сплавы (Cr + Ni + Si, Cr + Fe + Si) типа PC (резистивный сплав); многокомпонентные сплавы (Fe, Cr, Ni, Al, W, Si); двухкомпонентные сплавы и химические соединения (Si – Cr, Si – Mo); оксиды металлов (SnO₂); керметы – смеси порошков металлов (Cr, Ni, Fe) и оксидов (SiO₂, TiO₂), являющих диэлектрической связкой частиц проводящего материала; резистивные материалы на основе углерода и его модификаций [1–5]. Несмотря на все их преимущества, существенными недостатками являются недолговечность при эксплуатации, относительно большие габариты, низкая эффективность и высокая стоимость, а также высокая паразитная индуктивность [6–9]. Создание нового поколения электротехнических изделий с высокой эффективностью требует применения совершенно новых классов материалов с улучшенными характеристиками. Для расширения номенклатуры и разнообразия свойств существующих резистивных материалов с заданными параметрами в настоящее время особый интерес вызывают композиционные смеси на основе металлов с органической или неорганической связкой, работающие на эффекте перколяции [10–14].

Общими требованиями к сплавам для электронагревательных элементов являются высокая жаростойкость, высокое электрическое сопротивление в сочетании с низким температурным коэффициентом сопротивления, требуемая механическая прочность, термостабильность и низкая стоимость. Количество выделенной теплоты прямо пропорционально квадрату силы тока, времени прохождения тока и величине сопротивления проводника. Следовательно, для изготовления электронагревателей должны

использоваться материалы с высоким электрическим сопротивлением. Рациональный выбор методик получения резистивных материалов позволит создать высокотехнологичные и экологически безопасные производства новых недорогих электротехнических изделий, что открывает дополнительные возможности по их практическому применению. Для этого при синтезе важно обеспечить контролируемый химический состав и структуру компонентов, что в свою очередь гарантирует требуемые физические и функциональные свойства [15–17].

Путем нанесения тонких наноразмерных покрытий на частицы исходных металлических порошков можно получать несколько классов новых электротехнических материалов, различных по своим свойствам и применению. Изменяя химический состав исходных составляющих и самих покрытий, их толщину можно получать высокорезистивные, магнитомягкие, магнитотвердые, магнитокалорические и ряд других материалов. В качестве основы могут применяться доступные порошки железа, алюминия, магния, никеля, кобальта и др. На частицы таких порошков наносятся покрытия различного химического состава с толщиной от единиц нанометров до нескольких сот микрон, что позволяет синтезировать материалы с требуемыми характеристиками для конкретных применений, в том числе для изготовления резистивных нагревателей.

Целью настоящей работы является получения новых резистивных материалов путем нанесения наноразмерных слоев различного химического состава и толщины на частицы микропорошка железа для разработки и создания на их основе высокоэффективных пленочных нагревательных элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

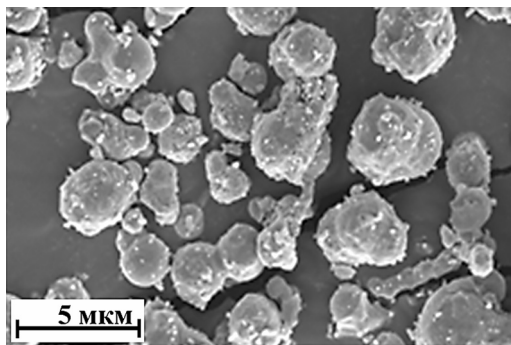


Рисунок 1. СЭМ-изображение порошка железа ASC100.29 после капсуляции его частиц наноразмерными фосфидными слоями

На основе известных методов [18] разработана комбинированная методика синтеза резистивных материалов, представляющая собой многоэтапный процесс, путем нанесения наноразмерных слоев на частицы металлического порошка. В качестве основы для нанесения слоев выбран особо чистый порошок металлического железа ASC100.29 (производства фирмы Höganäs). На первой стадии в порошок основы добавляется специальный органический раствор низкоконтрированной ортофосфорной кислоты, затем происходит тщательное перемешивание. Полученная смесь помещается в специальный реактор, откачивается воздух и производится

нагревание до температуры $T = 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Весь процесс занимает от 15 до 30 минут. В результате такой обработки на поверхности частиц железа образуется пленка с высоким омическим сопротивлением. Толщина изоляционного слоя на частице железа зависит от времени обработки порошка и концентрации спиртового раствора кислоты. Морфология капсулированных порошков исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аппарате SEM Hitachi, Zeiss. На рисунке 1 представлено электронное изображение порошка железа ASC100.29 после капсуля-

ции его частиц наноразмерными фосфидными слоями. Частицы имеют сложную форму, а их средний размер составляет порядка 3 – 5 мкм.

Обнаружено, что полученные в результате прессования и спекания капсулированного металлического порошка резистивные материалы относятся к новому классу канальных проводников с перколяционным механизмом проводимости. Основное достоинство подобного класса проводников – высокое удельное сопротивление. Величина удельного сопротивления композиционных резистивных материалов на основе металлического порошка и характер его изменения с ростом температуры во многом определяется режимом спекания. Для полученных композиционных проводников величина удельного сопротивления составляет $\rho = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на три-четыре порядка выше удельного сопротивления металлов $\rho = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Высокое удельное сопротивление позволит существенно уменьшить габаритные размеры нагревателей и тем самым существенно повысить их эффективность.

Разработана трехэтапная методика для получения экспериментальных образцов пленочных нагревательных элементов из новых резистивных материалов для применения в качестве электротехнических изделий. Схема экспериментального образца пленочного нагревательного элемента представлена на рисунке 2, а.

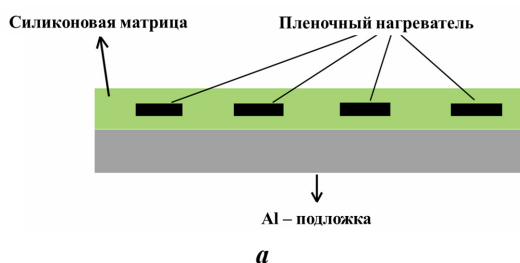


Рисунок 2. Схема образца пленочного нагревательного элемента (а) и окончательный вид пластин с пленочным нагревательным элементом (б)

Нагревательные элементы формируются на алюминиевых подложках. *Первый этап* состоит в предварительной подготовке алюминиевых подложек. Они покрываются одним или двумя слоями высокотемпературного силиконового лака с предельной допустимой температурой нагрева 1000 °С, предварительной сушкой при 100 °С и полимеризацией при 250 °С. *Второй этап* заключается в формировании на подготовленной подложке проводящего слоя из пасты на основе разработанных резистивных материалов методом 3d-печати. *Третий этап* состоит в полимеризации проводящего слоя с предварительной сушкой при 200 °С и последующим спеканием в течение 3 часов при 400 °С. После остывания пластины с проводящим слоем дополнительно покрываются слоем силиконового лака. Внешний окончательный вид пластин с проводящим слоем резистивного материала показан на рисунке 2, б. Длина экспериментальных образцов – 15,00 см, ширина – 0,25 см, толщина слоя – 50 – 100 мкм.

С помощью комплекта измерительного оборудования Adhesion Tester Elcometer 506 проведены исследования адгезии между подложками и нанесенными на них слоями. Величина адгезии составляет от 1,0 до 1,2 МПа, что позволяет судить о хорошем качестве полученных компонентов.

Проведено предварительное тестирование терморезистивных параметров изготовленных пленочных нагревателей. Сопротивление таких нагревателей при темпе-

ратуре нагрева 250 °С составляет 0,15 – 0,2 Ом·см, а время выхода на рабочий режим 10 – 20 сек. Основные технические параметры изготовленного нагревателя:

- рабочая температура ~ 300 °С;
- линия нагревателя (нанесение пасты) (зона покрытия пастой) – 2,5×150 мм;
- электрическая мощность – 52 Вт;
- напряжение – 121 В;
- сила тока – 0,43 А;
- удельная мощность – $n = N/S \sim 14 \text{ Вт/см}^2$;
- плотность мощности – 36,1 Вт/см².

Таким образом, разработанные резистивные материалы на основе металлических порошков перспективны для создания компонентов высокоэффективных электротехнических устройств, например, пленочных электронагревателей различного применения, теплых поручней и обогрева аккумуляторной батареи электротранспорта и т.п.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известных методов разработана комбинированная методика синтеза резистивных материалов, представляющая собой многоэтапный процесс, путем нанесения наноразмерных слоев на частицы металлического порошка. В качестве основы для нанесения слоев выбран особо чистый порошок металлического железа ASC100.29 компании Höganäs. В результате обработки на поверхности частиц железа образуется пленка с высоким омическим сопротивлением сложного химического состава. По разработанной методике получены новые резистивные материалы на основе микропорошков железа с различными оксидными покрытиями. Полученные композиционные резистивные материалы являются канальными проводниками с перколяционным механизмом проводимости. Установлено, что для таких материалов величина удельного сопротивления и характер его изменения с ростом температуры определяется режимом спекания. Разработана трехэтапная методика изготовления экспериментальных образцов компонентов для электротехнических изделий в виде пленочных нагревательных элементов на алюминиевых подложках с применением разработанных новых резистивных и магнитомягких материалов. Удельное сопротивление такого пленочного нагревателя при температуре составляет 0,15–0,2 Ом·см, удельная мощность ~ 14 Вт/см², а время выхода на рабочий режим 10–20 сек.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта БРФФИ № Т21ЭТ-008 «Разработка методик нанесения многофункциональных покрытий на частицы порошков металлов и получение новых материалов, изготовление на их основе экспериментальных образцов конструктивных элементов высокоэффективных электротехнических устройств нового типа для электропривода».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бочкарёв, Б.А. Керметные пленки / Б.А. Бочкарёв, В.А. Бочкарёва. – Л.: Энергия, 1975. – 152 с.
2. Харитонов, Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. – М.: Радио и связь, 1983. – 123 с.
3. Записс, К.В. Нанокompозитные материалы для со временной электроники / К.В. Записс [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2003. – № 1. – С. 108–113.
4. Новые композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники / Н.М. Ушаков [и др.] – М.: Радиотехника, 2005. – № 10. – С. 105–108.

5. Selecting the coil core powder material for the output filter of a voltage source inverter / K. Bernacki, Z. Rymarski, L. Dyga // *Electronics Letters*. – 2017. – Vol. 53, № 15. – P. 1068-1069.
6. Степашкина, А.С. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики композитных материалов, полученных на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей, разной геометрической формы / А.С. Степашкина, А.Н.Алешин, П.П. Рымкевич // *Физика твердого тела*. – 2015. – №.14. – С. 814–818.
7. Марков В.А. Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей. – М., 2014. – 120 с.
8. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями / О.А. Москалюк [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т.54. – С.1994–1998.
9. Алдошин, С.М. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками / С.М. Алдошин, Э.Р. Бадамшина, Е.Н. Каблов // *Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям "Rusnanotech 08"*. Т. 1. – М.: РОСНАНО, 2008. – С. 385–386.
10. Тарасевич, Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – 2012. – 112 с.
11. Бузмакова, М.М. Компьютерное моделирование континуальной перколяции сфер и эллипсоидов с проницаемыми оболочками: 2013. – С. 168.
12. Newman, M.E.J., Ziff, R.M. / A fast Monte Carlo algorithm for site or bond percolation // *Physical Review E*. – 2000. – No. 64. – P. 016706.
13. Mertens, S., Moore, C. / Continuum percolation thresholds in two dimensions // *Physical Review E*. – 2012. – No. 86. – P. 061109.
14. Asikainen, J., Ala-Nissila, T. / Percolation and spatial correlations in a twodimensional continuum deposition model // *Physical Review E*. – 2000. – No. 61. – P. 5002.
15. Томилин, О.Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин // *Журн. физ. химии*. – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1242–1247.
16. Спеченные материалы для электротехники и электроники: справочник / Г. Гнесин [и др.] – М.: Металлургия, 1981. – 344 с.
17. Capus, J.M. PM soft magnetic gaining ground / J.M. Capus // *Metal powder report*. – 1998. – Vol. 53, № 9. – P. 22–23.
18. Вечер, А.К. Магнитные и электрические свойства композиционных материалов, состоящих из микрочастиц железа, разделенных наноразмерными оксидными слоями: диссерт. канд. физ.-мат.наук: 01.04.07 / А.К. Вечер – Минск, 2020. – 103 л.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ПОРИСТОМ ОКСИДЕ КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ, ЗАПОЛНЕННОМ МЕДЬЮ И НИКЕЛЕМ

С. Е. Демьянов¹, А. В. Петров¹, В. Ч. Круплевич²

¹⁾ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: petrov@physics.by

²⁾ Белорусский государственный аграрный технический университет,
пр. Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь, e-mail: P16209@gmail.com

Проанализированы температурные и магнитополевые зависимости эффекта Холла в диапазоне температур 20–300 К в магнитных полях до 10 Тл в системах Si/SiO₂ с магнитными (Ni) и немагнитными (Cu) металлами в порах диоксида кремния. Показано, что $V_H(T)$ в системе Si/SiO₂(Cu, Ni) носит сложный характер вплоть до инверсии знака V_H , что является следствием наличия различных механизмов электро-транспорта. Дано обоснование различия зависимостей $V_H(T)$ для различных метал-