

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

факультет електроніки

(повна назва інституту/факультету)

кафедра мікроелектроніки

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

В.о.завідувача кафедри

Анатолій ОРЛОВ

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” _____ 2021 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за спеціальністю 153 Мікро-та наносистемна техніка

(код і назва)

на тему: Гнучкі сенсори на основі плівок nanoцелюлози

Виконав (-ла): студент (-ка) IV курсу, групи ДП-72

(шифр групи)

Дідусь Роман Ігорович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник доц., к.т.н., доц. Коваль В.М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю

доц., к.ф.-м.н., с.н.с.

Георгій СВЄЧНІКОВ

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н., Юрій ДІДЕНКО

Рецензент

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2021 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет _____ факультет електроніки _____
(повна назва)

Кафедра _____ кафедра мікроелектроніки _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність (спеціалізація) _____ 153 Мікро- і наносистемна техніка _____
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

_____ Анатолій ОРЛОВ
(підпис) (ініціали, прізвище)

« ____ » _____ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ
на дипломний проект (роботу) студенту**

_____ Дідусю Роману Ігоровичу _____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Гнучкі сенсори на основі плівок наноцелюлози
керівник проекту (роботи) Коваль Вікторія Михайлівна, к.т.н., доц. _____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « ____ » _____ 20__ р. № _____

2. Строк подання студентом проекту (роботи) _____

3. Вихідні дані до проекту (роботи): тонкі плівки оксиду молібдену та нікелю, осаджені за температури, менше 200°C, без відпалу на на гнучкій біополімерній підкладці з наноцелюлози, які характеризуються прозорістю не менше 40% на довжині хвилі 600 нм, та опором до 1 кОм відповідно.

4. Зміст (дипломної роботи) пояснювальної записки (перелік завдань, які потрібно розробити): 1) Аналіз технологічного синтезу та областей застосування гнучких сенсорів. 2) Розробка технології синтезу тонких плівок оксиду молібдену та нікелю на підкладках з наноцелюлози. 3) Дослідження впливу технологічних параметрів на поверхневу морфологію, хімічний склад, електричні та оптичні характеристики гнучких структур МоОх/НЦ та Ni/НЦ. 4) Дослідження механічного впливу на електричні та оптичні характеристики гнучких структур МоОх/НЦ та Ni/НЦ.

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо) Презентація – структура сенсора,

технологічний маршрут виготовлення, АСМ та СЕМ-знімки, ВАХ, R(T), таблиця зведених параметрів гнучких структур MoOx/НЦ та Ni/НЦ _____

6. Консультанти розділів проекту (роботи)*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 04.02.2021 _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Підпис керівника
1.	Синтез дослідних зразків	лютий 2021	
2.	Вимірювання робочих характеристик	березень 2021	
3.	Обробка експериментальних результатів	квітень 2021	
4.	Літературний огляд	травень 2021	
7.	Оформлення дипломної роботи	червень 2021	

Студент

_____ (підпис)

Дідусь Р.І.
(ініціали, прізвище)

Керівник проекту (роботи)

_____ (підпис)

Коваль В.М.
(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту (роботи)

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 84 сторінках, вона містить 4 розділи, 44 ілюстрацій, 17 таблиць і 37 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є наноцелюлоза та структури на її основі.

Предмет роботи – дослідження морфологічних, електричних та спектральних характеристик гнучких сенсорів на основі плівок наноцелюлози

Мета роботи – встановлення особливостей синтезу та функціонування існуючих гнучких сенсорів, а також виготовлення та дослідження тонких плівок на поверхні наноцелюлози для застосування їх у гнучкій сенсориці.

В першому розділі подано огляд літератури, в якому розглядаються особливості технологічного синтезу, методики досліджень та областей застосування гнучких сенсорів порівняно з твердотільними аналогами.

В другому розділі роботи розглядаються фізичні властивості наноцелюлози, включаючи механічні, оптичні, електричні характеристики, біорозкладність, а також макроструктура та хімічний склад.

В третьому розділі наводяться результати синтезу, дослідження поверхневої морфології та хімічного складу, спектральних характеристик гнучких сенсорів MoO_x , отриманих на основі наноцелюлози.

В четвертому розділі наводяться результати синтезу, дослідження поверхневої морфології та хімічного складу, електричних та механічних характеристик гнучких сенсорів з Ni, отриманих на основі наноцелюлози.

НАНОЦЕЛЮЛОЗА, ОКСИД МОЛІБДЕНУ, НІКЕЛЬ, ГНУЧКИЙ СЕНСОР

ABSTRACT

The work presented on 84 pages consists of 4 parts, 44 figures, 17 tables and 37 sources in the list of references.

The object of study is nanocellulose and structures based on it.

The subject of work - research of morphological, electrical and spectral characteristics of flexible sensors based on nanocellulose films.

The purpose of the work is to establish the features of synthesis and operation of existing flexible sensors, as well as the manufacture and study of thin films on the surface of nanocellulose for use in flexible sensors.

The first section provides an overview of the literature, which considers the features of technological synthesis, research methods and areas of application of flexible sensors in comparison with solid analogues.

The second section considers the physical properties of nanocellulose, including mechanical, optical, electrical characteristics, biodegradability, as well as macrostructure and chemical composition.

The third section presents the results of synthesis, study of surface morphology and chemical composition, spectral characteristics of flexible MoO_x sensors based on nanocellulose.

The fourth section presents the results of synthesis, study of surface morphology and chemical composition, electrical and mechanical characteristics of flexible sensors with Ni, obtained on the basis of nanocellulose.

NANOCELLULOSE, MOLYBDENUM OXIDE, NICKEL, FLEXIBLE SENSOR

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	9
1. ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СИНТЕЗУ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБЛАСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ ГНУЧКИХ СЕНСОРІВ (ГС)	11
1.1. Особливості застосування ГС порівняно з твердотільними аналогами	11
1.2. Технологічні методи синтезу ГС.....	13
1.3. Методика проведення дослідження механічних характеристик ГС...	23
2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ (НЦ).....	31
2.1. Мікроструктура та хімічний склад НЦ.....	32
2.2. Механічні характеристики НЦ	34
2.3. Оптичні характеристики НЦ.....	39
2.4. Електричні характеристики НЦ.....	44
2.5. Біорозкладність НЦ.....	48
3. ТОНКІ ПЛІВКИ ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ НА ПІДКЛАДКАХ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ.....	52
3.1. Технологія синтезу гнучких структур $\text{MoO}_x/\text{НЦ}$	52
3.2. Дослідження поверхневої морфології та хімічного складу тонких плівок MoO_x на підкладках з НЦ.....	53
3.3. Вивчення оптичних спектрів пропускання гнучких структур $\text{MoO}_x/\text{НЦ}$	57
4. ТОНКІ ПЛІВКИ НІКЕЛЮ НА ПІДКЛАДКАХ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ...	60
4.1. Технологія синтезу гнучких структур $\text{Ni}/\text{НЦ}$	60
4.2. Дослідження поверхневої морфології та хімічного складу тонких плівок Ni на підкладках з НЦ.....	61

4.3. Вивчення електричних характеристик гнучких структур Ni/НЦ.....	66
4.3.1. Дослідження вольт-амперних характеристик плівок.....	66
4.3.2. Дослідження температурної залежності опору структур.....	72
4.4. Вивчення механічних характеристик гнучких структур Ni/НЦ.....	76
ВИСНОВКИ.....	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	81

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

ГС – гнучкі сенсори;
PET – поліетилентерефталат;
PANI – поліанін;
PEN – поліетиленнафталат;
PI – поліамід;
PDMS – полідиметилсилоксан;
PVP – полівінілпіролідону;
CNT – вуглецеві нанотрубки;
ХОП – хімічне осадження з парів;
GO – оксид графену;
НЦ – nanoцелюлоза;
CNF – мікрофібрильована nanoцелюлоза;
CNC – кристалізована nanoцелюлоза;
КРС спектроскопія – спектроскопія комбінаційного розсіювання світла;
PPV – полі (p-феніленвінілен);
PVDF - фторид полівінілідену;
СЕС – ціаноетилцелюлоза;
TCNF – кристалізована nanoцелюлоза, виготовлена TEMPO методом;
АТО – оксид олова стибію;
MoO_x – оксид молібдену;
АСМ – атомно-силова мікроскопія;
с.к.з. шорсткості – середньоквадратичне значення шорсткості;
SEM – скануюча електронна мікроскопія;
ТКО – температурний коефіцієнт опору;
ВАХ – вольт-амперна характеристика.

ВСТУП

Протягом останнього десятиріччя має місце значне зростання попиту на прилади гнучкої електроніки, які здатні пружно деформуватись в процесі експлуатації (згинатись, розтягуватись, скручуватись), чого не може забезпечити традиційна твердотільна електроніка. Галузі використання гнучких електронних приладів: медицина, спорт, військова галузь, побут тощо. Зокрема гнучкі сенсори можуть бути нанесені на одяг або безпосередньо на тіло людини з метою аналізу роботи м'язів та суглобів, контролю за виділенням поту та зміною температури.

Прилади гнучкої електроніки являють собою гнучку підкладку, на поверхню якої нанесено функціональні шари та контакти. Зазвичай як підкладка використовуються гнучкі штучні полімери. Враховуючи обмеженість викопних ресурсів, що використовуються для отримання штучних полімерних матеріалів, а також забруднення навколишнього середовища внаслідок технологічного процесу виготовлення та утилізації приладів, все більшу увагу звертають на природні полімери на основі целюлози, яка є найбільш розповсюдженим і відновлювальним біополімером на Землі, що можна отримати з рослинних джерел: деревини, очерету, соломи пшениці, міскантусу тощо. Завдяки відмінним механічним та оптичним властивостям (відносно висока гнучкість та прозорість), а також через практично невичерпаність джерел целюлозного біополімеру та його біорозкладність, він розглядається як ефективний замітник штучним полімерним підкладкам в гнучкій електроніці.

На ранніх стадіях розробки полімерні транзистори виготовлялися на пластичних пластикових чи тонкоскляних підкладках, які, тим не менш, не забезпечували потрібні хороші електричні властивості. Однак розвиток нових матеріалів, таких як структур на основі вуглецю, провідних полімерів, композитів та наноматеріалів, разом із дешевими, швидкими і легкими методами нанесення, дозволяють високоякісним електронним структурам формуватися на пластичних підкладках, відкриваючи, таким чином, нову еру гнучкої електроніки.

Вибір нікелю та оксиду молібдену в якості функціональних шарів обумовлено їх хімічною природою та областями застосування. Оксиди перехідних металів, такі як MoO_x , слугують ефективними дірково-селективними контактами, тобто їх можна використовувати у ролі прозорого електрода. У свою чергу, нікель, завдяки його електричним властивостям, доцільно використовувати як резистор чи терморезистор.

На даний момент активно використовуються хімічні методи нанесення плівок на полімерні підкладки, проте бракує досліджень щодо нанесення цих матеріалів вакуумними методами. Також, зважаючи на органічну природу матеріалу підкладки, існує потреба в розробці низькотемпературного способу нанесення плівок ($T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$) без подальшого відпалу. Дана робота присвячена розробці низькотемпературного синтезу двох різних неорганічних матеріалів (металевий та оксидний) на біополімерні гнучкі підкладки з nanoцелюлози.

Тому метою роботи є встановлення особливостей синтезу та функціонування існуючих гнучких сенсорів, а також виготовлення та дослідження тонких плівок на поверхні nanoцелюлози для застосування їх у гнучкій сенсоріці.

При цьому необхідно було вирішити ряд завдань:

1. здійснити огляд літератури по технології виготовлення та методиці дослідження гнучких сенсорів, а також встановити фізичні властивості nanoцелюлози як біорозкладного матеріалу підкладки,
2. синтезувати тонкі плівки оксиду молібдену на поверхні nanoцелюлози і дослідити вплив технологічних параметрів та згину на оптичні характеристики гнучкої структури $\text{MoO}_x/\text{НЦ}$,
3. синтезувати тонкі плівки нікелю на поверхні nanoцелюлози і дослідити вплив технологічних параметрів та згину на електричні характеристики гнучкої структури $\text{Ni}/\text{НЦ}$.

1. ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СИНТЕЗУ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБЛАСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ ГНУЧКИХ СЕНСОРІВ

1.1. Особливості використання ГС порівняно з твердотільними аналогами

Переваги, що їх дає гнучка електроніка, очевидні. Пристрої, виконані такими технологіями, значно непомітніші, портативні, зручні, легші й дешевші у виготовленні. Більш того, сенсорні системи на гнучкій електроніці завдяки більш сучасній конструкції, як правило, є багатофункціональними, тобто окрім свого основного призначення, можуть також збирати дані щодо температури, вологи, часу чи місцезнаходження [1].

Важливо розуміти, що ГС можуть зайняти свою окрему нішу у сенсоріці, не витісняючи при цьому твердотільні аналоги. Завдяки портативності ГС можуть бути використані у польових умовах, при мінімально можливих витратах часу на збирання інформації, у той час, коли стаціонарні сенсорні пристрої й устаткування не будуть замінені й використовуватимуться для більш детального й глибокого аналізу в лабораторних умовах.

Говорячи про ГС неможливо не згадати їх вплив на розвиток медицини. Теоретично, медицина може стати головним призначенням таких сенсорів. Сенсори, що кріпляться до тіла, майже миттєво збирають інформацію і можуть витримувати безліч циклів стиснення/розгинання без втрати своїх характеристик – це саме те, що потрібно сучасній медицині. Такі сенсори беззаперечно знайдуть своє застосування у нейрохірургії, де гнучкість може грати вирішальну роль, а твердотільні аналоги не відповідатимуть поставленим вимогам.



Рисунок 1.1 – Діаграма гнучких датчиків, що можна носити для моніторингу фізіологічних сигналів: датчик кисню у крові, бездротовий датчик поту; датчик кров'яного тиску, датчик температури [2]

Серед останніх розробок у сфері гнучкої електроніки: сенсор на підкладці з поліаміду, провідний шар якого нанесено методом струменевого друку [3], сенсор температури, електродами якого слугують Pt та In_2O_3 , нанесені на PEN методом високочастотного магнетронного розпилення [4].

Важливою складовою успіху гнучкої електроніки може стати використання біорозкладних матеріалів, таких як наноцелюлоза, що дозволить виготовляти підкладки з цього матеріалу у промислових масштабах без шкоди для навколишнього середовища. Нерозкладні матеріали блокують підземні води, впливаючи на землю, а надмірна кількість відходів, скинутих у море, навпаки впливає на воду і фауну моря. Тому розробка розкладних матеріалів з біомаси має важливе значення при заміні нерозкладних матеріалів [2].

1.2. Технологічні методи синтезу ГС

Вибір підкладки є одним із ключових етапів виготовлення пристрою, оскільки він забезпечує основу для побудови сенсора. Отримані властивості та функціональні можливості, в свою чергу, залежать від підкладки. За визначенням, механічна гнучкість є першочерговою характеристикою, оскільки вона забезпечує кращу взаємодію між аналізованими речовинами та датчиками. Наприклад, підкладка, яка більше відповідає контурам поверхні, забезпечує більшу площу контакту для збору інформації.

Для надання характеристик гнучкості, розтяжності, стійкості до руйнування та зносостійкості, як правило, використовують два підходи: (1) відбирають та синтезують гнучкі та легкі матеріали з хорошими електричними характеристиками, або (2) використовують жорсткі напівпровідникові матеріали та надають їм гнучких властивостей за допомогою конкретних геометричних або структурних конструкцій (наприклад, серпантину або хвильових візерунків).

Синтетичні полімери в даний час є одними з найбільш часто використовуваних підкладок завдяки своїй універсальності та технологічності, які дозволяють формувати гнучкі архітектури з низькою вартістю та високою ефективністю. Поліетилентерефталат (PET), поліанін (PANI), поліетиленнафталат (PEN), поліамід (PI) та полідиметилсилоксан (PDMS) – деякі з добре вивчених полімерів, що використовуються для виготовлення гнучких підкладок.

Поліаміди добре відомі в промисловому застосуванні як гнучкі полімерні волокна, які можуть згинатися, складатися та формуватися з відносною легкістю. Вони демонструють хорошу термостійкість, динамічну міцність на розрив, а також чудову діелектричну та структурну стійкість. Ці матеріали гнучкі, ними легко маніпулювати. Поліамідні плівки використовуються як діелектричні та пасиваційні шари в мікроелектронній промисловості протягом багатьох років, оскільки вони мають виняткові електричні, теплові та механічні властивості. Як недорогі гнучкі

матеріали з високою біосумісністю та ефективністю, PI є привабливими підкладками для формування біосенсорів.

PET – це синтетичне поліефірне волокно, яке зазвичай використовується в одязі, пластикових контейнерах та як електричний ізолятор. Сприятливі характеристики, серед яких хороші механічні властивості, інертність, термічна стійкість і низька вартість, зробили його кандидатом на заміну кремнієвих підкладок. PET часто пресують в надтонкі плівки для створення оптично прозорих, висококонтактних поверхонь, що надають універсальності та функціональності структурам різної форми.

PEN являє собою синтетичний поліефір, який має дещо кращі властивості (хімічну та гідролітичну стійкість, термоокислювальна стійкість та стійкість до ультрафіолету [УФ]), що робить його придатним як пластикову підкладку. PEN також забезпечує кращу оптичну прозорість, що дає йому перевагу у оптичних пристроях. Він, проте, вважається більш жорстким, ніж PET, і поступається йому у гнучкості. Обидва вони, як PET, так і PEN, часто використовуються для нанесення металевих покриттів, оксидів металів, провідних полімерів та наночастинок.

Полідиметилсилоксан (PDMS) – це еластомер на основі силікону, який добре відомий своїм використанням у м'якій літографії. PDMS широко використовується в біомедичних приладах, вбудовується в катетери, мембранні оксигенатори та хрящові імпланти. Швидке розширення використання пристроїв PDMS можна пояснити низькою вартістю, хімічною інертністю, термічною стабільністю та проникністю кисню (цей параметр важливий для біосенсорів). Як гнучка підкладка, PDMS є дуже привабливим варіантом завдяки цим властивостям, у поєднанні з високою еластичністю й оптичною прозорістю, які дають перевагу над більшістю інших гнучких підкладок на основі полімерів. Як киснепроникний, біосумісний та нетоксичний матеріал, він підходить для застосування *in vitro* та *in vivo* [5].

Однак датчики, виготовлені на PDMS, мають низьку чутливість. Нанесення візерунка на поверхні PDMS за допомогою шаблонів фотолітографії або інших технологій є ефективним методом для підвищення чутливості. Опромінення ультрафіолетовим озоном (UVO) – простий і недорогий метод, який також може

створювати поверхневі структури на PDMS. Піддаючись дії UVO, PDMS може створювати візерунки на поверхні.

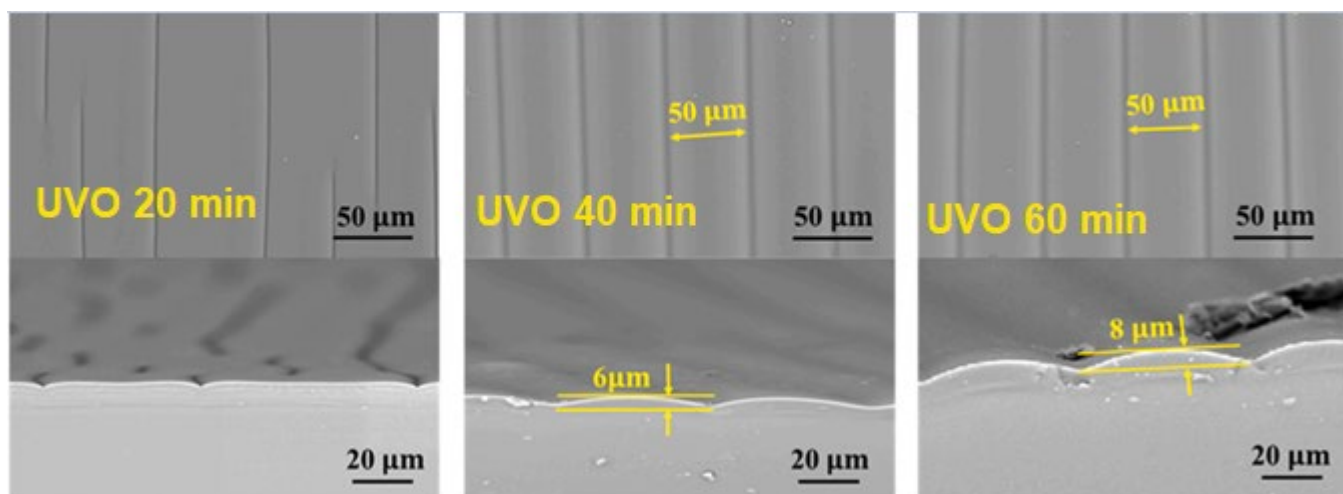


Рисунок 1.2 – Вплив тривалості UVO опромінення на формування візерунків на поверхні PDMS [6]

Іншим методом підвищення чутливості є легування діелектричних або провідних матеріалів в PDMS, таких як вуглецеві нанотрубки (CNT) та графен, при яких чутливість датчиків може бути покращена за рахунок збільшення пікової вихідної напруги [6].

Тонкі металеві фольги також використовувались як гнучкі основи. Хоча вони можуть бути корисними в біосенсорах, їх використання було більш поширеним у традиційній електроніці. Металеві фольги (із таких матеріалів, як нержавіюча сталь, титан, молібден та мідь) можуть задовольнити потреби у високій термостійкості при товщині 0,05 мм або менше. На цьому рівні фольги можуть легко згинатися, забезпечуючи при цьому чудову провідність, якою відомі металеві основи. Крім того, гнучкі фольговані підкладки можуть бути сформовані як великими, так і малими за бажанням, забезпечуючи, при цьому, хорошу керованість їх функціональних можливостей за допомогою шарування або нанесення інших металів. Хоча металеві фольги не є звичайними у виробництві

гнучких біосенсорів, вони показали свій потенціал як підкладки для створення сонячних елементів та тонкоплівкових транзисторів. Проблеми використання металевих фольг як підкладок у гнучких сенсорах очевидні. По-перше, їх виробництво все ще дорожче порівняно з підкладками з пластику, такими як PEN або PI. Більше того, нанесення функціональних електронних візерунків на металеві фольговані підкладки зазвичай є високотемпературним процесом, що споживає багато електроенергії. Нарешті, металеві фольговані підкладки не піддаються біологічному розкладанню порівняно з деякими альтернативами для сенсорики [7].

ГС зазвичай представляють собою гнучку підкладку з нанесеними на неї твердотільними електронними компонентами. Відповідно до варіативності гнучких підкладок існує чимало способів нанесення активних компонентів, які, у свою чергу також можуть бути різноманітними: від металів до провідних полімерів.

До того ж більшість сенсорів потребують певної форми інтелекту. Наприклад, мікроконтролерів (для обробки даних датчиків) або радіочіпів (для передачі цих даних у зовнішній світ).

Відомо, що при товщині 25 мкм і менше плівки кремнію стають гнучкими [7]. Інтеграція кремнієвої мікросхеми з її властивостями на гнучку підкладку було б чудовим рішенням. Потрібну товщину можна досягти шліфуванням та поліруванням.

Сучасні сенсорні системи зазвичай прикріплені до негнучких друкованих плат. Навіть незважаючи на те, що ці системи виготовлені на полімерних пластичних друкованих платах, що дозволяють невеликий радіус згину вздовж однієї осі, вони все ж легко руйнуються при деформації або від надмірного вигину. Достойним аналогом цих підкладок, до прикладу, є поліамідні плівки з тонким шаром металізації [7].

Попри все, інтеграція кремнієвих чіпів на поліестери має свої недоліки через низьку їх термостійкість. Температура плавлення деяких PEN становить 130 °С, PET 85 °С, той час як PI має температуру плавлення 350 °С. Це обмеження термічної стабільності виключає багато усталених процесів виготовлення

електронних виробів, таких як, наприклад, пайка, проте досі можна використовувати клеї, як зв'язуючий матеріал.

Трафаретний друк та струменевий друк – найбільш часто використовувані методи друку пристроїв, що виготовляються на гнучких підкладках. У порівнянні зі струменевим друком, трафаретний друк легше забезпечує реалізацію складних багатошарових схем, й друковані структури, як правило, мають кращу провідність завдяки більш товстому друку.

Рис. 1.2 також підкреслює одну з явних переваг цієї технології: товщина поліамідної фольги становить лише 50 мкм, а послідовно друковані шари (провідні шари, діелектричні шари) додають товщині максимум 35 мкм. Це дозволяє створити дуже гнучку тришарову друковану плату, що має товщину менше 150 мкм.

Трафаретний друк – це проста, універсальна та недорога техніка друку наночорнилами на різних підкладках. Трафаретний друк широко застосовується для виготовлення електродів для сенсорних екранів, транзисторів, сонячних елементів та датчиків. У цій техніці друку використовується екранна маска, яка складається з волоконної сітки та шаблону, прикріпленого до сітки. Коли чорнило наноситься і натискається на маску шаблону екрану, воно проходить через частини сітки, які не покриті шаблоном.

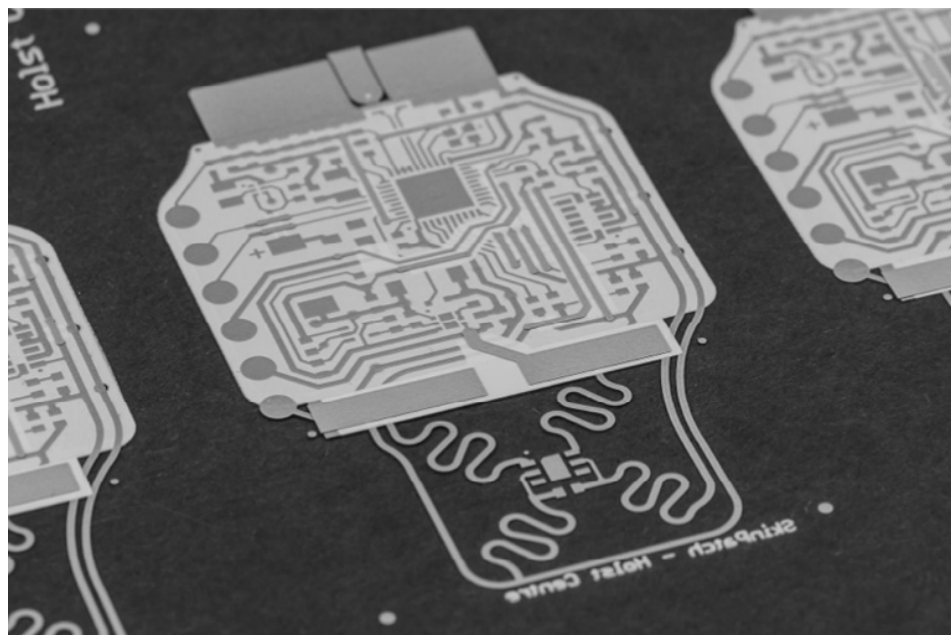


Рисунок 1.3 – Приклад тришарової друкованої схеми, виконаної послідовним друком шарів провідної (сірої) та діелектричної фарби (білої) одна на одній [7]

Коли чорнило наноситься і натискається на маску шаблону екрану, воно проходить через частини сітки, які не покриті шаблоном. Чорнило, що проходить через пори трафарету, переноситься на тверду поверхню, формуючи трафаретний малюнок. Чорнило проходить чотири стадії процесу друку: заповнення, контакт, адгезію та вивільнення. Рис. 1.4 демонструє процес трафаретного друку нано-фарбою на матеріалах підкладки відповідно до необхідного заздалегідь розробленого малюнка.

Струменевий друк – це спосіб нанесення нано-чорнила на різні типи підкладки, який контролюється за допомогою комп'ютерного програмного забезпечення. Тому це найперспективніший метод нанесення провідних доріжок на тверду основу.

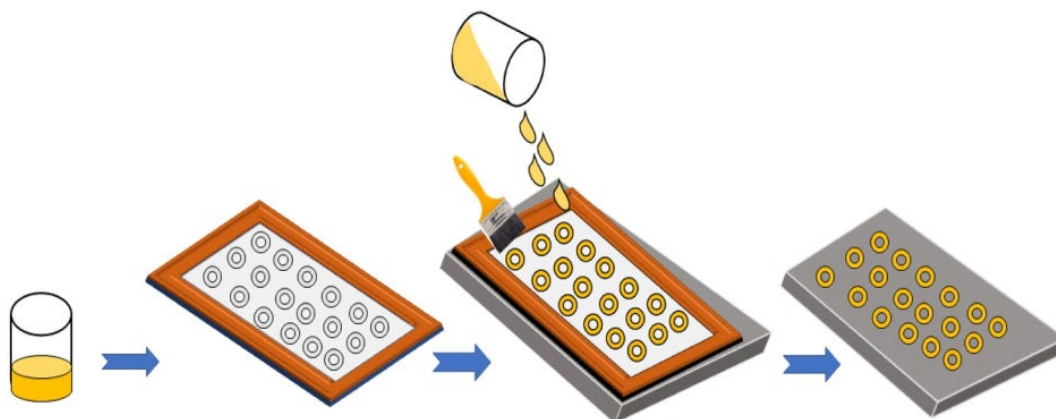


Рисунок 1.4 – Схематична демонстрація процесу трафаретного друку [8]

Як правило, існує два методи струменевого друку, такі як тепловий нагрів та п'єзоелектричний метод. При тепловому нагріві нагрівальний блок головки принтера випаровує чорнило, створюючи краплю, і змушуючи краплю чорнила виходити з сопла. У п'єзоелектричному методі струм подається на п'єзоелемент, який призводить до падіння чорнила з сопла, як показано на рис. 1.5.

Для виготовлення струмопровідних чорнил в основному використовуються металоорганічні сполуки. На сьогоднішній день багато металів, такі як золото (Au), срібло (Ag), мідь (Cu), вуглець та графен, часто використовують через хорошу електропровідність, високу стабільність, а також низьку собівартість та екологічність, що забезпечує їх потенціал для комерційного застосування. З цих причин благородні метали широко використовувались для синтезу струмопровідних фарб. Крім того, різні оксиди металів, такі як оксид ванадію (V_2O_5), оксид нікелю (NiO) та оксид індію-олова (ІТО) тощо.

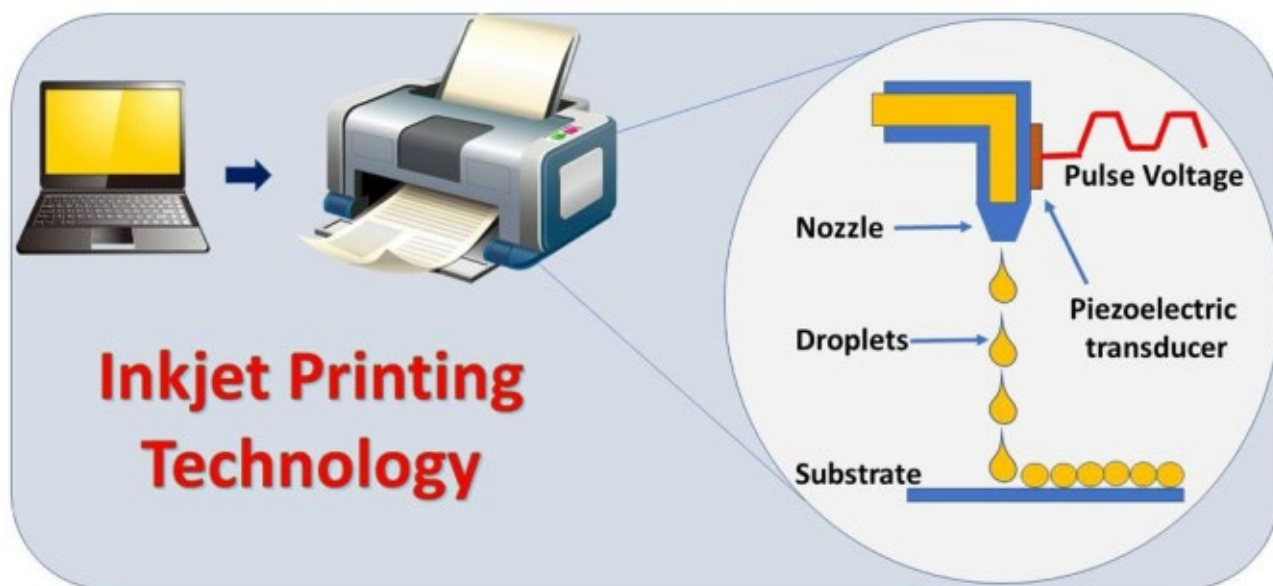


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення струменевого друку на твердій поверхні [8]

Хімічне осадження з парів (ХОП) є одним з поширених методів, що використовується для нанесення на поверхню підкладок провідних тонких плівок. У цьому процесі провідний матеріал перетворюється на леткі прекурсори. Матеріал підкладки нагрівають до певної температури, а потім газ-прекурсор осаджують на поверхню нагрітої підкладки, в результаті чого хімічна реакція утворює тверду фазу, яка осідає на підкладці. Температура підкладки є важливим параметром в цьому процесі і може впливати на виникнення різних реакцій.

Спін-покриття є звичним методом нанесення тонкої плівки нано-чорнила на тверду основу. Цей спосіб дає значну перевагу у досягненні однорідних тонких плівок від декількох нанометрів до декількох мікронів. Потреба у тонких плівках та високій однорідності є важливою для підготовки ефективного пристрою. У цьому методі спочатку на підкладку наносять струмопровідну фарбу, а потім підкладку обертають з великою швидкістю, і більшість чорнила відкидається.

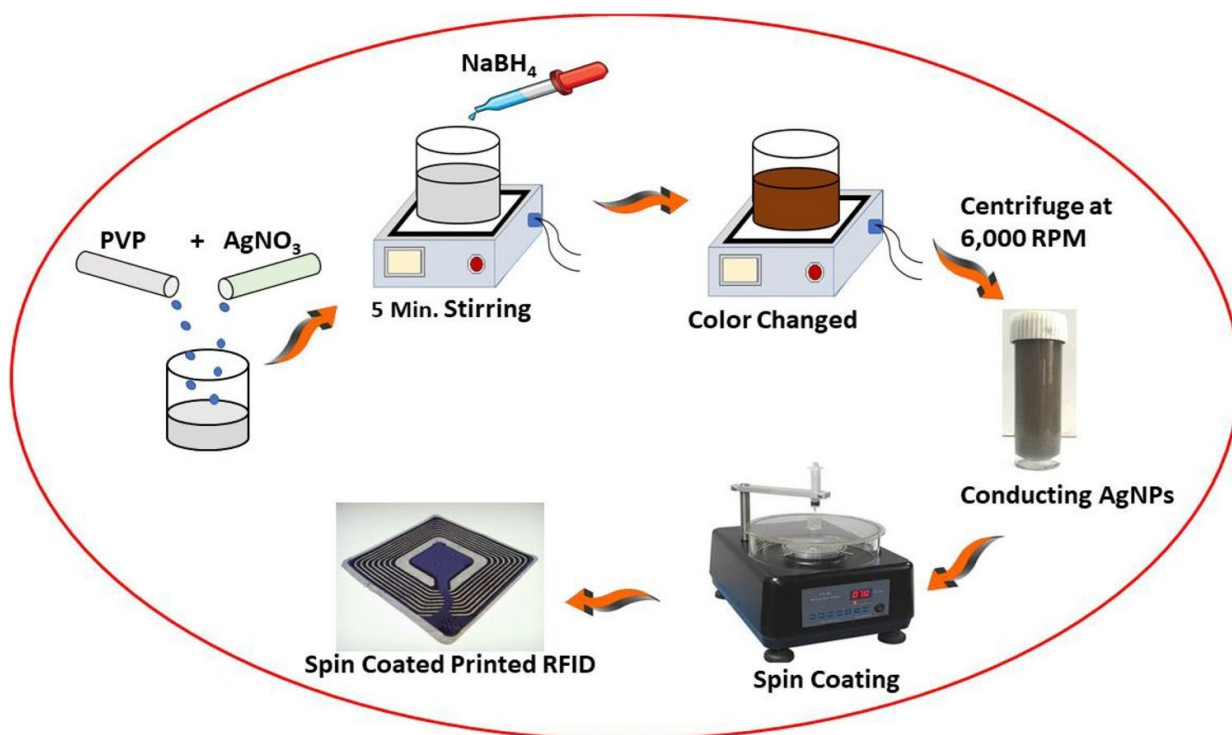


Рисунок 1.6 – Синтез наночастинок Au із подальшим виготовленням тонкої плівки на склі з ІТО методом спінового покриття [8]

Наночастинки Ag, отримані з нітрату срібла, полівінілпіролідону (PVP) та відновника NaBH₄, наносяться на скляну підкладку з оксидом індію-олова (ІТО) методом спінового покриття (рис.1.6) [8].

Літографія струмопровідними чорнилами вимагає недорогих інструментів виготовлення і дозволяє отримати однорідні провідні шари різних розмірів, незалежно, який з двох методів використовувати. Для цього процесу спочатку готують маску, додаючи монодисперсні колоїди на рівну поверхню і висушуючи. Потім до маски додається провідна фарба. Через деякий час монодисперсні колоїди видаляються з її поверхні, утворюючи на поверхні малюнок провідного матеріалу.

Окрім вищезгаданих методів для нанесення тонких плівок використовують також реактивно іонне-променеве розпилювання. Цей метод забезпечує високу хімічну чистоту та контрольований складу матеріалу, а також дозволяє вирощувати плівки з гарною адгезією до підкладки. Крім того, більшість оксидних матеріалів синтезуються за підвищених температур (більше 200 °C) та/або потребують

наступного відпалу, що є недопустимим для полімерних підкладок з nanoцелюлози.

В останні роки була розроблена технологія, яка дозволяє реалізувати розтягвані системи з гнучкої фольги. Перевага цієї технології перед конкуруючими розтяжними електронними технологіями полягає в тому, що вона використовує стандартні технології виготовлення гнучкої фольги. Процес починається із звичайної суцільної гнучкої фольги з поліестеру, поліаміду або інших матеріалів, а схема виготовляється за стандартними технологіями друкованих плат (наприклад, друком або літографією). Компоненти також з'єднуються з використанням традиційних технологій (клею, пайки). Після закінчення меандри структуруються у фольгу з використанням, наприклад, лазера або штампового різання. Нарешті, структурована фольга вставляється всередину каучукового матеріалу шляхом ламінування поліуретану. Всю систему, вбудовану в розтягну гуму, яка утримує все разом і захищає пристрій, показано на рис.1.7.

Загалом, за допомогою цієї технології можна досягти хорошої розтяжності й надійності. Меандри можна розтягнути майже тисячу разів при 10 % подовженні. Опорний шар PET або PEN збільшується в десять разів, тоді як 50-ти міліметрове PI покриття може витримати понад 100 000 циклів при 10 % подовженні або більше 1000 циклів при 50 % подовженні. Проте дизайн меандрів є конструкційним параметром, який залежить від сфери застосування такого пристрою і, відповідно, бажаною гнучкістю схеми [7].

Минулого року вчені з Індії синтезували гнучкий сенсор тиску на підкладці з PDMS [9]. У їх випадку до полімеру додавалося срібло (Ag), для покращення провідності підкладки. Преполімер PDMS і порошок срібла змішували протягом 2-ох хв, додавали затверджувач PDMS і дегазували суміш.

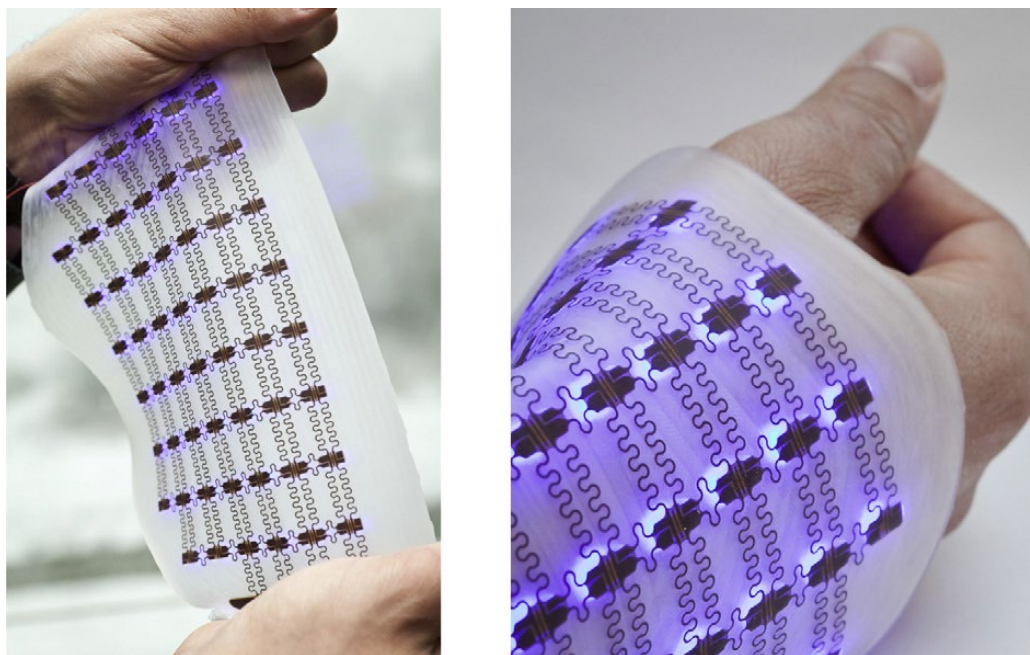


Рисунок 1.7 – Фототерапія пристроєм реалізованим з використанням розтяжної електронної технології на основі меандрів [7]

На очищений полікарбонатний лист спін-покриттям наносили отриману суміш і перетворювали її у тонку плівку при 2000 об/хв протягом 30 с. Далі композит Ag/PDMS витримувався у духовій шафі при температурі 80 °C протягом 48 год. Провідну підкладку (Ag/PDMS) очищували в деіонізованій (DI) воді та ацетоні для видалення органічних забруднень. Деіонізовану воду і HCl змішали у співвідношенні 2:1 і до цього розчину додали 0,5 мл тетраізопропоксиду титану (TTIP), ретельно перемішуючи протягом 30 хв. Отриманий розчин перенесли у тефлоновий нержавіючий автоклав і занурили у нього зразок тонкою плівкою Ag/PDMS догори. Зразок витримували протягом 8 год при 140 °C і поступово охолоджували до кімнатної температури, промивали й сушили.

1.3. Методика проведення дослідження механічних характеристик ГС

Гнучкість графенових плівок, які вирощували за допомогою методу хімічного осадження паром (ХОП) на підкладках з поліетилентерефталату (PET),

досліджували за допомогою лабораторних випробувань на вигин, скручування та розтягування. Електромеханічні властивості як функцію зміни радіуса вигину, кута скручування та відстані деформації оцінювали шляхом вимірювання зміни опору [10].

Результати випробування на внутрішній вигин, показані на рис. 1.8, а виявили незначну зміну опору при згинанні плівки на радіус вигину 4-5 мм. При радіусі 3 мм опір змінився на 8 %. Було проведено випробування на зношення внутрішнього вигину. Як показано на рис. 1.7, б протягом 2000 циклів вигину спостерігався постійний опір. Зразок був зігнутий до внутрішнього радіуса вигину 10 мм зі швидкістю вигину 2 мм / с. Результати випробувань на внутрішній вигин показують, що плівки графена на PET-підкладках мають чудову електромеханічну стійкість при стисканні.

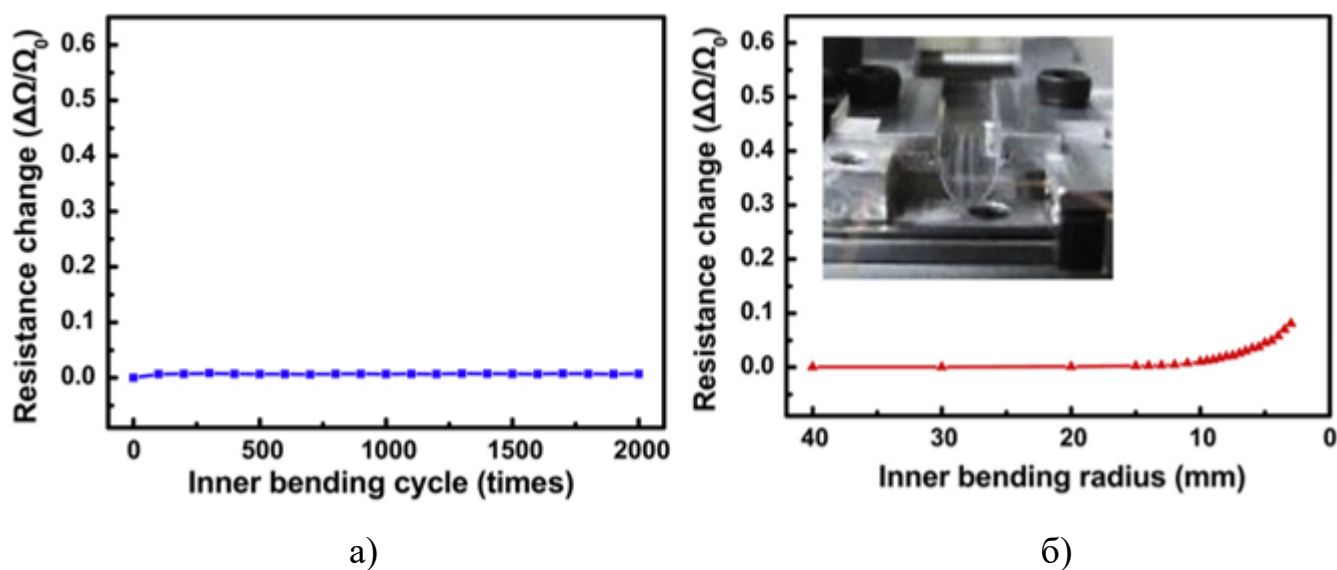


Рисунок 1.8 – Результати дослідження механічних властивостей графенової/PET плівки: а – вплив внутрішнього вигину, б – вплив багаторазового згинання [10]

Тест зовнішнього вигину плівок графен/PET продемонстрував, що плівки мали досить постійний опір до радіуса вигину 10 мм, як показано на рис. 1.9. Однак, як тільки радіус вигину стає менше 10 мм, опір значно збільшується. Зміна опору становила більше 60 %, коли радіус вигину становив 3 мм. Отже, можна

стверджувати, що зовнішній вигин створює більше напружень на плівках графену, ніж внутрішній при тому ж радіусі вигину. Більше того, під час випробування на зовнішнє згинання у структурі графену утворюється більше тріщин, ніж під час випробування на внутрішнє згинання.

На рис. 1.10, а показано властивості скручування графену з плоского стану (0°) до кута скручування 40° . Змін опору майже не було, поки зразок не був скручений до кута близько 20° . Після кута скручування більше 20° , почало спостерігатися збільшення опору. Під час скручування під кутом 40° , опір змінився на 10 %.

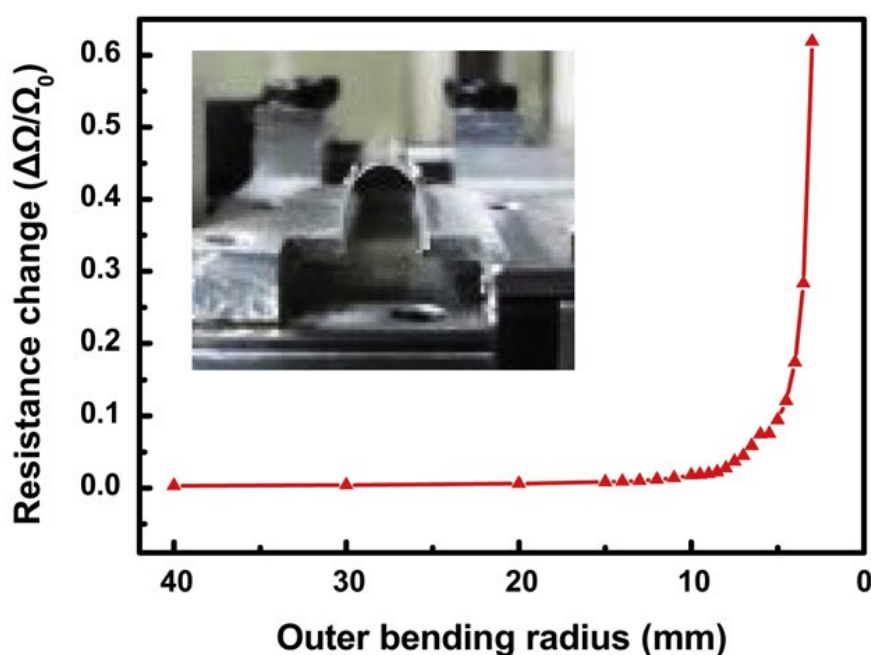


Рисунок 1.9 – Оптичне зображення графенової/ПЕТ плівки при зовнішньому вигині та зміна опору як функції зовнішнього радіуса вигину [10]

Під час скручування графенової плівки виникало складне напруження як стискаючих, так і розтягуючих сил. Завдяки силі розтягування опір змінювався так, як у результатах випробування на зовнішній вигин. Розтяжність структури графен/ПЕТ вимірювали, як показано на рис. 1.10, б. Опір збільшувався поступово із збільшенням напруги. Це означає, що сила розтягування поступово збільшує тріщини в графені із збільшенням деформації [10].

Також проводилося вимірювання механічних характеристик сенсора газу, виконаного на підкладці з поліаміду (PI) [11]. З рис. 1.11, б видно, що навіть після того, як датчик зігнули 1000 разів, реакція його майже не змінюється, демонструючи хорошу гнучкість, стабільність виготовленого зразка.

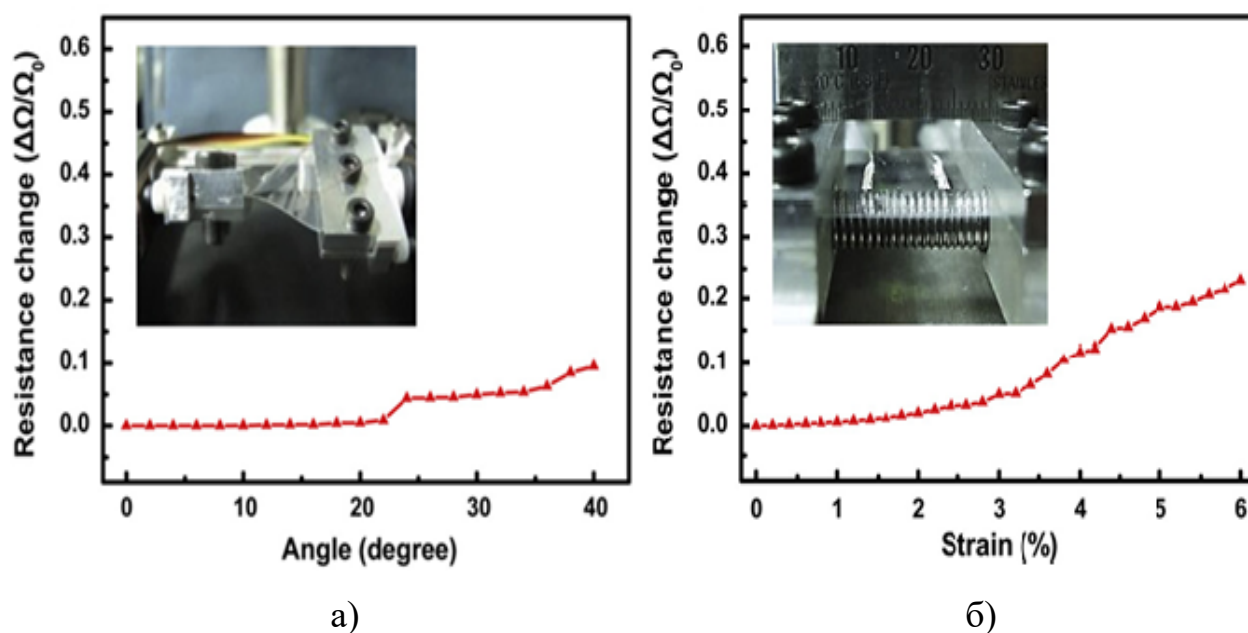
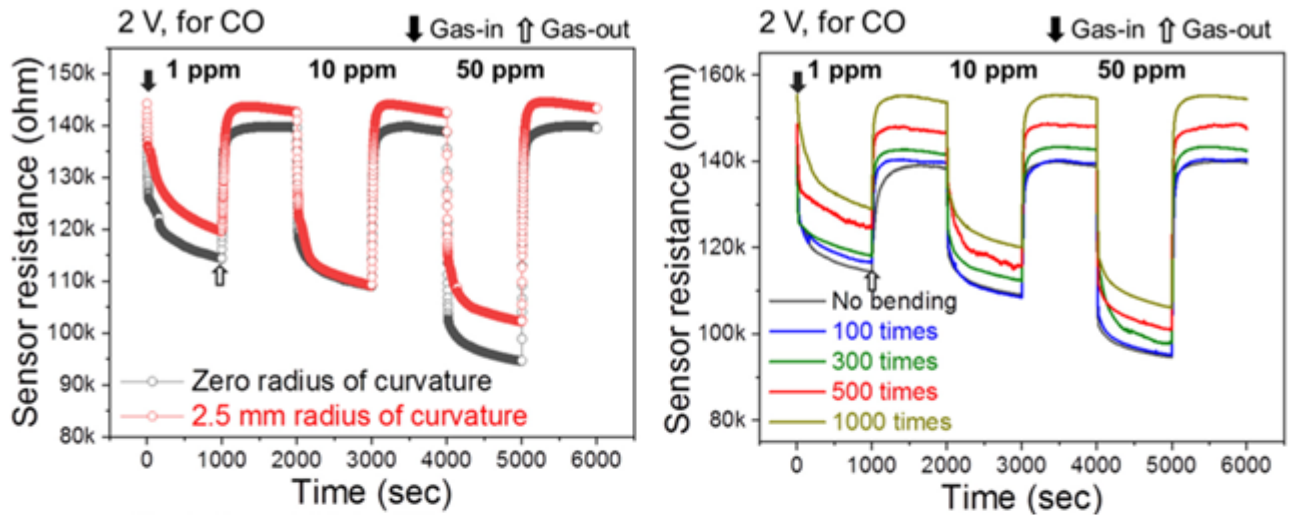


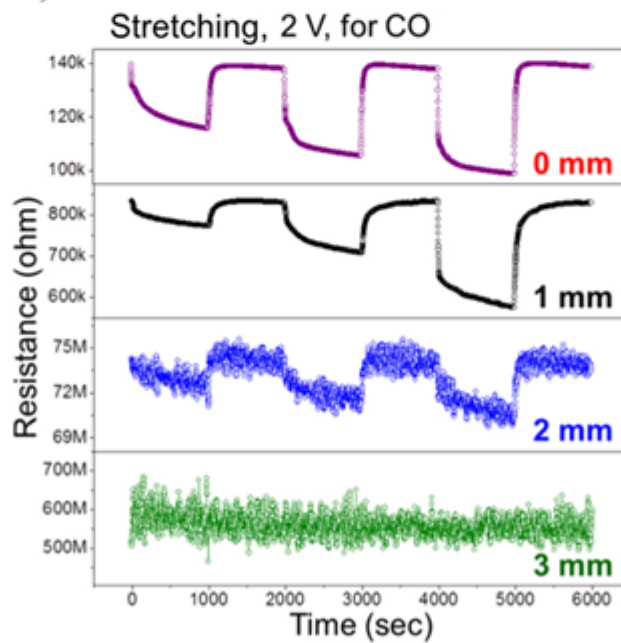
Рисунок 1.10 – Результати дослідження механічних властивостей графенової/PET плівки: а – тест на скручування плівки графен/PET, б – розтягування плівки графен/PET [10]

Іноді вибір підкладки залежить від температурних діапазонів, у яких буде використовуватися майбутній сенсор. Суттєвих відмінностей між штучними полімерами та біополімерами у цьому плані немає, якщо мова йде про температури не вище 50 °С. Проте, якщо робоча температура становитиме близько 100 °С, то, як показує рис.1.12, використовувати структури на поліамідах стає недоцільно через їх низьку термостійкість.



а)

б)



в)

Рисунок 1.11 – а – криві динамічного опору датчика газу з РІ, що опромінювався протягом 15 с CO при напрузі 2В до 50 ppm без згинання та із згинанням при радіусі кривизни 2,5 мм, б – динамічний опір сенсора з РІ при радіусі згину 4 мм для різної кількості циклів згинання, в – динамічні криві опору датчика газу, розтягнутого на різну довжину. Всі випробування проводили при кімнатній температурі (25 °С) [11]

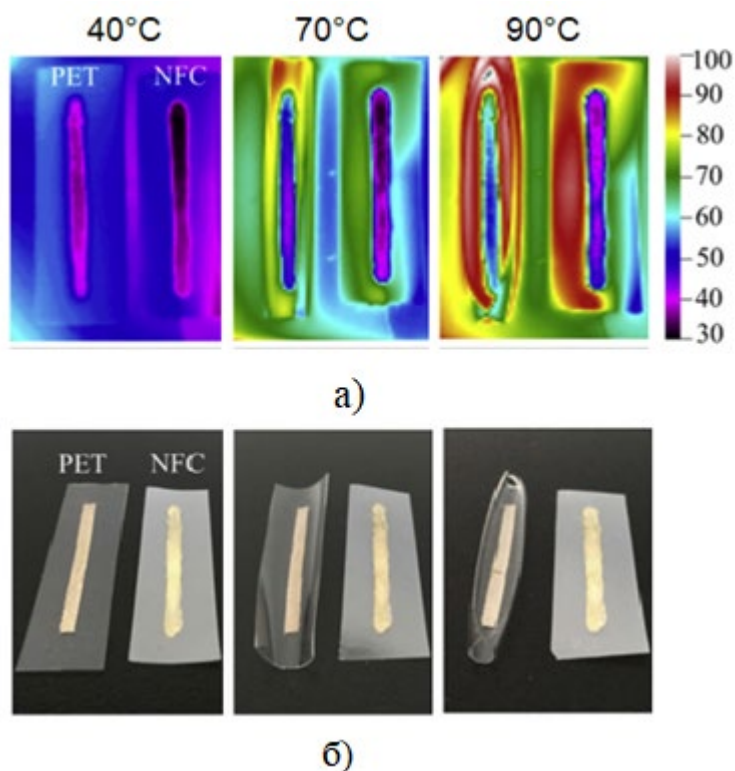


Рисунок 1.12 – Температурні випробування підкладок з PET та фібрильованої nanoцелюлози (NFC): а – інфрачервоні зображення, б – фотозображення [12]

У [13] досліджувалися плівки кристалізованої nanoцелюлози з додаванням оксиду графену (GO). CGO5 та CGO10 – целюлоза з масовою часткою оксиду графену 5 % та 10 % відповідно. Повідомлялося, що додавання GO до nanoцелюлози посилює механічні та електричні властивості НЦ. Ємність датчика вологості композитної плівки перевірялася шляхом вимірювання зміни ємності при різній відносній вологості, вплив навколишнього середовища на характеристики датчика також вивчався з урахуванням змінної температури. Час відгуку та відновлення виготовленого датчика, як видно з табл.1.1, кращі ніж у звичайних ємнісних датчиків, що використовують вуглецеві нанотрубки, пористий кремній чи оксид алюмінію.

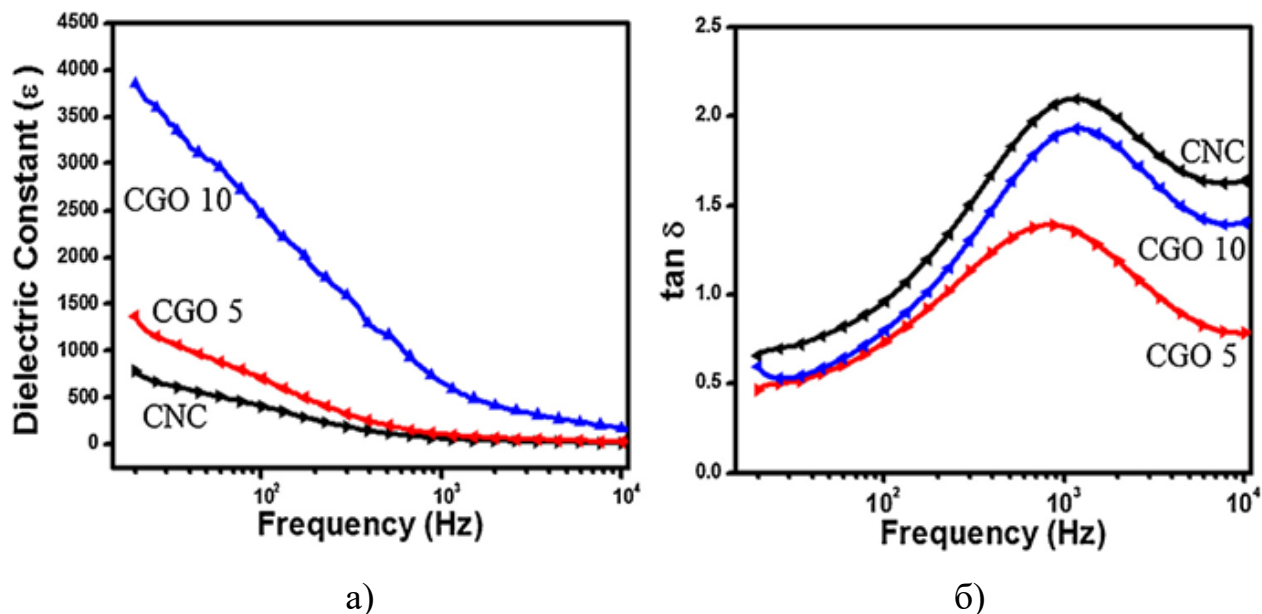


Рисунок 1.13 – Варіація у композитах: а – діелектричної сталої (ϵ), б – діелектричних втрат ($\tan \delta$) [13]

Для оцінки діелектричних характеристик композиту вимірювали діелектричну проникність (ϵ) та діелектричні втрати ($\tan \delta$) в умовах навколишнього середовища (25 °C, 25 % вологості) в діапазоні частот від 20 Гц до 10000 Гц під напругою 1 В. Результати наведені на рис.1.13. Значення CGO10 ($\epsilon = 3857$) майже в п'ять разів перевищує чисту плівку з CNC ($\epsilon = 792$) при 20 Гц. Можна помітити, що при низькій частоті GO в CNC збільшує діелектричну проникність. У результатах спостерігались висока діелектрична проникність та низькі діелектричні втрати, обумовлені диполями в CNC відповідно до просторової поляризаційної структури. Діелектричні сталі для всіх композитів зменшуються із збільшенням частоти. При частоті вище 1 кГц діелектрична проникність CGO10 дорівнює 652, що майже в шість разів вище, ніж у CNC, яка становить 106.

Таблиця 1.1 – Час відгуку та час відновлення виготовленого датчика при різних рівнях вологості [13]

Сенсор вологості на основі CNC		
Відносна вологість, %	Час відгуку, с	Час відновлення, с
11,3 – 23	~ 113	~ 83
11,3 – 43	~ 185	~ 53
11,3 – 57	~ 164	~ 84
11,3 – 68	~ 141	~ 69
11,3 – 75	~ 188	~ 74
11,3 – 85	~ 176	~ 86
11,3 – 93	~ 145	~ 94

2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

Наноцелюлоза широко використовується в галузі гнучкої електроніки та демонструє значні досягнення. На її основі можна виготовляти економічно вигідні, легкі та екологічно чисті гнучкі електронні пристрої. У гнучкій електроніці нанопapір є винятковим матеріалом підкладки замість пластику завдяки своїй розкладності та економічній ефективності.

На жаль, відновлювані біополімери мають гірші термомеханічні властивості в порівнянні з традиційними полімерами на нафтовій основі. Ці розбіжності у ефективності можна подолати, комбінуючи біологічну підкладку та полімери відновлюваних ресурсів. Такі композити, які зазвичай називають «зеленими» композитами, є наступним поколінням відновлюваних та стійких матеріалів. Вони виготовляються з використанням природного відновлюваного полімеру, армованого натуральними наповнювачами. Деревний порошок та волокна – загальноприйняті природні наповнювачі, оскільки вони дешеві, легкодоступні, мають хорошу стабільність та модуль пружності. Але ці наповнювачі не суттєво підвищують такі властивості, як міцність на розрив, температуру розкладання та ударну в'язкість.

Наноцелюлоза, будучи природним волокном, може бути використана для зміцнення полімерних матеріалів, як армуючий наповнювач у різних електронних пристроях, де міцність є фактором. Її унікальні властивості можуть поєднуватися з іншими полімерними матеріалами або провідними частинками наповнювача для виготовлення нанокомпозитів для електроніки.

Папір на основі наноцелюлози має гладку поверхню, оскільки нанорозмірні волокна розташовані рівномірно на поверхні. Ця властивість є найважливішою вимогою до друкованої електроніки. Крім того, завдяки високій термічній стійкості паперу на основі наноцелюлози (~150–250 °C), він є привабливим варіантом як підкладка під час виготовлення струмопровідних малюнків фарбами на металевій основі. Наноцелюлоза широко застосовується для прозорі електроніки завдяки

своїм чудовим оптичним властивостям. Повідомлялося, що целюлоза з м'якої деревини може пропускати світло на 90 %. Нанокристалічні плівки целюлози (CNC) є більш прозорими, ніж нановолокнисті плівки (CNF), але вони також виявляють більшу крихкість завдяки своїй кристалічній природі. Таким чином, CNF плівки широко використовується для виробництва гнучких електронних пристроїв. Всі ці властивості, а також стійкість й здатність до розкладання сприяють використанню целюлози в електроніці [12,14].

2.1. Мікроструктура та хімічний склад НЦ

Наноцелюлоза описується як продукт або екстракт самородної целюлози, яка міститься у рослинах, тваринах та бактеріях, що складається з нанорозмірного структурного матеріалу.

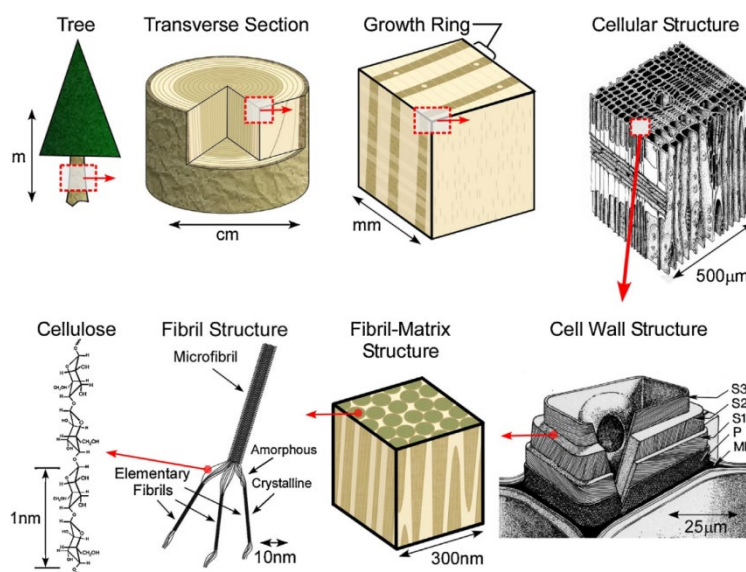


Рисунок 2.1 – Ієрархічна структура деревини: від дерева до целюлози [15]

Наноцелюлозу можна класифікувати за категоріями у два типи: целюлозні нановолокна (CNF) і нанокристали целюлози (CNC) (рис.2.2). CNF має високе співвідношення сторін ~ 100 з розмірами 2-60 нм у діаметрі. CNC – це негнучкі голкоподібні нанокристали, розмірами 10-50 нм в діаметрі і 100-500 нм в довжину, залежно від вихідних матеріалів.

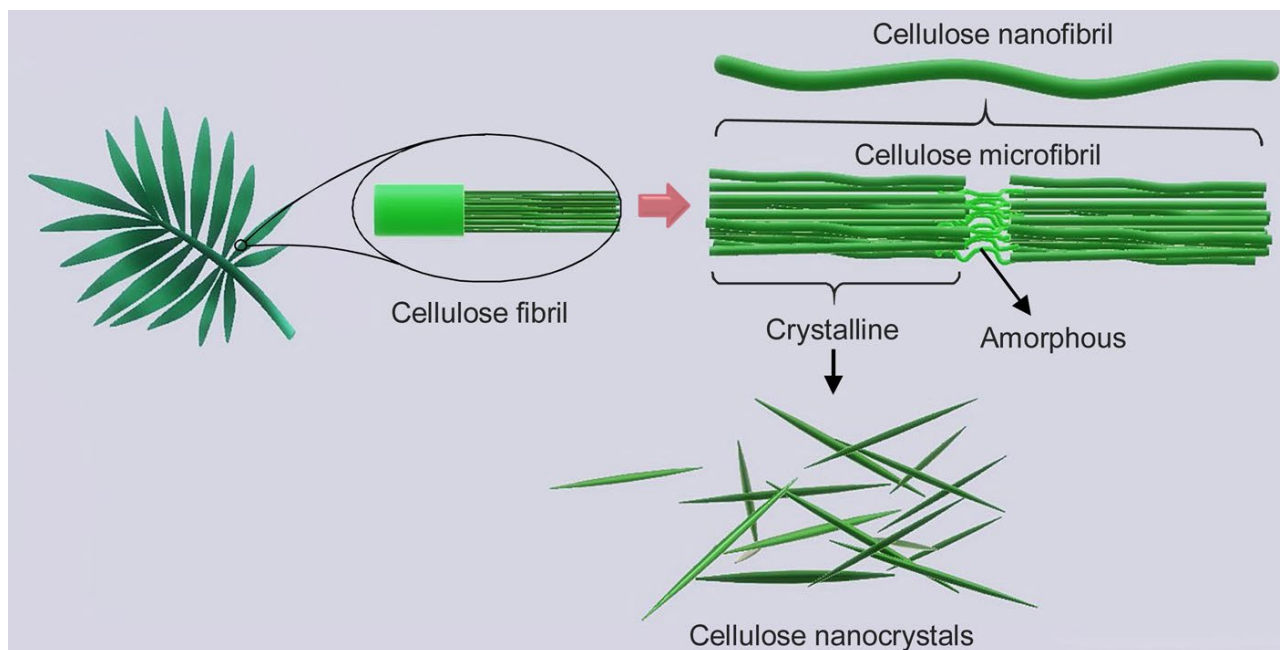


Рисунок 2.2 – Види наноцелюлози [18]

Механічна обробка (помол, гомогенізація та подрібнення), хімічна обробка (окислення TEMPO) та поєднання механічної та хімічної обробки – це три найбільш типові процеси видобування CNF з целюлозних волокон [3]. CNC синтезуються гідролітичним розщепленням глікозидних ланок в целюлозі і отримуються у вигляді водної суспензії (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Зображення водної суспензії наноцелюлози, попередньо обробленої ферментативно [12]

Під час процесу кислотного гідролізу іони гідронію проникають в целюлозні ланцюги в аморфних областях, сприяючи гідролітичному розщепленню

глікозидних зв'язків і виділяючи окремі кристаліти після механічної обробки (ультразвукової обробки). Різні сильні кислоти успішно руйнують целюлозні волокна, але фосфорна, азотна, соляна та сірчана кислоти використовуються найчастіше. Однією з основних причин використання сірчаної кислоти як гідролізуючого агента є її реакція з поверхневими гідроксильними групами за допомогою процесу етерифікації, що дозволяє прищепити аніонні сульфатно-складні ефірні групи. Наявність цих негативно заряджених груп утворює негативний електростатичний шар, що покриває нанокристали, та сприяє їх розсіюванню у воді. Однак це загрожує термостійкості наночастинок. Для підвищення термічної стабільності нанокристалів, приготовлених H_2SO_4 , може бути проведена нейтралізація наночастинок гідроксидом натрію (NaOH) [12].

2.2. Механічні характеристики НЦ

Своїм механічним властивостям наноцелюлоза завдячує кристалічним і аморфним областям. Целюлозні ланцюги в аморфних областях сприяють гнучкості та пластичності, тоді як ті, що розташовані в кристалічних областях, надають жорсткості та міцності матеріалу. Починаючи з 2000-х років, коефіцієнт пружності кристалічної целюлози досліджували або теоретичними оцінками, або шляхом експериментальних вимірювань (поширенням хвиль, рентгенівської дифракції, КРС спектроскопії та атомно-силової мікроскопії). Повідомлялося про широкий діапазон значень, і загалом визнано, що коефіцієнт Юнга кристалічної целюлози знаходиться в діапазоні 100–200 ГПа. Ці значення значно переважають коефіцієнт Юнга кевлару-араміду (130 ГПа) співвимірні з коефіцієнтами модуля пружності для сталі (200–220 ГПа). Наноцелюлоза, завдяки цим вражаючим механічним властивостям, потенційно могла б використовуватися як конструктивний елемент для різних матеріалів.

Проводились вимірювання механічних властивостей CNF, виготовленої з деревини, із різними значеннями ступеня полімеризації. Пористість досягалася шляхом занурення зразків у розчинник (метанол, етанол, ацетон) протягом 24-ох

годин. Синтезовані зразки мали товщину понад 50–60 мкм і отримали назви DP-X, де X – це відповідає середньому ступеню полімеризації. У табл. 2.1 наведено деякі параметри отриманих плівок.

Таблиця 2.1 – Величини густини та пористості плівок CNF з різними ступенями полімеризації [16, 34]

Зразок	Ступінь полімеризації	Рідина	Густина, кг/м ³	Пористість, %
DP-410	410	Вода	1200	20
DP-580	580	Вода	1140	24
DP-1100	1100	Вода	1080	28
DP-800	800	Вода	1210	19
DP-800	800	Метанол	1085	28
DP-800	800	Етанол	930	38
DP-800	800	Ацетон	900	40

На рис.2.4 представлена поведінка CNF при одноосьовому розтягуванні целюлозних нанofібрил. Дані про фізичні властивості наведені в табл. 2.2. Вид розчинника, що використовувався для досягнення пористості, як видно з табл. 2.3 також впливає на механічні властивості плівок. При напруженні 90 МПа на кривій є вигин, після якого настає лінійне зміцнення. Рис.2.4 демонструє також вплив полімеризації на міцність тонкої плівки. Плівки, приготовані з одного зразка целюлози, проте мають різну середню молярну масу, і тому приблизно відповідають одній тій же кривій, але демонструють різну міцність на розрив.

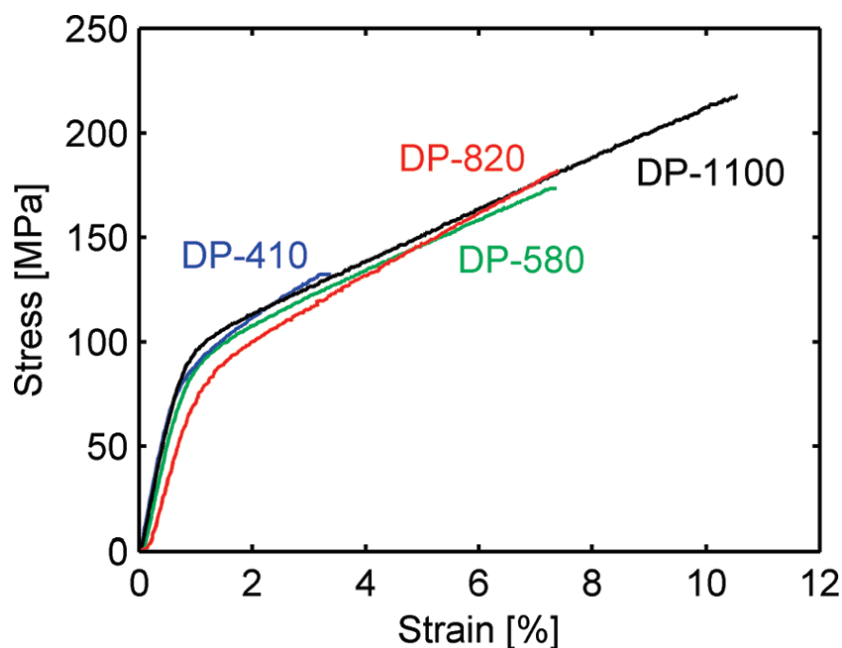


Рисунок 2.4 – Типові криві тесту на розтягування плівок фібрильованої наноцелюлози з різними значеннями полімеризації [16]

Таблиця 2.2 – Фізичні та середньомеханічні властивості плівок CNF, виготовлених з різними значеннями полімеризації [16]

	Зразки			
	DP-410	DP-580	DP-820	DP-1100
Пористість, %	20	24	—	28
Модуль Юнга, ГПа	13.7	10.7	10.4	13.2
Модуль зсуву, ГПа	—	1.27	1.5	1.28
Межа текучості σ_T , МПа	81.5	83.6	83.6	92.2
Міцність на розрив, МПа	129	159	181	214
Розтяг на розрив, %	3.3	6.4	7.4	10.1

Продовження таблиці 2.2

Робота до руйнування, МДж/м ³	3	7.1	9.1	15.1
--	---	-----	-----	------

Таблиця 2.3 – Механічні властивості плівки CNF зразка DP-800 [16]

	Рідина			
	Вода	Метанол	Етанол	Ацетон
Пористість, %	19	28	38	40
Модуль Юнга, ГПа	14.7	10.8	9.3	7.4
Модуль зсуву, ГПа	1.82	1.41	1.08	0.83
Межа текучості σ_t , МПа	90.6	75.9	57.7	48.3
Міцність на розрив, МПа	205	114	106	95
Розтяг на розрив, %	6.9	5.4	4.7	6.2
Робота до руйнування, МДж/м ³	9.8	5.3	3.6	4.2

У [17] проводили моделювання деформації зсуву, щоб отримати залежність напруги зсуву від деформації, де визначається модуль зсуву G масивної системи CNC. На рис. 2.5 показані криві зміни навантаження відносно деформації зсуву для

мережі CNC з різною густиною ρ та міцністю когезійної взаємодії D . Можна помітити, що зміна навантаження є приблизно лінійною до 1% деформації, де G визначається лінійним узгодженням даних деформації напруги. Зі збільшенням деформації, об'ємні CNC виходять з еластичного режиму при кімнатній температурі. В еластичній області реакція на зсув головним чином регулюється міжфазною когезійною взаємодією між наночастинками CNC. Більша щільність та когезивна взаємодія призводять до збільшення як модуля зсуву, так і межі текучості, а також спостерігається амплітуда коливань напружень у режимі деформаційного зміцнення.

Також було виконане додаткове моделювання з більшими системами наночасток CNC (1250 і 2500 при однаковій щільності $0,6 \text{ г / см}^3$), щоб вивчити можливий ефект впливу розміру, і результат підтверджує, що система не суттєво впливає на розрахунковий модуль зсуву G .

Можна чітко помітити, що ρ має значний вплив на G для об'ємної системи CNC – зміна ρ від $0,1$ до $0,8 \text{ г/см}^3$ призводить до збільшення майже на три порядки величини модуля зсуву G .

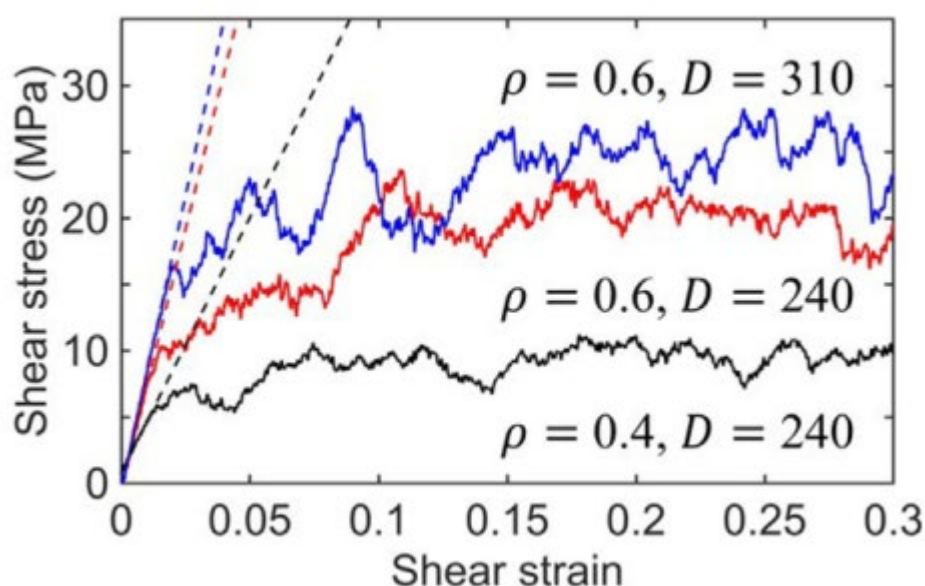
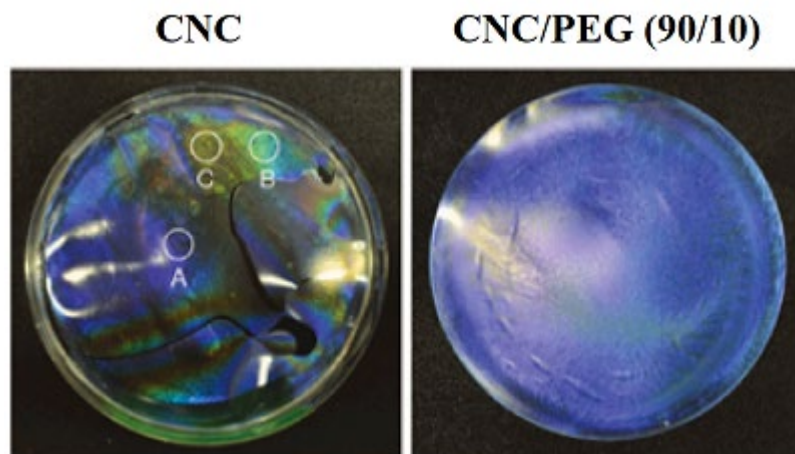


Рисунок 2.5 – Розтяг під дією деформацію зсуву об'ємних CNC для різної щільності ρ (г/см^3) та когезійної взаємодії D (ккал/моль) [17]

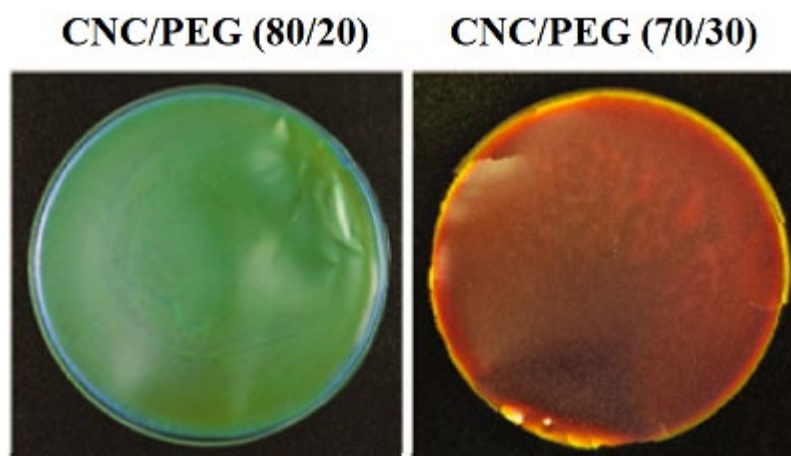
2.3. Оптичні характеристики НЦ

Наноцелюлоза представляє інтерес для фотоніки з причин, властивих цьому матеріалу: по-перше, завдяки рідкокристалічній поведінці CNC, що спричиняє появу райдужних плівок ; по-друге, як CNC, так і CNF можуть утворювати оптично прозорі плівки.

CNC можуть утворювати хіральні райдужні кольорові плівки просто шляхом випаровування водних суспензій. Рідкі кристали з похідних целюлози демонструють або праву, або ліву хіральність, тоді як хіральна нематична структура CNC завжди є лівою, що, імовірно, є результатом основної правої хіральності наноцелюлози. Таким чином, хіральні нематичні плівки з CNC вибірково відбивають ліве світло і виглядають барвистими, коли гелікоїдальний крок (P) має величину порядку довжини хвилі видимого світла (рис. 2.6, а). Окрім того, оскільки P чутливий до різних умов, модулювати колір плівки досить просто (рис. 2.6, б) [19]. Веретеноподібні і жорсткі нанокристали целюлози (CNC), розщеплені кислотним гідролізом, є одними з найбільш перспективних хіральних рідких кристалів, що мають різні фотонні застосування, наприклад: колориметричні датчики, декоративні покриття, хіральні відбивачі, відбивні покриття у фотоелектриках, багатофункціональні оптичні матеріали, що реагують на зміну температури або вологості, та гнучкі основи для КРС спектроскопії [20].



a)



б)

Рисунок 2.6 – Фотографії плівок: а – фотографії чистого CNC та нанокompозитних плівок з CNC/PEG з різними співвідношеннями ваги, що демонструють різноманітні кольори при освітленні білим світлом; б – композитна плівка CNC-2 / PEG (80/20) демонструє оборотні структурні зміни кольору під впливом різної відносної вологості [20]

Загальний підхід у створенні хіральных нематичних композитів з CNC та матеріалу, що представляє інтерес (як правило, це діоксид кремнію або полімер) полягає у вибіркового видаленні одного матеріалу. Вибіркове видалення одного компонента вихідного нанокompозиту (з або без модифікації іншого компоненту) дає хіральный мезопористий матеріал, який може вміщувати матеріали (наприклад, наночастинки, полімер) або діяти як твердий шаблон для отримання інших хіральных, мезопористих матеріалів. Потенційне застосування цих систем включає в себе оптичні фільтри, антивідбивні покриття та гнучку електроніку. На рис. 2.7 висвітлено недавній приклад мезопористої, флуоресцентної плівки з діоксиду кремнію на основі CNC для хімічного зондування.



Рисунок 2.7 – Полімеризація полі (п-феніленвінілену) (PPV) у порах мезопористого діоксиду кремнію з на основі CNC утворює флуоресцентні плівки, що змінюють забарвлення і здатні виявляти 2,4,6-тринітротолуол (TNT) [19]

Окрім хіральних нематичних матеріалів, можуть бути виготовлені й інші системи на основі CNC з різними оптичними функціональними можливостями, включаючи флуоресценцію, поверхневі плазмони, матеріали з низьким показником заломлення та можливістю УФ-блокування. Недавнє дослідження [19] описало оптично регульовані покриття на основі CNC для тепличних покривів: покриття поліетилену сумішшю CNC, наночастинок ZnO та SiO₂ не тільки зміцнило пластик, але й заблокувало шкідливі УФ-промені завдяки поглинанню УФ-світла ZnO. Товщина плівки становила 50 мкм або 100 мкм, а результати показують зменшення пропускання УФ світла на довжинах хвиль нижче 400 нм (рис. 2.8). Крім того, наночастинками SiO₂ було досягнуто інфрачервоне блокування, що сприяло збереженню енергії вночі.

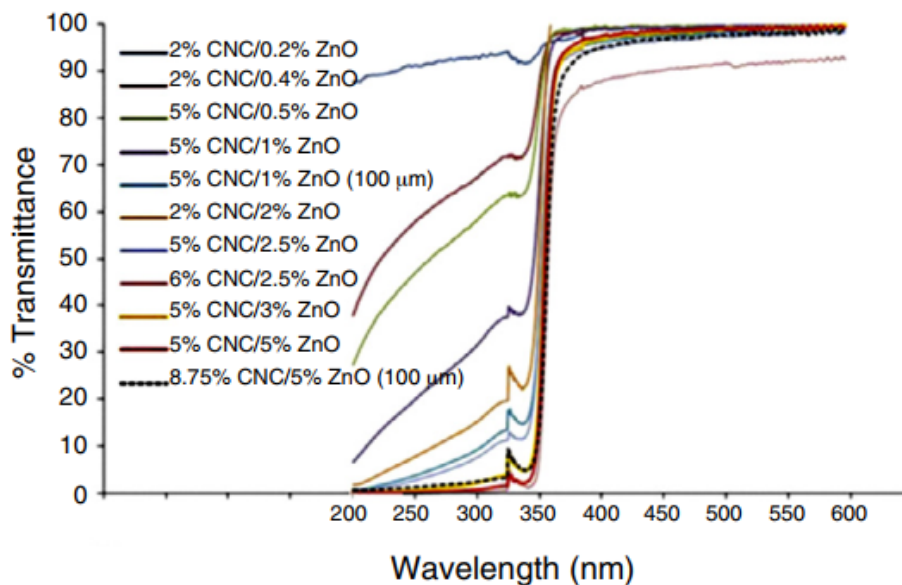


Рисунок 2.8 – Спектри пропускання плівок наночастинок з CNC/ZnO при різних співвідношеннях наночастинок [19]

Оптична прозорість та хороші механічні властивості плівок CNF роблять їх надзвичайно привабливими для використання у оптоелектроніці. Подібно до систем на основі CNC, плівки CNF можуть містити добавки, такі як інші наноматеріали, полімер, або модифікації поверхні для отримання таких властивостей, як, наприклад, гідрофобність [21].

У [22] наноцелюлозу синтезували з пшеничної соломи з подальшим виготовленням плівок за допомогою гідролізу сірчаною кислотою та ультразвуковою обробкою. Зміни зовнішнього вигляду плівки CNF за стадіями обробки представлені на рис. 2.9. Порівняння смужок показує, що плівки, приготовані після гідролізу та обробки ультразвуком, дійсно є прозорими. Ці результати вказують на те, що хімічна обробка і ультразвукова обробка призводить до утворення однорідних наноцелюлозних плівок з високою прозорістю до 69,8 % у видимій області спектру (рис. 2.10).



Рисунок 2.9 – Зовнішній вигляд CNF: а – смужка CNF перед обробкою; б – CNF після ультразвукової обробки. Плівки CNF, приготовані після гідролізу сірчаної кислоти концентрацією 43% при: в – 20 °С, 30 хв; г – 20 °С, 60 хв; д – 60 °С, 30 хв; е – 60 °С, 60 хв [22]

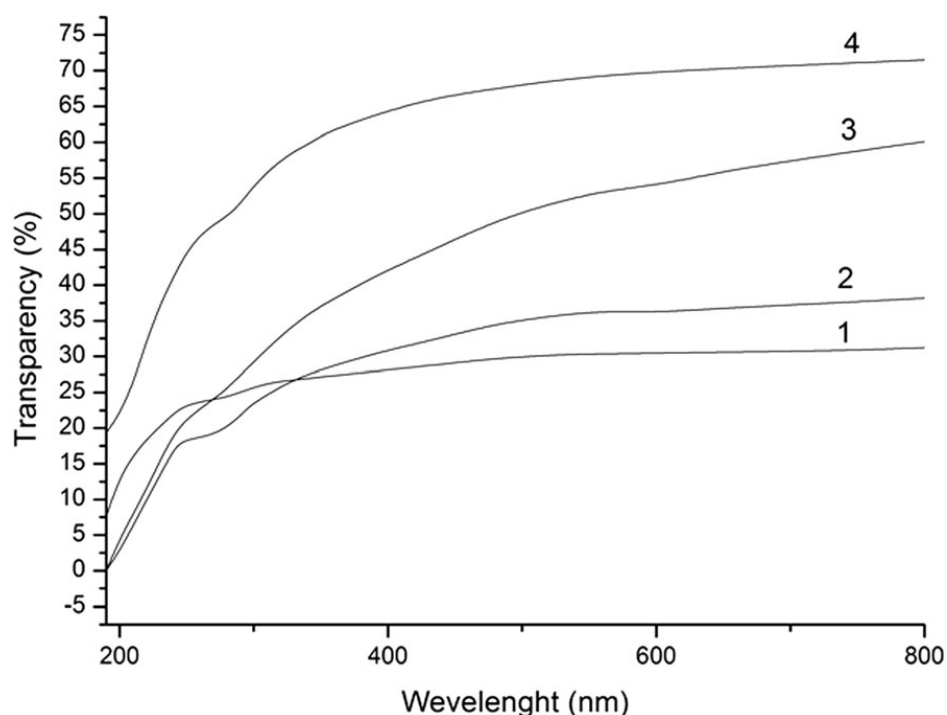


Рисунок 2.10 – Спектри електронного поглинання наноцелюлозних плівок, приготованих з пшеничної соломи, після гідролізу сірчаною кислотою концентрацією 43% та обробки ультразвуком 30 хв при різній температурі та тривалості: 1 – 20 °С, 30 хв; 2 – 20 °С, 60 хв; 3 – 60 °С, 30 хв; 4 – 60 °С, 60 хв [22]

2.4. Електричні характеристики НЦ

Як правило, неорганічні діелектрики мають великі діелектричні константи (від декількох сотень до десятків тисяч) і їм притаманна чудова термостійкість, але вони також мають недоліки: високі діелектричні втрати, слабка міцність на пробій (<50 кВ/мм), крихкість. Полімерні діелектрики, навпаки, мають високу міцність на пробій (>300 кВ/мм), низькі діелектричні втрати (<0,01), вони гнучкі, легкі та дешеві. Але їх діелектрична проникність (ϵ) (<10, за винятком фториду полівінілідену [PVDF]) і робоча температура (<200 °C) є відносно низькими [23]. Тому композити на основі полімерів стають основною темою досліджень, оскільки вони поєднують переваги обох своїх компонентів і мають чудові властивості та додаткові функціональні можливості, щоб задовольнити вимоги сучасних застосувань.

Целюлоза володіє потрібними у електроніці перевагами. Зокрема має високий модуль пружності, пористу структуру, низький коефіцієнт теплового розширення (КТР), високу прозорість. Діелектричні матеріали на основі целюлози мають високу міцність на пробій (613,8 кВ/см) і питомий опір ($\sim 10^{10}$ Ом/см), низьку густину ($\sim 1,3$ г/см³) і КТР (12-28,5 К⁻¹), відмінну термостійкість (>180 °C).

Крім того, шляхом введення нових функціональних груп на поверхню наноцелюлози методом окислення або прищеплення [24], синтезуються похідні з чудовими властивостями та застосовуються в електротехніці. Наприклад, ціаноетилцелюлоза (СЕС) має високу діелектричну проникність і хорошу термо- і кислотну стабільність.

Вибір діелектричного матеріалу в якості наповнювача є одним з найефективніших способів поліпшення діелектричної проникності композитів. Нанорозмірні керамічні частинки, такі як титанат барію (BaTiO₃) та діоксид титану (TiO₂), широко досліджуються як наповнювачі композитів (табл. 2.4).

Відповідно до [25], вчені підготували однорідні наноккомпозити з CNF, виготовленої TEMPO методом, та тетрагональними наночастинками BaTiO₃

шляхом легування різного співвідношення наночастинок BaTiO_3 у матрицю CNF без модифікації поверхні (TCNF). Товщина плівки знаходилася в межах 0,09-1 мм. Діелектрична проникність нанокомпозитів збільшувалася при додаванні наночастинок BaTiO_3 до 5 мас.%. При кімнатній температурі діелектрична проникність становила 49000 (на частоті 1 кГц) з 5 мас.% BaTiO_3 , що в чотири рази вище, ніж у чистої плівки TCNF (11034 на частоті 1 кГц) через високу діелектричну проникність наповнювачів BaTiO_3 . Однак тангенс втрат при тих же умовах також дуже високий ($\text{tg } \delta = 2$). Це обумовлено транспортуванням іонів за допомогою стрибкового механізму, втратою провідності внаслідок міграції іонів та поляризації іонів. Це також може бути пов'язано з поглинанням вологи TCNF.

Іншим способом збільшення діелектричної проникності композиту є збільшення діелектричної проникності матриці. Для целюлозної матриці її багаті гідроксильні та карбонільні групи дозволяють легко вводити полярні групи (наприклад, зв'язки $\text{C} \equiv \text{N}$, $\text{C} - \text{O}$).

Однією з найпоширеніших матриць похідних целюлози є ціаноетилцелюлоза (СЕС), яка має діелектричну проникність приблизно 20 (на частоті 1 кГц). У [26] було змішано BaTiO_3 з СЕС в ацетоні і отримано добре диспергований композит товщиною 100-350 мкм. При вмісті наповнювача 50 мас.%, діелектрична проникність композиту збільшилася з 21 (для чистої СЕС) до 133 (на частоті 1 кГц) при відносно низькому тангенсі втрат ($\text{tg } \delta = 0,3023$). Виявлено, що додавання BaTiO_3 покращило термостабільність за рахунок посилення взаємодії між матрицею СЕС та наночастинками BaTiO_3 . Зменшення міцності на розрив та подовження при розриві пояснюється зменшенням кристалічності матриці СЕС.

Можна ще більше вдосконалити систему, ввівши в матрицю СЕС провідний оксид олова стибію (antimony tin oxide [АТО]). Порівняно з чистою СЕС ($\epsilon = 20$), діелектрична проникність нанокомпозитної плівки СЕС/АТО (24 мас.%) зросла до приблизно 40 ($\text{tg } \delta = 0,1$). Діелектричні властивості були додатково покращені до 66 після додавання 30 мас.% наночастинок BaTiO_3 . Наночастинки BaTiO_3 допомагають АТО краще диспергуватися в матриці СЕС та уникати агломерації.

Наночастинки TiO_2 – ще один діелектричний наповнювач, що часто використовується. Плівки TiO_2/CEC з 30 мас.% TiO_2 , товщиною 100-150 нм, про які повідомляється у [27], демонструють надвисоку діелектричну проникність ($\epsilon = 207$) і відносно низький тангенс діелектричних втрат ($\text{tg } \delta < 0,3$).

У [28] досліджували екологічно чистий наноккомпозит на основі CNF з додаванням наночастинок BaTiO_3 у водних суспензіях. Зі збільшенням масової частки BaTiO_3 з 30 % до 60 % діелектрична проникність зростає з 20 до 28, тоді як $\text{tg } \delta$ зменшився з 0,2 до 0,1. Цей наноккомпозит продемонстрував відмінні п'єзоелектричні характеристики і тому може бути використаний як потенційний п'єзоелектричний перетворювач та елементи живлення для автономних датчиків.

Таблиця 2.4 – Діелектричні наноцелюлозні сполуки [29]

Сполука	Вміст наповнювача, масова частка %	ϵ	$\text{tg } \delta$	Частота	Товщина плівки	Посилання
$\text{BaTiO}_3/\text{TCNF}$	5	49000	—	1 кГц	0,09-1 мм	[25]
$\text{BaTiO}_3/\text{CEC}$	51	133	0,3	1 кГц	100-350 мкм	[26]
TiO_2/TCNF	70	47	3,33	1 кГц	30-100 мкм	[27]
TiO_2/CNF	50	20	0,81	1 кГц	30-100 мкм	[30]
CNF	—	2,63	0,035	5 ГГц	90 мкм	[31]
TiO_2/CEC	30	207	0,2	1 кГц	100-150 нм	[30]
GO/CNC	3	3750	0,9	1 кГц	—	[32]

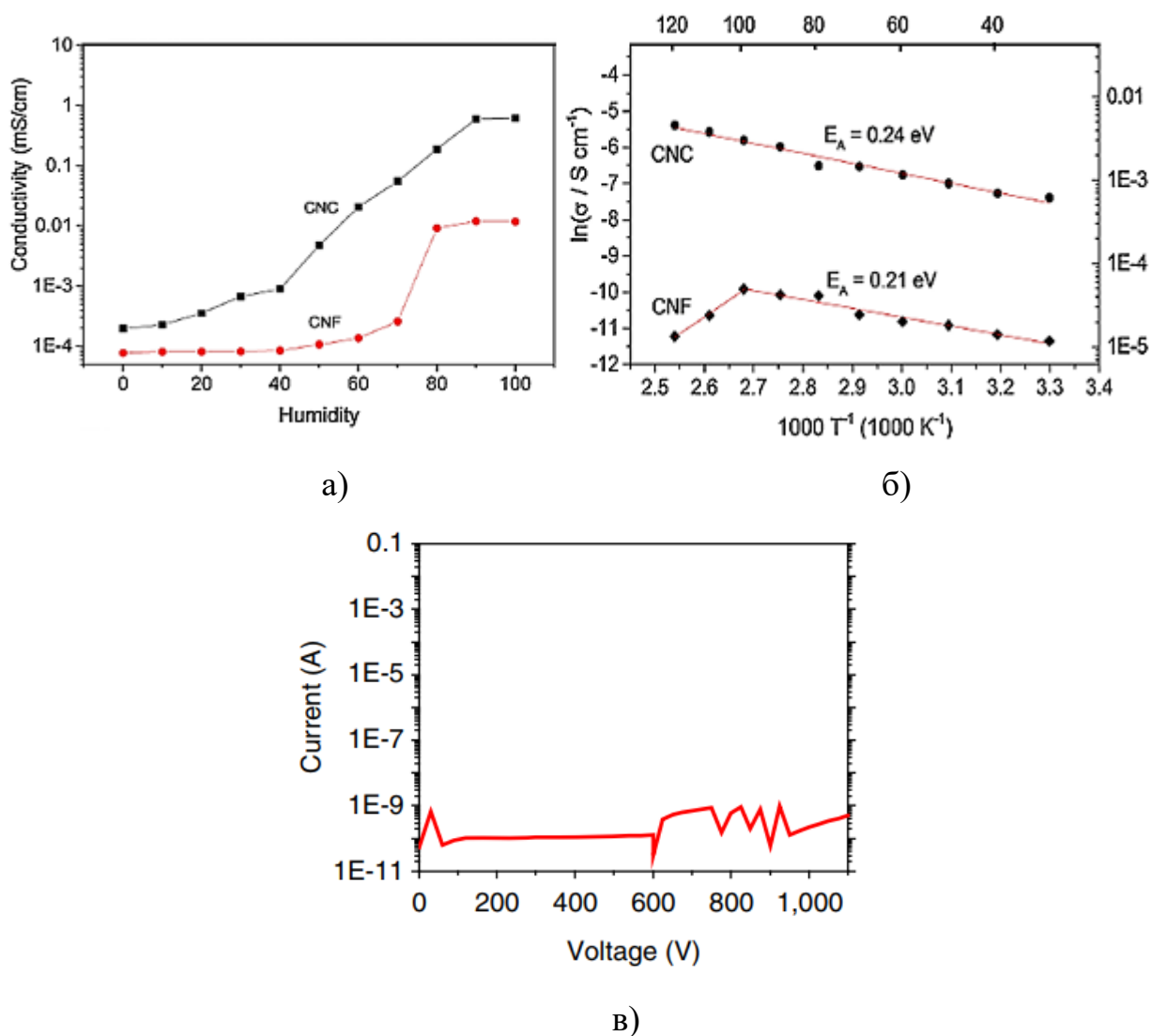


Рисунок 2.11 – Електричні характеристики наноцелюлози: а – провідність CNF та CNC при 30 °С при різних значеннях вологості; б – відповідні енергії активації та температурні залежності при 100% вологості; в – ВАХ плівки CNF [33, 31]

З рис. 2.11,а видно, що як для CNF, так і для CNC, провідність покращувалася при підвищенні температури та вологості. Така поведінка характерна для протонопровідних полімерів, у яких транспортування заряду в значній мірі сприяє наявність молекул води. Завдяки вищому ступеню кристалізації та присутності сульфонових груп ця тенденція була більш значущою у CNC порівняно з мембранами CNF.

Як показано на рис.2.11,в плівка CNF не зазнала електричного пробую навіть при дуже високих напругах, які є далеко за межею вимог побутової електроніки.

Крім того, у діапазоні частот від 0 до 10 ГГц діелектрична проникність чистої CNF становила від 2,58 до 2,69, а тангенс втрат коливався від 0,0302 до 0,0415, як показано у табл. 2.4. Вищезазначені характеристики показали придатність CNF для високочастотних застосувань. Хоча значення діелектричної проникності та втрат були співмірними із значеннями плівки з PET, біорозкладність CNF робить її кращим кандидатом, порівняно з PET, для зменшення вищезазначеного впливу на навколишнє середовище.

2.5. Біорозкладність НЦ

У роботі [34] було досліджено плівки кристалізованої наноцелюлози з бавовни, товщиною до 200 мкм та прозорістю понад 75 %. Для визначення біологічного розкладання плівок був використаний метод ISO 17556: 2003 (E). Експериментальну установку показано на рис.2.12. Тестові зразки (по 0,2 г кожен) додавали в просіяний ґрунт, масою 200 г, що містив 60% води від загальної вмісткості ґрунту та органічні речовини в окремих колбах. Також в одній порожній колбі містився лише ґрунт, щоб перевірити виділення CO₂ за рахунок присутності органічних речовин у ґрунті. Контрольна плівка, яку брали в якості еталонного матеріалу, знаходилась в еталонній колбі. Вироблений CO₂ у всіх колбах потрапляв у розчин NaOH і визначався методом подвійного титрування HCl з використанням фенолфталеїну та метилового оранжевого. Виділений CO₂ вимірювали раз на тиждень протягом двох місяців.

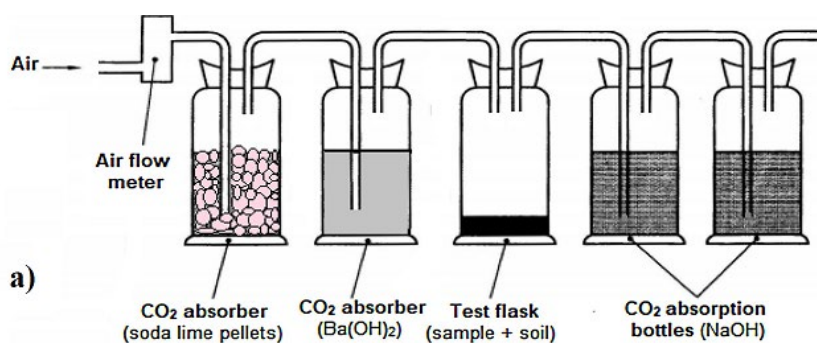


Рисунок 2.12 – Вимірювання кількості вуглекислого газу, що виділився під час біодеградації: а – принципова схема; б – зовнішній вигляд установки [34]

Розчинність у воді є ключовим параметром для біологічно розкладних матеріалів. Потенційне застосування може вимагати нерозчинності у воді для підвищення цілісності продукту та водостійкості, однак в інших випадках розчинність у воді плівки може бути корисною, якщо говорити про застосування nanoцелюлози у капсулюванні чи пакуванні, наприклад, продуктів.

Таблиця 2.5 – Оптичні, фізичні та біорозкладні властивості плівки CNC [34]

Зразок	Прозорість, %	Розчинність у воді, %	Товщина плівки, мкм	Біорозкладність, %
CNC	64,4 ± 2	20,73	183 ± 20	67,46

Як видно з табл.2.5, прозорість плівки у процесі розкладання зменшилася на 13%, а біорозкладність після 2-ох місяців експерименту становить 67,46 %, тому можна сказати, що плівки CNC є екологічно чистими.

Окрім цього, у роботі [31] проводилися тести на біологічне розкладання CNF та електроніки на основі CNF за допомогою грибів. Щоб довести концепцію біорозкладних електронних пристроїв та замкнути цикл переробки целюлози, плівку тестували на біорозкладність грибками. Було використано два різні типи грибків: гриб бурої гнилі *Postia placenta* та гриб білої гнилі *Phanerochaete chrysosporium*, які були випробувані на чистій підкладці CNF та на підкладці CNF з епоксидним покриттям, без будь-якої електроніки, надрукованої на них. На рис. 2.13 представлені середні відсотки втрати ваги цих плівок через 28 днів. Чисті зразки CNF продемонстрували більшу середню втрату ваги (*Postia placenta*: 19,20%, *Phanerochaete chrysosporium*: 35,20%) порівняно із зразками з епоксидним покриттям. Хоча *P. placenta* спричиняла повільніший ступінь розкладу чистої плівки CNF, вона також спричинила швидшу біодеградацію плівки CNF з епоксидним покриттям (*P. placenta*: 9,96%, *P. chrysosporium*: 6,60%) у порівнянні з *P. chrysosporium*. Таким чином, *P. placenta* була обрана розкладником для електроніки на основі CNF з епоксидним покриттям. Кількість епоксидної смоли в плівці CNF з епоксидним покриттям становила 9,6 мас.%. На рис.2.14 показано процес розкладу підкладки CNF з епоксидним покриттям із електронікою під дією *P. placenta*. Фотографії були зроблені через 6 год, 10, 18 та 60 днів. Гриби почали частково покривати зразок через 10 днів, а повністю покрили його через 60 днів. Після розкладу залишки частин електроніки можуть бути зібрані для подальшого розкладання та переробки.

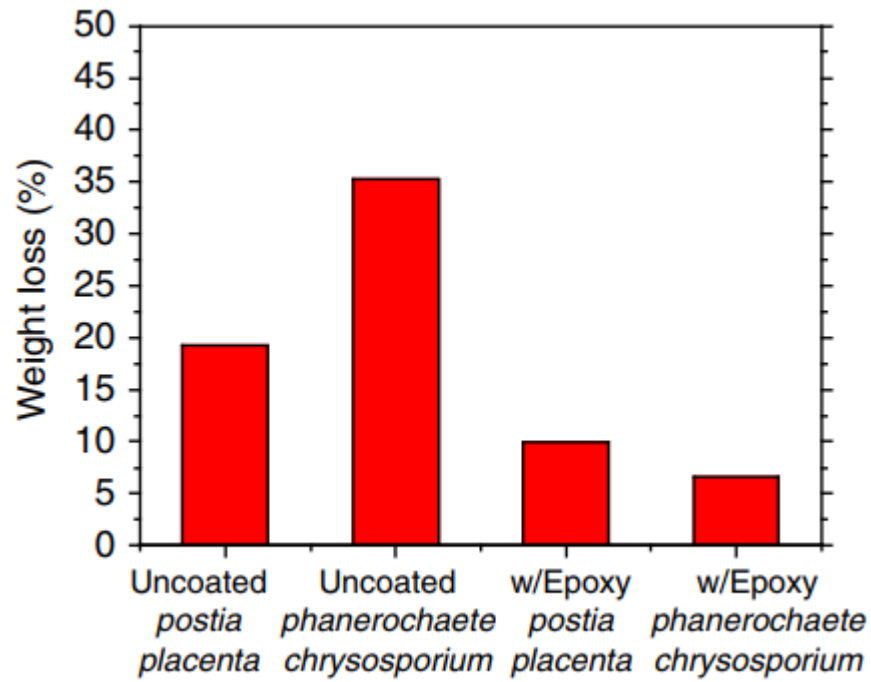


Рисунок 2.13 – Випробування на біологічне розкладання двох типів плівок CNF двома типами грибків [31]

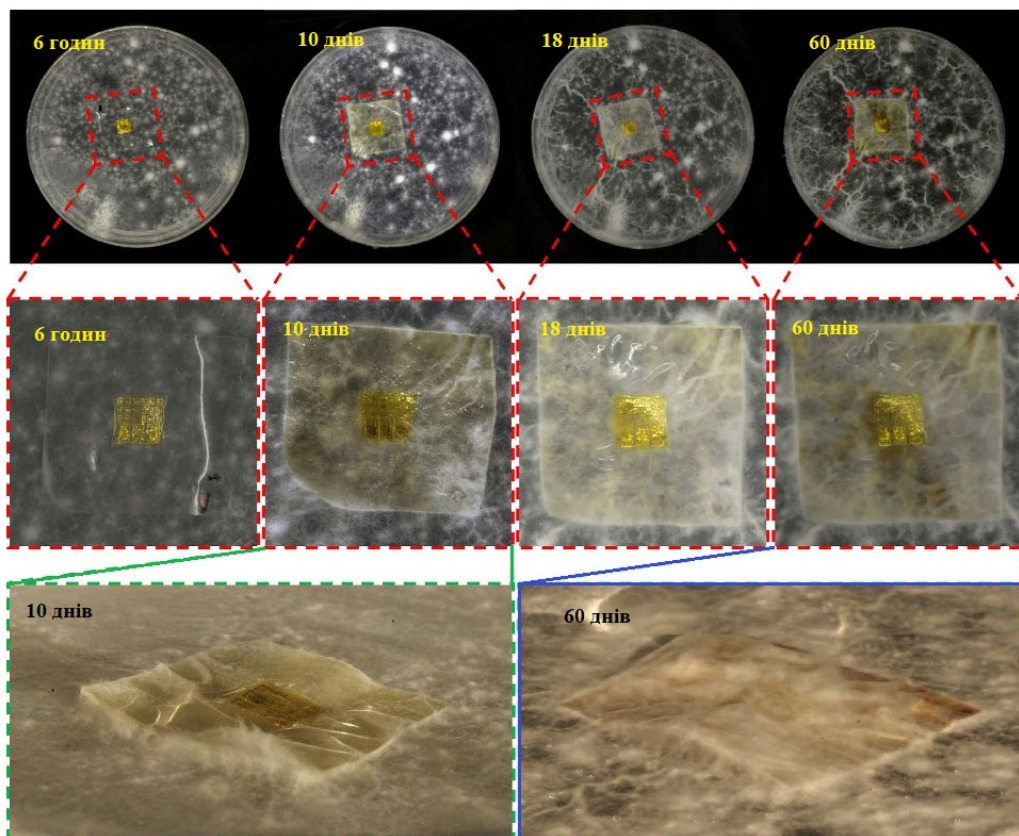


Рисунок 2.14 – Процес розкладу CNF підкладки з електронікою під дією грибка *P. placenta* [31]

3. ТОНКІ ПЛІВКИ ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ НА ПІДКЛАДКАХ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

3.1. Технологія синтезу гнучких структур $\text{MoO}_x/\text{НЦ}$

Для синтезу наноцелюлози в даній роботі було використано біомасу очерету звичайного (*Phragmites australis*) із Черкаської області України після збору врожаю в 2019 р. Наноцелюлоза була отримана шляхом TEMPO окисленням за допомогою системи TEMPO/NaBr/NaOCl з подальшою обробкою ультразвуком на кафедрі екології та технології рослинних полімерів НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського». Більш детальний технологічний маршрут синтезу показано у [36].

Тонкі плівки оксиду молібдену були осаджені на підкладки з наноцелюлози методом реактивного іонно-променевого розпилення металевої мішені на установці УВН-75Р. Схема методу наведена на рис. 3.1.

Перед осадженням підкладки з наноцелюлози підлягали сухому очищенню у камері за допомогою йонного променя. Температура підкладок під час синтезу тонких плівок оксиду молібдену варіювалась в діапазоні від кімнатної температури до 150°C . Так, зразки № 1, 2, 3, 4 були синтезовані за температур 20°C , 50°C , 100°C та 150°C відповідно. Час осадження становив 10 хв. Тиск у камері підтримувався на рівні $(5 - 6) \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.. Прискорювальна напруга та струм променя відповідно становили 2,5 кВ та 50 мА. Отримані плівки були товщиною близько 70 нм та мали n-тип провідності. Зовнішній вигляд дослідних зразків наведено на рис. 3.2.

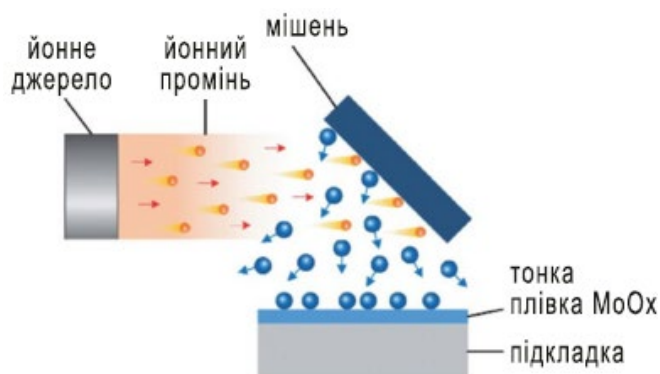


Рисунок 3.1 – Ескіз схеми методу реактивного йонно-променевого розпилення

На рис. 3.2, а наведено знімки 4 дослідних зразків, що містять плівки оксиду молібдену, синтезовані за різних температур, а також чисту підкладку з наноцелюлози. Даний знімок демонструє гарну прозорість чистої наноцелюлози, яка зменшується при осадженні плівок оксиду молібдену. Крім того, помітною є зміна забарвлення плівок від світло-сірого до темно-сірого по мірі зростання температури осадження. Попри це зразки залишаються достатньо прозорими навіть за температури осадження 150°C. Гнучкість одержаних зразків продемонстровано на рис. 3.2, б.

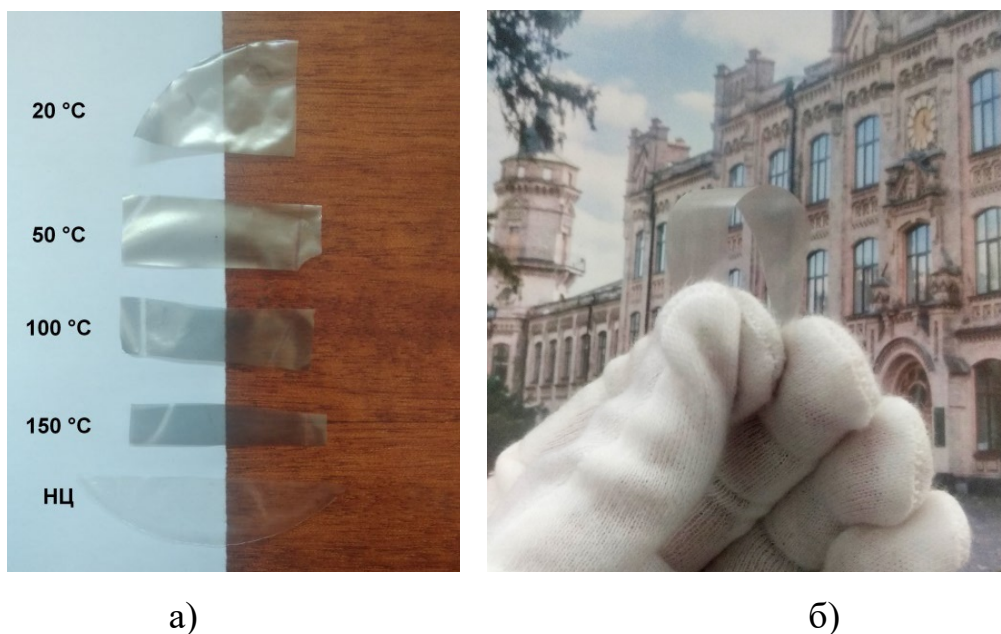
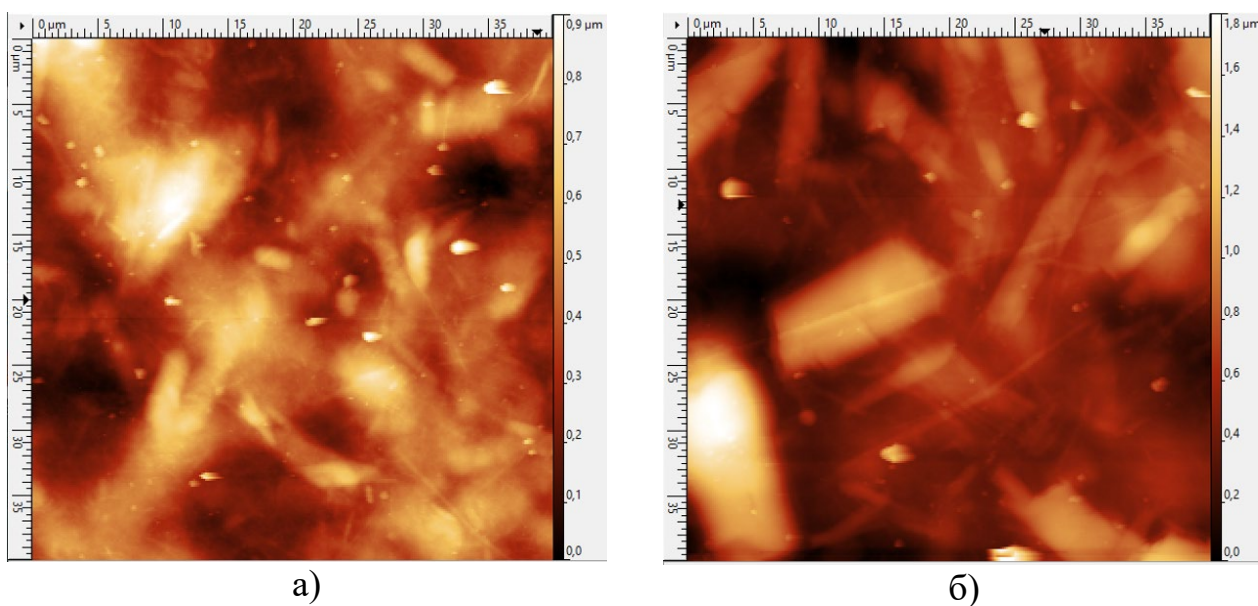


Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд плівок оксиду молібдену, осаджених на поверхню наноцелюлози: а – демонстрація прозорості зразків; б – демонстрація гнучкості зразків

3.2. Дослідження поверхневої морфології та хімічного складу тонких плівок MoO_x на підкладках з НЦ

Поверхнева морфологія дослідних зразків досліджувалася методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою скануючого зондового мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000. Площа сканування поверхні 40×40 мкм. Математична обробка здійснювалася у програмі Image Analysis 2.1.2.

Зображення поверхні зразків в атомно-силовому мікроскопі показано на рис. 3.3. Порівнюючи поверхневу морфологію зразків №1 та №4 (температура осадження відповідно 20°C та 150°C), можна побачити, що при вищих температурах у MoO_x додатково спостерігаються структурні утворення у вигляді дрібних зерен.



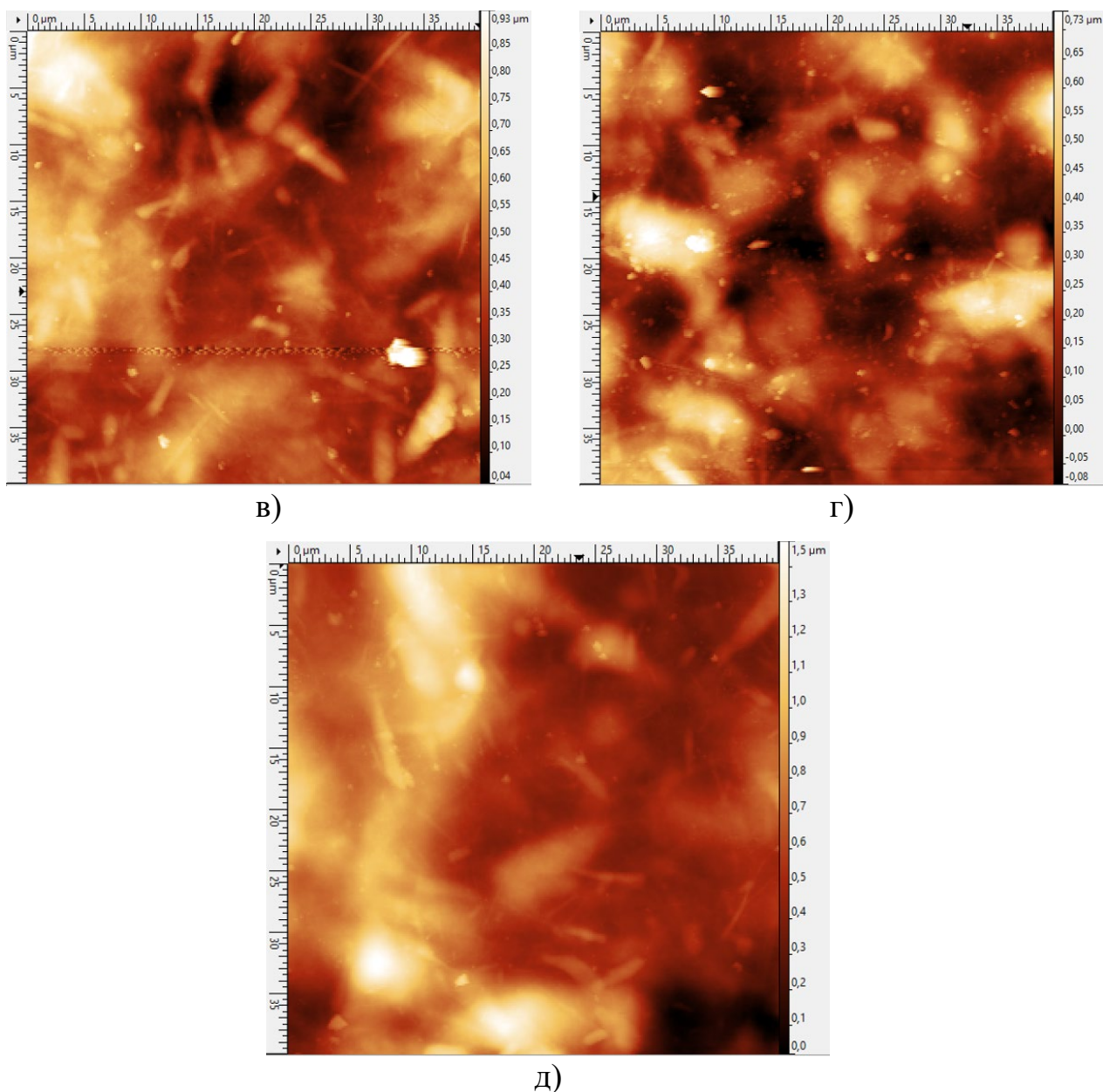


Рисунок 3.3 – АСМ зображення поверхні зразків: а – зразок № 1; б – зразок № 2; в – зразок № 3; г – зразок №4; д – чиста НЦ

Як видно з рис. 3.3,д, в НЦ у структурі візуалізуються паличкоподібні волокна. Даний рельєф зберігається і у зразків з покриттям MoO_x (рис.3.3,а,б,в,г).

Кількісний аналіз здійснювався по с.к.з. шорсткості, який наведено у табл. 3.3. З таблиці видно, що за низьких температур осадження MoO_x , поверхня стає більш гладкою, бо аморфна плівка згладжує нерівності підкладки. Для прикладу, С.К.З шорсткості зразка №2 майже вдвічі менший, ніж у зразка без осадження

MoO_x. Але при високих температурах осадження с.к.з. шорсткості знову зростає: зразок № 4, синтезований при температурі 150 °С, має таке ж значення цього параметру, як і чиста НЦ. Це може бути обумовлено наявністю зерен у товщі самої плівки оксиду молібдену.

Таблиця 3.1 – Структурні параметри поверхні дослідних зразків, визначені за допомогою атомно-силової мікроскопії

Зразок, №	T, °C	Максимальна висота, нм	Середнє значення висоти, нм	С.к.з. шорсткості, нм
1	20	0,56	0,12	0,047
2	50	0,47	0,14	0,066
3	100	0,44	0,096	0,056
4	150	0,45	0,2	0,089
НЦ	—	0,52	0,25	0,088

Хімічний склад тонких плівок оксиду молібдену вивчався на основі енерго-дисперсійного аналізу, в якому реєструвалось характеристичне рентгенівське випромінювання поверхні зразку під дією опромінення прискореними електронами. Для цього використовувався скануючий електронний мікроскоп PEM-106U у режимі елементного мікроаналізу.

З наведеного на рис. 3.4 енерго-дисперсійного рентгенівського спектру, видно, що синтезовані в роботі плівки містять молібден та кисень без сторонніх домішок.

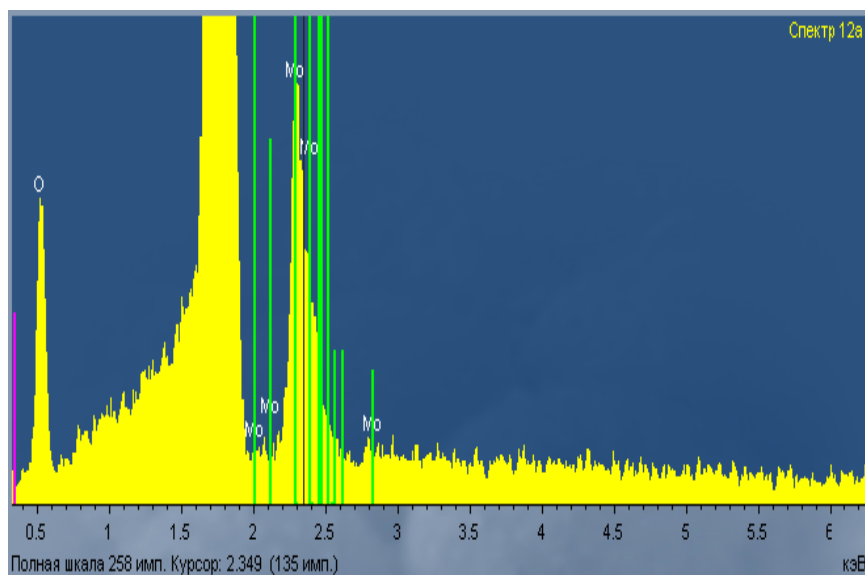


Рисунок 3.4 – Енерго-дисперсійний рентгенівський спектр плівки оксиду молібдену

3.3. Вивчення оптичних спектрів пропускання гнучких структур $\text{MoO}_x/\text{НЦ}$

Вимірювання спектрів оптичного пропускання тонких плівок оксиду молібдену, осаджених на поверхні nanoцелюлози, здійснювалось за допомогою двохпроменевого спектрофотометра 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer в діапазоні довжин хвиль від 190 до 1100 нм. В роботі вивчався вплив згину радіусом 5 мм на величину прозорості зразків в різних спектральних діапазонах: УФ, видимому та ІЧ.

Чиста nanoцелюлоза має прозорість у діапазоні видимого світла 73 %. Після нанесення плівки MoO_x ця величина зменшується в середньому на 25-30 %, що обумовлено додатковим поглинанням в оксидному матеріалі.

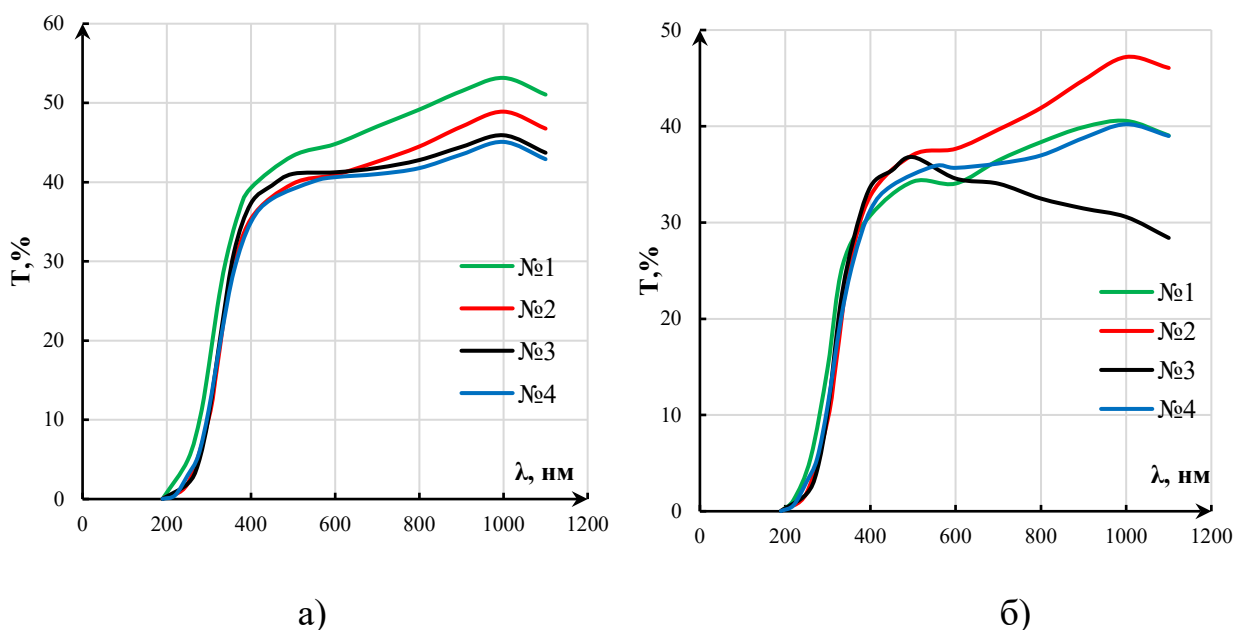


Рисунок 3.5 – Спектри прозорості зразків з різною температурою осадження у вихідному (а) та зігнутому (б) станах

Таблиця 3.2 – Зміна коефіцієнтів оптичного пропускання дослідних зразків під час згину в різних частинах оптичного діапазону

№ зразка	$\Delta T, \%$		
	УФ-діапазон ($\lambda = 300$ нм)	Видимий діапазон ($\lambda = 600$ нм)	ІЧ-діапазон ($\lambda = 1100$ нм)
НЦ	3,51	8,14	7,53
№1	1,83	10,76	12,01
№2	0,69	3,26	0,7
№3	0,22	6,67	15,31
№4	0,28	4,95	3,91

З рис. 3.5,а можна бачити, як температура осадження впливає на спектр оптичного пропускання тонких плівок оксиду молібдену. Зразки демонструють поступове зменшення прозорості при збільшенні температури осадження: на 4 % в УФ та видимому діапазоні та на 8 % в ІЧ області спектру. Одержана закономірність узгоджується з результатами, одержаними для плівок MoO_x на кристалічній

кремнієвій підкладці [35]. Зокрема зміна прозорості із зростанням температури пов'язується з переходом від більш прозорої MoO_3 фази до менш прозорої MoO_2 фази. Варто відзначити низьку різницю між коефіцієнтами прозорості для зразків №3 та №4, синтезованими за температур 100 та 150°C (рис. 3.5,а), що свідчить про наближення до стабільної фази.

Вплив згину зразків на спектри оптичного пропускання продемонстровано на рис. 5,б та у табл. 3.2. Порівнюючи рис. 3.5,а та рис. 3.5,б, видно, що згинання виготовлених плівок зменшує прозорість зразків, що, очевидно, обумовлено порушенням умов геометричної оптики і закону Снеліуса. Слід звернути увагу, що величина зменшення коефіцієнту прозорості в зігнутому стані залежить від області спектру електромагнітних хвиль. В УФ діапазоні наявність згину практично не впливає на прозорість, а саме величина зменшення коефіцієнта пропускання не перевищує 3,5 % для чистої наноцелюлози та є меншим 1,8 % для зразків з плівками оксиду молібдену (табл. 3.2). В той час, як у видимому та ІЧ діапазоні має місце значно більший вплив згину – від 7-8 % для чистої наноцелюлози до 12-15 % для плівок оксиду молібдену. Це може бути пов'язане з тим, що для довгохвильового випромінювання довжина хвилі стає співвимірною з радіусом кривизни зразку у зігнутому стані, а тому таку межу поділу не можна розглядати як необмежену у просторі.

В роботі також встановлено вплив температури осадження плівок оксиду молібдену на величину зменшення прозорості при згині зразку. Згідно даним табл. 3.2, найбільша зміна коефіцієнта прозорості ΔT (15,3 %) спостерігається для зразка №3, що синтезувався за температури 100°C. Мінімальні зміни в оптичній прозорості мають місце для плівок оксиду молібдену, синтезованого за температури 50°C (близько 3 %). Така значна відмінність механічних властивостей двох плівок, очевидно, обумовлена відмінністю їх оптичних показників (ширини забороненої зони, показника заломлення тощо), що потрібно враховувати в процесі розробки гнучких приладів на їх основі.

4. ТОНКІ ПЛІВКИ НІКЕЛЮ НА ПІДКЛАДКАХ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

4.1. Технологія синтезу гнучких структур Ni/НЦ

Виготовлення підкладок з НЦ здійснювалось тими ж методами й технологіями, що були описані у розділі 3.

Плівки Ni осаджувалися методом реактивного ВЧ магнетронного розпилення в атмосфері аргону в режимі робочої напруги 600 В, струм становив 1 А. Осадження відбувалося за температури 50 °С. Час осадження становив від 5 до 30 хв. Технологічна карта дослідних зразків наведена в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Технологічна карта дослідних зразків

Зразок	Тип підкладки	Товщина	Час осадження, хв	Товщина шару Ni, мкм
5-1	Ситал	560 нм	5	0,12
5-2	НЦ	30 мкм	5	0,12
10-1	Ситал	560 нм	10	0,25
10-2	НЦ	30 мкм	10	0,25
10-3	НЦ	40 мкм	10	0,25
15-1	Ситал	540 нм	15	0,37
15-2	НЦ	10 мкм	15	0,37
20-1	Ситал	540 нм	20	0,5
20-2	НЦ	30 мкм	20	0,5
20-3	НЦ	40 мкм	20	0,5
30-1	Ситал	540 нм	30	0,75
30-2	НЦ	30 мкм	30	0,75
30-3	НЦ	40 мкм	30	0,75

На рис. 4.1, а наведено знімки дослідних зразків, що містять плівки нікелю, синтезовані за різного часу осадження. Гнучкість одержаних зразків продемонстровано на рис. 4.1, б.

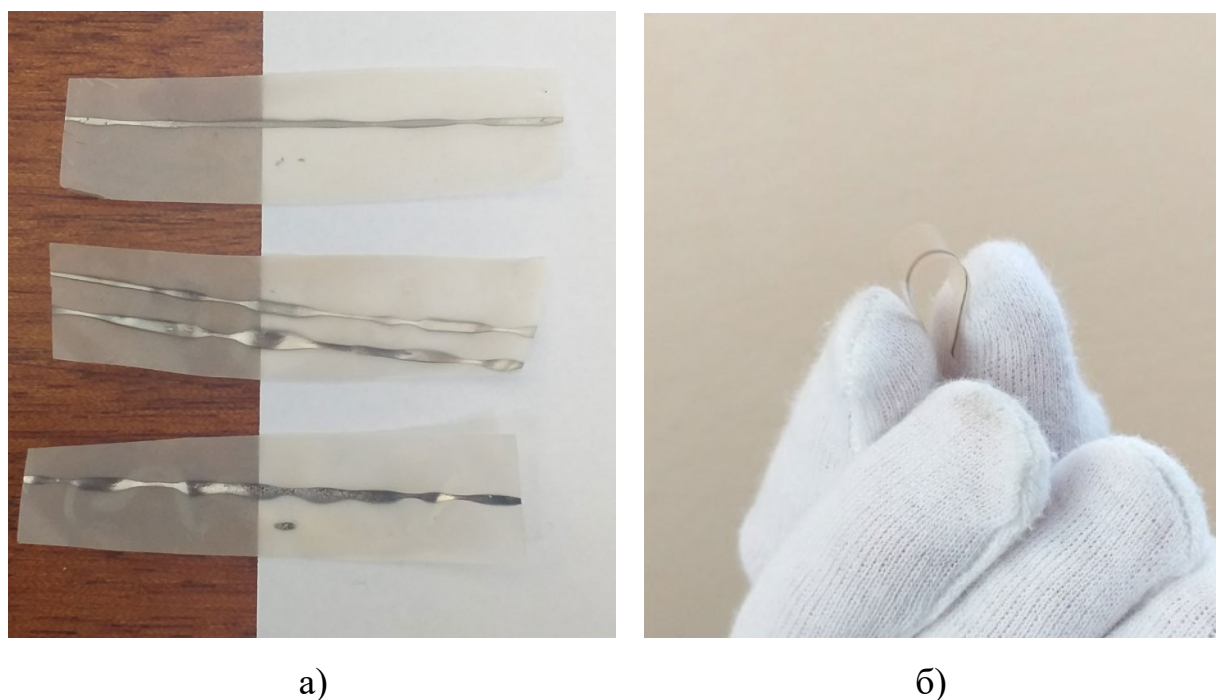


Рисунок 4.1 – Зовнішній вигляд плівок нікелю, осаджених на поверхню наноцелюлози: а – демонстрація тонких шин нікелю; б – демонстрація гнучкості зразків

Під Ni наносився буферний шар Ti, товщиною 300 Å, для покращення адгезії з використанням того ж методу і режиму, що й при осадженні Ni. Геометрія резистивних елементів задавалася маскою і являла собою одну тонку шину, довжиною 7-10 мм та шириною 1-1,5 мм.

4.2. Дослідження поверхневої морфології та хімічного складу тонких плівок Ni на підкладках з НЦ

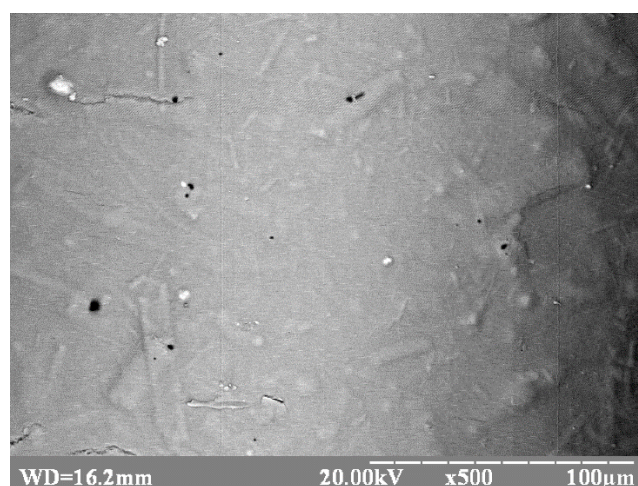
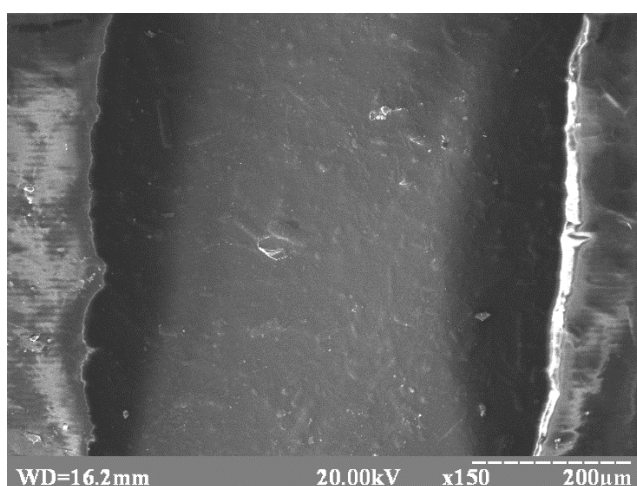
Поверхнева морфологія досліджувалася методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою мікроскопа PEM-106U у режимі вторинних електронів. Перелік зразків, які використовувались для SEM дослідження наведені у табл.4.2.

Таблиця 4.2 – Технологічні умови синтезу зразків для проведення СЕМ дослідження

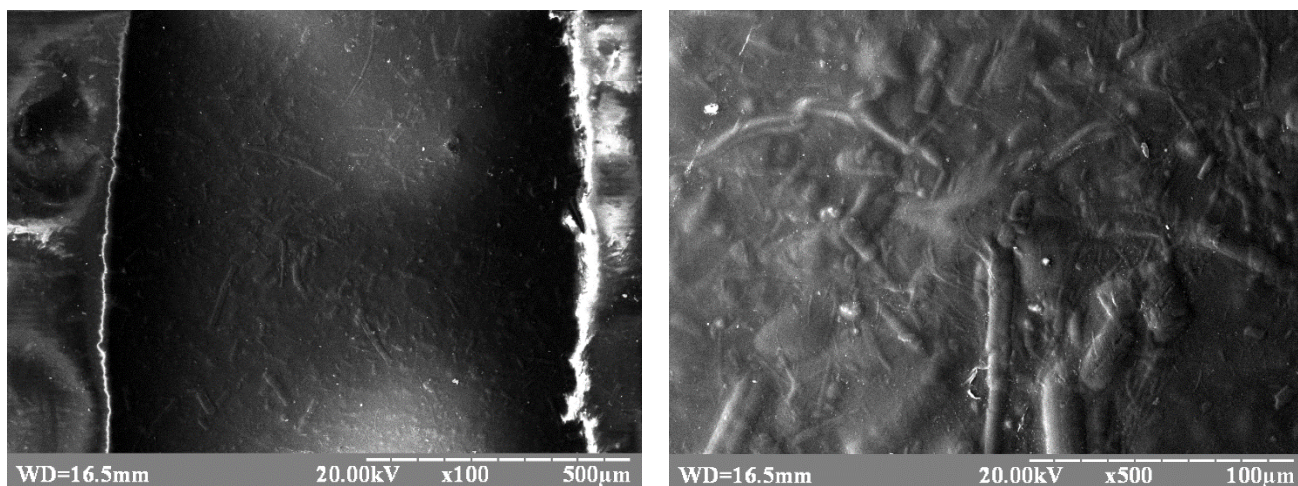
№ зразка	Температурний вплив, °C	Час осадження, хв
20-2-1	—	20
20-2-2	100	20
10-2-1	—	10
10-2-2	100	10

Для дослідження поверхневої морфології та хімічного складу використовувались 4 зразки, що відрізнялись часом осадження (10 та 20 хв), а також наявністю/відсутністю теплового впливу за температури 100 °C (табл.4.2).

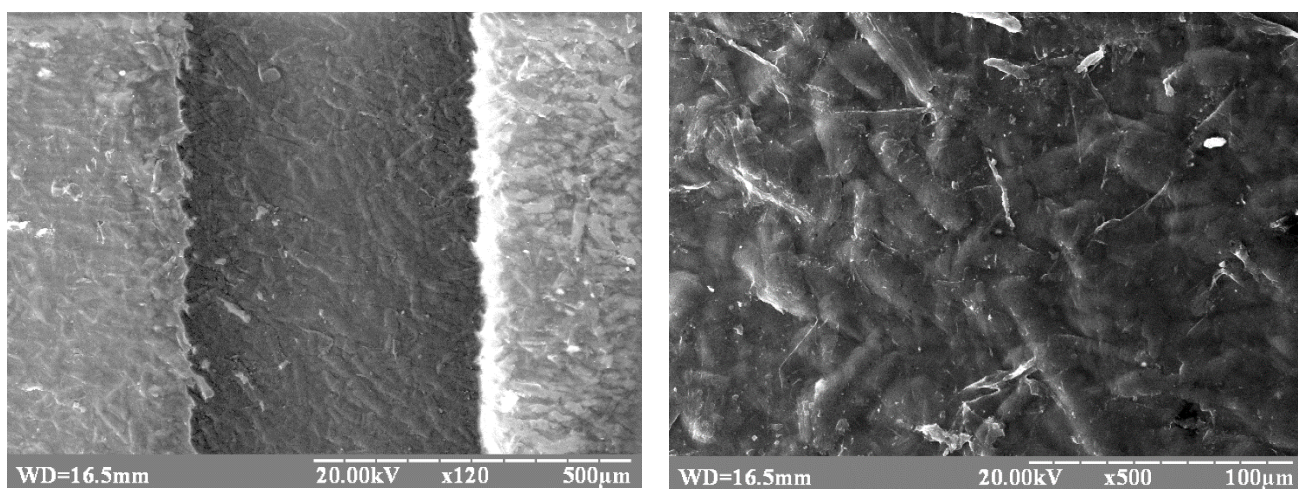
На рис 4.2 темно-сірим зображено шину нікелю, а зліва та справа від неї – підкладку наноцелюлози. Справа розташоване збільшене зображення шини Ni. З рис. 4.2 видно, що плівка Ni зберігає рельєф підкладки наноцелюлози, на яку нанесений. При чому, що цілком закономірно, чим товстіша плівка нікелю, тим гладкішим стає рельєф (рис. 4.2, а, б).



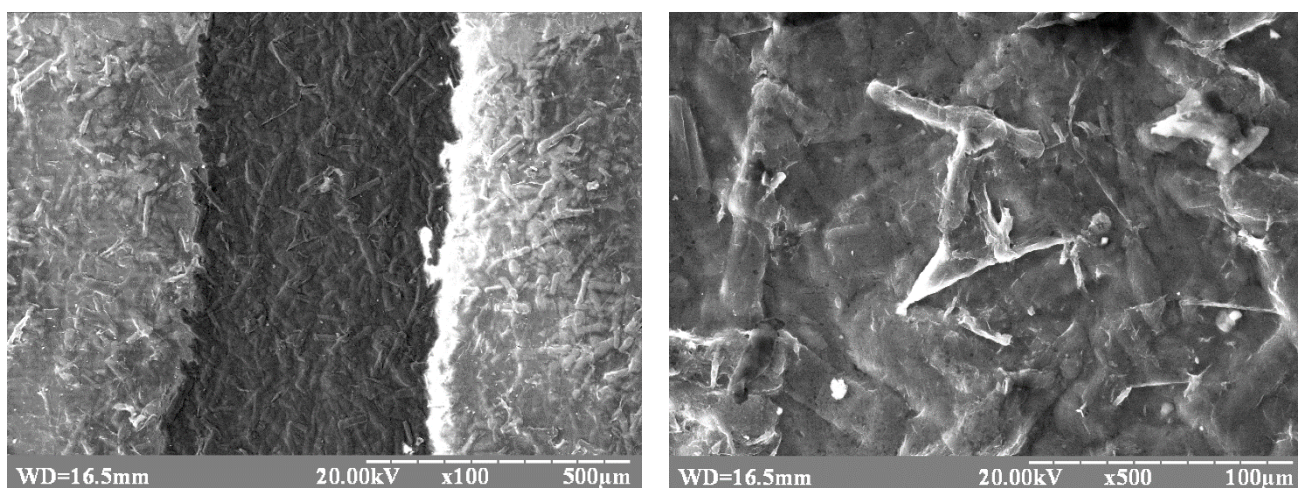
а)



б)



в)

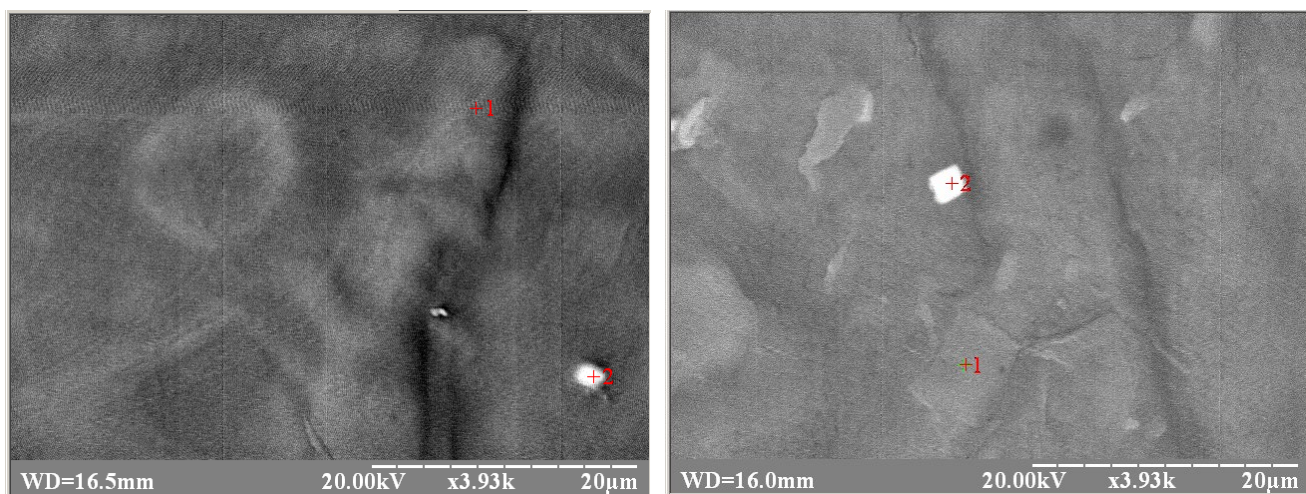


г)

Рисунок 4.2 – СЕМ зображення зразків при різному збільшенні: а – зразок 20-2-1;
б – зразок 20-2-2; в – зразок 10-2-1; г – зразок 10-2-2

Отримані результати скануючої електронної мікроскопії узгоджуються з результатами АСМ, що наведені на рис. 3.3 у розділі 3, на яких візуалізуються паличкоподібні волокна. Варто звернути увагу на СЕМ зображення зразків 10-2-1 та 10-2-2 (рис. 4.2, в та г), оскільки саме вони найкраще демонструють вплив відпалу на структуру. Видно, що температурний вплив робить структуру більш контрастною на СЕМ знімку, контури волокон чіткіше окреслено.

Хімічний аналіз здійснювався на основі енерго-дисперсійних спектрів, виміряних за допомогою приставки X-Akt Oxford Instruments до мікроскопа РЕМ-106U. Хімічний поелементний аналіз здійснювався в обраних точках по поверхні і в цілому по зразку (рис. 4.3). Точку 1 вибирали на сірій області знімку в околі волокна. Точка 2 обиралася в околі яскраво білого кольору (у місці сторонніх домішок відмінної хімічної природи), а точка 3 загальна по площі сканування.



а)

б)

Рисунок 4.3 – СЕМ зображення зразків з позначенням точок для енергодисперсійного аналізу: а – зразок 20-2-2; б – зразок 10-2-2

У табл. 4.3 наведено результати енергодисперсійного аналізу синтезованих зразків в режимі відбитих електронів для збільшення контрасту між різними хімічними елементами по поверхні.

Таблиця 4.3 – Результати енерго-дисперсійного аналізу

Хімічний склад	Точка 1, ваг %	Точка 2, ваг %	Точка 3, ваг %
Зразок 20-2-1			
Ni	77,7	63,66	67,63
O	15,48	17,37	25,99
Fe	3,8	3,35	3,64
Ti	2,14	1,82	1,82
Інші домішки	0,88	13,8	0,91
Зразок 20-2-2			
Ni	73,74	53,91	70,67
O	17,76	11,46	22,44
Fe	4,32	27,1	4,06
Ti	2,16	1,42	2,14
Інші домішки	2,02	6,11	0,69
Зразок 10-2-1			
Ni	42,61	—	35,78
O	48,86	—	56,65
Fe	2,43	—	4,13
Ti	—	—	—
Інші домішки	6,1	—	3,44
Зразок 10-2-2			
Ni	30,54	7,24	23,58
O	59,17	47,47	68,83
Fe	3,14	—	2,89
Ti	—	—	—
Інші домішки	7,15	45,29	4,7

Цільовим шаром є Ni, присутність якого у значній мірі спостерігається в усіх зразках: масова частка нікелю знаходиться в межах від 30 до 77 % і зростає по мірі

збільшення товщини плівки. Попри це, згідно табл. 4.3, існує чимала кількість сторонніх домішок. Наявність кисню коливається в межах 15-59 %, а його присутність можна пояснити окисненням зразків протягом довгого часу, виділенням кисню з НЦ або недостатньо високим вакуумом у камері розпилення. Що стосується Fe та інших металів, то відомо, що у природі нікель не зустрічається у чистому вигляді, тому домішки металів можна назвати залишковими після виділення нікелю з руди, що підтверджується наявністю невеликої масової частки цього матеріалу (не більше 4 %). Наявність на енерго-дисперсійних спектрах Ti зумовлена буферним шаром, що наносився під Ni, при чому вміст цієї домішки не перевищує 2 %. Домішки неметалів можуть бути наслідком порушення санітарно-технологічних норм поводження зі зразками, однак їх вміст не перевищував 2% для товстих та 7% для тонких плівок нікелю.

За даними табл. 4.3 можна зробити висновок, що чим менша товщина плівки, тим більшим є вміст кисню у ній, що може пояснюватися тривалим часом проведенням на повітрі. До того ж, температурний вплив призводить до збільшення масової частки кисню у структурі і зменшення вмісту нікелю, що пояснюється додатковим окисненням під час нагрівання.

4.3. Вивчення електричних характеристик гнучких структур Ni/НЦ

4.3.1. Дослідження вольт-амперних характеристик плівок. Для вимірювання вольт-амперних характеристик використовувалось джерело живлення NM8143 та універсальний мультиметр MAS830. Відстань між контактами становила 7 мм. В роботі досліджувався вплив наступних факторів на ВАХ нікелевих плівок: виду підкладки (неорганічна твердотільна (ситал) та гнучка біополімерна (наноцелюлоза)), часу осадження нікелю, теплового впливу (нагрів до 100°C), механічного впливу (вигин радіусом 5мм).

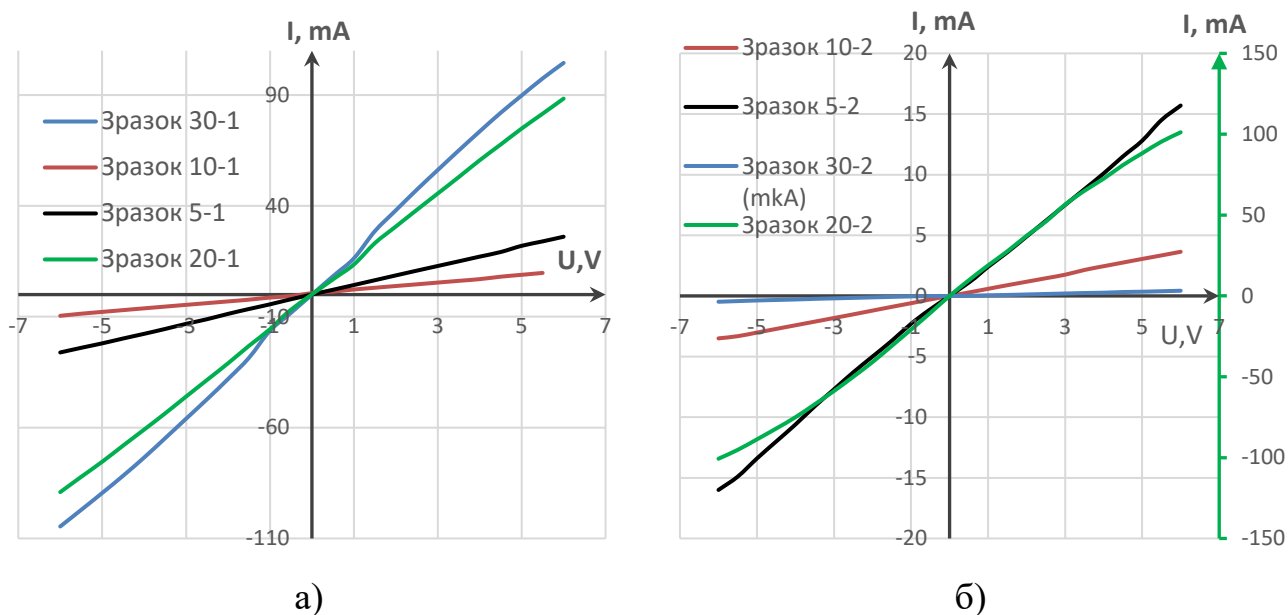


Рисунок 4.4 – Вплив часу осадження нікелю на ВАХ зразків: а – на ситалі;
б – на НіЦ

На ситалі, як видно з рис. 4.4, а ВАХ плівки Ni лінійна і симетрична. При нанесенні нікелю на НіЦ лінійність та симетричність зберігається, що демонструє рис. 4.4, б. За допомогою табл. 4.4 та рис. 4.4 можна оцінити вплив часу осадження на опір зразків.

Таблиця 4.4 – Вплив виду підкладки та часу осадження плівки нікелю на значення опору при напрузі 3 В

Тип підкладки	Зразок	I , mA	R , Om
Ситал	5-1	12,9	232
	10-1	4,6	666
	20-1	45,6	65
	30-1	56,2	53
НіЦ	5-2	7,5	400
	10-2	1,75	1740
	20-2	56,5	53
	30-2	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^6$

Величина провідності плівок відрізняється, хоч плівки наносилися в одному технологічному циклі на обидві підкладки, а саме: опір тонких плівок на підкладці з НЦ перевищує удвічі опір тих самих плівок, однак на ситалі. Для товстих плівок нікелю на НЦ така залежність порушується. Дійсно, як видно з рис.4.5,а для зразків, осаджених протягом 5 хв, опір на підкладці з НЦ значно перевищує опір плівок на ситалі. Якщо плівка нікелю осаджувалась протягом 20 хв, то її опір на обох підкладках є одного порядку. Очевидно, це пов'язано з тим, що опір тонкої плівки нікелю значно залежить від морфології підкладки, аніж опір товстої плівки.

Вплив часу осадження на різних підкладках також є різним. Більший опір спостерігається у зразків 30 та 10 на НЦ, менший опір мають зразки 5-2 та 20-2. На результати вимірювань зразка 30-2 могла вплинути порошкоподібна структура Ni, тобто цей зразок можна вважати не технологічним. Зразок 10 було синтезовано півроку тому, внаслідок чого було можливе його окислення. Про наявність окислення свідчить хімічний аналіз, наведений у табл. 4.3 п. 4.2. На ситалі спостерігається стійка залежність: при більшому часі осадження наноситься плівка більшої товщини з меншим значенням опору.

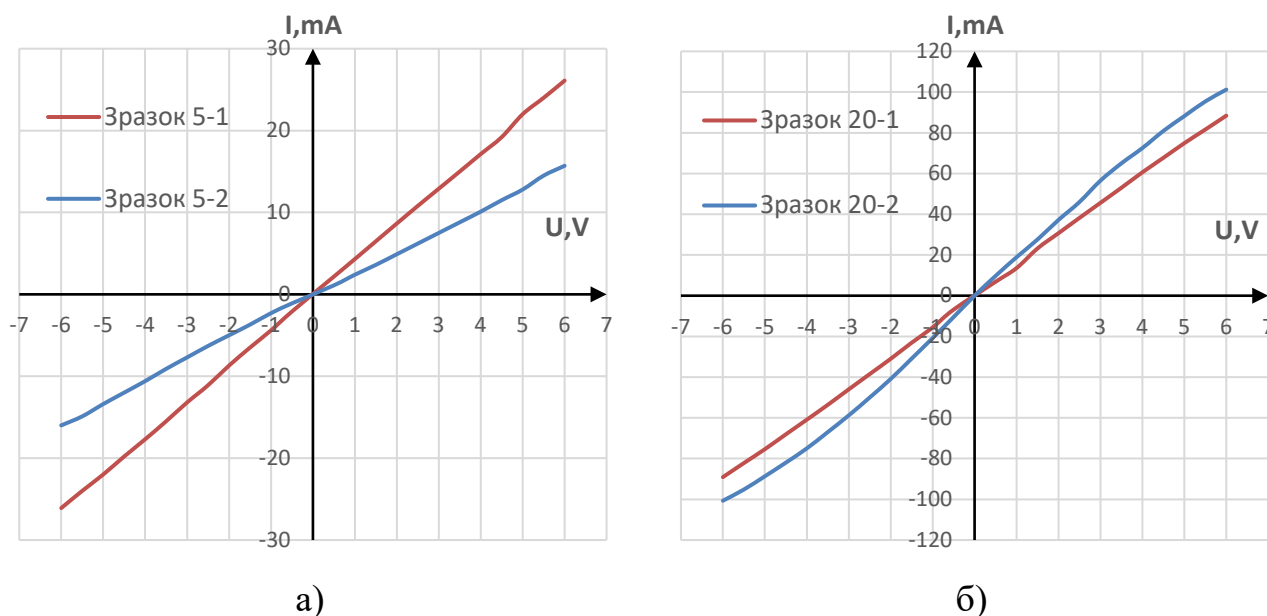


Рисунок 4.5 – Вплив виду підкладки на ВАХ зразків: а – час осадження 5 хв; б – час осадження 20 хв

Для визначення впливу температури на електричні властивості зразків зразки розігрівалися у термостаті СШ-150 до 100 °С. Незалежно від типу підкладки плівки нікелю зберігають лінійність і симетричність вольт-амперних характеристик (рис. 4.6).

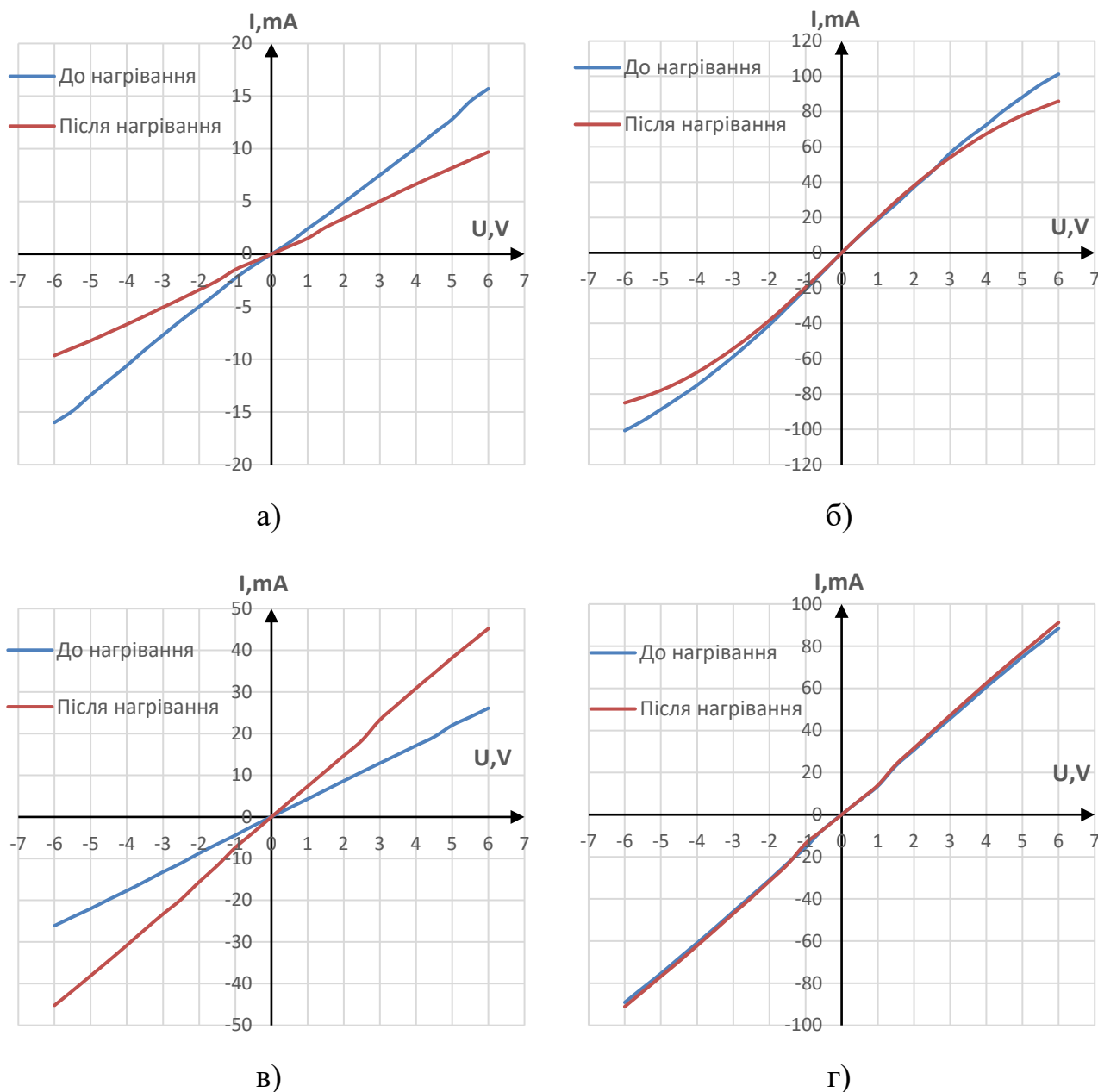


Рисунок 4.6 – Температурний вплив на ВАХ зразків: а – зразок 5-2; б – зразок 20-2; в – зразок 5-1; г – зразок 20-1

На рис. 4.6 можна спостерігати вплив нагрівання структур до 100 °С. Зразки на НЦ, показані на рис. 4.6, а та в, демонструють зменшення провідності внаслідок температурного впливу. Зовсім по-іншому поведуть себе зразки на ситалі,

провідність яких або не змінюється, або дещо зростає після нагрівання (рис. 4.6, б та г). Важливо відмітити, що плівки нікелю малої товщини більше піддаються температурному впливу: провідність таких плівок на НЦ зменшується майже вдвічі, а у плівок на ситалі провідність майже вдвічі зростає. Натомість у зразках 20-1 та 20-2 вплив температури не такий помітний, з чого можна зробити висновок про кращу термостійкість структур з більш товстим шаром нанесеного нікелю.

Таблиця 4.5 – Вплив температури на значення опору плівок Ni при напрузі 3 В

Тип підкладки	Зразок	Опір до відпалу R, Ом	Опір після відпалу R, Ом	Відносна зміна опору, %
Ситал	5-1	233	129	-44
	10-1	648	323	-50
	20-1	66	64	-3,1
	30-1	53	50	-6
НЦ	5-2	400	600	0,5
	10-2	1714	1099	-35
	20-2	53	56	4,6

Відмінність у тепловому впливі на величину опору плівок, що одержані на різних підкладках, пов'язана з можливим окисленням плівок нікелю на НЦ в більшій мірі, оскільки кисень може надходити з полімерної підкладки при нагріванні до 100°C. З табл. 4.3. п. 4.2, видно, що вміст кисню при збільшенні температури у зразках на НЦ зростає, а це, у свою чергу, могло спровокувати підвищення опору цих плівок.

Аналогічно зразкам з плівкою MoO_x , які піддавали механічній деформації, гнучкі підкладки з шаром Ni також вимірювалися у зігнутому та вихідному станах (рис. 4.7). Радіус вигину становив 5 мм, відстань між контактами 10 мм.



Рисунок 4.7 – Дослідна установка для зняття ВАХ структур Ni/НЦ у зігнутому стані

Під час та після вигину структури на НЦ зберігають лінійність і симетричність вольт-амперних характеристик (рис. 4.8).

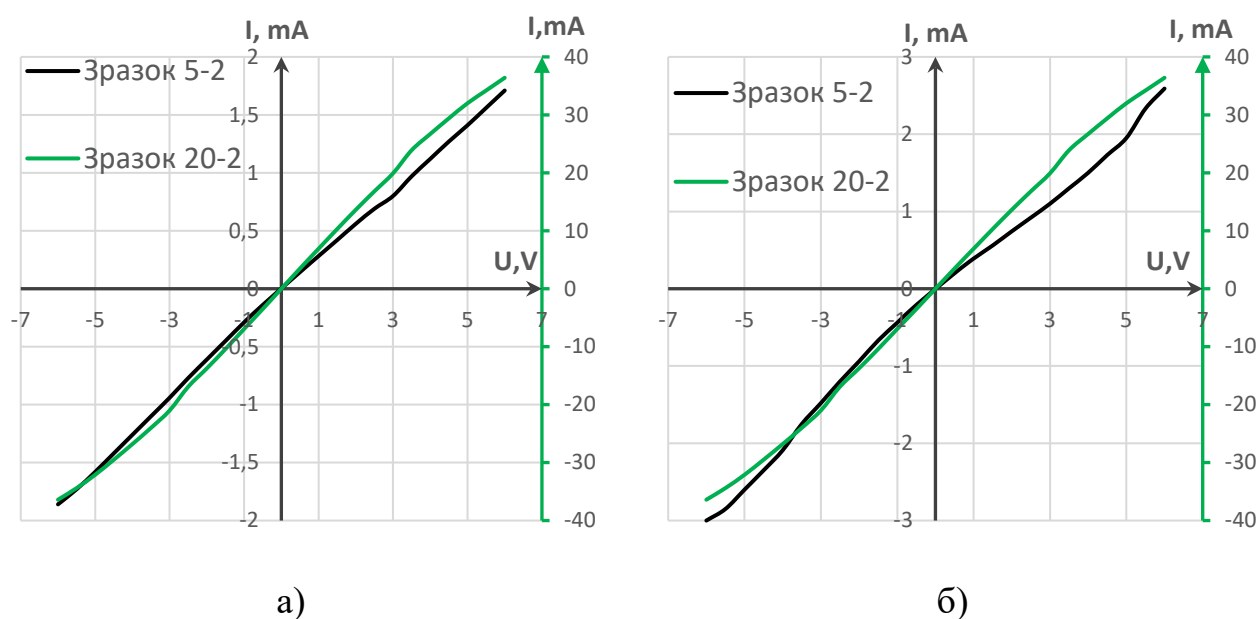


Рисунок 4.8 – ВАХ зразків на НЦ: а – у вихідному стані; б – у зігнутому стані

Табл. 4.6 демонструє, що при вигині радіусом 5 мм збільшується опір усіх зразків, за винятком 5-2, що може пояснюватись видовженням провідника та зменшенням його площі поперечного січення. У середньому опір зростає на 40-44 %, тому можна вважати вплив згину значним.

Таблиця 4.6 – Вплив вигину на значення опору плівок Ni при нарузі 3 В

Зразок	Струм у вихідному стані I, mA	Струм у зігнутому стані I, mA	Опір у вихідному стані R, Ом	Опір у зігнутому стані R, Ом
5-2	0,8	1,1	3750	2727
10-2	1,45	0,765	2069	3922
20-2	28	19,91	107	151
30-2	0,088	0,049	34000	61200

4.3.2. Дослідження температурної залежності опору структур

Для визначення впливу температури на електричні властивості зразки розігрівалися у термостаті СШ-150 від 20 до 100 °С. Відстань між контактами становила 7 мм для зразків у вихідному стані і 10 мм для зразків у стані згину.

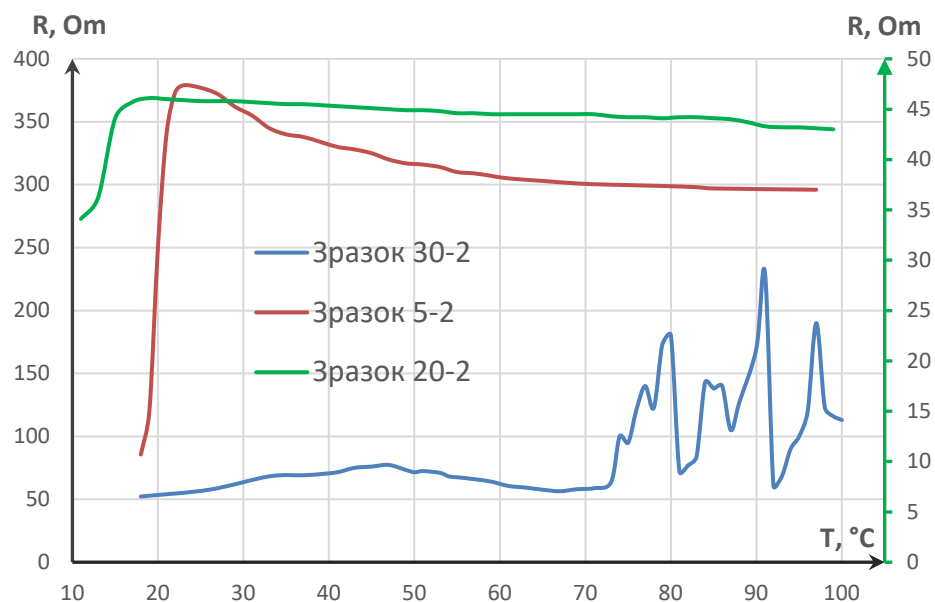


Рисунок 4.9 – Температурна залежність опору плівок на НЦ

Як можна бачити з рис. 4.9, зразки 5-2 та 20-2 мають температурну залежність типову для термісторів. Якщо розглядати зразок 30-2, то необхідно врахувати, що для низькоомних термісторів має місце дрейф параметрів при температурі близько

70 °С, що й можна спостерігати на рис. 4.9. При цьому потрібно не забувати про нестабільну структуру цього зразка.

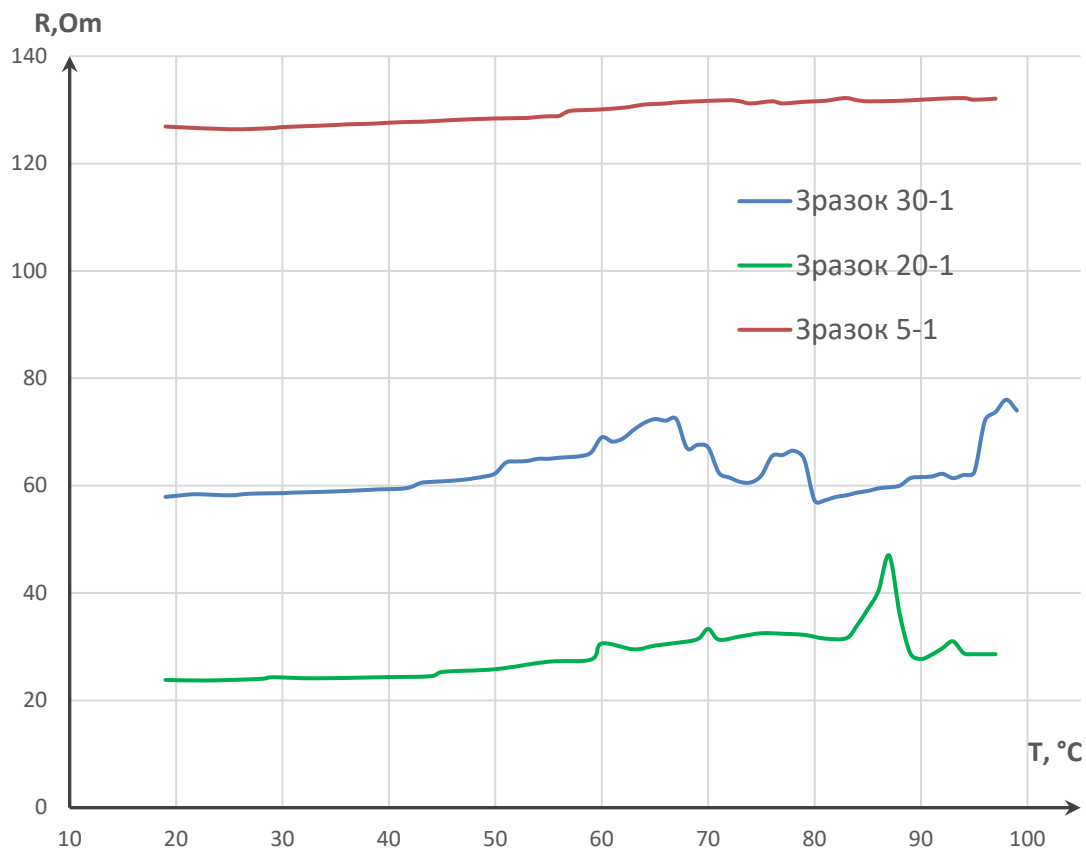
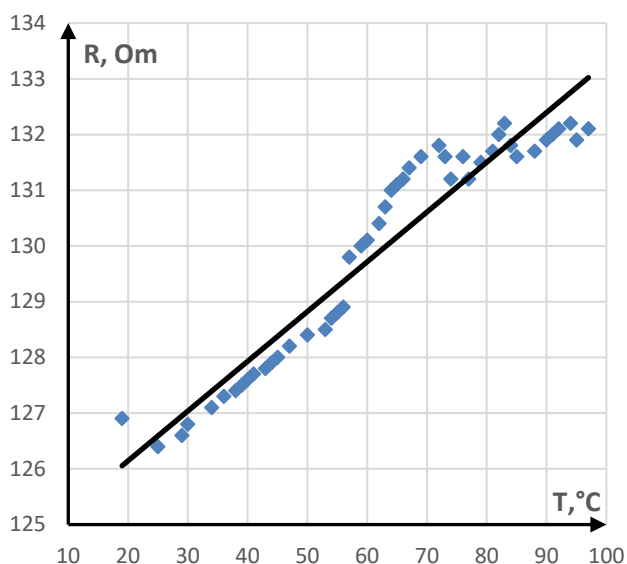
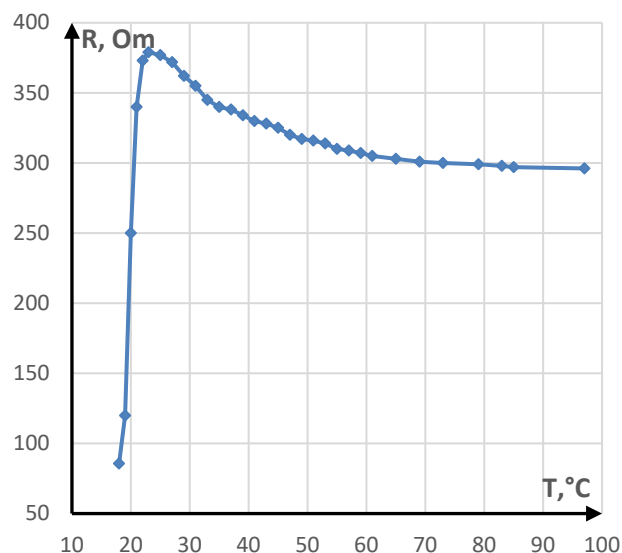


Рисунок 4.10 – Температурна залежність опору плівок на ситалі

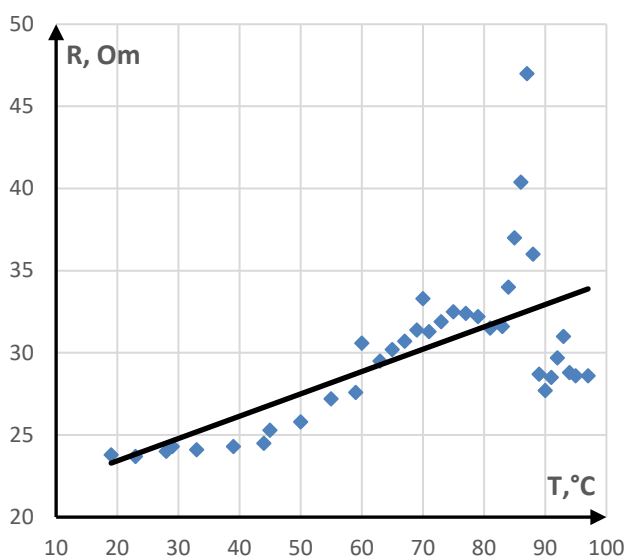
Порівнюючи рис. 4.9 та рис. 4.10, видно, що хід температурних залежностей опору на ситалі та НЦ кардинально відрізняється. Варто звернути увагу на зразки 5-2 та 5-1. Ці структури синтезувалися за однакових технологічних умов, а мають при цьому зовсім різні види температурної залежності, тож можна зробити висновок, що саме підкладка впливає на опір зразків.



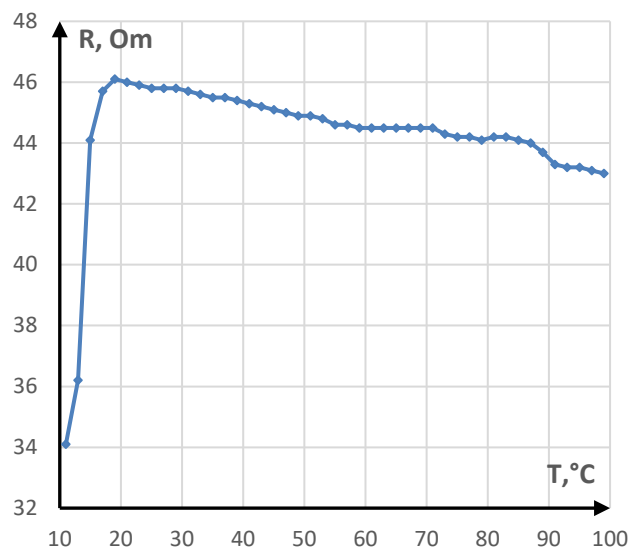
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.11 – Температурна залежність опору плівок: а – зразок 5-1; б – зразок 5-2; в – зразок 20-1; г – зразок 20-2

На рис. 4.11 показано зміну опору під час температурних досліджень структур на ситалі та НЦ. Зразки на ситалі демонструють залежність опору, характерну для металів (рис. 4.11,а,в). Криві плівок на НЦ мають характер більше схожий на напівпровідниковий. Для того, щоб переконатися в вірності цього висновку дослідимо температурний коефіцієнт опору (ТКО) за формулою наведеною у [37]:

$$\alpha = \frac{dR}{dT} \cdot \frac{1}{R} \cdot 100 \%,$$

де dR – зміна електричного опору R при зміні температури dT .

Таблиця 4.7 – Температурний коефіцієнт опору зразків

Зразок	Тип підкладки	ТКО, % / °С
20-2	НЦ	$-8,196 \times 10^{-4}$
5-2		$-7,42 \times 10^{-4}$
20-1	Ситал	$5,21 \times 10^{-3}$
5-1		$6,68 \times 10^{-4}$

За даними табл. 4.7, зробимо висновок, що синтезовані зразки на НЦ – це термістори, орієнтуючись на від’ємне значення ТКО. З цієї ж таблиці видно, що зразки на НЦ є більш чутливими, порівняно з синтезованими на ситалі плівками. Варто також відзначити невелику зміну ТКО зразків на НЦ в залежності від товщини шару Ni і часу його осадження (не більше 10 %). Знаючи, що ТКО дротового нікелю становить понад $0,63 \times 10^{-4} \% / ^\circ\text{C}$, можна припустити, що відповідний коефіцієнт плівкового нікелю буде менший на 1-2 порядки, що узгоджується з результатами, наведеними у табл. 4.7.

Зразки також досліджували щодо впливу згину на температурну залежність опору (рис. 4.12). Зразок 5-2 внаслідок температурного впливу виявився нетехнологічним, тому його розглядати у подальшому не будемо.

Згідно рис. 4.12, криві опору, які у вихідному стані демонстрували напівпровідниковий характер, під час вигину показують себе як метали.

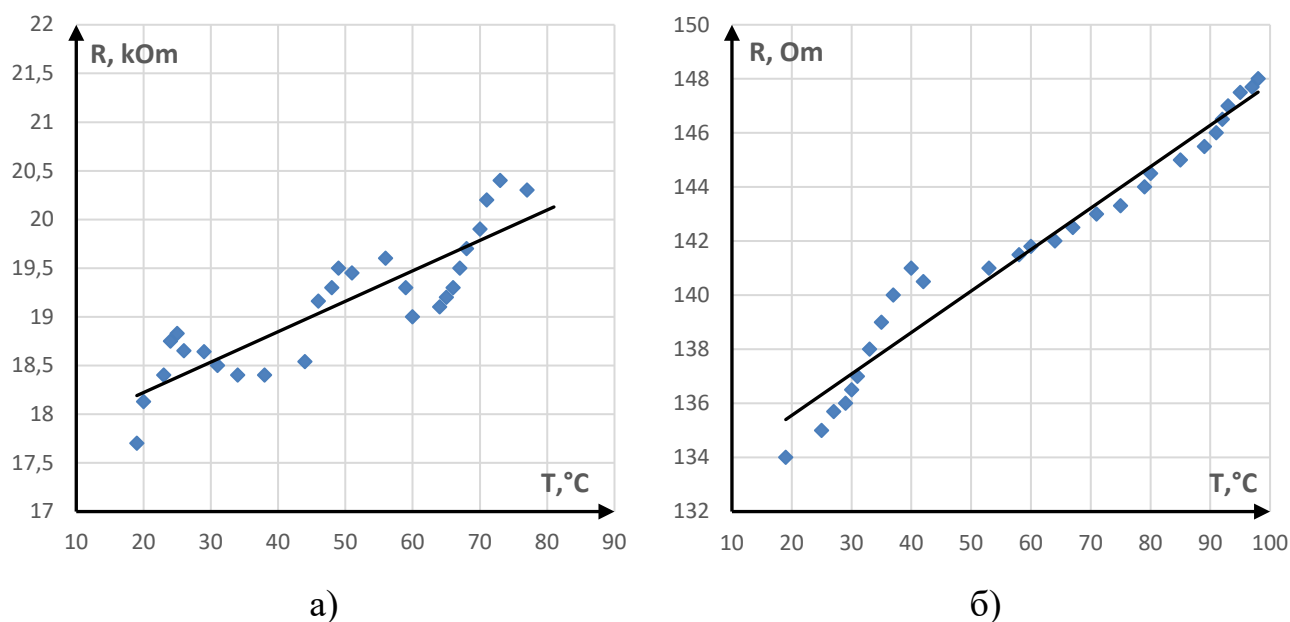


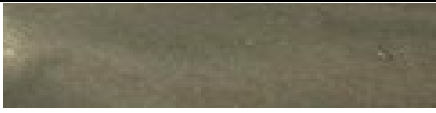





Рисунок 4.12 – Тенденції температурних залежностей опору : а – зразок 30-2; б – зразок 20-2

Температурні залежності плівок на НЦ описуються двома залежностями – лінійною (типова для металів) та експоненціальною (типова для напівпровідників) (рис.4.11). Можна припустити, що явище електропровідності залежить від двох конкуруючих процесів, що протікають в окисленій і металевій фазі. Очевидно, межа між цими фазами лежить саме на межі Ni/НЦ. Внутрішній шар демонструє напівпровідникові характеристики (окислена фаза), зовнішній шар плівки натомість – це металева фаза. Потрібно також згадати, що адгезійний шар, який наносився під нікель, складався з титану, що є відомим гетером. Він, у свою чергу, може екстрагувати кисень з органічної підкладки під час температурних вимірювань. Звідси під час вигину зразків має місце зростання зовнішнього краю плівки, де переважає металева фаза, а тому превалює металевий характер температурної залежності опору.

4.4. Вивчення механічних характеристик гнучких структур Ni/НЦ

Випробування на механічну стійкість здійснювались на розривній машині РМБ-30-2М. При розтягуванні зразок деформувався під дією навантаження, яке постійно зростало до руйнування зразку. Даний вид дослідження проводився з метою оцінки міцності, пластичності сенсора на основі НЦ за умови статичного навантаження.

Таблиця 4.8 – Зовнішній вигляд зразків Ni/НЦ

Зразок	Час осадження Ni, хв	Товщина, Ni, мкм	Геометрія резистора	Зображення резистора
10-3	10	0,25	Суцільна плівка	
			Тонка шина	
20-3	20	0,5	Суцільна плівка	
			Тонка шина	
30-3	30	0,75	Суцільна плівка	
			Тонка шина	

У дослідженнях використовувались зразки з різною товщиною плівки Ni (0,25 – 0,75 мкм) та геометрією (суцільна плівка, що вкривала всю підкладку НЦ,

або тонка шина, осаджена вздовж підкладки НЦ) (табл. 4.8). Варто зазначити, що внаслідок низькотемпературної технології осадження протягом 30 хв суцільна плівка нікелю мала порошкоподібний характер, тому такий режим не є технологічним для подальших розробок.

Таблиця 4.9 – Результати випробувань на механічну міцність

Час осадження Ni, хв	Товщина Ni, мкм	Геометрія резистора	Ширина, мм	Товщина, мкм	Розривна сила, кгс	Міцність на розрив, МПа
0 (чиста НЦ)	—	—	—	41	—	13,8
10	0,25	Суцільна плівка	15	76	2,2	22,8
		Тонка шина	15	73	2,5	19,63
20	0,5	Суцільна плівка	14	60	3,7	44,05
		Тонка шина	9	70	1,2	19,5
30	0,75	Суцільна плівка	14	72,5	2,25	22,17
		Тонка шина	11,5	73	1,6	19,6

Табл. 4.9 демонструє, що нанесення Ni на поверхню покращує міцність на розрив навіть при тонкій шині: міцність зростає майже на 6 % порівняно з чистою наноцелюлозою. Слід також звернути увагу на те, що суцільна плівка нікелю дозволяє досягнути майже вдвічі більшої міцності, порівняно з чистою НЦ. Такі

результати можна легко пояснити, згадавши, що метали володіють високим значенням міцності на розрив, яке для нікелю становить 190 – 210 МПа, тому нанесення плівки Ni на підкладку покращує міцність усієї структури. Згідно результатів табл. 4.9, які стосуються товщини шару Ni та міцності структури, можна зробити висновок, що міцність зразка не залежить від товщини плівки нікелю для зразків з тонкою шиною. Натомість суцільна плівка збільшує міцність на розрив пропорційно товщині шару нікелю – міцність зросла майже на 50 % при нанесенні вдвічі товстішої плівки.

ВИСНОВКИ

Під час виконання дипломної роботи було здійснено літературний огляд по технології виготовлення та методиці дослідження гнучких сенсорів, встановлено фізичні властивості наноцелюлози як біорозкладного матеріалу підкладки.

В експериментальній частині було розроблено низькотемпературну технологію синтезу тонких плівок оксиду молібдену на поверхні підкладок з наноцелюлози методом йонно-променевого розпилення та осаджено плівки нікелю методом ВЧ магнетронного розпилення на поверхню НЦ та ситалу. Досліджено вплив згину, температури і часу осадження на структуру та хімічний склад, електричні та оптичні характеристики плівок для застосування в приладах гнучкої електроніки.

Встановлено, що мінімальну зміну оптичного пропускання при згині структури радіусом 5 мм у всіх трьох діапазонах оптичного спектру (від 0,7 до 3,3%) можна досягнути для плівки оксиду молібдену, осадженої за температури 50°C протягом 10хв.

Серед зразків з шаром нікелю можна виділити плівку, що осаджувалася за температури 50°C протягом 20 хв, оскільки вона володіє найкращими механічними властивостями (міцність на розрив до 44 МПа), відносно високою температурною чутливістю опору ($\text{ТКО} = -8,196 \times 10^{-4} \text{ \%}/^\circ\text{C}$) у температурному діапазоні від 20 до 100 °C, гарною реверсивністю (відносна зміна опору після проведення температурних досліджень не перевищує 5%). При цьому опір цієї структури змінюється під впливом згину радіусом 5 мм на понад 40 %.

Одержані у роботі результати можуть бути використані при розробці гнучких сенсорів на основі наноцелюлози з використанням функціональних шарів оксиду молібдену та нікелю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Koo, J. H. Nanomaterials on flexible substrates to explore innovative functions: From energy harvesting to bio-integrated electronics / J. H. Koo, J. Seo, T. Lee // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 524. – P. 1–19.
2. Li, Y. Flexible and wearable healthcare sensors for visual reality healthmonitoring. / Y. Li, L. Zheng, X. Wang // *Virtual Reality & Intelligent Hardware*. – 2019. – Vol. 1, № 4. – P. 411–427.
3. Saba, N. Recent advances in nanocellulose-based polymer nanocomposites. / N. Saba, M. Jawaid // *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. – 2017. – Vol. 3. – P. 89–112.
4. Penttilä A. Filler-nanocellulose substrate for printed electronics. / A. Penttilä, J. Sievänen, K. Torvinen, K. Ojanperä, J. Ketoja // *Cellulose*. –2013. – Vol. 20, № 3. – P. 1413–1424.
5. Xu, M. The design, fabrication, and applications of flexible biosensing devices. / M. Xu, D. Obodo, V.K. Yadavalli // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2019. – Vol. 124-125. – P. 96–114.
6. Cai, Y.-W. A flexible ultra-sensitive triboelectric tactile sensor of wrinkled PDMS/MXene composite films for E-skin / Y.-W. Cai, X.-N. Zhang, G.-G. Wang, G.-Z. Li, D.-Q. Zhao, N. Sun, ...Y. Yang // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 81.
7. Van den Brand, J. Flexible and stretchable electronics for wearable health devices. / J. Van den Brand, M. de Kok, M. Koetse, M. Cauwe, R. Verplancke, F. Bossuyt, ... J. Vanfleteren // *Solid-State Electronics*. – 2015. – Vol. 113. – P. 116–120.
8. Shrivias, K. Advances of flexible electronics and electrochemical sensors using conducting nanomaterials: A review / K. Shrivias, A. Ghosale, P.K. Bajpai, T. Kant, K. Dewangan, R. Shankar // *Microchemical Journal*. – 2020. – Vol. 156.
9. Kumari, K. Fabrication of Ag/PDMS-TiO₂ flexible piezoresistive pressure sensor / K. Kumari, R. R. Arun, S. Meti, M. R. Rahman // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 597.
10. Jung, Y. U. Electromechanical properties of graphene transparent conducting films for flexible electronics / Y. U. Jung, S. Oh, S.-H. Choa, H.-K. Kim, S. J. Kang // *Current Applied Physics*. – 2013. – Vol. 13, №7. – P. 1331–1334.

11. Kim, J.-H. Flexible and low power CO gas sensor with Au-functionalized 2D WS₂ nanoflakes / J.-H. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, S. S. Kim // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – Vol.313.
12. Pottathara, Y. B. Nanocomposite of nanocellulose with metal nanoparticles for printable and flexible electronics / Y. B. Pottathara, H. Kawasaki // *Nanocellulose Based Composites for Electronics*. – Cambridge, MA, USA : Matthew Deans Publisher, 2021. – P. 215–236. ISBN: 978-0-12-822350-5
13. Kafy, A. Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor / A. Kafy, A. Akther, M. I. R. Shishir, H. C. Kim , Y. Yun, J. Kim // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2016. – Vol. 247. – P. 221–226.
14. Nizam P. A. Nanocellulose-based composites. *Nanocellulose Based Composites for Electronics* / P. A. Nizam, D. A. Gopakumar, Y. B. Pottathara, D. Pasquini, A. Nzihou, S. Thomas // *Micro and Nano Technologies*. – 2021. – Vol. 1. – P. 15–29.
15. Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial / A. Dufresne // *Materials Today*. – 2013. – Vol.16, № 6. – P. 220–227.
16. Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., & Nishino, T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness / M. Henriksson, L. A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9, № 6. – P. 1579–1585.
17. Li Z. Coarse-grained modeling of nanocellulose network towards understanding the mechanical performance / Z. Li, W. Xia // *Extreme Mechanics Letters*. – 2020. – Vol. 40. – P. 100942.
18. Tan H. F. Future perspectives of nanocellulose-based membrane for water treatment / H. F. Tan, B. S. Ooi, C. P. Leo // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – Vol. 37. – P. 101502.
19. Abitbol, T. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications / T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, O. Shoseyov // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2016. – Vol. 39. – P. 76–88.
20. Fang Z. Nanocellulose-based films and their emerging applications / Z. Fang, G. Hou, C. Chen, L. Hu // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2019. – Vol. 23, № 4. – P. 100764.

21. Agate S. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites / S. Agate, M. Joyce, L. Lucia, L. Pal // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 198. – P. 249–260.
22. Barbash V. A. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp / V. A. Barbash, O. V. Yaschenko, O. M. Shniruk // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol.12, №1. – P. 1–8.
23. Huang X. High-k Polymer Nanocomposites with 1D Filler for Dielectric and Energy Storage Applications / X. Huang, B. Sun, Y. Zhu, S. Li, P. Jiang // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Vol. 100. – P. 187–225.
24. Hoeng F. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. / F. Hoeng, A. Denneulin, J. Bras // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, № 27. – P. 13131–13154.
25. Hassan M. L. Novel cellulose nanofibers/barium titanate nanoparticles nanocomposites and their electrical properties / M. L. Hassan, A. F. Ali, A. H. Salama, A. M. Abdel-Karim // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 32, № 2. – P. 3897.
26. Chiang C. K. Polymer Composites with High Dielectric Constant / C. K. Chiang, R. Popielarz // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 275, № 1. – P. 1–9.
27. Madusanka N. Nanocomposites of TiO₂/cyanoethylated cellulose with ultra high dielectric constants / N. Madusanka, S. G. Shivareddy, P. Hiralal, M. D. Eddleston, Y. Choi, R. A. Oliver, G. A. J. Amaratunga // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27, № 19. – P. 195402.
28. Choi H. Y. Microstructures and piezoelectric performance of eco-friendly composite films based on nanocellulose and barium titanate nanoparticle / H. Y. Choi, Y. G. Jeong // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 168. – P. 58–65.
29. Tao J. Cellulose- and nanocellulose-based dielectric materials / J. Tao, L. Jiao, Y. Deng // *Nanocellulose Based Composites for Electronics*. – 2021. – Vol. 32. – P. 73–100.
30. Tao J. Flexible high dielectric thin films based on cellulose nanofibrils and acid oxidized multi-walled carbon nanotubes / J. Tao, S. Cao // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10, № 18. – P. 10799–10805.

31. Jung Y. H. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper / Y. H. Jung, T.-H. Chang, H. Zhang, C. Yao, Q. Zheng, V. W. Yang, Z. Ma // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 1–11.
32. Kafy A. Designing flexible energy and memory storage materials using cellulose modified graphene oxide nanocomposites / A. Kafy, K. K. Sadasivuni, H.-C. Kim, A. Akther, J. Kim // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, № 8. – P. 5923–5931.
33. Tayeb P. Nanocellulose applications in sustainable electrochemical and piezoelectric systems: A review/ P. Tayeb, A. H. Tayeb // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 224. – P. 115149.
34. Bagde P. Mechanical, antibacterial and biodegradable properties of starch film containing bacteriocin immobilized crystalline nanocellulose / P. Bagde, N. Vigneshwaran // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 222. – P. 115021.
35. Koval V. Reactive Ion Beam Sputtered Molybdenum Oxide Thin Films for Optoelectronic Application / V. Koval, M. Dusheyko, A. Ivashchuk, S. Mamykin, A. Ievtushenko, V. Barbash, R. Filov // *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2020)*. Conference Proceedings, 9-13 November, 2020. – Sumy, Ukraine. – p. 02NS01-1 - 02NS01-5
36. Дідусь Р.І. Осадження тонких плівок оксиду молібдену для гнучкої біорозкладної електроніки / Р.І. Дідусь, В.А. Лапшуда, А.С. Гондовська, О.В. Яценко // *Електронна та акустична інженерія*. – 2021, в друці.
37. Електронні методи і засоби біомедичних вимірювань: навчальний посібник / С.К. Мещанінов, В.М. Співак, А.Т. Орлов . – К.; Кафедра, 2015. – 211 с.