TAHO- TA MIKPOCICIEMIAS

№ 6(179) ♦ 2015

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России, в систему Российского индекса научного цитирования и реферируется в базе данных INSPEC

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н, проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф. Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Сяров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Сауров А. П., д.т.н., проф., чл.-кор. ГАН Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) Агеев О. А., д.т.н., проф. Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания) Андриевский Р. А., д.х.н., проф. Антонов Б. И. Астахов М. В., д.х.н., проф. Быков В. А., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Градецкий В. Г., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Колобов Ю. Р., д.т.н., проф. Кузин А. Ю., д.т.н., проф. Панич А. Е., д.т.н., проф. Петросянц К. О., д.т.н., проф. Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Путилов А. В., д.т.н., проф. Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф. Отв. секретарь Лысенко А. В. Релакция:

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

Издается с 1999 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Булярский С. В., Булярская С. А., Лакалин А. В., Дудин А. А., Орлов А. П., Павлов А. А., Басаев А. С., Кицюк Е. П., Шаманаев А. А., Шаман Ю. П. Работа выхода пучков углеродных нанотрубок 3

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

элементы мнст

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2013 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2015

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. – CHIEF EDITOR Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. DEPUTY CHIEF EDITOR Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) – DEPUTY CHIEF EDITOR

Editorial council:

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS **Editorial board:** Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Antonov B. I. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

Chugunova A. V. Grigorin-Ryabova E. V.

Our:

Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

To subscribe, please contact with:

JSC "MK-Periodica": Tel: +7 (495) 672-7012 Fax: +7 (495) 306-3757 E-mail: import@periodicals.ru The Journal is included in the list of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation, in the Russian system of science citation index and INSPEC data base

Published since November 1999

CONTENT

Nº 6

(179)

2015

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Чанотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноосору аnd scanning probe microscopy

УДК 621.382

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., нач. лаб., С. А. Булярская, канд. техн. наук, доц., ст. науч. сотр., e-mail: svet2954@mail.ru, А. В. Лакалин, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет,

А. А. Дудин, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., А. П. Орлов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., А. А. Павлов, канд. техн. наук, нач. отдела,

ФГБУН Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,

А. С. Басаев, канд. физ.-мат. наук, зам. директора, Е. П. Кицюк, мл. науч. сотр.,

А. А. Шаманаев, мл. науч. сотр., Ю. П. Шаман, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,

ГНЦ РФ НПК "Технологический центр", г. Москва

РАБОТА ВЫХОДА ПУЧКОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 25.12.2014

Важным параметром, который определяет эмиссионные свойства углеродной нанотрубки, является ее работа выхода. Существенные систематические ошибки в ее определении кроются в методе определения напряженности электрического поля у конца нанотрубки. В данной работе эти ошибки устраняются методикой расчета потенциальных характеристик поля путем решения системы уравнения Лапласа методом конечных разностей. Использование этой методики позволило определить работу выхода по экспериментальным характеристикам — 4,9 эВ, что хорошо согласуется с результатами независимых исследований.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, эмиссия, работа выхода

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют широкую перспективу для использования во многих технически важных приложениях [1]. На их основе созданы холодные катоды, которые позволяют разрабатывать миниатюрные электронные лампы, источники рентгеновского излучения [2], усилители в СВЧ диапазоне [3], дисплеи [4]. Для реализации данных приложений важно знать основной параметр эмиссии электронов из нанотрубок — работу выхода. Известно, что эту величину можно определить по наклону экспериментальной эмиссионной характеристики, построенной в координатах Фаулера- Норгейма. В этом случае главным источником систематических погрешностей является существенное отличие напряженности электрического поля вблизи конца УНТ от среднего поля между катодом и анодом [5].

В данной работе описана методика расчета напряженности электрического поля, необходимой

для вычисления работы выхода, проведены результаты экспериментального исследования эмиссионных токов и вычислена работа выхода пучков углеродных нанотрубок, выращенных на кремниевой пластине, подготовленной методами планарной технологии.

Экспериментальные результаты

Измерения проводили в высоком вакууме двулучевой системы FEI Helios NanoLab 650i. Система способна получать изображения с разрешением не хуже 0,7 нм при ускоряющем напряжении не более 1 кВ. Рабочее давление в измерительной камере составляло $5 \cdot 10^{-5}$ Па. В этой камере установлена зондовая система Kleindiek Nanotechnik с четырьмя отдельными независимыми манипуляторами, способными работать при напряжениях до 150 В. Для измерений эмиссионных характеристик использовали программируемый прибор Source Meter 2634В фирмы Keithley. Прибор опти-



Рис. 1. Размещение пучка углеродных нанотрубок в измерительной системе

Fig. 1. Distribution of CNT beam in the measuring system



Рис. 2. Эмиссионный ток, построенный в координатах Фаулера— Норгейма

Fig. 2. Emission current in Fowler-Nortgeym coordinates

мизирован для измерений слаботочных сигналов вплоть до 10^{-15} А и оснащен специальными экранированными триаксиальными выводами с функцией компенсации сверхмалых токов.

Для осуществления измерений эмиссии пластина с пучками нанотрубок закреплялась таким образом, чтобы пучок распределялся, как показано на рис. 1. Первый зонд касался площадки, на которой формировался пучок нанотрубок. Через эту площадку он контактировал с кремниевой подложкой, а через нее — с основанием любого другого пучка нанотрубок на пластине. Второй зонд реализовывал функцию анода. Он подводился к концу измеряемого пучка таким образом, чтобы между этим зондом и пучком не осуществлялся электрический контакт. Расстояние между анодом и катодом измерялось и контролировалось в приборе. Типичная эмиссионная характеристика, построенная в координатах Фаулера— Норгейма, приведена на рис. 2.

Расчет напряженности электрического поля вблизи эмитирующего конца углеродной нанотрубки

Для устранения систематических ошибок определения работы выхода по методу Фаулера-Норгейма была разработана методика численного расчета напряженности электрического поля. С этой целью был развит численный метод решения уравнения Лапласа для катодов сложной геометрии. Решена электростатическая задача определения коэффициента усиления для нанотрубок с различной структурой наконечника в зависимости от угла наклона нанотрубки к поверхности катода, а также от межэлектродного расстояния. Была разработана процедура оптимизации холодного полевого катода на основе УНТ. Оптимизация заключалась в подборе расстояния между отдельными углеродными нанотрубками катода таким образом, чтобы эффект экранирования электрического поля соседними нанотрубками не влиял на результаты расчета.

Расчет проводился для УНТ типа "zigzag" (n = 10, m = 0) с открытыми концами. При расчете электростатического поля и потенциала полагалось, что три валентных σ -электрона любого атома углерода, образующих связь с соседними атомами углерода, полностью экранируют ядро. Поэтому поле создается атомным остовом с зарядом +e и одним π -электроном с зарядом -e.

Результирующее электростатическое поле E(r)или $\varphi(r)$, создаваемое всеми атомными остовами (с зарядами +e) и π -электронами (с зарядами -e), описывается выражениями

$$E(r) = E_{ext}(r) + E_{ion}(r) + E_{elec}(r);$$

$$\varphi(r) = \varphi_{ext}(r) + \varphi_{ion}(r) + \varphi_{elec}(r);$$
 (1)

$$W(r) = -e\varphi(r),$$

где $E_{ext}(r)$ или $\varphi_{ext}(r)$ — внешнее поле; $E_{ion}(r)$ или $\varphi_{ion}(r)$ — поле всех атомных остовов; $E_{elec}(r)$ или $\varphi_{elec}(r)$ — поле всех π -электронов; W(r) — потенциальная энергия внешнего электрона в поле нанотрубки; r — радиус-вектор точки наблюдения.

В результате численных расчетов были определены трехмерные эквипотенциальные поверхности (рис. 3) и распределение электрического поля вблизи эмитирующего конца нанотрубки (рис. 4). Расчет электрического поля показывает (см. рис. 4), что вблизи нанотрубки напряженность электрического поля практически в 10 раз больше средней напряженности поля в измерительной системе. Закон изменения поля при этом близок к гиперболическому. По мере удаления от конца поле приближается к среднему значению, а его распределение близко к равномерному. Данные расчета подтверждают хорошо известный факт отличия напряженности среднего поля от поля вблизи поверхности высокой кривизны [5].

Таким образом, максимальная напряженность электрического поля вблизи конца нанотрубки в целом пропорциональна средней напряженности поля, которая вычисляется делением разности потенциалов между анодом и катодом, но в среднем больше ее в 10 раз. Это надо учитывать при расчете работы выхода из зависимости Фаулера— Норгейма:

$$J = C_1 F^2 \exp\left(-\frac{C_2}{F}\right),\tag{2}$$

где
$$C_1 = \frac{e^3}{8\pi h \gamma^2(y)\varphi}; C_2 = \frac{8\pi \sqrt{2m}}{3he} \varphi^{3/2} \vartheta(y); \gamma \approx 1;$$

 $\vartheta = 1 - y^2; \varphi$ — работа выхода; *F* — напряженность электрического поля; *h* — постоянная Планка; *e*, *m* — заряд и масса электрона.

В практических единицах формулу (2) можно выразить следующим образом [6]:

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\varphi(y)} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \vartheta(y)}{F}\right), \quad (3)$$

где J — плотность тока в A/cm^2 ; F — напряженность электрического поля, выраженная в B/cm.

Выражение (3) справедливо в том случае, если температура эмиттера (в энергетических единицах) существенно ниже энергии Ферми проводника, а показатель экспоненты много больше единицы [5]. Экспериментальные данные в соответствии с формулой (3) должны быть линейны в координатах $\ln(j/F^2) = f(1/F)$. По наклону этой зависимости можно рассчитать работу выхода по формуле

$$K = \frac{d\ln\left(\frac{J}{F^2}\right)}{d\left(\frac{1}{F}\right)} \approx -6,83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}.$$
 (4)

Рассчитанная по формуле (4) работа выхода составляет 4,9 эВ, а обычное среднее для УНТ значение работы выхода — 5 эВ [6]. Приведенные значения находятся в хорошем согласии, что гово-



Рис. 3. Рассчитанное распределение потенциала вблизи открытого конца углеродной нанотрубки

Fig. 3. Estimated distribution of the potential near the open end of CNT



Рис. 4. Распределение напряженности электрического поля по оси углеродной нанотрубки вблизи ее конца, основной рисунок в линейных координатах, на вставке — в двойных логарифмических

Fig. 4. Distribution of the electric field intensity on CNT axis near its end, basic drawing — linear coordinates, insert — double logarithmic coordinates

рит об адекватности проведенных экспериментов и расчетов.

Таким образом, разработан алгоритм, а также программа расчета электрических полей вблизи концов углеродных нанотрубок, которая позволяет оценивать их значение с необходимой точностью и определять работы выхода с необходимой точностью.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований.

Список литературы

1. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 484 с. 2. Zhang J., Yang G., Cheng Y. et al. Electron injection from nanostructured carbon electrodes // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 184104–184113.

3. Ronkin S. V., Subramoney S. Applied Physic of Carbon Nanotubes. Springer. 2002. 456 p.

4. **Castellano J. A.** Handbook of display technology. San Duego: Academic Press, 1992. 395 p.

5. **Елецкий А. В.** Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 46. С. 401—435.

6. Sun I. P., Zhang Z. X., Hou S. M. Work function of single-walled carbon nanotubes determined by field emission microscopy // Appl. Phys. 2002. A 75, 479–483.

S. V. Bulyarsky, D. Sc., Professor, S. A. Bulyarskaya, Ph. D., Associate Professor, e-mail: svet2954@mail.ru, A. V. Lakalin, Ph. D., Senior Researcher,

Ulyanovsk State University,

A. A. Dudin, Ph. D., A. P. Orlov, Ph. D., Senior Researcher, A. A. Pavlov, Ph. D., Head of Departament, Institute of Nanotechnology of Microelectronics, RAS,

A. S. Basayev, Ph. D., Deputy Director, E. P. Kitsyuk, Junior Researcher,

A. A. Shamanayev, Junior Researcher, Yu. P. Shaman, Ph. D., Senior Researcher,

NPK Technological Center, Moscow

Work Function of Carbon Nanotube Bundles

The work function is an important parameter, which determines the emission properties of the carbon nanotubes. The method of determination of the electric field's strength at the end of a nanotube is prone with essential systematic errors. In the given work the errors are eliminated due to calculation of the potential field characteristics with Laplace equation by the method of the finite differences. Application of the method made it possible to determine the work function by the experimental characteristics — $4,9 \, eV$, which agrees well with the results of independent researchers.

Keywords: carbon nanotubes, emission, work function

Carbon nanotubes (CNT) have good prospects in many applications [1]. On their basis the cold cathodes are created, permitting to develop tiny electronic lamps, sources of x-ray radiation [2], amplifiers in the microwave band [3], displays [4]. For realization of the above applications it is important to know the key parameter of the emission of electrons from CNT — the work function. As is known, this can be determined by the slope of the experimental emission characteristic constructed in Fowler-Nortgeym coordinates. In this case the main source of the systematic errors is the difference of the electric field intensity near CNT end from the average field intensity between cathode and anode [5].

The work describes the methods for calculation of the intensity of the electric field for calculation of the work function, presents the results of the experimental research works of the emission currents and calculation of the work function of CNT beams grown on a silicon plate prepared by planar technology.

Experimental results

Measurements were done in high vacuum FEI Helios NanoLab 650i two-beam system. It can provide images with resolution not worse than 0,7 nm with an accelerating voltage not more than 1 kV. The working pressure in chamber was $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Kleindiek Nanotechnik probe system was installed there with 4 independent manipulators, able to work at voltages up to 150 V. The emission characteristics were measured with Source Meter 2634B instrument from Keithley Co. It was optimized for measurements of low-current signals up to 10^{-15} A and equipped with special screened triaxial outlets with a function for compensation of ultra low currents.

For emission measurement the plate with CNT beams was fixed in such a way that the beam was distributed as shown in fig. 1. The first probe related to the platform, on which a CNT beam was formed. Through this platform it contacted with a silicon substrate, and through it — with the basis of any other CNT beam on the plate. The second probe realized the anode function. It was brought to the end of the measured beam, so that no electric contact was between the probe and the beam. The distance between the anode and the cathode was measured and controlled. The typical emission characteristic in Fowler-Nortgeym coordinates is presented in fig. 2.

Intensity of the electric field near the emitting end of CNT

For elimination of the systematic errors in determination of the work function by Fowler-Nortgeym method a digital calculation of the intensity of the electric field was elaborated. For this purpose a digital method of solving Laplace equation for the cathodes of complex geometry was developed. The electrostatic task of determination of the coefficient of amplification for CNT with various tip structures depending on the angle of its slope to the cathode surface, and also on the interelectrode distance was solved. Procedure was developed for optimization of the cold field cathode on the basis of CNT consisting in selection of the distance between certain cathode CNTs in such a way as to prevent the influence of the effect of screening of the electric field by the neighboring CNTs on the calculation results.

Calculation was done for CNT of "zigzag" type (n = 10, m = 0) with open ends. During calculation of the electrostatic field and potential it was assumed that three valent σ -electrons of any carbon atom bound with the neighboring ones screen a nuclei completely. Therefore a field is created by the framework with +e charge and one π -electron with -e charge.

The resulting electrostatic field of E(r) or $\varphi(r)$ of all the atom framework (+*e* charge) and π -electrons (-*e* charge) is described by the following expressions:

$$E(r) = E_{ext}(r) + E_{ion}(r) + E_{elec}(r);$$

$$\varphi(r) = \varphi_{ext}(r) + \varphi_{ion}(r) + \varphi_{elec}(r);$$
 (1)

$$W(r) = -e\varphi(r).$$

where $E_{ext}(r)$ or $\varphi_{ext}(r)$ — external field; $E_{ion}(r)$ or $\varphi_{ion}(r)$ — field of atom frameworks; $E_{elec}(r)$ or $\varphi_{elec}(r)$ — field of π -electrons; W(r) — potential energy of an external electron in CNT field; r — radius-vector of the observation point.

Calculations determined three-dimensional equipotential surfaces (fig. 3) and distribution of the electric field near the emitting end of CNT (fig. 4). Electric field calculation shows (fig. 4), that close to CNT the intensity of the electric field is practically 10 times higher than an average field intensity in the measuring system. The law of a field variation is close to hyperbolic. The further from the end, the nearer the field comes to an average value, and its distribution is close to a uniform. Calculations confirm the fact of difference in the intensity of an average field from a field intensity near to the surface of high curvature [5].

Thus, the maximal intensity of the electric field near the end of CNT as a whole is proportional to an average field intensity, which is calculated by division of the potential difference between the anode and the cathode, but on the average is 10 times higher than it. It should be taken into consideration in calculation of the work function from Fowler-Nortgeym dependence.

$$J = C_1 F^2 \exp\left(-\frac{C_2}{F}\right),\tag{2}$$

where
$$C_1 = \frac{e^3}{8\pi h \gamma^2(y) \varphi}$$
; $C_2 = \frac{8\pi \sqrt{2m}}{3he} \varphi^{3/2} \vartheta(y)$; $\gamma \approx 1$;

 $\vartheta = 1 - y^2$, where φ — work function; *F* — electric field intensity; *h* — Planck constant; *e*, *m* — electron mass and charge.

In practical units the formula (2) can be expressed as [6]:

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\varphi \gamma(y)} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \vartheta(y)}{F}\right), \quad (3)$$

where J - current density in A/cm²; F - electric field intensity in V/cm.

Expression (3) is fair, if the temperature of the emitter (in energy units) is essentially below Fermi's energy of a conductor, and the exponent is much more than one [5]. Experimental data according to the formula (3) should be linear in $\ln(j/F^2) = f(1/F)$ coordinates. By the slope of this dependence it is possible to calculate the work function under the following formula:

$$K = \frac{d\ln\left(\frac{J}{F^2}\right)}{d\left(\frac{1}{F}\right)} \approx -6.83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}.$$
 (4)

Calculated under the formula (4) the work function was equal to 4,9 eV. Regular average work function for CNT was 5 eV [6]. The above data agree well, which proved adequacy of the experiments and calculations.

Thus, an algorithm and a program for calculation of the electric fields near CNT ends were developed, which maked it possible to evaluated them and determied the work function with the necessary accuracy.

The work was done within the framework of support of scientific researches of the Ministry of Education and Science of Russia.

References

1. **Bulyarskiy S. V.** Uglerodnye nanotrubki: technologia, upravlenie svoyctvami, primenenie. Ulyanovsk: Streshen, 2011. 484 p.

2. Zhang J., Yang G., Cheng Y. et al. Electron injection from nanostructured carbon electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 184104–184113.

3. Ronkin S. V., Subramoney S. Applied Physic of Carbon Nanotubes. Springer. 2002. 456 p.

4. **Castellano J. A.** *Handbook of display technology*. San Duego: Academic Press, 1992. 395 p.

5. Eletckiy A. V. Uglerodnyi trubki I ish emissionnye svoystva. *Uspehi Physitcheskih nauk*. 2002. V. 172, N. 46. P. 401–435.

6. Sun I. P., Zhang Z. X., Hou S. M. Work function of single-walled carbon nanotubes determined by field emission microscopy. *Appl. Phys.* 2002. A 75. P. 479–483.

Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

УДК 539.612

С. А. Жукова¹, канд. техн. наук, нач. комплекса, e-mail: szh17@ya.ru,

Д. Ю. Обижаев¹, канд. техн. наук, нач. отдела, **Е. А. Гринькин**¹, канд. техн. наук, нач. лаб.,

В. Е. Турков¹, канд. физ.-мат. наук, нач. центра, Д. Д. Рискин¹, вед. инженер, e-mail: dr182@mail.ru,

П. Г. Бабаевский², д-р техн. наук, проф., **Г. М. Резниченко**², канд. техн. наук, доц.

¹ Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт химии и механики имени Д. И. Менделеева", г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "МАТИ — Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского", г. Москва

ПОЛИМЕРНЫЕ ОБРАТИМЫЕ "СУХИЕ" АДГЕЗИВЫ: Новые представления, подходы и возможности

Часть І. Теоретический анализ "сухой" адгезии фибриллярных структур природных систем и ее искусственная имитации

Поступила в редакцию 29.12.2015

Обзор в целом посвящен новым теоретическим представлениям и экспериментальным данным о проявлении эффекта "сухой" адгезии в живой природе и его искусственной имитации, а также подходам к разработке, оценке и использованию синтетических полимерных материалов и систем, обладающих таким эффектом. Дан обобщенный анализ современных представлений о многоуровневой иерархии природных фибриллярных адгезионных структур, моделей фрикционной направленной (анизотропной) адгезии и теорий взаимодействия микро- и нанофибрилл (волосков и ворсинок) с твердой поверхностью под различными углами, а также эффективности искусственной имитации и проблем очистки от загрязнений фибриллярных полимерных "сухих" адгезивов.

Ключевые слова: фибриллярные "сухие" адгезивы, структурная иерархия, направленная (анизотропная) адгезия, модели, искусственная имитация, самоочистка

Введение

В предыдущем обзоре [1] на основе имевшихся в литературе данных до 2006 г. были проанализированы теоретические и прикладные аспекты явления "сухой" адгезии, ее биологические варианты и возможности технической реализации. Был описан механизм изотропной "сухой" адгезии, основанный на Ван-дер-Ваальсовском взаимодействии полимерных микро- и нанофибриллярных структур с твердой поверхностью, рассмотрены простые модели и способы получения искусственных "сухих" адгезивов, критерии выбора их геометрических характеристик, возможности адаптации "сухих" адгезивов к неровной поверхности и их самоочищения, адгезионные свойства полученных систем. Настоящий обзор посвящен новым теоретическим представлениям и экспериментальным данным о механизме проявления эффекта "сухой" адгезии в живой природе и новым подходам к его реализации в технических системах. В части I рассмотрены современные представления об иерархической многоуровневой фибриллярной структуре поверхности кожи пальцев гекконов, этапы ее искусственной имитации, модели фрикционной анизотропной адгезии и механизмы взаимодействия фибриллярных структур с твердой поверхностью под различными углами при регулируемой силе прижима, а также дан анализ результатов имитации и применения фибриллярных адгезионных систем, механизма самоочистки и электростатического взаимодействия в них.

1. Иерархическая многоуровневая фибриллярная структура поверхности кожи пальцев гекконов и этапы ее искусственной имитации

Многочисленными исследованиями [2—25] установлено, что поверхность кожи пальцев гекконов, обладающих четко выраженным эффектом "сухой" адгезии, имеет сложную иерархическую многоуровневую структуру, состоящую из 10...20 цепляющих пластин, или ламелей (*set-bearing scansors, adhesive lamellae*), каждая из которых имеет собранные в пачки (*arrays*) по четыре (*tetrads*) тысячи бета-кератиновых волосков, щетинок или лопаточко-

видных стеблей (*setae*) диаметром порядка 4 мкм и длиной 110 мкм с сотнями ворсинок (*spatulae*) нанометровых размеров с плоскими подушечками или шляпками (*pads*) на концах толщиной 5...10 нм и шириной порядка 200 нм (рис. 1). Такая структура обеспечивает удивительную способность пальцев гекконов контролировать трение и адгезию при движении по практически любым вертикальным стенкам и по потолку с интервалом шагов порядка 20 мс [2, 3].

На начальных этапах исследования эффекта "сухой" адгезии пальцев гекконов и разработки первых искусственных "сухих" адгезивов из различных полимеров фибриллярные ворсинки на концах волосков имитировались цилиндрическими и коническими столбиками или короткими волокнами (фибриллами) микро- и наноразмеров со сферическими кончиками, контактирующими с плоской поверхностью подложки (рис. 2, а). При этом предполагалось, что основную роль в сцеплении кончиков волокон с твердой поверхностью играют Ван-дер-Ваальсовские адгезионные силы. Величина "сухой" адгезии оценивалось по силе отрыва сферы радиусом *R* от плоской поверхности в соответствии с моделями Джонсона-Кендалла-Робертса (ДКР) или Дерягина- Мюллера-Топорова (ДМТ):

$$F_a = C\pi R W_{12}, \tag{1}$$

где C — константа, равная 1,5 и 2 для моделей ДКР и ДМП соответственно; $W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ — термодинамическая (равновесная) работа адгезии; γ_1 — удельная свободная поверхностная энергия материала сферы; γ_2 — удельная свободная поверхностная энергия подложки; γ_{12} — удельная межфазная поверхностная энергия контактирующих тел.

В случае полимерных ворсинок в первом приближении $\gamma_{12} \approx (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$, тогда $W_{12} \approx 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$. Соответственно, первые искусственные "сухие" адгезивы, имитирующие адгезию пальцев гекконов, создавались в виде поверхностных полимерных столбчатых структур различ-



Рис. 1. Микрофотографии (a-e) и схематическое изображение (f) иерархической многоуровневой фибриллярной структуры адгезионной системы ног гекконов, обеспечивающей возможности их быстрого перемещения по стенам и потолкам: микрофотографии пальцев (a), ламелей при сцеплении с поверхностью и отрыве от нее (b), волосков (c-d) и ворсинок (e); схема расположения и масштаб основных элементов (f) [2, 3] Fig. 1. Microphotographs (a-e) and an image (f) of the hierarchical fibrillar structure of adhesive system of gecko's feet, ensuring their rapid movement on walls and ceilings: toes (a), lamellae at adhesion with the surface and separation from it (b), hairs (c-d) and villi (e); location and scale of the main elements (f) [2, 3]



Рис. 2. Схематическое изображение основных этапов имитации (биомиметического дизайна) фибриллярных "сухих" адгезивов: *a* — вертикальные столбики или короткие волокна, изотропная адгезия, определяющая роль Ван-дер-Ваальсовских сил (2002—2005 гг.); *b* — иерархическая структура волосков, наклонные столбики, анизотропная адгезия, модель отрыва сухой липкой ленты (2006—2009 гг.); *c* — ламеллярная структура, модель эластичных консольных пружин, быстрое последовательное прилипание и отрыв (2010—2013 гг.) [5]

Fig. 2. The main stages of the simulation (biomimetic design) of fibrillar "dry" adhesives: a - vertical bars or short setals, isotropic adhesion, defining the role of Van der Waals forces (2002–2005); b - the hierarchical structure of the setas, slanted bars, anisotropic adhesion, a model of separation of dry adhesive tape (2006–2009); c - lamellar structure, a model of flexible cantilever springs, rapid consequential adhesion and separation (2010–2013) [5]

ной природы, формы и размеров. Полученные на этих этапах результаты подтвердили теоретические представления о том, что в обеспечении эффекта "сухой" адгезии природа и форма ворсинок или фибрилл не играет особой роли, а решающее влияние оказывают их размеры (особенно меньше 100 нм), плотность упаковки и слипаемость. При этом не учитывались наклон и кривизна стволов волосков и ворсинок на пальцах гекконов, контролируемые макроскопическими движениями мышц.

2. Теоретический анализ и экспериментальные исследования взаимодействия микро- и нанофибриллярных структур (волосков и ворсинок) с твердой поверхностью под различными углами

Дальнейшее развитие теории и практики "сухой" адгезии базировалось на учете наклона, кривизны и жесткости волосков и ворсинок (рис. 2, δ), в решающей степени определяющие силы прижима, отрыва и трения, действующие между кончиками ворсинок и твердой поверхностью и позволяющие объяснить высокую скорость и обратимость циклов сцепление/отделение пальцев гекконов при их движении по стенкам и потолкам. Важную роль в понимании процессов, протекающих при взаимодействии волосков и ворсинок с твердой поверхностью, в разработках нового поколения искусственных "сухих" адгезивов сыграли многочисленные эксперименты по исследованию прижима и сдвига натуральных отдельных волосков и их наборов (тетрад, пачек) к плоской поверхности и предложенная модель анизотропной (или направленной) фрикционной адгезии кончиков ворсинок (рис. 3, см. вторую сторону обложки) [2—3].

При сдвиговом скольжении против наклона тетрады волосков (рис. 3, а, см. вторую сторону обложки), наблюдается только кулоновское трение. Отрицательные значения сдвиговой силы F_T при этом соответствуют сопротивлению при скольжении (силе трения), причем различие между статическим и кинетическим трением практически отсутствует, а нормальная сила прижима F_N соответствует упругому отталкиванию, которое примерно в 3,2 раза превышает сдвиговую силу трения. При сдвиговом скольжении в направлении наклона стволов (рис. 3, в, см. вторую сторону обложки), наборы волосков претерпевают сначала прижим к поверхности (пик 1) на рис. 3, d, см. вто-

рую сторону обложки), а затем, после сцепления ворсинок на концах волосков с твердой поверхностью и при скольжении, проявляется отрыв за счет натяжения стволов волосков. Отрицательные значения нормальной силы F_N соответствуют сопротивлению отрыва, т. е. адгезионной силе. Несколько большие положительные значения сдвиговой силы F_T соответствуют сопротивлению при скольжении (силе трения). Обе эти силы достигают предельных значений при проскальзывании, меньшем 100 мкм.

Контакт с поверхностью против наклона стволов волосков называется неадгезионным, соответствующим в процессе движения гекконов по поверхности стен и потолков отделению волосков и ворсинок от твердой поверхности, а в направлении наклона — адгезионным, т. е. соответствующим их сцеплению с поверхностью. Наиболее резко различие в этих режимах проявляется при графическом выражении взаимосвязи нормальной и сдвиговой сил в координатах $F_T - F_N$. При неадгезионном режиме векторы сил $-F_T$ и $+F_N$ (рис. 3, *e*, см. вторую сторону обложки) при проскальзывании волосков и ворсинок практически полностью соответствуют конусу трения Кулона (красная штриховая линия, тангенс угла наклона которой равен 1/µ, где µ — коэффициент трения). При адгезионном режиме векторы этих сил (рис. 3, f,см. вторую сторону обложки) соответствуют конусу трения Кулона только на начальной стадии прижима. После формирования адгезионного сцепления при проскальзывании эти силы меняют знаки и резко возрастают, сходясь в координатах $+F_T$ и $-F_N$ на прямой: $F_N = -F_T$ tg α^* , где $\alpha^* \approx 30^\circ$ (сиреневая штриховая линия). Такой тип направленной, или анизотропной, адгезии назван фрикционной адгезией, в которой адгезионная сила (сила нормального отрыва от поверхности) лимитируется сдвиговой силой и критическим углом отделения волосков α^* . При этом адгезионная и минимальная сдвиговая силы связаны неравенством $F_T \ge F_N/\text{tg}\alpha^*$, а верхний предел сдвиговой силы определяется неравенством $F_T \le F_T$ тах.

Таким образом, модель фрикционной анизотропной, или направленной, адгезии фибриллярных структур описывает регулируемую адгезионную систему: адгезия в перпендикулярном направлении регулируется через кон-

тролируемое приложение тангенциальной силы. При этом нормальная сила отрыва не является функцией усилия предварительного прижима, которое необходимо для создания первичного контакта, а прикладываемая тангенциальная сила выравнивает и уплотняет волоски, увеличивая тем самым число вступивших в контакт с поверхностью ворсинок и, соответственно, увеличивая и адгезионную силу нормального отрыва, и силу сопротивления сдвигу, т. е. коэффициент и силу трения. Малые силы отрыва волосков и ворсинок при отделении лапы геккона от подложки также вытекают из этой модели: эти силы необходимы только для релаксации тангенциальной силы и возврата системы в состояние начального контакта с малой величиной адгезионного отрыва.

Первое теоретическое описание процессов прикрепления/отделения ворсинок при движении гекконов по стенкам и потолкам, учитывающее углы приложения сил, т. е. наклоны стержней волосков и ворсинок (см. рис. 2, *b*), базировалось на модели отслаивания липкой ленты от плоской поверхности (модели Кендалла) [28, 29]. При этом сила отрыва *F* под произвольным углом θ определяется из условия энергетического баланса [$F(\theta)/b$]²/2*hE* + + [$F(\theta)/b$][1 – cos θ] – G = 0:

$$F(\theta) =$$

= $bhE(\cos\theta - 1 + \sqrt{\cos^2\theta - 2\cos\theta + 1 + 2G/hE}), (2)$

где b, h, E — ширина, толщина и модуль упругости ленты; G — энергия, затрачиваемая на образование единицы поверхности при отслаивании пленки под углом $\theta = 90^{\circ}$. Максимальная сила отрыва наблюдается при малых углах:

$$F_{\max}(\theta \to 0) = \sqrt{2Gb^2hE}.$$
 (3)



Рис. 4. Силовые модели в микрометровом (*a*) и нанометровом (*b*) масштабах взаимодействия с плоской поверхностью волоска и кончика ворсинки соответственно, включающего адгезионные силы и силы [4]

Fig. 4. Force models in micrometer (a) and nanometer (b) scales of interaction with the flat surface of the seta and the spatola pads, comprising adhesion forces [4]

В этой модели не определяются природа сил адгезионного взаимодействия и их вклад в энергию отслаивания G, а также не учитываются силы трения.

Взаимодействие субмикрометровых кончиков ворсинок при их контакте с поверхностью подложки, включающее силы адгезии и трения, обусловленные Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием, с учетом углов наклона стволов ворсинок и волосков было количественно рассчитано в работах [4, 5]. Разработанная модель, в отличие от предыдущей, базируется на учете не баланса энергии, а баланса сил, действующих на волоски и кончики ворсинок в микро- и нанометровом масштабе соответственно (рис. 4).

В данной модели (рис. 4, *b*) нормальная сила взаимодействия кончика ворсинки с подложкой (вдоль оси *z*) была рассчитана с использованием потенциала Леннарда—Джонса, включающего энергию притяжения E_A и отталкивания E_R $(E_z = -E_A(z/z_0)^{-n} + E_R(z/z_0)^{-m} (m > n))$:

$$F_{vdW} = -dE_z/dz = -(nE_A/z_0)(z/z_0)^{-(n+1)} + (mE_R/z_0)(z/z_0)^{-(m+1)}.$$
(4)

В равновесном состоянии (при минимальном значении E_z , соответствующем расстоянию между поверхностями D_0) $F_{vdW} = 0$. При $D < D_0$ действуют силы отталкивания, а при $D > D_0$ — силы притяжения, достигающие при некотором значении D максимального значения $F_{vdW}^{max} = F_n$, соответствующего нормальной силе притяжения и равного силе отрыва. Сила, определяемая интегрированием энергии от $D = D_0$ до $D = \infty$ с учетом резкого нарастания энергии отталкивания при $D < D_0$ (эффекта твердой стенки), соответствует суммарной (интегральной) силе притяжения (адгезионной си-

ле). Значение этой силы, приходящееся на единицу площади плоских контактирующих поверхностей (адгезионное давление или прижим), теоретически рассчитывается по классическому выражению для Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия:

$$P_{vdW} = A_{12} / 6\pi D^3, \tag{5}$$

где A_{12} — константа Гамакера. Максимальное значение этого взаимодействия соответствует $D = D_0$. Поверхностный потенциал вдоль оси x, параллельной контактирующим поверхностям, приблизительно описывается любой амплитудно-варьируемой, в частности синусоидальной, функцией, отражающей потенциальный ландшафт поверхности:

$$U_x = U_0 \sin(2\pi x/x_0),$$
 (6)

где x_0 — критическое расстояние, определяемое периодом кристаллической решетки, размерами молекул или выступов контактируемых поверхностей. При отсутствии внешней силы продольная сила (сила статического трения) F_f описывается косинусоидальной функцией:

$$F_f = -dU_x/dx = -(2\pi U_0/x_0 \cos(2\pi x/x_0)).$$
(7)

Сравнение функций (6) и (7) показывает, что при $U_x = 0$ сила F_x соответствует своему максимальному значению, т. е. максимальной силе статического трения, возникающей между двумя плоскими контактирующими поверхностями при отсутствии внешних сил. При воздействии внешней продольной силы вдоль оси х (F_x), равной или большей силы сопротивления проскальзыванию, т. е. максимальной силы трения F_f^{max} , возможно непрерывное или ступенчатое скольжение (slide or slip) поверхностей. Максимальная сила трения F_f^{\max} при этом может быть рассчитана через интегральное адгезионное (Ван-дер-Ваальсовское) давление *P_{vdW}*с учетом площади контакта кончика ворсинки с подложкой и коэффициента трения µ, лежащего в случае полимеров в интервале от 0,2 до 1:

$$F_f^{\max} = \mu L_C b P_{vdW}, \qquad (8)$$

где L_C и b — длина и ширина кончика ворсинки соответственно. При $F_x < F_f^{\max}$ статическая сила трения равна продольной силе, т. е. $F_x = F_f$, и поверхности остаются адгезионно связанными, хотя при этом возможна медленная ползучесть. Ниже показано, что в процессах прикрепления/отделения кончиков ворсинок при движении гекконов всегда соблюдаются условия $F_x < F_f^{\max}$, т. е. продольные силы никогда не достигают "критического" значения, при котором возможно проскальзывание кончиков ворсинок. Как видно из рис. 4, b, баланс сил при отрыве ворсинки от поверхности натяжением ее ствола под углом θ обусловливает наличие трех зон вблизи области взаимодействия кончика ворсинки и поверхности подложки:

- контактной зоны $(D = D_0)$ в интервале от x = 0до $x = x_1$, где сила притяжения уравновешивается силой отталкивания и суммарная сила, действующая на кончик ворсинки, равна нулю;
- переходной зоны отслаивания между x₁ и x₂, где интегральная Ван-дер-Ваальсовская сила притяжения ворсинки F_{vdW} равна силе отрыва, действующей вдоль ее ствола F(θ);
- зоны постоянной силы натяжения вдоль ствола ворсинки *F*(θ) при *x* > *x*₂.

При этом сила отрыва $F(\theta)$ разлагается на нормальную F_n и продольную (сдвиговую) F_T составляющие:

$$F(\theta) = F_n \sin\theta + F_T \cos\theta. \tag{9}$$

Игнорируя малую изгибающую силу $F_b(\theta - 90^\circ)$, можно считать, что

$$F_n = F_{vdW} = F(\theta)\sin\theta; \tag{10}$$

$$F_T = F_f = F(\theta)\cos\theta. \tag{11}$$

С помощью этих уравнений можно рассчитать статическую силу трения и силу отрыва в зависимости от угла наклона ствола ворсинки, соответственно:

$$F_f = F_{vdW} / \text{tg}\theta$$
и (12)

$$F(\theta) = F_{vdW}/\sin\theta.$$
(13)

На рис. 5 приведены эти зависимости по отношению к интервалу возможных значений макси-





Fig. 5. Dependences of the static separation force $F(\theta)$ and friction force F_f on the inclination angle of the spatulas and the possible values for the maximum frictional force F_f^{max} (shaded area) [4]



Рис. 6. Зависимости вкладов статической силы трения и Ван-дер-Ваальсовской адгезионной силы в сдерживание нормальной $F_n(a)$ и продольной $F_T(b)$ компонент силы отрыва $F(\theta)$ от угла θ [4]

Fig. 6. Dependences of the contributions of the static friction force and Van der Waals adhesion forces in suppression of normal $F_n(a)$ and longitudinal $F_T(b)$ separation force's component on angle θ [4]

мальной силы трения F_f^{\max} , рассчитанных с помощью уравнения (8) по предельным значениям коэффициента трения.

Из приведенных данных видно, что силы отрыва $F(\theta)$ и силы трения F_f изменяются на несколько десятичных порядков в зависимости от угла θ . При этом сила отрыва при малых значениях этого угла ($\theta < 30^\circ$) сдерживается статической силой трения, а при большом угле ($\theta > 60^\circ$) — адгезионной Ван-дер-Ваальсовской силой. Переходная область между этими режимами лежит вблизи 40°. Только при очень малом угле θ (меньше 10°) $F(\theta)$ может достигнуть или превысить F_f^{max} , когда кончик ворсинки начнет проскальзывать по поверхности. В случае гекконов углы θ всегда меньше 45°, что обусловливает значительный вклад трения в поведение кончиков ворсинок.

Уравнения (9)—(11) позволяют оценить вклады статической силы трения и Ван-дер-Ваальсовской адгезионной силы в сдерживание нормальной и продольной компонент силы отрыва в зависимости от угла θ, соответственно:

$$F_n = F(\theta)\sin\theta =$$

= $(F_f \cos\theta + F_{vdW} \sin\theta)\sin\theta =$
= $0.5F_f \sin2\theta + F_{vdW} \sin^2\theta$; (14)

$$F_L = F(\theta)\cos\theta =$$

= $(F_f \cos\theta + F_{vdW}\sin\theta)\cos\theta =$
= $0.5F_f \cos^2\theta + F_{vdW}\sin2\theta$. (15)

Рассчитанные по имеющимся экспериментальным данным для кончиков натуральных ворсинок эти зависимости приведены на рис. 6.

Приведенные данные показывают, что наибольшие значения F_n и F_T наблюдаются при малых углах θ (<30° и <45° соответственно), что и объясняет способность гекконов одинаково успешно бегать по потолку, где требуется максимальная нормальная сила отрыва, и по стенам, где требуется максимальная продольная (сдвиговая) сила отрыва. При этом быстрое чередование процессов прикрепления и отделения кончиков ворсинок и, соответственно, волосков, ламелей и лапы в целом обеспечивается сворачиванием и разворачиванием пальцев геккона (рис. 7).

При приближении к поверхности подложки ворсинок и волосков на пальцах геккона, когда Ван-дер-Ваальсовское адгезионное взаимодействие проявляется слабо, ствол волоска образует с подложкой угол порядка 30°, что соответствует примерно прямому углу между кончиками и стержнями ворсинок и, соответственно, между стержнями ворсинок и поверхностью (см. рис. 6, *a*). Когда гек-





Fig. 7. The images of approaching to the substrate (a), attachment or engagement (b) and separation (c) of a seta at gecko's fingers motion: at folding or grasping and unfolding or detachment, respectively (F_{L-seta} — the longitudinal force acting on a seta; F_{n-seta} — the normal force acting on a seta) [4]

кон сворачивает пальцы для схватывания с поверхностью (см. рис. 7, *b*) угол θ_s между осью ствола волоска, т. е. направлением силы отрыва F_S , действующей на него, и поверхностью, уменьшается от 30° до 0. Нормальная и продольная компоненты силы, действующей на стержень волоска, соответствуют равенству

$$F_{L-seta} = F_{n-seta} / \mathrm{tg}\theta_s. \tag{16}$$

При этом угол θ между стволами ворсинок, т. е. между силами прижима, действующими на них, и поверхностью уменьшается от 90° до 0. Отсюда следует, что чем больше усилие сворачивания пальцев, тем меньше углы θ_s и θ , тем больше концов ворсинок прижимаются к поверхности и, соответственно, тем больше абсолютные значения F_{L-seta} и F_{n-seta} . При этом $F_{L-seta} > F_{n-seta}$, чем и объясняется тот факт, что гекконы больше времени предпочитают проводить на стенах, а не на потолках.

При разворачивании пальцев геккона для отделения от поверхности ствол волоска действует как рычаг, возвращая его и стволы ворсинок в исходное состоянии с $\theta_s \approx 30^\circ$ и $\theta \approx 90^\circ$ соответственно. Это приводит к последовательному отделению кончиков ворсинок справа налево (см. рис. 7, *c*). При этом нормальная сила отрыва волоска от поверхности может быть определена следующим образом:

$$F_{n-seta} = \frac{1}{T} \int_{t=0}^{t=T} NF_{vdW}(B - vt)/Ldt = NF_{vdW}B/2L,$$
(17)

где N — среднее число ворсинок волокна, отрывающихся в каждый момент времени; v — скорость отслаивания вдоль пачки (тетрада) ворсинок шириной B; T = B/v — время отслаивания отдельного волоска; L — длина проекции ствола волоска на поверхность подложки. Рассчитанное для такого состояния с использованием экспериментальных данных о свойствах волосков и ворсинок гекконов значение $F_{n-seta}(90^{\circ})$ равно 32 нН, что соответствует слабой Ван-дер-Ваальсовской адгезионной силе F_{vdW} , примерно в 1000 раз меньшей ее значения при сцеплении с поверхностью при $\theta = 10^{\circ}$: $F_{n-seta}(10^{\circ}) = 35$ мН.

Тщательный анализ поведения волосков и ворсинок на пальцах геккона при прижиме к гладкой поверхности со сдвигом показал важную роль их самопроизвольного уплотнения при наклоне под действием продольной силы. Для описания этого эффекта была разработана так называемая модель уплотнения (*Crowding model*) 4-элементных пачек (тетрад) вертикальных столбиков, длина которых превышает расстояние между ними, расположенных на квадратной решетке плоской поверхности с осями x-y и прижимаемых к ней с наклоном и сдвигом [8]. При воздействии прижимающей силы вдоль оси x столбики способны дважды переходить в плотно упакованное (уплотненное) состояние при критических углах наклона: сначала в менее плотное состояние вдоль оси x, а затем в более плотное — вдоль оси y. Критические углы наклона столбиков к поверхности, при которых наблюдаются эти переходы, определяются расстоянием между столбиками по осям x и y соответственно, формой и размерами сечения. Для цилиндрических столбиков диаметром d и расстоянием между ними s_x и s_y эти углы определяются следующими соотношениями:

$$\sin\theta_{c,x} = \frac{d}{s_x}; \quad \sin\theta_{c,y} = \frac{d}{s_y}.$$
 (18)

Конечный критический угол наклона столбиков с наибольшим уплотнением при этом определяется формулой

$$\theta_c = \sin^{-1}(\sin\theta_{c,x}\sin\theta_{c,y}), \qquad (19)$$

а угол их ориентации относительно оси *x*, так называемый азимутальный угол, формулой

$$\varphi_c = tg^{-1}(tg\theta_{c,x}\cos\theta_{c,y}).$$
(20)

Рассчитанные по этой модели с учетом размеров натуральных тетрад волосков гекконов, равных 8,4 мкм, и расстояний между ними, равных 18 мкм, углы $\theta_{c,x} = \theta_{c,y} = 27,8^\circ, \theta_c = 12,6^\circ$ и $\phi_c = 25,0^\circ$. Эффект уплотнения тетрад волосков при сворачивании пальцев геккона должен проявляться в резком увеличении числа контактирующих с поверхностью волосков и ворсинок и, следовательно, в увеличении нормальных и сдвиговых сил (сил адгезионного отрыва и трения соответственно), обеспечивающих "сухую" адгезию. При этом очевидно, что для проявления этого эффекта необходимо, чтобы критические углы уплотнения были меньше критического угла наклона волосков к плоскости подложки, при котором происходит самопроизвольное отделение кончиков ворсинок при разворачивании пальцев (см. рис. 7). Эффект разуплотнения, обратный уплотнению, который должен проявляться при разворачивании пальцев геккона, облегчает их отделение от поверхности.

Результаты, полученные при теоретическом анализе и экспериментальной оценке взаимодействия волосков и ворсинок на пальцах гекконов с твердой поверхностью с учетом их наклона, согласуются с данными, полученными при исследовании адгезионных свойств искусственных полимерных фибриллярных структур. Пластины площадью 3,9 см² с поверхностной фибриллярной структу-

рой в виде направленно наклоненных и срезанных под заданным углом цилиндрических столбиков формовали из эластичного полиуретана (модуль упругости порядка 300 кПа) литьевым методом (рис. 8, *a*, *b*) [6]. Пластины прикладывали к твердой поверхности и подвергали предварительному прижиму на заданную величину, после чего определяли усилие и работу отрыва накладки при различном угле приложения силы: углы 0° и 180° соответствуют положительной и отрицательной тангенциальной силе (сдвигу), а 90° — нормальному отрыву. Полученные результаты приведены на рис. 8, *c*, *d*.

Из полученных данных видно, что усилие отрыва и работа адгезии в сильной степени зависят как от предварительного прижима, так и от угла приложения силы, резко увеличиваясь при положительном и уменьшаясь при отрицательном сдвиге соответственно.

На рис. 9 приведены дополнительные примеры иерархических фибриллярных структур, имитирующих структуру ламелей пальцев гекконов.

Очевидно, что адгезионные свойства фибриллярных "сухих" адгезивов на микро- и наноуровнях в решающей степени могут деградировать при их загрязнении тведыми дисперсными частицами. Экспериментально показано, что системы волосков и ворсинок на коже пальцев гекконов являются самоочищающимися: после их опудривания порошком микросфер диаметром 2,5 мкм адгезионные свойства восстанавливались после нескольких шагов по твердой поверхности [26, 27]. Ве-

роятнее всего это связано с тем, что в соответствии с моделью анизотропной адгезии для обеспечения адгезионного сцепления ворсинок с твердой поверхностью после начального контакта требуется их сдвиг в определенном направлении. В отсутствии этого сдвига внешняя сторона фибриллярной структуры является антиадгезионной с существенно более слабой силой притяжения твердых частиц загрязнений F_{ps} по сравнению с силой притяжения поверхностью подложки F_{pw} . В соот-



Рис. 8. Сканирующие электронные микрофотографии полимерных выступов в ненагруженном (*a*) и нагруженном (*b*) состояниях и зависимости усилия отрыва (*c*) и работы адгезии (*d*) накладки со структурой направленно наклонных и срезанных под заданным углом цилиндрических столбиков от угла приложения сил при формировании адгезионного контакта при трех значениях предварительного прижима [6]

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the polymer projections in an unloaded (a) and loaded (b) states, depending on a separation force (c) and adhesion work (d) of a cover with the structure of cylindrical columns directly inclined and cut at a predetermined angle from the angle of applying of the forces at forming of the adhesive contact of three values of the pre-pressing [6]





Fig. 9. Microphotographs of the packets (a) and the individual fibrils (b) of an hierarchical inclined structure formed from a polyurethane acrylate and simulating setas and spatulas with the flat pads on the lamellae of geckos' feet [24]

ветствии с контактной механической моделью энергетического дисбаланса

$$2R_sW_{a,ps} < \frac{3}{2}\pi R_pW_{a,pw},$$

где R_s и R_p — размер контакта частицы с поверхностью ворсинок и радиус частицы соответственно; $W_{a, ps}$ и $W_{a, pw}$ — работа адгезии частицы и ворсинки и частицы и твердой поверхности соответственно. Так что частицы загрязнений слабо при-

липают к ворсинкам и при движении остаются на твердой поверхности. Жидкие загрязнения не смачивают фибриллярную поверхность вследствие ее супергидрофобности и проявления эффекта лотоса. Хотя никогда не наблюдали, чтобы гекконы чистили свои лапы, предполагается, что они могут использовать для их очистки так называемое суперрастяжение пальцев (*digital superextension*).

На примере фибриллярного синтетического "сухого" адгезива на основе жесткого гидрофобного полимера (полипропилена) и частиц золота диаметром ≤2,5 мкм показано, что он обладает слабым эффектом самоочищения: после 30 моделируемых шагов образцы восстанавливали 25...33 % исходной сдвиговой адгезии за счет контактного самоочищения [21].

Список литературы

1. Бабаевский П. Г., Жуков А. А., Шаповал С. Ю., Гринькин Е. А. Адгезионное взаимодействие твердых поверхностей и создание полимерных "сухих" адгезивов. Теоретические аспекты. Практические аспекты // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 2. С. 2—8; 2006. № 3. С. 4—10.

2. Autumn K. Properties, principles, and parameters of the gecko adhesive system // In Biological Adhesives (ed. A. Smith and J. Callow), Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. P. 225–255.

3. Autumn K. and Gravish N. Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology // Phil. Trans. R. Soc. 2008. A 366. P. 1575–1590.

4. Tian Yu., Pesika N., Zeng Hongbo, Rosenberg K., Zhao Boxin, P. McGuiggan, K. Autumn, J. Israelachvili. Adhesion and friction in gecko toe attachment and detachment // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. N. 103 (51). P. 19320–19325.

5. Tian Yu., Wan Jin, Pesika N., Zhou Ming. Bridging nanocontacts to macroscale gecko adhesion by sliding soft lamellar skin supported setal array // Scientific Reports 3: 1382, 5 March 2013. P. 1-6.

6. Santos P., Spenco M., Parness A., Kim S., Cutkovsky M. Directional adhesion for climbing: theoretical and practical considerations. // J. Adhesion Sci.Technol. 2007. V. 21, N. 12–13. P. 1317–1341.

7. Autumn K., Dittmore A., Santos P., Spenko M., Cutkovsky M. Frictional adhesion: a new angle on gecko attachment. // The Journal of Experimental Biology. 2006. V. 209. P. 3569-3579.

8. Pesika N., Gravish N., Wilkinson M., Zhao B., Zeng H., Tian Yu, Israelachvili J., Autumn K. The Crowding Model as a Tool to Understand and Fabricate Gecko-Inspired Pry Adhesives // The Journal of Adhesion. 2009. V. 85. P. 512–525.

9. **Mengüç Y., Sitti M.** Gecko-Inspired Polymer Adhesives // In: Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication, First Edition / Ed. by H. Zeng. John Wiley & Sons Inc. 2013. P. 351–389.

10. Yu J., Chary S., Das S. et al. Gecko-Inspired Pry Adhesive for Robotic Applications // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21 (16). P. 3010–3018.

11. **Tamelier J., Chary S., Turner K. L.** Vertical Anisotropic Micro-Fibers for a Gecko-Inspired Adhesive // Langmuir. 2012. V. 28 (23). P. 8746–8752.

12. Yu J., Chary S., Das S. et al. The Friction and Adhesion of Gecko-Inspired PDMS Flaps on Rough Surfaces // Langmuir. 2012. V. 28 (31). P. 11527–11534.

13. Chary S., Tamelier J., Turner K. A. Microfabricated Gecko-Inspired Controllable and Reusable Dry Adhesive // Smart Materials and Structures. 2013. V. 22 (2). P. 025013.

14. **Kwak M. K., Pang C., Jeong H. E.** et al. Towards the next level of bioinspired dry adhesives: New designs and applications // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. P. 3606–3616.

15. Pokroy B., Epstein A. K., Persson-Gulda M. C. M., Aizenberg J. Fabrication of Bioinspired Actuated Nanostructures with Arbitrary Geometry and Stiffness // Advanced Matererials. 2009. V. 21. P. 463–469.

16. Schubert B., Malidi C., Groff R. E. et. al. Towards friction and adhesion from high modulus microfiber arrays // J. Adhesion Science Technology. 2007. V. 21. N. 12–13. P. 1297–1315.

17. Lee J., Fearing R. S., Komvopoulos K. Directional adhesion of gecko-inspired angled micro fiber arrays // Applied Physics Letters. 2008. V. 93. P. 1–4.

18. **Yao H., Gao H.** Mechanics of robust and releasable adhesion in biology: Bottom-up designed hierarchical structures of gecko // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2006. V. 54. P. 1120–1146.

19. Menguc Y., Sitti M., Yang S. Y. et al. Gecko-Inspired Controllable Adhesive Structures Applied to Micromanipulation // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1246–1254.

20. **Zhang P., Liu S., Hao L.** Fabrication and Properties of Dual-Level Hierarchical Structures Mimicking Gecko Foot Hairs // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. P. 781–786.

21. **Tian Y., Wan J., Pesika N., Zhou M.** Bridging nanocontacts to macroscale gecko adhesion by sliding soft lamellar skin supported setal array // Scientific Reports. 2013. V. 3: 1382. P. 1–6.

22. **Peattie A. M., Majidi C., Corder A., Full R. J.** Ancestrally high elastic modulus of gecko setal β -keratin // R. Soc. Interface. 2007. V. 4. P. 1071–1076.

23. Lee J., Bush B., Maboudian R., Fearing R. S. Gecko-Inspired Combined Lamellar and Nanofibrillar Array for Adhesionon Nonplanar Surface // Langmuir Letter. 2009. V. 25 (21). P. 12449–12453.

24. Kamperman M., Kroner E., del Campo A., McMeeking R. M., Arzt E. Functional Adhesive Surfaces with "Gecko" Effect: The Concept of Contact Splitting // Advanced Engineering Materials. 2010. P. 1–14. URL: http://www.aem-journal.com.

25. Silva M. F., Tenreiro Machado J. A. New Technologies for Climbing Robots Adhesion to Surfaces // Advances in Mobile Robotics. 2008. P. 1141–1145.

26. **von Byern J., Grunwald I.** Editors Biological Adhesive Systems: From Nature to Technical and Medical Application, Springer Wien, NewYork. 2010. 316 p.

27. Autumn K. Properties, principles, and parameters of the gecko adhesive system. In Biological Adhesives (ed. A. Smith and J. Callow), Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. P. 225–255.

28. Lee J., Fearing R. S. Contact Self-Cleaning of Synthetic Gecko Adhesive from Polymer Microfibers // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10587–10591.

29. Hu S., Lopez S., Niewiarowski P. H., Xia Z. Dynamic selfcleaning in gecko setae via digital hyperextension // J. R. Soc. Interface. 2012. V. 9. P. 2781–2790.

30. **Kendall, K.** Crack propagation in lap shear joints // J. Phys. D. Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 512–522.

31. **Kendall, K.** Thin-film peeling — the elastic term // J. Phys. D: Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 1449—1452.

S. A. Zhukova¹, Chief of the complex, e-mail: szh17@ya.ru, **D. Yu. Obizhaev**², Chief of the Department, **E. A. Grinkin**¹, Chief of the Laboratory, **V. E. Turkov**¹, Chief of the Centre, **D. D. Riskin**¹, Lead Engineer, e-mail: dr182@mail.ru, **P. G. Babayevsky**², Head of Department, **G. M. Reznichenko**², Associate Professor ¹ Central Research Institute of Chemistry and Mechanics ² MATL – Puesion State Technological University

² MATI – Russian State Technological University

Polymeric Reversible "Dry" Adhesives: New Knowledge, Approaches and Opportunities Part I. Theoretical analysis of the "dry" adhesion phenomenon in natural fibrillar structures and artificial imitation

The review as a whole is devoted to new theoretical concepts and experimental data on "dry" adhesion effect manifestations, approaches to development, evaluation and use of polymer materials and systems having such an effect. In the 1st part the generalized analysis of up-to-date knowledge of multilevel hierarchy of adhesion structures in nature and frictional directional (anisotropic) adhesion model based on specific fibrils interaction in micro- and nanoscales with a solid surface at different angles is presented. The frictional adhesion model of fibrillar structures describes an adjustable adhesive system: the formation of adhesive contact and adhesion force of separation in the perpendicular direction are regulated through the controlled application of longitudinal and tangential forces. Pressing of an adhesive fibrillar structure to a solid surface to create the desired initial contact is carried out with a shift and accompanied by spontaneous compaction of hairs due to their tilting under the influence of a longitudinal force, that increases the amount of the hairs entered into contact with the surface and therefore the adhesion force of normal separation and the shear strength, i.e. friction coefficient and force. The magnitude of the forces of normal separation and friction forces vary by several decimal orders, depending on the angle of the fibrils slope, and breaking-off force for small values of the angle ($\theta < 30^\circ$) is constrained by the static friction forces, and at a high angle ($\theta > 60^\circ$) — adhesive van der Waals forces. The transition region between the two modes is close to 40°. Small breaking-off forces of hairs from the substrate in this model are explained by relaxation of tangential forces with the return of the system into a state of initial contact. Model representation of the frictional directional adhesion for fibrillar structures in nature are consistent with the data obtained in the study of the adhesive properties of synthetic polymeric fibrillar structures that simulate natural structures, as well as outline ways to solve problems of fibriUar polymer "dry" adhesives selfcleaning from dirt, degrading their properties.

Keywords: fibrillar "dry" adhesives, structural hierarchy, directional (anisotropic) adhesion, models, artificial simulation, selfcleaning ability

Introduction

The aspects of the "dry" adhesion its biological options and feasibility were analyzed in [1] on the base of a data prior to 2006. The mechanism of such isotropic adhesion based on the van der Waals interaction of polymeric micro- and nanofibrillous structures with a solid surface were described, the simple models and methods of "dry" adhesives producing were considered, the criteria for selecting of the geometric characteristics, possibilities of their adapting to an uneven surface and the self-cleaning abilities, adhesive properties of the obtained systems. This review is devoted to the new theoretical concepts and experimental data on the mechanism of "dry" adhesion in a nature and approach to its implementation in technical systems. Part I introduces ideas about hierarchical multilevel fibrillar structure of the skin's surface of the geckos' toes, the stages of its artificial imitation, the models of anisotropic adhesion and mechanisms of interaction of fibrillar structures with a solid surface at different angles with adjustable clamping force, the analysis of simulation results and the application of fibrillar adhesive systems, self-cleaning mechanism and the electrostatic interaction in them.

1. Hierarchical multilevel fibrillar structure of the skin's surface of the geckos' toes and stages of its artificial imitation

It was found that the skin's surface of the geckos' toes, having a pronounced effect of "dry" adhesion, has a com-

plex hierarchical multilayered structure consisting of 10-20 cling plates, lamellas (set-bearing scansors, adhesive lamellas), each of which has the beta-keratin setas collected the bundles (arrays) by four thousands (tetrads), bristles or spatulous stems (setae) with the diameter of about 4 µm and with the length of 110 µm with hundreds nanometer spatulas with flat caps or pads at the ends with a thickness of 5...10 nm and the width of the order of 200 nm [2-25] (fig. 1). Such a structure provides the ability of the gecko's toes to control friction and adhesion in running on practically any vertical walls and a ceiling with an interval of the steps of about 20 ms [2, 3].

In the initial stages of study of the effect of "dry" adhesion of gecko's toes and development of the artificial "dry" adhesives of different polymers, the fibrillar spatulas at the ends of the setas were simulated by cylindrical and conical columns or short fibers (fibrils) of micro- and nanoscales with the spherical tips, contacting with the flat surface of the substrate (fig. 2, a). It was assumed, that the van der Waals adhesion forces play the main role in adhesion of the setal ends with a solid surface. The "dry" adhesion was assessed by the strength of separation of the sphere with a radius R from a flat surface in accordance with the models of Johnson-Kendall-Roberts (JKR) or Deryagin-Muller-Toporov (DMT):

$$F_a = C\pi R W_{12},\tag{1}$$

where *C* – a constant, equal to 1,5 and 2 for JKR and DMP models, respectively; $W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ – ther-

modynamic (equilibrium) work of adhesion, γ_1 — a specific free surface energy of the sphere's material, γ_2 — specific free surface energy of the substrate, γ_{12} — specific interphase surface energy of the contacting bodies.

For polymer spatulas in the first approximation $\gamma_{12} \approx (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$, then $W_{12} \approx 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$. The first artificial "dry" adhesives that simulated adhesion of the geckos' toes were created in the form of surface polymer columnar structures of different nature, shapes and sizes. The obtained results confirmed the theoretical ideas that the nature and the shape of the spatulas does not play a role in ensuring of the effect of the "dry" adhesion, and it is greatly influenced by its dimensions (especially below 100 nm), the packing density and the adhesiveness. The slope and curvature of the setas' trunks and spatula on the geckos' toes, controlled by macroscopic motion of the muscles, were not taken into account.

2. Theoretical analysis and experimental studies of the interaction of micro- and nanofibrillar structures (setas and spatulas) with a solid surface at different angles

Development of theory and practice of the "dry" adhesion was based on taking into account of inclination, curvature and stiffness of setas and spatulas (fig. 2, *b*), which are largely determined by the pressing force, pull-off force and friction force between the spatula pads and the solid surface, which allow to explain the high speed and reversibility of clutch/separation cycles of the geckos' toes when climbing on the walls and ceilings. The experiments on study of clamping and shift of some natural setas and its sets (tetrads packs) to a flat surface and the proposed model of anisotropic (directional) frictional adhesion of the spatula pads (fig. 3, look at the figure on the 2-nd page of the cover) [2, 3] played an important role in understanding of the interaction of setas and spatulas with a solid surface, in development of new artificial "dry" adhesives.

At shear sliding against the slope of the setas' tetrad (fig. 3, a), only a Coulomb friction is observed. The negative shear forces F_T correspond to the sliding resistance (friction force), in what connection the difference between the static and kinetic friction is practically absent, and the normal clamping force F_N corresponds to the elastic rebound, approximately 3,2 times higher than the shear friction force. At the shift sliding in the direction of the trunks inclination (fig. 3, b), the setas first suffer clamping to a surface (the peak 1 in fig. 3, d), and then the separation occurs due to tension of the seta trunks after coupling of the setas at the ends of the fibers to a solid surface and at sliding. The negative normal force F_N corresponds to the resistance of separation, i. e., adhesive force. A kind of larger positive values of shear force F_T correspond to the resistance at sliding (friction force). Both these forces reach its limit at slippage, less than 100 µm.

Contact of the surface with the seta trunks versus its tilt is called non-adhesive, corresponding to separation of setas and spatulas from a hard surface at geckos motion on walls and ceilings and, and in the direction of tilt — adhesive, i.e. accordingly to their surface traction. The most dramatic difference is shown in the graphic expression of

the relationship of normal and shear forces in the coordinates $(F_T - F_N)$. At the non-adhesive mode, the force vectors $-F_T$ and $+F_N$ (fig. 3, e) at setas and spatulas slipping almost entirely correspond to Coulomb friction cone (red dashed line, the slope of which is $1/\mu$, where μ – friction coefficient). At the adhesive mode, the vectors of these forces (fig. 3, f) correspond to Coulomb friction cone only at the initial stage of the clamp. After forming of the adhesive bond, the forces change signs and rapidly increase at slip, converge in the coordinates $+F_T$ and $-F_N$ on the line: $F_N = -F_T \tan^*$, where $\alpha^* \approx 30^\circ$ (purple dashed line). Such focused, or anisotropic adhesion is called friction adhesion, wherein the adhesive strength of normal separation from the surface is limited by the shear force and the critical angle of setas separation α^* . Adhesion and minimal shear forces are associated with inequality $F_T \ge F_N/\text{tg}\alpha^*$, and the upper limit of the shear force is determined by the inequality $F_T \leq F_{T \max}$.

Thus, the model of friction anisotropic directed adhesion of fibrillar structures describes an adjustable adhesive system: adhesion in the perpendicular direction is regulated by the controlled application of the tangential force. The normal pull-off force is not a force function of preliminary pressure, required for the initial contact, and the applied tangential force aligns and compresses the setas, increasing amount of the spatulas entered into contact with the surface and, therefore, the adhesive force of the normal separation and shear force resistance, i.e. coefficient and friction force. Small tear forces of setas and spatulas at separation of the gecko's feet from the substrate also come from this model: the forces needed only for relaxation of tangential force and return to the initial state of the system in contact with a small quantity of adhesive separation.

The first theoretical description of the attachment/detachment of the spatulas at geckos motion on the walls and ceilings, taking into account angles of force application, i.e., slopes of seta and spatulas rods (see. fig. 2, *b*), was based on the model of peeling of the sticky tape from a flat surface (Kendall model) [28, 29]. At this, the breakout force *F* at an angle θ , is determined from the conditions of energy balance $[F(\theta)/b]^2/2hE + [F(\theta)/b] \times$ $\times [1 - \cos\theta] - G = 0$:

$$F(\theta) = bhE(\cos\theta - 1 + \sqrt{\cos^2\theta - 2\cos\theta + 1 + 2G/hE}), \quad (2)$$

where *b*, *h*, *E* — width, thickness and modulus of elasticity of the tape; *G* — energy, consumed on formation of a surface unit by peeling of the sticky film at an angle $\theta = 90^{\circ}$. The maximum force of detachment is observed at small angles:

$$F_{\max}(\theta \to 0) = \sqrt{2 G b^2 h E}.$$
 (3)

This model does not define the nature of the forces of adhesion interaction and their contribution into the peeling energy G, and it also does not take into account the friction forces.

Interaction of the spatulas tips of submicron size in contact with the substrate, including adhesion and friction forces, caused by the Van der Waals interaction, taking into account angles of slope of the setas' and spatulas trunks, quantitatively calculated in [4, 5]. The designed model is based not on energy balance, but on the balance of forces acting on the setas and tips of the spatulas in the microand nanometer scale, respectively (fig. 4).

In this model (fig. 4, b), the normal interaction force between the spatula pad with the substrate (along the axis z) is calculated using the Lennard-Jones potential, which includes the attractive interaction energy E_A and repulsion energy $E_R (E_z = -E_A(z/z_0)^{-n} + E_R(z/z_0)^{-m} (m > n))$:

$$F_{vdW} = -dE_{z}/dz = -(nE_{A}/z_{0})(z/z_{0})^{-(n+1)} + (mE_{R}/z_{0})(z/z_{0})^{-(m+1)}.$$
(4)

In the equilibrium state (with a minimum of E_z , corresponding to the distance between the surfaces D_0), $F_{vdW} = 0$. When $D < D_0$, the repulsive forces act, and when $D > D_0$ attractive interaction forces act, reaching a maximum $F_{vdW}^{max} = F_n$ at a certain D corresponding to the normal attraction force and equal to the force of separation. A force, which is determined by integrating of energy from $D = D_0$ to $D = \infty$ with the sharp increase in the energy of repulsion at $D < D_0$ (the effect of a solid wall), corresponding per unit of area of the flat contact surfaces (adhesive pressure or clamp), it is theoretically calculated by the expression for the Van der Waals interaction:

$$P_{vdW} = A_{12}/6\pi D^3,$$
 (5)

where A_{12} — Hamaker constant. The maximum of this interaction corresponds to $D = D_0$.

The surface potential along the axis x, which is parallel to the contacting surfaces, approximately can be described by amplitude-varying function, in particular, sinusoidal, reflecting the potential landscape of a surface:

$$U_x = U_0 \sin(2\pi x / x_0),$$
 (6)

where x_0 — a critical distance determined by the period of the crystal lattice, the sizes of the molecules or projections of the contacting surfaces. In the absence of an external force, the longitudinal static friction force F_f is described by a cosinusoidal function:

$$F_f = -dU_x/dx = -(2\pi U_0/x_0 \cos(2\pi x/x_0)).$$
(7)

Comparison of the functions (6) and (7) shows that F_x force at $U_x = 0$ corresponds to a maximum static friction force generated between two flat contact surfaces in the absence of external forces. Under influence of an external force along a longitudinal axis x (F_x), which is equal to or greater to a slip resistance force, i.e. maximum friction force F_f^{max} , slide or slip of the surfaces is possible. Maximum friction force F_f^{max} can be calculated by the integral adhesion (van der Waals), pressure P_{vdW} by the contact area of the spatula pad with the substrate and the coefficient of friction μ , which in the case of polymers lies in the range from 0,2 to 1:

$$F_f^{\max} = \mu L_C b P_{vdW},\tag{8}$$

where L_C and b — the length and the width of the spatula pad. At $F_x < F_f^{max}$ the static friction force is equal to longitudinal, i.e. $F_x = F_f$, and the surfaces stay adhesively bonded, although there may be a slow creeping. It is shown below that at attachment/detachment of the spatulas's tips at geckos' motion, $F_x < F_f^{max}$ is observed, i. e. longitudinal forces never reach the "critical" value, at which the spatula pads may slip.

The balance of forces in separation of a spatula from the surface by tension of its trunk at an angle θ determines the presence of three bands near interaction of the spatula pad and the substrate's surface (fig. 4, *b*):

- contact zone $(D = D_0)$ in the range from x = 0 to $x = x_1$, where the attractive force is balanced by the repulsion force and the total force acting on the spatula pad is zero;
- transition peeling zone between x_1 and x_2 , where the integral of the Van der Waals attractive force of the spatula is equal to the force of separation acting along its trunk $F(\theta)$;
- zone of constant tension force along the spatula trunk $F(\theta)$ for $x > x_2$.

At this, the breakout force $F(\theta)$ becomes decomposed into normal F_n and longitudinal (shear) F_T parts:

$$F(\theta) = F_n \sin\theta + F_T \cos\theta. \tag{9}$$

Ignoring the small bending force $F_b(\theta - 90^\circ)$, we can assume that

$$F_n = F_{vdW} = F(\theta)\sin\theta; \tag{10}$$

$$F_T = F_f = F(\theta)\cos\theta. \tag{11}$$

Using these equations it is possible to calculate a static friction force and a pull-off force as a function of the angle of inclination of the spatula trunk:

$$F_f = F_{vdW}/\text{tg}\theta; \tag{12}$$

$$F(\theta) = F_{vdW}/\sin\theta.$$
(13)

Fig. 5 shows these relationships in relation to a range of possible values of the maximum friction force F_f^{max} , calculated using equation (8) for the limit values of the coefficient of friction.

The given data show that the pull-off force $F(\theta)$ and the friction force F_f change by several decimal orders depending on the angle θ . At this, the pull-off force at small angles ($\theta < 30^\circ$) is constrained by the static friction force, and at the high angle ($\theta > 60^\circ$) — by adhesive Van der Waals force. The transition region between the two modes is close to 40°. Only at the very small angle θ (less than 10°), $F(\theta)$ can reach or exceed F_f^{max} , when the spatula pad begin to slide along the surface. In the case of geckos, the angles θ always less than 45°, which makes a significant contribution of the friction to the behavior of the tips of the spatula.

Equations (9)—(11) allow us to estimate the contributions of the static friction force and Van der Waals adhesion force in containment of the normal and longitudinal components of the pull-off force depending on the angle θ :

$$F_n = F(\theta)\sin\theta = (F_f \cos\theta + F_{vdW}\sin\theta)\sin\theta =$$

= 0.5F_f sin2\theta + F_{vdW}sin^2\theta; (14)

$$F_L = F(\theta)\cos\theta = (F_f \cos\theta + F_{vdW}\sin\theta)\cos\theta =$$

= 0.5F_f \cos^2\theta + F_{vdW}\sin2\theta. (15)

19

The dependences calculated from the experimental data for tips of the natural spatulas are shown in fig. 6. The obtained data show that the largest F_n and F_T are observed at small angles θ (<30° and <45°), which explains the ability of geckos to run equally well on the ceiling, where a maximum normal pull-off force is required, as well as on the walls, where a maximum longitudinal (shear) pull-off force is required. In this case, the rapid alternation of attachment and detachment of the spatula pads and, accordingly, setas, lamellae and a whole feet is provided by folding and unfolding of the gecko's toes (fig. 7).

When the spatulas and setas on the gecko toes approaching the surface of the substrate and when the Van der Waals adhesive interaction is weak, the hair's trunk with forms an angle of about 30° with the substrate, which approximately corresponds to a right angle between the tips and rods of the spatulas and rods of the spatulas and the surface (fig. 7, *a*). When a gecko folds toes for surface bonding (fig. 7, *b*), an angle θ_s between the axis of the hair's trunk, i.e. direction of the pull-off force F_S acting on it and a surface decreases from 30° to 0. Normal and longitudinal components of the force acting on the hair's trunk, correspond to the equality

$$F_{L-seta} = F_{n-seta} / \mathrm{tg}\theta_s. \tag{16}$$

At this, the angle θ between the spatulas trunks, i.e. between clamping forces acting on them, and the surface decreases from 90° to 0. Hence, the greater the folding force of toes, than the angles θ_s and θ become smaller, and the more ends of spatulas become pressed to the surface and, accordingly, the absolute value of F_{L-seta} and F_{n-seta} greater. At the same time $F_{L-seta} > F_{n-seta}$, which explains the fact that geckos prefer to spend more time on the walls, but not on the ceilings.

When the gecko flips its toes to separate from the surface, the seta trunk acts as a lever, returning itself and trunks of the spatulas into the initial state with $\theta_s \approx 30^\circ$ and $\theta \approx 90^\circ$. This leads to a consequential detachment of the spatula pads from right to left (fig. 7, *c*). The normal pull-off force of a seta from the surface can be defined as:

$$F_{n-seta} = \frac{1}{T} \int_{t=0}^{t=T} NF_{vdW}(B - vt)/Ldt = NF_{vdW}B/2L,$$
(17)

where N — an average number of spatulas of a fiber pulling-out at each moment; v — speed of peeling along a stack (tetrad) of spatula with the width B; T = B/v — seta peeling time; L — length of the projection of the hair's trunk of the substrate's surface. The value $F_{n-seta}(90^{\circ})$ calculated for this state using experimental data on the properties of geckos seta and spatulas is 32 nH, which corresponds to the weak Van der Waals force F_{vdW} , which is about 1000 times less than at its engagement with the surface at $\theta = 10^{\circ}$: $F_{n-seta}(10^{\circ}) = 35$ mN.

Analysis of the behavior of setas and spatulas on the gecko's toes while clinging to a smooth surface with a shift showed the important role of its spontaneous seal when tilted under the longitudinal force. The model of the seal (Crowding model) of 4-element packs (tetrads) of the vertical bars that are longer than the distance between them, arranged on a square lattice of a flat surface with the axes

x-y and tilt-shift pressed to it [8], was developed for description of this effect. When a pressing force exposes along the *x*-axis, the bars can pass twice in a tightly packed condition at critical inclination angles: firstly in a less dense condition along the *x* axis, and then in a more dense — along the *y* axis. The critical inclination angles of the bars to the surface, in which these transitions are observed, are determined by the distance between the bars along *x* and *y* axes, by form and sectional shape.

For cylindrical columns with a diameter d and distance between them S_x and S_y , the angles are given by the relations:

$$\sin\theta_{c,x} = \frac{d}{s_x}; \quad \sin\theta_{c,y} = \frac{d}{s_y}.$$
 (18)

The final critical angle of the bars' inclination with the highest seal is determined by the formula:

$$\theta_c = \sin^{-1}(\sin\theta_{c,x}\sin\theta_{c,y}), \tag{19}$$

and the orientation angle relative to x axis, by so-called azimuth angle is determined by the formula:

$$\varphi_c = tg^{-1}(tg\theta_{c,x}\cos\theta_{c,y}).$$
(20)

The angles, calculated on the base of the model taking into account the size of the natural gecko setas' tetrads equal to 8,4 µm, and the distance between them equal to 18 µm, $\theta_{c,x} = \theta_{c,y} = 27,8^\circ$, $\theta_c = 12,6^\circ$ and $\phi_c = 25,0^\circ$. The crowding effect of tetrads during gecko's toes folding must occur in a sharp increase in a number of the setas and spatulas in contact with the surface and, therefore, normal and shear forces (pull-off adhesion and friction forces), providing a "dry" adhesion. Obviously, that this effect requires that the critical angles of the seals were less than the setas inclination angles to the substrate plane, in which there the spontaneous separation of the spatula pads occurs at unfolding of the toes. The effect of decompression, the converse effect to the seal, which should occur at unfolding of the gecko's toes, facilitates their separation from the surface.

The results of theoretical analysis and experimental evaluation of the interaction of setas and spatulas on the geckos' toes with a solid surface, taking into account their inclination, are consistent with the research data of the adhesive properties of synthetic polymeric fibrillar structures. The plates with the area of $3,9 \text{ cm}^2$ with surface fibrillar structure in the form of cylindrical columns directly inclined and cut at a predetermined angle were formed by injection of an elastic polyurethane (elastic modulus of about 300 kPa) (fig. 8, a, b) [6]. The plates were applied to a solid surface with pre-pressing on a predetermined value, and then the effort and separation work of a lath at the different angle of application of force were measured: the angles 0° and 180° correspond to the positive and negative tangential force (shear) and 90° – to a normal separation. The results are shown in fig. 8, c, d.

It can be seen that the pull-off force and adhesion work in a large extent depend on the pre-pressing, as well as on the angle of application of force, sharply increasing at a positive and decreasing at a negative offset.

Fig. 9 shows additional examples of hierarchical fibrillar structures imitating the structure of lamella of geckos' toes.

Obviously, the adhesive properties of fibrillar "dry" adhesives on micro- and nanoscales crucially can be degraded by pollution with hard particles. It was experimentally shown that the systems of setas and spatulas on the skin of the geckos' toes can be self-cleaned: after their dusting with powder of microspheres with the diameter of 2,5 μ m, the adhesive properties were restored after a few steps on a solid surface [26, 27]. This is likely due to the fact that, in accordance with the anisotropic adhesion model for adhesion of spatulas to a solid surface, its shift in a certain direction is required after the initial contact. In the absence of this shift, the external side is the fibrillar structure possess the adhesion properties with substantially weaker attraction force of contamination particles F_{ps} as compared with the force of attraction of the substrate's surface F_{pw} . In accordance with the contact mechanical model of energy imbalance is

$$2R_sW_{a,ps} < \frac{3}{2}\pi R_pW_{a,pw},$$

where R_s and R_p — the size of the particle's contact spot with the spatulas's surface and a radius of the particle; $W_{a,ps}$ and $W_{a,pw}$ — the work of particle's adhesion and spatula and particles and solid surface, respectively. So that contamination particles poorly adhere to the spatulas and drop on a hard surface in a motion. The liquid contaminants do not wet down the fibrillar surface because of its superhydrophobic nature and a lotus effect. Although it has never observed, that the geckos cleaned its feet, it is assumed that they can use so-called toes superextension for purification of the toes.

On example of the fibrillar synthetic "dry" adhesive based on hard hydrophobic polymer (polypropylene) and gold particles with the diameter $\leq 2,5 \,\mu\text{m}$ it was shown that it has a weak self-cleaning effect: the samples reconstituted 25...33 % of the initial shear adhesion after 30 simulated steps due to the contact self-purification [21].

References

1. Babayevsky P. G., Zhukov A. A., Shapoval S. Yu., Grincin E. A. Adgezionnoe vzaimodeystvie tverdih poverhnostey i sozdanie polimernih "suhih" adgezivov. Teoreticheskie aspekti. Prakticheskie aspekti. *Nano- i milrosistemnaya tehnika*. 2006. N. 2, P. 2–8; 2006. N. 3. P. 4–10.

2. Autumn K. Prooerties, principles and parameters of the gecko adhesive system. *Biological Adhesives* (ed. A. Smith and J. Callow), Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. P. 225–255.

3. Autumn K. and Gravish N. Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology. *Phil. Trans. R. Soc. A 366*. 2008. P. 1575–1590.

4. Tian Yu., Pesika N., Zeng Hongbo, Rosenberg K., Zhao Boxin, P. McGuiggan, K. Autumn, J. Israelachvili. Adhesion and frictionjn gecko toe attachment and detachment. *Proceeding od the National Academy of Sciences.* 2006. N. 103 (51). P. 19320–19325.

5. Tian Yu., Wan Jin, Pesika N., Zhou Ming. Bridging nanocontacts to macroscale gecko adhesion by sliding soft lamellar skin supported setal array. *Scientific Reports 3: 1382*, 5 March 2013. P. 1–6.

6. Santos D., Spenco M., Parness A., Kim S., Cutkovsky M. Directional adhesion for climbing: theoretical and practical considerations. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. V. 21, N. 12–13. P. 1317–1341.

7. Autumn K., Dittmore A., Santos P., Spenko M., Cutkovsky M. Frictional adhesion: a new angle on gecko attachment. *The Journal of Experimental Biology*. 2006. 209. P. 3569–3579.

8. Pesika N., Gravish N., Wilkinson M., Zhao B., Zeng H., Tian Yu, Israelachvili J., Autumn K. The Crowding Model as a Tool to Understand and Fabricate Gecko-Inspired Dry Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 2009. V. 85. P. 512–525.

9. **Mengüç Y., Sitti M.** Gecko-Inspired Polymer Adhesives. *In: Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication, First Edition.* Edited by H. Zeng. John Wiley & Sons Inc. 2013, P. 351–389.

10. Yu J., Chary S., Das S. et al. Gecko-Inspired Dry Adhesive for Robotic Applications. *Advanced Functional Materials*. 2011. V. 21 (16). P. 3010–3018.

11. **Tamelier J., Chary S., Turner K. L.** Vertical Anisotropic Micro-Fibers for a Gecko-Inspired Adhesive. *Langmuir.* 2012. V. 28 (23). P. 8746–8752.

12. Yu J., Chary S., Das S. et al. The Friction and Adhesion of Gecko-Inspired PDMS Flaps on Rough Surfaces. *Langmuir*. 2012. V. 28 (31). P. 11527–11534.

13. Chary S., Tamelier J., Turner K. A Microfabricated Gecko-Inspired Controllable and Reusable Dry Adhesive. *Smart Materials and Structures*. 2013. V. 22 (2). P. 025013.

14. Kwak M. K., Pang C., Jeong H. E. et al. Towards the next level of bioinspired dry adhesives: New designs and applications. *Advanced Functional Materials*. 2011. V. 21. P. 3606–3616.

15. Pokroy B., Epstein A. K., Persson-Gulda M. C. M., Aizenberg J. Fabrication of Bioinspired Actuated Nanostructures with Arbitrary Geometry and Stiffness. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 463–469.

16. Schubert B., Malidi C., Groff R. E. et. al. Towards friction and adhesion from high modulus microfiber arrays. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. V. 21, N. 12–13. P. 1297–1315.

17. Lee J., Fearing R. S., Komvopoulos K. Directional adhesion of gecko-inspired angled microfiber arrays. *Applied Physics Letters*. 2008. V. 93. P. 1–4.

18. **Yao H., Gao H.** Mechanics of robust and releasable adhesion in biology: Bottom-up designed hierarchical structures of gecko. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2006. V. 54. P. 1120–1146.

19. **Menguc Y., Sitti M., Yang S. Y.** et al. Gecko-Inspired Controllable Adhesive Structures Applied to Micromanipulation. *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1246–1254.

20. Zhang P., Liu S., Hao L. Fabrication and Properties of Dual-Level Hierarchical Structures Mimicking Gecko Foot Hairs. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. V. 13. P. 781–786.

21. **Tian Y., Wan J., Pesika N., Zhou M.** Bridging nanocontacts to macroscale gecko adhesion by sliding soft lamellar skin supported setal array. *Scientific Reports.* 2013. V. 3: 1382. P. 1–6.

22. Peattie A. M., Majidi C., Corder A., Full R. J. Ancestrally high elastic modulus of gecko setal β -keratin. *R. Soc. Interface.* 2007. V. 4. P. 1071–1076.

23. Lee J., Bush B., Maboudian R., Fearing R. S. Gecko-Inspired Combined Lamellar and Nanofibrillar Array for Adhesionon Nonplanar Surface. *Langmuir Letter.* 2009. V. 25 (21). P. 12449–12453.

24. Kamperman M., Kroner E., del Campo A., McMeeking R. M., Arzt E. Functional Adhesive Surfaces with "Gecko" Effect: The Concept of Contact Splitting. *Advanced Engineering Matenals*, 2010. P. 1–14. URL: http://www.aem-journal.com. 25. Silva M. F., Tenreiro Machado J. A. New Technologies

25. Silva M. F., Tenreiro Machado J. A. New Technologies for Climbing Robots Adhesion to Surfaces. *Advances in Mobile Robotics*. 2008. P. 1141–1145.

26. von Byern J., Grunwald I. Editors Biological Adhesive Systems: From Nature to Technical and Medical Application. Springer Wien, New York. 2010. 316 p.

27. Autumn K. Properties, principles, and parametres of the gecko adhesive system. In Biological Adhesives (ed. A. Smith and J. Callow). Berlin, Heidelberg: Springer—Verlag. 2006. P. 225–255.

28. Lee J., Fearing R. S. Contact Self-Cleaning of Synthetic Gecko Adhesive from Polymer Microfibers. *Langnuir.* 2008. V. 24. P. 10587–10591.

29. Hu S., Lopez S., Niewiarowski P. H., Xia Z. Dynamic self-cleaning in gecko setae via digital hyperextension. J. R. Soc. Interface. 2012. V. 9. P. 2781–2790.

30. Kendall K. Crack propagation in lap shear joints. J. Phys. D. Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 512–522.

31. Kendall K. Thin-film peeling — the elastic term. J. Phys. D: Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 1449–1452.

П. А. Борзов¹, аспирант, **В. Ю. Тополов**¹, д-р физ.-мат. наук, член-корр. РАЕН, проф., e-mail: vutopolov@sfedu.ru; piezo@sfedu.ru, **А. А. Воронцов**^{1, 2}, вед. специалист, **О. Е. Брыль**^{1, 2}, технолог ¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия ² НКТБ "Пьезоприбор"

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК И ОСОБЕННОСТИ МИКРОГЕОМЕТРИИ НОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС-19

Поступила в редакцию 27.02.2015

Впервые получен и исследован пьезоактивный композит с высокой объемной концентрацией сегнетопьезокерамики ЦТС-19 (от 50 до 95 %). В качестве полимерного компонента использовался Φ -2МЭ. Проанализированы пьезо- и диэлектрические свойства композита с учетом особенностей его микрогеометрии, а также проведено сравнение свойств с характеристиками ряда композитов на основе сегнетопьезокерамики типа PZT. Основным преимуществом нового композита являются большие значения пьезокоэффициентов $|g_{3j}^*|$, достигнутые в присутствии полимера с повышенной механической прочностью.

Ключевые слова: сегнетопьезокерамика, ЦТС-19, фторполимер, Ф-2МЭ, пьезокоэффициенты, пьезочувствительностъ, микрогеометрия композита

Введение

Пьезоэлектрические элементы из сегнетопьезокерамик (СПК) типа ЦТС (или РZТ) получили распространение в современной технике. Для улучшения ряда механических и электрофизических параметров разрабатываются пьезоактивные композитные материалы [1, 2], в которых можно варьировать состав, микрогеометрию и другие характеристики. За последние десятилетия наибольшее распространение получили композиты типа "СПК — полимер" с элементами связности 0—3 [3—9], 1—3 [6], 2—2 и 3—3 [1, 2].

Среди полимеров определенный интерес представляют такие, которые обладают сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, высокой механической прочностью и т. д. В частности, к полимерам, обладающим относительно высокой механической прочностью, относятся фторопласты [10, 11]. Особый интерес к пьезоактивным композитам, содержащим фторопласт, связан с их эффективными физическими свойствами, а также с ограниченными экспериментальными данными по концентрационным зависимостям этих свойств, по микрогеометрии образцов и условиям их поляризации.

Анализ эффективных свойств композитов часто ограничивается конкретной связностью без детализации микрогеометрии, а в качестве переменной выступает объемная концентрация СПК [1-6] — от нескольких процентов до десятков процентов. Цель настоящего сообщения — рассмотреть особенности пьезоэлектрических свойств и микрогеометрии нового композита на основе СПК типа ЦТС при изменении объемной концентрации полимера (фторопласта) в интервале $0.05 \le m_{pl} \le 0.50$.

Изготовление композитных образцов

Фторопласт Ф-2МЭ характеризуется наибольшим среди известных фторсодержащих полимеров пределом прочности при разрыве и в β -фазе обладает сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами [1, 10—12], однако получение стабильной β -фазы сопряжено с рядом технологических проблем. Поэтому в проводимом исследовании фторопласт Ф-2МЭ мы рассматривали как пьезопассивный материал. В качестве СПК-компонента выбрана керамика ЦТС-19 с известным полным набором электромеханических констант [2, 13].

При изготовлении образцов нового пьезокомпозита на основе ЦТС-19 использовали технологию, основанную на смешении порошков СПК и полимера с последующим отверждением полимерной матрицы при соблюдении определенного температурного режима. Компоненты смешивали в ступке при непрерывном растирании до однородной массы. Затем смесь просеивали через сито с диаметром отверстий 0,25 мм и засыпали в прессформу с диаметром 22,8 мм. Прессование проводили при подаче на заготовку давления около 60 МПа, при этом применяли метод сухого прессования. Прессованный образец, не вынимая из пресс-формы, помещали в сушильный шкаф с нагрузкой на пуансон около 0,1 МПа и далее проводили спекание и отверждение образца. При этом время выдержки составляло 0,5 ч, а наибольшая температура T_н составляла 498 К. Отметим, что Ф-2МЭ при нормальном атмосферном давлении плавится вблизи 423 К [11] и поэтому при понижении температуры от $T_{\rm H} \Phi$ -2МЭ эффективно связывает частицы ЦТС-19 и способствует их достаточно равномерному распределению внутри полимерной

среды. Спеченный и остывший до комнатной температуры композитный образец вынимали из пресс-формы и проводили первичные измерения. В качестве электродов, наносимых на образцы, применяли клейкую алюминиевую техническую фольгу производства фирмы "Unibob". Поляризацию образцов проводили в силиконовом масле в течение 40 мин с одновременным нагревом до 343 К. При этом напряженность электрического поля E задавалась в интервале от E = 3,40 MB/м (при $m_{nl} = 0.05$) до E = 3.82 MB/м (при $m_{nl} = 0.50$). Электрофизические параметры поляризованных образцов измеряли спустя минимум семь суток после поляризации, т. е. после активного процесса релаксации сегнетоэлектрических доменов в кристаллитах СПК. Этот процесс приводил к уменьшению остаточной поляризации и стабилизации свойств исследуемых композитных образцов. Кроме того, исследование особенностей микрогеометрии образцов в широком интервале *m*_{pl} проводили с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL-6390LA.

Эффективные параметры и микрогеометрия композита

Концентрационные зависимости эффективных свойств (рис. 1) и изменения микрогеометрии композита (рис. 2) показывают, что внедрение даже относительно небольших количеств Ф-2МЭ $(0,05 < m_{pl} < 0,15)$ существенно влияет на пьезо- и диэлектрический отклики. Вместе с тем, пористость образцов П медленно убывает (кривая 3 на рис. 1, с), что обусловлено уменьшением объемной доли частиц ЦТС-19 в образце. С уменьшением объемной доли частиц СПК происходит уменьшение числа кристаллитных (зеренных) пор, а также площади поверхности раздела между компонентами, что, в конечном итоге, способствует уменьшению числа граничных пор. По нашему мнению, эти микрогеометрические изменения, в основном, определяют немонотонный характер зависимости диэлектрической проницаемости механически свободного образца $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ (см. рис. 1, *a*) и поведение пьезокоэффициентов $d_{33}^*(m_{pl})$ (кривая 1 на рис. 1, b) и $g_{33}^*(m_{pl})$ (кривая l на рис. 1, c), характеризующих, соответственно, пьезоактивность и пьезочувствительность композита вдоль оси поляризации ОХ₃. Упомянутая выше немонотонность $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ и уменьшение $d_{33}^{*}(m_{pl})$ могут быть связаны и с полимерными прослойками, препятствующими более высокой пьезоактивности образцов и, тем самым, уменьшающими пьезоэлектрический вклад [2] в $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$.

При $m_{pl} = 0,15...0,30$ происходит некоторое выравнивание кривых $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ и $d_{33}^{*}(m_{pl})$ при незначительных изменениях конфигурации кривой $d_{31}^{*}(m_{pl})$ (см. рис. 1, *а* и *b*), т. е. отклик образцов



Рис. 1. Экспериментальные концентрационные зависимости следующих параметров композита на основе СПК ЦТС-19 при комнатной температуре: относительная диэлектрическая проницаемость механически свободного образца $\varepsilon_{33}^{*\sigma} / \varepsilon_0$ (*a*), пьезомодули d_{3j}^* и d_h^* (*b*, в пКл/Н), пьезокоэффициенты g_{3j}^* (*c*, в мВм/Н) и пористость образцов Π (*c*, в процентах)

Fig. 1. Experimental concentration dependences of the composite's parameters on the basis of PZT-19 SPC at room temperature: the relative dielectric permittivity of the mechanically free sample $\varepsilon_{33}^{*\sigma}/\varepsilon_0$ (a), piezoelectric moduli d_{3j}^* and d_h^* (b, in pC/N), the piezoelectric coefficients g_{3j}^* (c, in mVm/H), the porosity of the samples Π (s, percent)



Рис. 2. Микрофотографии поляризованных образцов композита на основе СПК ЦТС-19 при объемной концентрации полимера $m_{pl} = 0.05$ (a), 0,10 (b), 0,15 (c), 0,20 (d), 0,25 (e), 0,30 (f), 0,40 (g), 0,50 (h). Микрофотографии сделаны с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL-6390LA

Fig. 2. The polarized samples of the composite based on PZT-19 SPC at a volumetric concentration of polymer $m_{pl} = 0,05$ (a), 0,10 (b), 0,15 (c), 0,20 (d), 0,25 (e), 0,30 (f), 0,40 (g), 0,50 (h). (Raster scanning electron microscope JEOL-6390LA)

вдоль оси ОХ₃ становится менее зависимым и от полимерного компонента, и от пористости. При $m_{pl} = 0,35...0,50$ наблюдается заметное уменьшение $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ (см. рис. 1, *a*) и $d_{33}^{*}(m_{pl})$ (кривая 1 на рис. 1, b), что сопровождается изменениями микрогеометрии образцов (ср., например, рис. 2, f, g, h). По нашему мнению, с увеличением m_{pl} возрастает роль полимерных прослоек, окружающих СПК-включения. В этом случае композитные образцы выглядят более "рыхлыми", между СПКобластями нарушаются связи, поэтому такие образцы труднее поляризовать. Вероятно, возрастает доля керамических областей, обладающих низкой пьезоактивностью (малой остаточной поляризацией) и приводящих к уменьшению $d_{33}^*(m_{pl})$, а следовательно, к уменьшению $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ из-за электромеханических связей [2]. Добавим, что в

дулей $d_{33}^*(m_{pl})/d_{31}^*(m_{pl})$ остается сравнительно небольшой, как и в СПК ЦТС-19.

исследуемом интервале *m*_{pl} анизотропия пьезомо-

На немонотонное поведение пьезокоэффициентов $g_{3j}^* = d_{3j}^* / \varepsilon_{33}^{*\sigma}$ (кривые *I*, *2* на рис. 1, *c*) значительно влияет $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$. Монотонное уменьшение пористости Π (кривая *3* на рис. 1, *c*) служит фактором, стабилизирующим значения g_{3j}^* вследствие некоторого уменьшения $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ по сравнению с $\varepsilon_{33}^{(1),\sigma}$ монолитных образцов. Вблизи $m_{pl} = 0,05$ выполняются условия $g_{33}^*/g_{33}^{(1)} \approx 2,9$ и $g_{31}^*/g_{31}^{(1)} \approx 2,1$, где $g_{3j}^{(1)}$ — пьезокоэффициенты СПК. Эти условия достигаются в композитных образцах, характеризующихся пористостью $\Pi \approx 0,2$ (см. кривую 3 на рис. 1, *c*). Отметим, что ранее в литературе не рассматривался эффект увеличения $|g_{3j}^*|$ при сравнительно малых объемных концентрациях полимерного компонента в пьезактивных композитах.

Пьезомодули d_{3j}^* (кривые *1* и *2* на рис. 1, *b*) аппроксимируются полиномами четвертой степени в интервале $0,05 \le m_{pl} \le 0,50$:

$$d_{33}^{*}(m_{pl}) = 78,8 - 578m_{pl} + 2690m_{pl}^{2} - 5470m_{pl}^{3} + 3870m_{pl}^{4} \text{ (в пКл/H)}$$

И

$$d_{31}^{*}(m_{pl}) = -19,2 + 82,9m_{pl} - 452m_{pl}^{2} + 1100m_{pl}^{3} - 888m_{pl}^{4} \text{ (в пКл/H)}.$$

Интерпретация концентрационных зависимостей эффективных параметров композита (см. рис. 1) в рамках одной микромеханической модели представляется проблематичной из-за множества микрогеометрических особенностей на отдельных участках интервала $0,05 \le m_{pl} \le 0,50$.

Прогнозирование и сравнение эффективных параметров

Для $0.30 \le m_{pl} \le 0.50$ проведено прогнозирование эффективных параметров композита (табл. 1) в рамках модели [2] сфероидального СПК-включения в протяженной полимерной матрице. Композит "СПК — полимер" характеризуется равномерным распределением СПК-включений в полимерной матрице и связностью 0-3 (случай монолитной полимерной матрицы) или 0-3-0 (случай пористой полимерной матрицы). Педполагается, что включения имеют практически одинаковые размеры, а их сфероидальная форма задается уравнением

$$(x_1/a_1)^2 + (x_2/a_2)^2 + (x_3/a_3)^2 = 1$$

в осях прямоугольной системы координат $(X_1X_2X_3)$ образца, где a_1 , $a_2 = a_1$ и a_3 — длины полуосей

> Таблица 1 Table 1

Расчетные и экспериментальные значения пьезомодулей d_{3i}^* (в пКл/Н), пьезокоэффициентов g_{3i}^* (в мВ · м/Н)

и относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^{*\sigma}/\epsilon_0$ композитов на основе СПК ЦТС-19

Calculated and experimental values of the piezoelectric modulus d_{3i}^* (in pC/N), of the piezoelectric coefficients g_{3i}^* (in mV · m/H)

> and relative dielectric permittivity $\varepsilon_{33}^{*\sigma}/\varepsilon_0$ of the composites based on PZT-19 SPC

ρ	m_{pl}	d_{33}^{*}	d_{31}^{*}	g_{33}^{*}	g_{31}^{*}	$\epsilon_{33}^{*\sigma}/\epsilon_0$	
Композит "СПК ЦТС-19 — пористый PVDF, $\rho_{nor} = 100, \ m_{nor} = 0,5$ "							
Compos	site "PZT-1	19 SPC —	porous PV	$DF, \rho_{por} =$	$= 100, m_{po}$	$p_r = 0,5"$	
0,2	0,5	20,1	-5,2	43,0	-11,2	52,8	
0,2	0,4	25,0	-7,4	36,7	-10,8	77,0	
0,2	0,3	32,7	-10,7	32,0	-10,5	116	
Компози	ит "СПК I	LTC-19 —	пористы	й PVDF, _f	$p_{por} = 1, n$	$n_{por} = 0,5"$	
Compo	osite "PZT	-19 SPC -	– porous F	PVDF, p _{por}	$= 1, m_{por}$	= 0.5"	
0,2	0,5	20,4	-7,8	39,3	-15,1	58,7	
0,2	0,4	25,9	-10,1	34,5	-13,5	84,9	
Композит "СПК ЦТС-19 — PVDF"							
	Composite "PZT-19 SPC – PVDF"						
0,4	0,5	16,3	-6,4	35,3	-13,9	52,4	
0,3	0,5	23,3	-9,2	37,8	-14,9	69,8	
Композит "СПК ЦТС-19 — Ф-2МЭ", экспериментальные значения							
Composite "PZT-19 SPC — F-2ME", experimental values							
—	0,5	19	-8,2	47,7	-20,5	45,0	
-	0,4	25	-10,2	42,2	-17,2	66,9	
—	0,3	32	-12,7	44,7	-17,7	80,9	

сфероида. Вектор остаточной поляризации каждого СПК-включения сонаправлен с осью координат OX₃. Важным микрогеометрическим параметром включения является отношение длин его полуосей $\rho = a_1/a_3$. Пористый полимер характеризуется равномерным распределением воздушных сфероидальных пор с отношением длин полуосей $\rho_{por} = a_{1,por}/a_{3,por}$ и с объемной концентрацией m_{por} . Форма поры задается в $(X_1X_2X_3)$ уравнением

$$(a_{1,por}/x_1)^2 + (a_{1,por}/x_2)^2 + (a_{3,por}/x_3)^2 = 1,$$

а линейные размеры $a_{1,por}$ и $a_{3,por}$ значительно меньше длины наименьшей полуоси СПК-включения. Прогнозирование эффективных свойств композита проведено в рамках метода эффективного поля [2] с учетом электромеханического взаимодействия СПК-включений и с использованием электромеханических констант СПК ЦГС-19 [13]

> Таблина 2 Table 2

Экспериментальные значения пьезомодуля d_{33}^* (в пКл/Н) и пьезокоэффициента g₃₃^{*} (в мВ·м/Н) некоторых композитов

на основе СПК типа РZТ при комнатной температуре The experimental values of the piezoelectric modulus d_{33}^* (in pC/N), and the piezoelectric coefficient g_{33}^* (in $mV \cdot m/H$) of some composites ł

pased on	SPC of	PZT-type	at the	room	temperature
----------	--------	----------	--------	------	-------------

Композит Composite	m _{pl}	<i>d</i> [*] ₃₃	g*33
"СПК РZТ – PVDF", метод горячего прессования, связность типа $0-3$ [4] "SPC PZT – PVDF", hot pressing method, the connection type of $0-3$ [4]	0,5	13,8	16,1
"СПК РZТ – РVDF" с элементами связности $0-3$ и $1-3$ [6] "SPC PZT – PVDF" with the connectivity elements of $0-3$ and $1-3$ [6]	0,4 0,5	1720 1416	4045 4851
"СПК РZТ — полидиметилсилоксан", связность типа $0-3$ [9] "SPC PZT — polydimethylsiloxane", the connection type of $0-3$ [9]	0,5	25	75
"СПК РZТ — полиамид", связность типа $0-3$ [5] "SPC PZT — polyamide", the connection type of $0-3$ [5]	0,5	28	48
"СПК РZТ — PVDF с углеродными нанотрубками в полимерной матрице, 0,9 объем. %", связность типа $0-3$ [8] "SPC PZT — PVDF with carbon nanotubes in the polymer matrix, $0,9$ volume. %", the connection type of $0-3$ [8]	0,5	38	38
"СПК РZT — жидкокристаллический компонент LCT — полиамид", связность типа $0-3$ [5] "SPC PZT — liquid crystal component LCT — polyamide" the connection type of $0-3$ [5]	0,5	42	65
"СПК РZТ — фторид поливинилиде- на-хлоротрифторэтилен", связность типа $0-3$ [7] "SPC PZT — polyvinylidene fluoride-hlorotri- fluoroethylene", the connection type of $0-3$ [7]	0,4	87	84

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 6, 2015 -

и PVDF [14]. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что пористость полимера играет пассивную роль в формировании пьезоэлектрического отклика при $0,30 \le m_{nl} \le 0,50$, т. е. для достаточно больших объемных концентраций СПК. Для сравнения упомянем данные [15] по 0-3-композиту "СПК типа PbTiO₃ — эпоксидная резина", полученному с помощью диэлектрофореза [16]. Для интерпретации концентрационной зависимости $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ данного композита также использовалась модель [2] сфероидального включения в матрице. При этом согласно [15] *р* ≈ 0,13...0,19, если структурированный композит содержит вытянутые сфероидальные включения, и р ≈ 0,32... 0,50, если композит неструктурированный. Приведенные в табл. 1 значения р близки к оценкам [15] для композита из работы [16].

В табл. 2 приведены продольные пьезокоэффициенты ряда композитов на основе СПК типа РZТ. В литературе не конкретизированы составы СПК-компонентов, поэтому невозможно провести прямое сравнение с данными (см. рис. 1) по новому композиту на основе СПК ЦТС-19. Однако можно утверждать, что композит на основе СПК ЦТС-19 имеет ряд преимуществ по сравнению с композитами из работ [4—6, 8]. Одним из преимуществ нового композита на основе СПК ЦТС-19 является его пьезочувствительность (большие значения $|g_{3j}^*|$) в присутствии полимерного композита с повышенной механической прочностью. Это способствует применениям данного композита в качестве элемента пьезоэлектрических сенсоров.

Заключение

Впервые получен и исследован композит на основе СПК ЦТС-19, при этом в качестве пьезопассивного компонента выступает фторопластовый материал Ф-2МЭ. Для данного композита проведено исследование пьезо- и диэлектрических свойств при изменении объемной концентрации полимера $0.05 \le m_{pl} \le 0.50$ с учетом микрогеометрии и пористости. Показаны особенности концентрационных зависимостей $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$, $d_{3j}^{*}(m_{pl})$ и $g_{3j}^{*}(m_{pl})$ на отдельных участках интервала $0,05 \le m_{pl} \le 0,50$, а также аппроксимация пьезомодулей $d_{3j}^*(m_{pl})$ полиномами четвертой степени во всем данном интервале. При $0,30 \le m_{pl} \le 0,50$ эффективные параметры композита объяснены в рамках модели сфероидального СПК включения в полимерной матрице. Важными преимуществами исследованного композита на основе СПК ЦТС-19 являются большие значения $|g_{3j}^*|$, достигнутые в присутствии полимерного компонента с повышенной механической прочностью.

Авторы благодарны д-ру техн. наук, проф. Панину А. Е., д-ру техн. наук, проф., Нестерову А. А., д-ру техн. наук, проф. Землякову В. Л., канд. физ.мат. наук Еремкину В. В. (ЮФУ, Ростов-на-Дону) и Prof. Dr. C. R. Bowen (University of Bath, Бат, Великобритания) за интерес к тематике исследований композиционных пьезоэлектрических материалов и ценные замечания.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Высокие технологии" ЮФУ в рамках проекта RFMEFI59414X0002.

Список литературы

1. Akdogan E. K., Allahverdi M., Safari A. Piezoelectric composites for sensor and actuator applications // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2005. V. 52, N. 5. P. 746–775.

2. **Topolov V. Yu., Bowen C. R.** Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics. London: Springer, 2009. 202 p.

3. Jayasundere N., Smith B. V. Dielectric constant for binary piezoelectric 0–3 composites // Journal of Applied Physics. 1993. V. 73, N. 5. P. 2462–2466.

4. Venkatragavaraj E., Satish B., Vinod P. R., Vijaya M. S. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites // Journal of Physics D: Applied Physics. 2001. V. 34, N. 4. P. 487–492.

5. **Babu I., van den Ende D. A., de Wit G.** Processing and characterization of piezoelectric 0–3 PZT/LCT/PA composites // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. V. 43, N. 42. P. 425402–10 p.

6. Van den Énde D. A., Bory B. F., Groen W. A., van der Zwaag S. Properties of quasi 1–3 Piezoelectric PZT-epoxy composites obtained by dielectrophoresis // Integrated Ferroelectrics. 2010. V. 114. P. 108–118.

7. Choi Y. J., Yoo M.-J., Kang H.-W. et al. Dielectric and piezoelectric properties of ceramic-polymer composites with 0-3connectivity type // Journal of Electroceramics. 2013. V. 30, N. 1. P. 30-35.

8. **Guan X., Zhang Y., Li H., Qu J.** PZT/PVDF composites doped with carbon nanotubes // Sensors and Actuators A. 2013. V. 194. P. 228–231.

9. **Babu I., de With G.** Highly flexible piezoelectric 0–3 PZT-PDMS composites with high filler content // Composites Science and Technology. 2014. V. 91, N. 1. P. 91–97.

10. Лущейкин Г. А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. 176 с.

11. Баскин З. Л., Шабалин Д. А., Выражейкин Е. С., Дедов С. А. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. 52, № 3. С. 13—23.

12. **Φτοροπласт-2MЭ** (Φ-2M**Э**) — TY 2213-028-00203521—97. URL: http://www.ntcp.ru/work/library/5078/4313.

13. Хорошун Л. П., Маслов Б. П., Лещенко П. В. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 208 с.

14. Levassort F., Lethiecq M., Millar C., Pourcelot L. Modeling of highly loaded 0–3 piezoelectric composites using a matrix method // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 1998. V. 45, N. 6. P. 1497–1505.

15. Криворучко А. В. Эффекты комбинирования физических свойств и ориентационные эффекты в сегнетоактивных композитах: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук по спец. 01.04.07. Воронеж, 2009. 22 с.

16. Wilson S. A., Maistros G. M., Whatmore R. W. Structure modification of 0–3 piezoelectric ceramic/polymer composites through dielectrophoresis // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. V. 38, N. 2. P. 175–182.

P. A. Borzov¹, Postgraduate Student, V. Yu. Topolov¹, Corresponding Member of RANH, Professor,

e-mail: vutopolov@sfedu.ru, piezo@sfedu.ru, A. A. Vorontsov^{1, 2}, Leading Specialist, O. E. Brill^{1, 2}, Technologist ¹ Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

² NKTB "Piezopribor"

Piezoelectric Response and Microgeometric Features of a New Composite Based on ZTS-19 Ferroelectric Ceramics

For the first time a piezo-active composite comprising ZTS-19 ferroelectric ceramics with big volume fractions (from 50 up to 95 %) was obtained and studied. F-2ME, a fluorine-containing polymer, was used as a piezo-passive component with small elastic moduli and dielectric permittivity. Piezoelectric and dielectric properties of the new composite were analyzed with taking into account the specific features of its microgeometry, and its properties were compared with those of PZT-based previously studied composites. In case when the volume fractions of the polymer component accounted for 30–50 %, the effective parameters of the composite were interpreted in terms of the model of a spheroidal ferroelectric ceramic inclusion in a polymer medium. The main advantage of the new composite based on ZTS-19 consists in big values of the piezoelectric coefficients $|g_{3j}^*|$ achieved in the presence of a polymer with a high mechanical strength. Increase of $|g_{3j}^*|$ was recorded at relatively small volume fractions of the polymer component, and such a piezoelectric performance has no analogues in literature. Big values of $|g_{3j}^*|$ are important for various applications related to piezoelectric sensitivity.

Keywords: poled ferroelectric ceramics, ZTS-19, fluorine-containing polymer, F-2ME, piezoelectric coefficients, piezoelectric sensitivity, microgeometry of a composite

Introduction

Piezoelectric elements of ferroelectric ceramics (SPC) of PZT type have gained widespread in the engineering. The piezoactive composite materials [1, 2] are being developed to improve the mechanical and electrical parameters of such ceramics, which can have the varied composition, microgeometry and other characteristics. The most widely used composite is "SPC – polymer" with the elements of connectivity 0-3 [3-9], 1-3 [6], 2-2 and 3-3 [1, 2].

Among the polymers, the most interesting are those having ferroelectric and piezoelectric properties, high mechanical strength, etc. In particular, the polymers with a relatively high mechanical strength include fluoroplastics [10, 11]. The interest to the piezoactive composites containing polytetrafluoroethylene (PTFE), is related with their physical properties, as well as with the limited experimental data on the concentration dependences of these properties, on the micro-geometry of the samples and the conditions of their polarization.

The analysis of the properties of the composites is often limited by a specific coherence of the microgeometry, and as the volume concentration of SPC acts as a variable [1-6] — from a few to dozens of percent. The purpose of the article is to consider the features of the piezoelectric properties and micro-geometry of the composite based on SPC of PZT-type at changing of the volume concentration of polytetrafluoroethylene in the range of $0,05 \le m_{pl} \le 0,50$.

Production of composite samples

Fluorine plastic F-2ME is characterized by the greatest among the fluoropolymers breaking strength and in β -phase it has ferroelectric and piezoelectric properties [1, 10–12], but obtaining of a stable β -phase is associated with a number of technological problems. Therefore, the F-2ME we will considered as a piezo-passive material in our study. PZT-19 ceramics with a known set of electromechanical constants was selected as the SPC component [2, 13].

A technique based on a mixing of SPC and polymer powders followed by solidification of the polymer matrix under certain temperature conditions was used in manufacture of the models of a new piezo-composite based on PZT-19. The components were mixed by trituration in a mortar until a homogeneous mass. After this, the mixture was sieved through a sieve with the holes diameter of 0,25 mm, and was filled in a mold with the diameter of 22,8 mm. The compaction was carried out under the pressure applied to the workpiece of 60 MPa, thus the dry compaction was used. The sample without removing it from the mold was placed in an oven with load on the punch about 0,1 MPa, which was further followed by sintering and curing. The exposure time was 0,5 h, and the highest temperature T_n was 498 K. Fluorine plastic F-2ME at normal atmospheric pressure melts near 423 K [11], therefore when the temperature lowers from T_n , it effectively binds the particles of PZT-19 and promotes their fairly evenly distribution within a polymeric medium. The sample sintered and cooled to the room temperature, was removed from the mold and the initial measurements were conducted. The adhesive aluminum technical foil by "Unibob" company was used as the electrodes, which were applied to the samples. The polarization of the samples was carried out in silicon oil for 40 min with simultaneous heating to 343 K. In this case, the electric field strength E was set in the range of E = 3,40 MW/m ($m_{pl} = 0,05$) to E = 3,82 MW/m ($m_{pl} = 0,50$). The electrical parameters of polarized samples were measured after at least seven days after polarization, i.e., the process led to a decrease in the residual polarization and stabilization of properties of the samples after active relaxation of the ferroelectric domains in the SPC crystallites. Furthermore, the study of the samples' microgeometry features in a wide range of m_{nl} was performed using raster scanning electron microscope JEOL-6390LA.

Effective parameters and micro-geometry of the composite

The concentration dependences of the effective properties (fig. 1) and changes in the micro-geometry of the composite (fig. 2) show that the introduction of relatively small amounts of F-2ME (0,05 $< m_{pl} < 0,15$) significantly affects on the piezoelectric and dielectric response. In addition, the porosity of the samples Π slowly decreases (curve 3 in fig. 1, c), that is caused by a decrease in the volume fraction of the particles of PZT-19 in the sample. With decreasing of volume fraction of SPC particles, the amount of crystallite pores (grains) also decreases, as well as the interfacial areas between the components decreases, which promote the decrease in the amount of boundary pores. In our opinion, these microgeometrical changes are mainly determine the nonmonotonic character of the dependence of the dielectric constant of a mechanically free sample $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ (fig. 1, *a*) and the behavior of the coefficients $d_{33}^*(m_{pl})$ (curve 1 in fig. 1, b) and $g_{33}^*(m_{pl})$ (curve 1 in fig. 1, c), and which characterize the piezoelectric sensitivity of a composite along the polarization axis OX_3 . The named nonmonotonicity $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ and decrease in $d_{33}^*(m_{pl})$ may be associated with the polymer layers that prevent higher piezoactivity of the samples and reduce the piezoelectric contribution of [2] into $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$.

When $m_{pl} = 0,15...0,30$, the equalization of the curves $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ and $d_{33}^{*}(m_{pl})$ occurs with minor changes to the configuration of the curve $d_{31}^*(m_{pl})$ (see. fig. 1, *a* and 1, *b*), i.e. the response of the samples along axis OX_3 is less dependent on the polymer component and on the porosity. When $m_{pl} = 0.35...050$, the notable decrease of a $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ (fig. 1, a) and $d_{33}^*(m_{pl})$ (curve 1 in fig. 1, b) is observed, which is accompanied by the changes in micro-geometry of the samples (comparison of figs. 2, f, g and h). In our opinion, with increase of m_{pl} , the role of polymer layers surrounding the SPC inclusions increases. The composite samples look more "friable", the links between SPC-areas become interrupted, and they become more difficult to polarize. Probably, the proportion of ceramic regions increases, which have low piezoactivity (small residual polarization) and lead to decrease in $d_{33}^*(m_{pl})$, and, consequently, to decrease in $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl})$ due to the electromechanical links [2]. Therewith, that the anisotropy of piezoelectric modules $d_{33}^*(m_{pl})/d_{31}^*(m_{pl})$ remains relatively small, as in SPC PZT-19 in the studied range m_{nl} .

 $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ significantly affects on the non-monotonic behavior of the coefficients $g_{3j}^* = d_{3j}^* / \varepsilon_{33}^{*\sigma}$ (curves *1* and *2* in fig. 1, *c*). The monotonic decrease in porosity Π (curve *3*) serves as a factor stabilizing g_{3j}^* due to a certain decrease

of $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ in comparison with $\varepsilon_{33}^{(1),\sigma}$ of the monolithic samples. Near $m_{pl} = 0,05$, the conditions $g_{33}^*/g_{33}^{(1)} \approx 2,9$ and $g_{31}^*/g_{31}^{(1)} \approx 2,1$ are true, where $g_{3j}^{(1)}$ — the SPC piezocoefficients. These conditions becomes achieved in composite samples with the porosity $\Pi \approx 0,2$ (curve 3 in fig. 1, c). It should be noted, that the increase of $|g_{3j}^*|$ at relatively low volume concentrations of the polymer component in piezoactive composites was not previously considered.

The piezoelectric moduli d_{3j}^* (curves *1* and *2* in fig. 1, *b*) are approximated by polynomials of the fourth degree in the range of $0.05 \le m_{pl} \le 0.50$:

$$d_{33}^{*}(m_{pl}) = 78,8 - 578m_{pl} + 2690m_{pl}^{2} - 5410m_{pl}^{3} + 3870m_{pl}^{4} \text{ (in pC/N)}$$

and

$$d_{31}^{*}(m_{pl}) = -19,2 + 82,9m_{pl} - 452m_{pl}^{2} + 1100m_{pl}^{3} - 888m_{pl}^{4} \text{ (in pC/N)}.$$

Interpretation of the concentration dependences of the effective parameters of the composite within one micromechanical model is problematic because of the many microgeometrical features in some parts of the interval $0,05 \le m_{pl} \le 0,50$.

Forecasting and benchmarking of the effective parameters

Forecasting of the effective parameters of the composite (table 1) within the model [2] of the spheroidal SPCinclusion in an extended polymer matrix was conducted for $0,30 \le m_{pl} \le 0,50$. The composite "SPC — polymer" is characterized by a uniform distribution of inclusions in a polymer matrix and by 0–3 connectivity (monolithic polymer matrix) or by 0–3–0 connectivity (porous polymer matrix). It is assumed that the inclusions have substantially same size, and their spheroidal shape is defined by the equation:

$$(x_1/a_1)^2 + (x_2/a_2)^2 + (x_3/a_3)^2 = 1$$

in the axes of the Cartesian coordinate system $(X_1X_2X_3)$ of the sample, where a_1 , $a_2 = a_1$ and a_3 — the lengths of the semi-axes of the spheroid. The vector of the residual polarization of each SPC is co-directed with the axis of coordinates OX_3 . An important geometrical parameter of an inclusion is the ratio of the lengths of its semiaxes $\rho = a_1/a_3$. The porous polymer is characterized by a uniform distribution of air spheroidal pores with a length ratio of the semiaxes of $\rho_{por} = a_{1,por}/a_{3,por}$ and a volume concentration m_{por} . The shape of the pores is defined in $(X_1X_2X_3)$ by the equation

$$a_{1,por}/x_1)^2 + (a_{1,por}/x_2)^2 + (a_{3,por}/x_3)^2 = 1,$$

and the linear dimensions a_1 , por and a_3 , por are much shorter than the length of the shorter semiaxe of SPC ins clusion. Prediction of properties of the composite was shown in the method of an effective field [2] taking into accaunt the electromechanical interaction of SPC inclusions and using the SPC electromechanical constants of PZT-19 [13] and PVDF [14]. Table 1 shows that the porosity of the polymer plays a passive role in formation of the piezoelectric response for sufficiently large volume concentrations of SPC ($0,30 \le m_{pl} \le 0,50$). For comparison, let us mention the data [15] for 0–3 composite "SPC of type PbTiO₃ type – epoxy rubber", obtained via dielectrophoresis [16]. The model [2] was also been used for interpretation of the concentration dependence $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ of this composite. According to [15], $\rho \approx 0,13...0,19$ if the structured composite comprises elongated spheroidal inclusions, and $\rho \approx 0,32...0,50$ if the composite is unstructured. The given values of ρ are close to the estimates [15] for the composite of [16].

Table 2 shows the longitudinal piezoelectric coefficients of a number of composites based on PZT-type SPC. The special-purpose literature does not specify the compositions of SPC components, so it is impossible to carry out a direct comparison with fig. 1 for composite based on PZT-19 SPC. It can be argued that the composite based on PZT-19 SPC has a number of advantages in comparison with the composite based of works [4–6, 8]. One of the advantages of a composite based on PZT-19 SPC is its piezoelectric sensitivity (over $|g_{3j}^*|$) in the presence of the polymeric component with higher mechanical strength. This facilitates its use as an element of the piezoelectric sensors.

Conclusion

The composite on the base of PZT-19 SPC was firstly obtained and studied, where PTFE material F-2ME acts as a piezo-passive component. The piezoelectric and dielectric properties at changing of the volume concentration of the polymer $0.05 \le m_{pl} \le 0.50$ taking into account micro-geometry and porosity were studied for it. The features of the concentration dependences $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m_{pl}), d_{3j}^{*}(m_{pl})$ and $g_{3i}^*(m_{pl})$ in some parts of the interval $0.05 \le m_{pl} \le 0.50$ were shown, as well as approximation of piezoelectric moduli $d_{3j}^*(m_{pl})$ of the fourth degree polynoms in a given interval. At $0,30 \le m_{pl} \le 0,50$, the effective parameters of the composite are explained in the framework of the model of spheroidal SPC inclusion in the polymer matrix. The important advantages of the composite based on PZT-19 SPC are high $|g_{3j}^*|$, achieved in the presence of the polymer component with high mechanical strength.

The authors are grateful to Doctor of Engineering, Prof. Panitch A. E.; Prof. Nesterov A. A.; Doctor of Engineering, Prof Zemlyakov V. L.; Ph. D. of Physical and Mathematical Sciences Eremkin V. V. (Southern Federal University, Rostov-on-Don) and Prof. Dr. C. R. Bowen (University of Bath, Bath, UK) for their valuable comments and interest in the subject of research of composite piezoelectric materials.

The work was carried out using equipment of Common Use Center "High Technologies" of SFU in the framework of the project RFMEFI59414X0002.

References

1. Akdogan E. K., Allahverdi M., Safari A. Piezoelectric composites for sensor and actuator applications. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.* 2005. V. 52, N. 5. P. 746–775.

2. **Topolov V. Yu., Bowen C. R.** *Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics.* London: Springer, 2009. 202 p.

3. Jayasundere N., Smith B. V. Dielectric constant for binary piezoelectric 0–3 composites. *Journal of Applied Physics*. 1993. V. 73, N. 5. P. 2462–2466.

4. Venkatragavaraj E., Satish B., Vinod P. R., Vijaya M. S. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2001. V. 34, N. 4. P. 487–492.

5. **Babu I., van den Ende D. A., de Wit G.** Processing and characterization of piezoelectric 0–3 PZT/LCT/PA composites. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2010. V. 43, N. 42. P. 425402–10 p.

6. Van den Ende D. A., Bory B. F., Groen W. A., van der Zwaag S. Properties of quasi 1—3 piezoelectric PZT-epoxy composites obtained by dielectrophoresis. *Integrated Ferroelectrics*. 2010. V. 114. P. 108–118.

7. Choi Y. J., Yoo M.-J., Kang H.-W. et al. Dielectric and piezoelectric properties of ceramic-polymer composites with 0–3 connectivity type. *Journal of Electroceramics.* 2013. V. 30, N. 1. P. 30–35.

8. Guan X., Zhang Y., Li H., Qu J. PZT/PVDF composites doped with carbon nanotubes. *Sensors and Actuators A.* 2013. V. 194. P. 228–231.

9. **Babu I., de With G.** Highly flexible piezoelectric 0–3 PZT-PDMS composites with high filler content. *Composites Science and Technology.* 2014. V. 91, N. 1. P. 91–97.

10. Lushcheykin G. A. Polimernye pyezoaelektriki [Polymer piezoelectrics]. Moscow: *Khimiya*, 1990. 176 p. (in Russian).

11. Baskin Z. L., Shabalin D. A., Vyrazheykin E. S., Dedov S. A. Assortment, svoystva i primenenie ftorpolimerov Kirovo-Chepetskogo khimicheskogo kombinata [Range, properties and application of fluor-containing polymers from the Kirovo-Chepets chemical group of enterprises]. *Rossiysky Khimichesky Zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleyeva*). 2008. V. 52, N. 3. P. 13–23 (in Russian).

12. *Ftoroplast-2ME* (F-2ME) — TU 2213-028-00203521—97. Availble per http://www.ntcp.ru/work/library/5078/4313 (in Russian).

13. Khoroshun L. P., Maslov B. P., Leshchenko P. V. Prognozirovanie aeffektivnykh svoystv pyezoaktivnykh kompozitnykh materialov [Prediction of effective properties of piezo-active composite materials]. Kiev: Naukova Dumka, 1989. 208 p. (in Russian).

14. Levassort F., Lethiecq M., Millar C., Pourcelot L. Modeling of highly loaded 0–3 piezoelectric composites using a matrix method. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.* 1998. V. 45, N. 6. P. 1497–1505.

15. **Krivoruchko A. V.** *Aeffekty kombinirovaniya fizicheskikh svoystv i orientatsionnye aeffekty v segnetoaktivnykh kompozitakh* [Effects of combination of physical properties and orientation effects in ferroelectric-based composites]: Abstract of thesis, Cand. Sci. (Phys. & Math.), spec. 01.04.07. Voronezh, 2009. 22 p. (in Russian).

16. Wilson S. A., Maistros G. M., Whatmore R. W. Structure modification of 0–3 piezoelectric ceramic/polymer composites through dielectrophoresis. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2005. V. 38, N. 2. P. 175–182.

Элементы MHCT Micro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 681.785

А. В. Кулаков¹, чл.-корр. РАН, зам. директора, **А. А. Алтухов**³, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., **В. С. Фещенко**², канд. физ.-мат. наук, нач. лаб., **В. А. Шепелев**², науч. сотр. ¹ ΦГБНУ "Экспертно-аналитическии центр" Министерства образования и науки, г. Москва, ² ООО "ПТЦ "УралАлмазИнвест", г. Москва,

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ АЛМАЗНОГО ФОТОДЕТЕКТОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Поступила в редакцию 16.02.2015

Представлен одноэлементный УФ фотодетектор на основе алмаза, который может быть применен в спектрофотометрической аппаратуре при анализе многокомпонентных смесей. Исследована зависимость его спектральной характеристики фоточувствительности от значения прикладываемого напряжения смещения. Рассмотрена возможность использования подобных фотодетекторов для систем анализа состава многокомпонентных смесей.

Ключевые слова: алмаз, многокомпонентная смесь, УФ излучение, УФ фотодетектор, спектрофотометрическая аппаратура, управление спектром фоточувствительности

Введение

Развитие фотоприемной и спектрометрической аппаратуры с расширением спектра регистрируемого излучения в УФ область [1] необходимо в связи с ее применениями в медицине, экологическом мониторинге, ЖКХ и т. д. Совершенствование этой аппаратуры диктует требования к характеристикам полупроводниковых УФ фотодетекторов, эксплуатационным и конструкционным характеристикам аппаратуры и ее отдельных узлов.

Функционирование фотоприемной и спектрометрической аппаратуры, анализирующей вещества в исследуемом пространстве, связано с использованием шаговых двигателей и таких оптикомеханических и оптико-электронных узлов, как дифракционные решетки и многоэлементные фотоприемные устройства.

Решение проблемы сложности данной аппаратуры может заключаться в использовании фотодетекторов с варьируемой спектральной характеристикой фоточувствительности вместе с соответствующим математическим аппаратом. В данной работе представлен одноэлементный УФ фотодетектор на основе алмаза с зависящей от значения подаваемого напряжения смещения спектральной характеристикой фоточувствительности. В работе также рассмотрена задача анализа многокомпонентных смесей с использованием подобных фотодетекторов.

УФ фотодетектор на основе алмаза

Одноэлементный УФ фотодетектор на основе алмаза изготовлен в Производственно-технологическом центре "УралАлмазИнвест" по собственной технологии [2]. Фотодетектор условно можно назвать "сэндвичным" благодаря технологии его производства с последовательным созданием слоев металлов на передней и задней сторонах пластины алмаза (рис. 1). Полупрозрачный слой платины 1



Рис. 1. Схема расположения слоев металлов на алмазной пластине УФ фотодетектора: 1 — слой платины; 2 — УФ излучение; 3 — пятно алюминия для сварки контактного провода; 4 — алмазная пластина; 5 — алюминиевый слой

Fig. 1. Location of metal layers on the diamond plate of UV-photodetector: 1 - platinum layer; 2 - UV radiation; 3 - aluminum spot for welding of the contact wire; 4 - diamond plate; 5 - aluminum layer



Рис. 2. Спектральные характеристики алмазного УФ фотодетектора, полученные при подаче различных напряжений смещения: *a* — трехмерный график; *b* — спектральная характеристика — сечение графика

на передней пластине служит в качестве освещаемого электрода и имеет достаточное пропускание в спектральной области чувствительности УФ фотодетектора. Пятно алюминия *3* на слое платины служит промежуточным технологическим звеном



Рис. 3. Относительные спектральные характеристики алмазного УФ фотодетектора, полученные при подаче различных значений напряжения смещения

Fig. 3. The relativespectral characteristics of the diamond UV-photodetector in the process of applying of different bias voltages для сварки контактной проволоки. Алюминиевый слой 5 на задней стороне пластины служит в качестве второго электрода [3].

Экспериментальные результаты

Была проведена серия измерений спектральных характеристик фоточувствительности УФ фотодетектора на основе алмаза 2а-типа при значениях напряжений смещения между электродами 0...150 В с шагом 10 В при переходе от спектра к спектру. Полученные характеристики приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, фотодетектор имеет сложную зависимость формы спектральной характеристики и значения фотосигнала от напряжения смещения [4, 5]. Зависимость формы спектральной характеристики от напряжения смещения лучше отображена на трехмерном графике, представленном на рис. 3, собранном из относительных

спектральных характеристик, т. е. нормированных на максимум фотосигнала для каждого подаваемого напряжения смещения.

Использование алмазных фотодетекторов при анализе многокомпонентных смесей

Возможность управления спектральным распределением чувствительности алмазных фотодетекторов через варьирование напряжения смещения открывает пути для создания систем распознавания состава многокомпонентных смесей. В обшем виде задачу распознавания можно описать следующим образом. Пусть излучение со спектральным составом $\varphi_0(\lambda)$ проходит через среду, состоящую из *п* компонент, каждая из которых характеризуется собственным спектром коэффициента экстинкции $K_i = \alpha_i(\lambda) d_i$, а спектр прошедшего излучения $\phi(\lambda)$ может быть, согласно закону Бугера— Ламберта-Бэра, представлен в виде произведения $\varphi(\lambda) = \varphi_0(\lambda) \mathbf{e}^{-K_1} \cdot \ldots \cdot \mathbf{e}^{-K_n}$. Параметр d_i описывает зависимость величины К; от концентрации, парциального объема компоненты и других параметров, не известных заранее для каждого варианта исследуемой смеси. При этом предполагается, что формы спектральных распределений $\alpha_i(\lambda)$ для всех ис-

комых компонентов известны.

Fig. 2. The spectral characteristics of the diamond UV-photodetector at different bias voltages: a — three-dimensional graphics; b — spectral characteristics — a section of the chart

Отклик фотодетектора со спектральной чувствительностью $S_U(\lambda)$ на падающее излучение $\varphi(\lambda)$ при каждом выбранном значении напряжения смещения U составит

$$I_U = \int S_U(\lambda) \varphi_0(\lambda) \mathbf{e}^{-\sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda) d_i} d\lambda.$$

Если измерить ток фотодетектора при *n* различных значениях напряжения смещения *U*, то, подставляя полученные значения I_U в левые части этих уравнений и соответствующие каждому *U* распределения $S_U(\lambda)$ в их правых частях, получим *n* уравнений для *n* неизвестных d_i . Очевидно, что независимость уравнений должна обеспечиваться несовпадением $S_U(\lambda)$ для всех выбранных значений напряжений смещения *U*. Полученные таким образом значения $d_1, ..., d_n$ позволяют оценить их парциальное содержание в смеси искомых компонентов.

Заключение

Экспериментально получены и представлены спектральные характеристики фоточувствительности одноэлементного алмазного УФ фотодетектора при различных напряжениях смещения. При этом отмечено, что форма спектра фоточувствительности зависит от значения этого напряжения.

Описана общая задача использования фотодетекторов с варьируемыми спектральными характеристиками фоточувствительности для систем анализа состава многокомпонентных смесей. Отмечено, что для вычисления парциального содержания некоторого количества компонентов смеси требуются измерения отклика фотодетектора при не меньшем числе значений подаваемого напряжения смещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.579.21.0047, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57914X0047).

Список литературы

1. Altukhov A. A., Kireev V. A., Kirilin N. M. et al. Ultraviolet Photodetectors Fabricated on Natural-Diamond Substrates for Optoelectronic Systems // J. of Comm.Tech. and Electr. 2006. N. 51. P. 1437–1440.

2. **Mityagin A. Feshchenko V. S.** UV Photodetectors Based on Natural Diamond. Odessa: Politehperiodika. 2013. 128 p.

3. Шепелев В. А., Алтухов А. А., Фещенко В. С. Солнечно-слепые датчики УФ излучения на основе природного алмаза 2а-типа // Сборник докладов Х научно-технической конференции "Молодежь в науке". г. Саров. 2011. С. 500—502.

4. Шепелев В. А., Алтухов А. А., Фещенко В. С. Исследование процессов в алмазных датчиках УФ излучения на основе спектрально-вольт-амперных характеристик // Сборник докладов Х научно-технической конференции "Молодежь в науке". г. Саров. 2011. С. 503—506.

5. Шепелев В. А., Алтухов А. А., Буробин В. А. и др. Одноэлементные и многоэлементные детекторы УФ излучения на основе широкозонных (алмаз и карбид кремния) материалов // XXIII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Труды конференции. г. Москва. 2014. С. 237—240.

A. V. Kulakov¹, Corresponding Member of RAS, Deputy Director, **A. A. Altukhov**², Ph. D., Senior Researcher, **V. S. Feshchenko**², Ph. D., Head of Laboratory, **V. A. Shepelev**², Researcher

¹ Expert-analical Centre of the Ministry of Education and Science of RF, Moscow

² PTC UralAlmazInvest Co., Moscow

Feasibility of Control of the Spectral Characteristics of a Diamond-based UV Photodetector and Its Application for Analysis of the Multicomponent Mixtures

The authors present a single-pixel UV diamond-based photodetector, which can be used with spectrophotometer equipment for analysis of the multicomponent mixtures. They studied the dependency of its photosensitivity spectrum on the value of the applied voltage. They also considered feasibility of application of such photo detectors for the systems of compositional analysis of the multicomponent mixtures.

Keywords: diamond, multicomponent mixture, UV irradiation, UV photodetector, spectrometric equipment, control of the photosensitivity spectrum

Introduction

Development photodetection and spectrometric equipment due to spreading of the spectrum of detected radiation into the UV-region [1] is necessary in connection with its application in medicine, environmental monitoring, housing and utility sector, etc. Improvement of equipment's performance dictates new requirements to characteristics of the semiconductor UV-photodetectors, its operational and structural characteristics, its individual components. Functioning of the equipment, analyzing the substances in the test space is associated with the use of stepper motors, optomechanical and optoelectronic components (diffraction grids and multielement photodetectors).

Solution of hardware complexity may include in the use of photodetectors with the variable spectral photosensitivity characteristic with appropriate mathematical technique. This paper presents a single-element UV-photodetector based on the diamond with the spectral photosensitivity characteristic, which depends on the input bias voltage. The task of analysis of multicomponent mixtures using these photodetectors was also reviewed.

Diamond based UV-photodetector

A single-element UV-photodetector based on diamond was manufactured in the Industrial-technological center UralAlmazInvest on its own technology [2]. The photodetector can be called "sandwich"-type due to the technology of consistent creation of the metal layers on the frontal and back sides of the diamond plate (fig. 1). The translucent layer of platinum I on the front plate cerves as the illuminated electrode and has a sufficient transmittance in the spectral sensitivity range of the photodetector. The aluminum spot 3 on the platinum layer is an intermediate chain for welding of the contact wire. The aluminum layer 5 on the back side of the plate serves as the second electrode [3].

Experimental results

A series of measurements of the spectral characteristics of photosensitivity of the UV-photodetector based on diamond of 2a-type with the bias voltage between the electrodes of 0...150 V with the step of 10 V in transition from spectrum to spectrum. As can be seen from fig. 2, the photodetector has a complex dependence of the spectral characteristics and photosignal on the bias voltage [4, 5]. The first dependence is preferably displayed on a three-dimensional graph (fig. 3), assembled from the relative spectral characteristics, i.e., normalized to the maximum of photosignal for each bias voltage.

Use of diamond photodetectors in the analysis of multicomponent mixtures

The ability to control the spectral distribution of the sensitivity of the diamond photodetectors through variation of the bias voltage opens the way for creation of the systems of multicomponent mixtures recognition. In general terms, the task can be described as follows. Let us assume that the spectral composition of the radiation $\varphi_0(\lambda)$ passes through the medium of *n* components, each of which is characterized by its own spectrum of extinction coefficient $K_i = \alpha_i(\lambda)d_i$. The spectrum of the transmitted radiation $\varphi(\lambda)$ can be represented as the following product $\varphi(\lambda) = \varphi_0(\lambda) \mathbf{e}^{-K_1} \cdot \ldots \cdot \mathbf{e}^{-K_n}$, according to the Bouguer—Lambert—Beer law. The parameter d_i describes the de-

pendence of K_i on the concentration, the partial volume of the component and other parameters, which are previously not known for each variant of a mixture. It is assumed, that the shape of the spectral distributions $\alpha_i(\lambda)$ for the required components are known.

The response of the photodetector with spectral sensitivity $S_U(\lambda)$ to incident radiation $\varphi(\lambda)$ at each selected bias voltage U, will be

$$I_U = \int S_U(\lambda) \varphi_0(\lambda) \mathbf{e}^{-\sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda) d_i} d\lambda.$$

If to measure the current of the photodetector at n of different bias voltages U, then substituting I_U into the left sides of the equations and the distributions $S_U(\lambda)$ corresponding to each U in their right sides, we obtain n equations for n unknowns d_i . It is obvious that the independence of the equations must be provided by mismatching of $S_U(\lambda)$ for all selected bias voltages U. The values $d_1, ..., d_n$ allow to evaluate their partial content in a mixture of the desired components.

Conclusion

The spectral characteristics of photo sensitivity of the single-element diamond UV-photodetector at different bias voltages were experimentally obtained and shown. It was noted, that the shape of the photosensitivity spectrum depends on it.

The general problem of use of the photodetectors with varying spectral characteristics of photosensitivity for analysis of the multicomponent mixtures was described. The measurement of the photodetector's response at values not less than the number of values of the applied bias voltage is required to calculate the partial content of a number of components in the mixture.

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement N 14.579.21.0047, unique identifier of the applied research RFMEF157914X0047).

References

1. Altukhov A. A., Kireev V. A., Kirilin N. M. at. al. Ultraviolet Photodetectors Fabricated on Natural-Diamond Substrates for Optoelectronic Systems. *J. of Comm. Tech. and Electr.* 2006. N. 51. P. 1437–1440.

2. Mityagin A., Feshchenko V. S. UV Photodetectors Based on Natural Diamond. Odessa: Politehperiodika. 2013. 128 p.

3. Shepelev V. A., Altukhov A. A., Feshchenko V. S. Solnechno-slepie datchiki UF izluchenia na osnove prirodnogo gaza. *Sbornik dokladov X nauchno-tekhnicheskoj konferentcii* "*Molodyozh' v nauke*", Sarov, 2011. P. 500–502 (in Russian).

4. Shepelev V. A., Altukhov A. A., Feshchenko V. S. Sbornik dokladov X nauchno-tekhnicheskoj konferentsii "Molodyozh' v nauke", Sarov, 2011. P. 503–506 (in Russian).

5. Shepelev V. A., Altukhov A. A., Burobin V. A., Feshchenko V. S., Talipov N. K. "Trudy XXIII Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferentsii po fotoehlektronike i priboram nochnogo videniya, Moscow, 2014". P. 237–240 (in Russian). УДК 621.317.39.084.2

Е. А. Белогуров¹, аспирант, e-mail: e.belogurov@gmail.com, **В. В. Хатько**¹, д-р физ.-мат. наук, проф., **Г. Горох**², канд. техн. наук, зав. НИЛ "Нанотехнологии", **А. И. Захлебаева**², аспирант,

О. Г. Реутская³, инженер-технолог, **И. А. Таратын³**, канд. техн. наук, нач. управления "Микромеханика" ¹ Белорусский национальный технический университет, г. Минск,

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

³ ОАО "Минский НИИ Радиоматериалов", г. Минск

МАЛОМОШНЫЙ ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЕ**

Поступила в редакцию 24.01.2015

Представлены технология изготовления газового сенсора с наноструктурированной двухслойной диэлектрической мембраной на кремнии и характеристики изготовленного сенсора. Выбор корректной математической модели обеспечивает хорошее совпадение расчетных вольт-амперных характеристик сенсора с экспериментальными и позволяет оценить влияние пористости диэлектрической мембраны на изменение потребляемой мощности сенсора, температуры его чувствительного слоя и возникающих здесь термомеханических напряжений. Показано, что диапазон температур нагрева чувствительного слоя сенсора 150...350 °C, в котором регистрируется сенсорный отклик к 1 ррт CO, обеспечивается при потребляемой мощности сенсора от 5,0 до 15,5 мВт.

Ключевые слова: полупроводниковый газовый сенсор, двухслойная наноструктурированная мембрана, пористый анодный оксид алюминия

Введение

Последние два десятилетия большое внимание уделяется разработке газовых сенсоров новых типов, позволяющих измерять очень малые концентрации загрязняющих веществ в окружающей среде. Газовые сенсоры рассматривают как один из вариантов химических сенсоров, где в качестве чувствительного слоя, обеспечивающего формирование аналитического сигнала, используют каталитические и полупроводниковые материалы. Одним из наиболее широко применяемых для этих целей типов сенсора является химически резистивный газовый сенсор, чувствительный слой которого может быть сформирован в виде тонких или толстых полупроводниковых пленок.

При изготовлении газовых сенсоров с наноразмерными металлооксидными чувствительными слоями необходимо на поверхности кремниевых или диэлектрических подложек сформировать нанопористые высокоупорядоченные диэлектрические слои. Для этой цели, как правило, используют нанопористый анодный оксид алюминия (AOA). Впервые пленки нанопористого анодного оксида алюминия на кремниевых подложках были использованы в 2002 г. при изготовлении газового сенсора для детектирования NH₃ в условиях влажной атмосферы [1]. Спустя несколько лет данный подход нашел развитие при создании газового сенсора с чувствительным слоем из WO₃ для детектирования оксидов азота (NO_x) [2, 3]. При этом газовые сенсоры NO_x формировались на монолитных кремниевых подложках с тонкой пленкой нанопористого анодного оксида алюминия толщиной порядка 1 мкм, использующейся как основа для осаждаемого газочувствительного слоя.

Поскольку одним из перспективных направлений при изготовлении маломощных полупроводниковых газовых сенсоров является использование технологии микромеханической обработки кремния [4, 5], в настоящей работе разработан технологический маршрут изготовления сенсора с двухслойной наноструктурированной диэлектрической мембраной на кремниевой подложке. Здесь же представлены результаты моделирования термомеханических свойств газового сенсора, содержащего двухслойную диэлектрическую мембрану из нитрида кремния и АОА и исследованы его основные функциональные характеристики.

Изготовление газового сенсора на кремниевой подложке, содержащей двухслойную диэлектрическую мембрану из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия

Технологический маршрут изготовления газового сенсора на двухслойной диэлектрической мембране из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия состоит из трех технологических блоков, каждый из которых включает определенную последовательность технологических операций.

Первый блок был связан с созданием двухслойной диэлектрической мембраны. В качестве исходной подложки использовали кремниевые пластины КБД 4,5 (100), на поверхность которых после



Рис. 1. Технология изготовления маломощного газового сенсора с наноструктурированной диэлектрической мембраной: I - Si (100); $2 - Si_x N_y$; 3 - AOA; 4 - Pt; 5 - V; 6 - парафин; $7 - пластина-спутник; <math>8 - In_2O_3$ -GaO₂; a - нанесение диэлектрика, фотолитография, ПХТ $Si_x N_y$, щелочное травление Si; b - напыление и анодирование Al; c - напыление Pt, фотолитография и ионно-лучевое травление, формирование Pt контактов и Pt нагревателя; d - маскирование планарной стороны мембраны V, закрепление на пластине-спутнике с помощью парафина, кислотное травление Si до мембраны; e - удаление маскирующего слоя; f - нанесение чувствительного слоя In_2O_3 -GaO₂

Fig. 1. Production of low-power gas sensors with nanostructured dielectric membrane: 1 - Si (100); $2 - Si_x N_y$; 3 - AOA; 4 - Pt; 5 - V; 6 - wax; $7 - companion plate; <math>8 - In_2O_3 - GaO_2$; $a - application of the dielectric, photolithography, plasma-chemical etching of <math>Si_x N_y$, alkaline etching of Si; b - spattering and anodizing of Al; c - spattering of Pt, photolithography and ion-beam etching, formation of Pt-contacts and Pt-heater; d - masking of the planar side of the membrane V, fixation on the companion plate with the wax, acid etching to Si membrane; e - removal of the masking layer; f - application of the sensitive layer of $In_2O_3 - GaO_2$

предварительной химической очистки осаждали слой ненапряженного нитрида Si_xN_y толщиной 0,8 мкм. Далее с непланарной стороны пластины проводили фотолитографию, плазмохимическое травление (ПХТ) диэлектрика до кремния и анизотропное щелочное травление кремния (рис. 1, *a*). Для обеспечения необходимой прочности мембраны при дальнейших технологических операциях

оставляли недотравленным слой кремния толщиной около 40 мкм (который позже удалялся). Затем на планарную сторону пластины напыляли слой алюминия толшиной 1,5 мкм и проводили его двухстадийное анодирование (рис. 1, b) при электрохимических условиях, аналогичных описанным в работе [6]. При этом первую стадию анодирования алюминия проводили на глубину 0,8 мкм, после чего сформированный оксид селективно удаляли. После повторного анодирования оставшегося алюминия на поверхности Si_xN_v упорядоченный формировался слой АОА толщиной 0,9 мкм.

Второй блок объединял технологические операции по изготовлению нагревателя, информационных электродов к чувствительному слою и контактных площадок. На сформированный пористый АОА напыляли пленку платины толщиной 0,45 мкм, по которой затем проводили фотолитографию и ионно-лучевое травление до пористого оксида с последующим удалением фоторезиста (рис. 1, *с*). Далее маскировали планарную

сторону пластины слоем ванадия, на который с помощью парафина приклеивали пластину-спутник (рис. 1, d), и проводили травление оставшегося кремния до диэлектрической мембраны, после чего маскирующие слои удаляли (рис. 1, e).

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ)



Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения кремниевой подложки с мембраной: *a* — обратная сторона Si подложки сенсора после ее анизотропного травления; *b* — поперечные сечения подложки с мембраной; *c* — двухслойная диэлектрическая мембрана из Si_xN_v/Al₂O₃

Fig. 2. Electron-microscopic images of the silicon substrate with a membrane: a – reverse side of the Si substrate of the sensor after its anisotropic etching; b – cross sections of the substrate with a membrane; c – two-layer dielectric membrane of Si_xN_y/Al_2O_3

Ніtachi S-806, обратной стороны кремниевой подложки сенсора после ее анизотропного травления (рис. 2, *a*), поперечных сечений подложки с мембраной (рис. 2, *b*) и самой двухслойной диэлектрической мембраны из Si_xN_y/Al_2O_3 (рис. 2, *c*), сформированной по описанному выше технологическому маршруту.

Третий блок технологических операций включал в себя нанесение полупроводникового чувствительного слоя In_2O_3 —GaO₂ и его термообработку для создания хорошего контакта к платиновым электродам и формирования необходимой структуры слоя (см. рис. 1, *f*). На заключительном этапе проводили скрайбирование пластины, разделение ее на кристаллы и разварку выводов Рt-проволокой. Кристалл сенсора помещали в корпус и проводили измерение его характеристик.

Моделирование характеристик газового сенсора, содержащего двухслойную диэлектрическую мембрану на кремнии

На рис. 3 (см. третью сторону обложки) представлена трехмерная модель газового сенсора на двухслойной диэлектрической мембране с фронтальным разрезом (рис. 3, a) и сетка конечных элементов, которая использовалась для моделирования (рис. 3, b).

Конструкция газового сенсора включает кремниевую подложку с размерами $1,35 \times 1,35 \times 0,38$ мм, содержащую двухслойную диэлектрическую мембрану, расположенную в центре подложки и имеющую размеры $400 \times 400 \times 1,7$ мкм. Мембрана состоит из ненапряженного нитрида кремния и пористого оксида алюминия толщиной 0,8 и 0,9 мкм соответственно. Толщина платиновых информационных электродов и нагревателя составляет 0,45 мкм. Чувствительный слой толщиной ~20 мкм представляет собой смесь оксидов галлия и индия.

Для моделирования была использована структурированная призматическая сетка. Тип конечного элемента — треугольная призма с шестью расчетными узлами. Общее число используемых элементов — 86 000, чувствительный слой разбит по толщине на пять элементов, платиновый слой — на два, а кремниевая подложка — на 40. Данное число элементов являлось оптимальным, потому что при дальнейшем увеличении их числа наблюдался значительный рост потребляемых вычислительных ресурсов без существенного изменения результатов моделирования.

В ходе моделирования была решена связанная термоэлектрическая задача для определения:

- вольт-амперной характеристики (ВАХ) газового сенсора;
- влияния пористости подложки из Al₂O₃ на прогрев чувствительного элемента;
- потребляемой мощности сенсора и ее зависимости от пористости;
- влияние пористости на функционирование сенсора.

В таблице приведены значения параметров, которые использовались для моделирования.

Для механической части задачи принималось, что нижнее основание сенсора полностью закреплено снизу, т. е.

$$u = v = w = 0, \tag{1}$$

где u, v, w — смещения по координатным осям x, y, z соответственно.

Термомеханические деформации описывались выражением

$$\varepsilon = \alpha (T - 293), \tag{2}$$

где ε — термомеханические деформации; α — температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР); *T* — температура в Кельвинах.

Теплообмен с окружающей средой задавался посредством учета конвекции и теплового излучения:

$$-n(-k\nabla T) = h(T_{\rm BH} - T) + \varepsilon(T_{\rm BH}^4 - T^4), \quad (3)$$

где $h = 5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K}$ — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; $T_{\text{вн}} = 293 \text{ K}$ — температура окружающей среды; n — вектор нормали; k — коэффициент теплопроводности (значение приведено в таблице).

Параметры	ы для	модел	ирования
Parameters	used	for the	simulation

Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м · K) Coefficient of thermal conductivity, W/(m · K)	Модуль упру- гости, ГПа Modulus of elasticity, GPa	Электропроводность, См/м Electrical conductivity, cm/m	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Теплоемкость, Дж/кг•К Thermal heat capacity, J/kg•K	ТКЛР, 1/К Thermal coefficient of linear expansion (TCLE), 1/К
130	170		2329	700	$2.6 \cdot 10^{-6}$
3	250	0	3100	700	$2,3 \cdot 10^{-6}$
23,2	490	0	3965	140	$5,2 \cdot 10^{-6}$
71,6	168	$4,1 \cdot 10^{6}/(1 +$	21 450	133	$8,8 \cdot 10^{-6}$
10	125	+ 2,3 \cdot 10 ⁻³ \cdot (T - 293)) 1,1 \cdot 10 ⁵ /(1 + + 1,15 \cdot 10 ⁻⁴ \cdot (T - 293))	7800	200	$1,1 \cdot 10^{-6}$
	Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м · К) <i>Coefficient of thermal</i> <i>conductivity, W/(m · K)</i> 130 3 23,2 71,6 10	Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м · K) Модуль упру- гости, ГПа <i>Coefficient of thermal</i> conductivity, W/(m · K) Modulus of elasticity, GPa 130 170 3 250 23,2 490 71,6 168 10 125	Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м·К)Модуль упру- гости, ГПаЭлектропроводность, См/мCoefficient of thermal conductivity, W/(m·K)Modulus of elasticity, GPaЭлектропроводность, См/м130170 3250023,2490071,6168 168 $4,1 \cdot 10^6/(1 + + 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 293)))$ 10125 $1,1 \cdot 10^5/(1 + + 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 293)))$	Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м·К)Модуль упру- гости, ГПаЭлектропроводность, См/мПлотность, кг/м³Coefficient of thermal conductivity, W/(m·K)Modulus of elasticity, GPaElectrical conductivity, cm/mDensity, kg/m³130170 32500310023,2490 1680396521 45071,6168 1,1 \cdot 10^5/(1 + + 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 293))1,1 \cdot 10^5/(1 + + 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 293))7800	Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м·К)Модуль упру- гости, ГПаЭлектропроводность, См/мПлотность, кг/м³Теплоемкость, Дж/кг · КCoefficient of thermal conductivity, W/(m·K)Modulus of elasticity, GPaElectrical conductivity, cm/mDensity, kg/m³Thermal heat capacity, J/kg · K130170232970032500310070023,24900396514071,6168 $4,1 \cdot 10^6/(1 + + 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 293)))$ 13313310125 $1,1 \cdot 10^5/(1 + + 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 293)))$ 7800200



Рис. 4. Вольт-амперные характеристики сенсора: 1 - полученная в ходе эксперимента для мембраны с объемной пористостью10 %; <math>2 - в ходе расчета для пористости мембраны 10 %; 3 полученная в ходе расчета при пористости мембраны 70 % *Fig. 4. Current-voltage characteristics of the sensor:* 1 - obtained inthe experiment for the membrane with the volume porosity of 10 %; <math>2 obtained through the calculations for the porosity of the membrane of 10 %; 3 - through the calculations for the porosity of the membrane of 70 %

На границе между нагревателем и подложкой задавалось условие электрической изоляции:

$$nj = 0, (4)$$

где j — плотность тока, A/M^2 .

Входное напряжение задавалось от 0,1 до 1,6 В с шагом 0,15 В.

Для определения термомеханических параметров Al_2O_3 как функций пористости была использована методика, подробно изложенная в работе [7]. Для моделирования и расчетов использовались пакет COMSOL Multiphysics 4.4, рабочая станция с процессором и 32 Гбайт ОЗУ под управлением Windows 7×64.

На рис. 4 представлены вольт-амперная характеристика рабочего образца сенсора, имеющего мембрану с объемной пористостью ~10 % (кривая 1), и расчетные ВАХ для двух значений (10 и 70 %) пористости мембраны (кривые 2 и 3). Как видно из рисунка, вольт-амперные характеристики, полученные в ходе расчета и эксперимента для мембраны с одинаковой пористостью, практически совпадают. Расхождение составляет менее 1 %. Видно, что значение пористости диэлектрической мембраны оказывает значительное влияние на ВАХ. При значениях тока нагревателя сенсора порядка 17 мА расчетные значения напряжения питания на нем отличаются на 19 % для мембран с объемной пористостью 10 и 70 % (рис. 4). Это объясняется тем, что электропроводность платиновой металлизации и чувствительного слоя зависит от температуры и при температурах выше 100 °С эта зависимость для Pt является достаточно сильной (см. таблицу).

Выбор правильной математической модели, обеспечивающей хорошее совпадение расчетных вольт-амперных характеристик сенсора с экспериментальными, позволяет предположить следующее. Ее использование обеспечит получение корректных значений при расчетах температурных и термомеханических характеристик сенсора. На рис. 5 (см. третью сторону обложки) показано расчетное поле температур, возникающее в процессе работы сенсора, при напряжении на нагревателе 1 В, обеспечивающем требуемый прогрев чувствительного элемента сенсора.

Из рис. 5 (см. третью сторону обложки) видно, что максимум температуры локализован возле чувствительного элемента и этот максимум не выходит за пределы мембраны. Как показывают расчеты, температура края кремниевой подложки и контактных площадок существенно ниже (при пористости мембраны 10 % в 2 раза, а при пористости 70 % — почти в 3 раза).

На рис. 6 показаны зависимости температуры чувствительного слоя и потребляемой мощности сенсора от пористости мембраны при напряжении на нагревателе 1 В. Как видно из температурной зависимости (см. рис. 6, кривая *1*), увеличение пористости мембраны до 70 % позволяет увеличить температуру чувствительного слоя на 40 %. Нелинейность в изменении температуры чувствительного слоя начинает проявляться при значениях пористости мембраны выше 40 %. Данный эффект объясняется тем, что при высоких значениях пористости большая часть теплового потока проходит по внешним границам подложки, а не внутри нее [7].

Снижение потребляемой мощности сенсора при фиксированном напряжении на нагревателе



Рис. 6. Зависимость температуры чувствительного слоя (1) и потребляемой мощности (2) сенсора от пористости мембраны Fig. 6. The dependency of the temperature of the sensitive layer (1) and consumed power (2) of the sensor from the porosity of the membrane

наблюдается при значениях пористости мембраны выше 40 % (см. рис. 6, кривая 2) и связано с достижением требуемых температур для чувствительного слоя при меньших значениях напряжения на сенсоре. Поэтому целесообразно использовать подложки с мембранами, имеющими более высокое значение пористости. Как видно из рис. 6, потребляемая мощность сенсора может быть сниже-



Рис. 7. Зависимость температуры чувствительного элемента (*a*) и термомеханических напряжений (*b*), возникающих в нем, от потребляемой мощности сенсора: *1* — для подложки пористостью 10 %; *2* — для подложки пористостью 70 %

Fig. 7. The dependency of the temperature of the sensitive element (a) and thermomechanical stresses (b), resulting in it, from the power consumption of the sensor: 1 - for the substrate with the porosity of 10 %; 2 - for the substrate with the porosity of 70 %



Рис. 8. Термические напряжения, возникающие в мембране с пористостью 10 % при напряжении 1 В на нагревателе сенсора: *a* — расчетные значения; *b* — фотографическая визуализация напряжений в кристалле экспериментального образца сенсора (×400)

Fig. 8. The thermal stresses in the membrane with the porosity of 10 % at the voltage of 1 V on the heater of the sensor: a — the calculated values; b — photographic visualization of stresses in the crystal of the experimental prototype of a sensor (×400)

на на 31 % если использовать мембрану со значением пористости ~70 %.

Для прогнозирования надежности функционирования сенсора представляет интерес исследовать способность конструкции сенсора, особенно мембраны, выдерживать термомеханические деформации, возникающие в процессе его работы. На рис. 7 приведены расчетные значения тем-

> пературы чувствительного слоя сенсора (см. рис. 7, а) и формирующихся здесь относительных термомеханических деформаций (см. рис. 7, b) от потребляемой мощности сенсора. Установлено, что пористость не оказывает существенного влияния на термомеханические деформации. В мембране с объемной пористостью ~70 % (см. рис. 7, *b*, кривая 2) формирующиеся термомеханические деформации лишь на 10 % больше, чем в мембране с объемной пористостью ~10 % при потребляемой мощности сенсора в 23 мВт. Расчеты показали, что мембрана даже с нулевой пористостью не способна выдержать механические деформации при электрическом напряжении на нагревателе выше 2 В. При таких напряжениях питания сенсора термомеханические деформации превышают 0,01, что является критическим для данного типа мембран.

> На рис. 8 приведена картина распределения термомеханических напряжений в мембране, полученная из модельного эксперимента, и фотография газового сенсора при приложении к его нагревателю напряжения 1 В. На фотографии сенсора (см. рис. 8, b) темным контуром обведена линия, по которой происходит разрыв мембраны в экспериментальном образце сенсора. Установлено, что при всех значениях пористости алюмооксидного слоя мембрана выгибается и тянет за собой металлизацию и чувствительный слой. Сопоставление модельного эксперимента и реальной картины поведения мембраны газового сенсора еще раз подтверждает правильность выбранной модели для расчета физико-механических характеристик сенсора.

Измерение сенсорного отклика изготовленного сенсора

Исследование отклика сенсора к СО проводили на экспериментальном стенде, состоящем из измерительной ячейки, системы создания и поддержания заданной газовой среды в ячейке и приборов измерения электрических сигналов сенсора с выводом информации на ПК. В эксперименте использовали поверочную газовую смесь нулевого воздуха с монооксидом углерода с концентрацией 1 ppm.

Величину сенсорного отклика определяли как разность между сопротивлением сенсора при воздействии активного газа (R_{gas}) и сопротивлением сенсора в воздухе (R_{air}). Чувствительность сенсора рассчитывали как процентное отношение R_{gas} и R_{air} :

$$S = [(R_{air} - R_{gas})/R_{gas}] \cdot 100 \%.$$

На рис. 9 представлены временные зависимости сенсорного отклика для двух значений потребляемой мощности сенсора 14,0 и 15,4 мВт, что соответствует температуре нагрева чувствительного слоя ~300 и 340 °С (см. рис. 8, *a*). Расчет чувствительности сенсора к 1 ррт СО дал значения этой величины ~23,08 и 9,73 % соответственно для потребляемой мощности сенсора 14,0 и 15,4 мВт. Из полученные данных следует, что оптимальными температурами чувствительного слоя сенсора, необходимыми для качественной регистрации СО, являются температуры меньше 300 °С. Рост температуры чувствительного слоя выше этого значения



Рис. 9. Отклик сенсора на воздействие 1 ррт монооксида углерода: 1 — для потребляемой мощности сенсора 14,0 мВт; 2 — для потребляемой мощности сенсора 15,4 мВт; вкл и выкл — соответственно моменты времени включения и выключения подачи поверочной газовой смеси в измерительную ячейку

Fig. 9. The response of the sensor to the impact of 1 ppm of carbon monoxide: 1 - for the power consumption of the sensor of 14,0 mW; 2 - for the power consumption of the sensor of 15,4 mW; on and off - the switching on and off times of calibration gas mixture supply in the measuring cell

приводит не только к ухудшению вида кривой сенсорного отклика и уменьшению чувствительности сенсора, но и, как следствие, увеличению его потребляемой мощности.

Заключение

Разработана технология изготовления газового сенсора с наноструктурированной двухслойной диэлектрической мембраной. Технология включает последовательное формирование на планарной стороне кремниевой подложки слоев из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия и последующее жидкостное объемное травление обратной стороны кремния для создания мембраны. Представлены результаты моделирования термомеханических свойств газового сенсора, сформированного на кремниевой подложке, содержащей двухслойную диэлектрическую мембрану из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия. Выбор корректной математической модели обеспечивает хорошее совпадение расчетных вольт-амперных характеристик сенсора с экспериментальными и позволяет оценить влияние пористости диэлектрической мембраны на изменение потребляемой мощности сенсора, температуру его чувствительного слоя и возникающих здесь термомеханических напряжений. Показано, что диапазон температур нагрева чувствительного слоя сенсора 150...350 °С, в котором регистрируется сенсорный отклик к 1 ррт СО, обеспечивается при потребляемой мощности сенсора от 5,0 до 15,5 мВт. Расчет чувствительности сенсора к 1 ррт СО дал значения этой величины ~23,08 и 9,73 % для потребляемой мощности сенсора 14 и 15,4 мВт соответственно.

Список литературы

1. Varghese O. K., Pishko M. V., and Grimes C. A. Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 1162–1171.

2. Khatko V., Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template // Sensor and Actuators, B. Chem. 2006. V. 118. P. 255–262.

3. Gorokh G., Mozalev A., Khatko V., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application // Electrochimica Acta. 2006. V. 52, Is. 4. P. 1771–1780.

4. **Stankova M.** Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ microhotplate gas sensors // Sensor and Actuators, B. Chem. 2006. V. 113. P. 241-248.

5. Vallejos S. Micro-machined WO₃-based sensors selective to oxidizing gases // Sensor and Actuators, B. Chem. 2008. V. 132. P. 209–215.

6. Горох Г. Г., Белогуров Е. А., Захлебаева А. И., Таратын И. А., Хатько В. В. Химические газовые сенсоры на подложках из анодного оксида алюминия // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 9. С. 45—51. 7. Белогуров Е. А., Шукевич Я. И., Баркалин В. В., Хать-

7. Белогуров Е. А., Шукевич Я. И., Баркалин В. В., Хатько В. В., Таратын И. А. Конечноэлементное моделирование термомеханических свойств нанопористых материалов // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 1. С. 18—24. E. A. Belahurov¹, Post Ggraduate Student, e-mail: e.belogurov@gmail.com, V. V. Khatko¹, Protessor,

G. G. Gorokh², Head of NIL Nanatechnology, A. I. Zakhlebayeva², Graduate Student,

O. G. Reutskaya³, Production Engineer, **I. A. Taratyn**³, Head of Micromekhanika

¹ Belarus National Technical University, Minsk, e.belogurov@gmail.com

² Belarus State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

³ Minsk Research Institute of Radiomaterials, Minsk

Low-Power Gas Sensor on Nanostructured Dielectric Membrane

The article presents a technology for manufacture of a gas sensor with a two-layer nanostructured dielectric membrane on a silicon substrate and its characteristics. Selection of the correct mathematical model ensures a good correlation between the experimental and calculated current-voltage characteristics of the sensor and makes it possible to evaluate the effect of porosity of the dielectric membrane on the value of the sensor's power consumption, temperature of its sensitive layer and the related thermomechanical stresses. It demonstrates that the temperature range $(150-350 \ ^{\circ}C)$ of the sensor's sensitive layer, where the sensor's response to 1 ppm CO is detected, is ensured due to power consumption from 5,0 mW up to 15,5 mW.

Keywords: semiconductor gas sensor, double-layer nanostructured membrane, porous anodic alumina oxide

Introduction

In recent decades, much attention is paid to development of the new gas sensors which can measure low concentrations of pollutants in the environment. These sensors are considered as a variant of chemical sensors, where catalytic and semiconductor materials are used as the sensitive layer (SL), which provides formation of the analytical signal. One of the most widely used sensors is chemically resistive gas sensor, which sensitive layer may be formed of thin or thick semiconductor films.

In manufacture of the gas sensors with nanoscale metal oxide SL, it is necessary to form highly ordered nanoporous dielectric layers on the surface of silicon or dielectric substrates. The nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) is generally used for this purpose. Firstly, its films on the silicon substrates were used in 2002 for manufacture of a gas sensor for detecting of NH_3 in a humidified atmosphere [1]. A few years later, the approach found its development in creation of a gas sensor with SL of WO₃ for detection of the nitrogen oxides (NO_x) [2, 3]. In this case, gas sensors were formed on monolithic silicon substrates with a thin film of nanoporous AAO with the thickness of about 1 um, used as the base for deposited SL.

As one of the most promising directions in manufacture of the low-power semiconductor gas sensors is use of the silicon micromachining [4, 5], the technological route of manufacture of the sensor with the two-layer nanostructured dielectric membrane on a silicon substrate was developed in the framework of the article. The results of simulation of the thermomechanical properties of a gas sensor comprising a bilayer dielectric membrane of silicon nitride and the nanoporous AAO are also presented in the article, as well as its basic functional characteristics were investigated.

The gas sensor on a silicon substrate comprising a bilayer dielectric membrane of silicon nitride and nanoporous AAO

The technological route of manufacturing of a gas sensor on two-layer dielectric membrane of silicon nitride and nanoporous AAO consists of three blocks, each of which includes a specific sequence of operations.

The first block was related to creation of the two-layer dielectric membrane. The silicon wafers CDB 4.5 (100) were used as the substrates, on which surface the unstressed nitride $Si_x N_y$ layer with the thickness of 0,8 µm was precipitated after chemical cleaning. The photolithography, plasma chemical etching (PCTs) of a dielectric by the silicon and the anisotropic alkaline etching of silicon were performed from the non-planar side of the plate (fig. 1, *a*). The silicon layer with the thickness of about 40 μ m was kept underetched to ensure the strength of the membrane, which was removed later. Then, the aluminum layer with the thickness of 1,5 µm was deposited on the planar surface of the wafer and its two-step anodization (fig. 1, b) under electrochemical conditions similar to [6] was performed. The first step of aluminum anodizing was performed on the depth of 0,8 µm, after which the formed oxide was selectively removed. After reanodizing of the remaining aluminum, the AAO ordered layer with the thickness of 0,9 μ m was formed on the surface of Si_xN_v.

The second block united operations for production of a heater, information electrodes to the SL and contact pads. A platinum film with the thickness of 0,45 μ m was sputtered on the formed porous AAO layer, on which the photolithography and ion beam etching to the porous oxide followed by removal of the photoresist (fig. 1, c) were performed. Next, the planar side of the wafer was masked with vanadium layer, on which the companion plate was adhered using wax (fig. 1, d) and etching of the remaining silicon to the dielectric membrane was carried out, after which the masking layer was removed (fig. 1, e).

Fig. 2 showed the images obtained using a scanning electron microscope (SEM) Hitachi S-806, where the back side of the silicon substrate of the sensor after the anisotropic etching (fig. 2, *a*), the cross sections of the substrate with a membrane (fig. 2, *b*) and of the two-layer dielectric membrane Si_xN_y/Al_2O_3 (fig. 2, *c*) formed by the described technological route were presented.

The third unit of technological operations comprised applying of the semiconductor SL In_2O_3 —GaO₂ and its heat treatment for a good contact to the platinum electrodes and formation of the desired structure. At the final stage, the plate was scribed, divided into the crystals and the leads were tenderized with Pt-wire. The sensor's crystal was placed into the housing and the characteristics were measured.

Simulation of the characteristics of a gas sensor comprising a bilayer dielectric membrane on the silicon

Fig. 3 (look at the figure on the 3-rd page of the cover) showed the three-dimensional model of a gas sensor on the two-layer dielectric membrane with a front slit (fig. 3, a) and a mesh of the finite elements that was used for simulation (fig. 3, b).

The construction of a gas sensor included a silicon substrate with the sizes of $1,35 \times 1,35 \times 0,38$ mm, comprising a bilayer dielectric membrane, placed in the center of a substrate with the dimensions of $400 \times 400 \times 1,7$ µm. The membrane consisted of unstressed silicon nitride and porous aluminum oxide with the thickness of 0,8 and 0,9 µm. The thickness of the platinum information electrodes and a heater is 0,45 µm. The sensitive layer with the thickness of ~20 µm represented the mixture of gallium and indium oxides.

The structured prismatic grid was used for simulation. The type of finite element — a triangular prism with six checkout systems. The number of used items — $86\ 000$, the sensitive layer was divided by the thickness into five elements, the platinum — into two and the silicon substrate — into 40. This number is optimal, because a significant increase of computing resources consumed without substantial changing of the simulation results was observed at an increase in their number.

The associated thermoelectric problem was solved during the simulation to determine:

- current-voltage characteristics (CVC) of a gas sensor;
- influence of the porosity of the Al₂O₃ substrate on warming of the sensing element;
- power consumption of a sensor and its dependence on porosity;
- affection of the porosity on the functioning of a sensor. The following table showed the parameters used for the simulation.

For the mechanical part of the problem, it was assumed that the lower base of a sensor was fully secured from below:

$$u = v = w = 0, \tag{1}$$

where u, v, w — the displacements along the axes x, y, z, respectively. The thermomechanical deformation was described by the expression:

$$\varepsilon = \alpha (T - 293), \tag{2}$$

where ε — the thermomechanical deformation; α — the temperature coefficient of linear expansion (TCLE); *T* — the temperature in Kelvin.

The heat exchange with the environment was set by taking into account convection and thermal radiation:

$$-n(-k\nabla T) = h(T_{\rm BH} - T) + \varepsilon(T_{\rm BH}^4 - T^4), \qquad (3)$$

where $h = 5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ — the heat transfer coefficient to the environment; $T_{\text{BH}} = 293 \text{ K}$ and T — the temperature of the environment; n — the normal vector; k — the coefficient of thermal conductivity (shown in the table). At the boundary between the heater and the substrate, the condition of electrical insulation was specified:

$$nj=0, (4)$$

where j — the current density, A/m².

The input voltage was set from 0,1 to 1,6 with the step of 0,15 V.

To determine the thermomechanical parameters of Al_2O_3 as a function of porosity, the technique was used, described in [7]. The software package COMSOL Multiphysics 4.4, the workstation with 32 GB RAM running on Windows 7×64 were used for simulations and calculations.

Fig. 4 showed the CVC of the working sample of a sensor having a membrane with the volume porosity of about 10 % (curve 1), and the calculated CVC for 10 and 70 % of the porosity of the membrane (curves 2 and 3). As can be seen from the figure, the CVC received during the calculation and experiment for the membrane with the same porosity, are practically same. The discrepancy is less than 1 %. It can be seen that the porosity of the dielectric membrane greatly affects ON the CVC. At the sensor's heater current of 17 mA, the calculated values of the supply voltage on it differ by 19 % for membranes with the bulk porosity of 10 and 70 % (fig. 4). This is caused by the fact that the conductivity of the platinum metallization and sensitive layer depends on temperature, and at the temperature higher than 100 °C, this relationship is strong enough for Pt (see table).

Choosing of the right model, providing a good agreement between the calculated and experimental currentvoltage characteristics of the sensor, suggests that its use will provide the correct values in the calculation of thermal and thermo-mechanical characteristics of a sensor. Fig. 5 (look at the figure on the 3-rd page of the cover) snowsme calculated temperature field arising during operation ot a sensor when the voltage across the heater is 1 V, which provides the required heating of the sensitive element (SE) of the sensor.

From fig. 5 it was seen that the temperature's maximum is localized near the sensitive element and it does not extend beyond the membrane. The calculations show that the temperature of the edge of the silicon substrate and the contact pads significantly lower (at porosity of the membrane of 10 % in 2 times, while at the porosity of the membrane of 70 % — almost in 3 times).

Fig. 6 showed the temperature dependence of SL and power consumption of a sensor on the porosity of the membrane when the voltage across the heater is 1 V. As can be seen from the dependence (curve 1), increase in the porosity of the membrane up to 70 % can increase the temperature of the SL by 40 %. The non-linearity in the change of its temperature begins to emerge when the porosity of the membrane is higher than 40 %. This effect is caused by the fact that at the most higher porosity, the most of the heat flux passes along the outer boundaries of the substrate rather than inside it [7].

Reduction of the power consumption of the sensor at a fixed voltage on the heater was observed when the membrane porosity greater than 40 % (curve 2) and was associated with the achievement of the required temperatures for SL at the lower values of voltage on the sensor. Therefore, it is advisable to use the substrates with the membranes having a high porosity. As can be seen from fig. 6, the power consumption of the sensor can be reduced by 31 % when using a membrane with a porosity of about 70 %.

To predict the reliability of the sensor is of interest to investigate the ability of its construction, especially the membrane to withstand the thermomechanical deformations during operation. Fig. 7 shows the calculated temperature of SE (fig. 7, a) and the relative thermomechanical deformation (fig. 7, b) from the power consumption of a sensor. (It was found that the porosity has no significant effect on them). In a membrane with the volume porosity of about 70 % (fig. 7, b, curve 2), the thermomechanical deformation is only by 10 % higher than in the membrane with the bulk porosity of ~ 10 % at power consumption of the sensor of 23 mW. The calculations show that the membrane even with zero porosity is unable to withstand mechanical deformation under a voltage of the heater of 2 V. At such supply voltages of the sensor, the thermomechanical deformation exceeds 0,01, which is critical for this type of membranes.

Fig. 8 shows the distribution of thermomechanical stresses in the membrane obtained from the model experiment, and the photo of the gas sensor at applying of the voltage of 1 V to its heater. The dark contoured line on the photo of the sensor (fig. 8, b) shows a line along which there a disruption of the membrane occurs in the experimental sample. It was found that for all values of the porosity of the alumina layer, the membrane bends and entails the metallization and the sensitive layer. Comparison of the model experiment and the real picture of the behavior of the sensor's membrane once again confirms the correctness of the chosen model for calculation of its physical and mechanical characteristics.

Measurement of the sensor response of the manufactured sensor

The study of the response of the sensor to CO was performed at the stand of the measuring cell, the system of creating and maintaining of a gaseous medium in the cell and measuring instruments of sensor's signals with the information transfer on PC. The experiment used a calibration gas mixture of the zero air with carbon monoxide with the concentration of 1 ppm.

The response was defined as the difference between the resistance of the sensor under the influence of the active gas (R_{gas}) and its resistance in the air (R_{air}) . The sensitivity was calculated as a percentage dependency R_{gas} and R_{air} : $S = [(R_{air} - R_{gas})/R_{gas}]100 \%$. Fig. 9 shows the time dependence of sensor response for two values of the consumed power of a sensor - 14,0 and 15,4 mW, which corresponds to SE's heating temperature of about 300 and 340 °C (see fig. 8).

The calculation of the sensitivity of a sensor to 1 ppm CO gave values of this quantity $\sim 23,08$ and 9,73 %, respectively, for the consumed power is of a sensor -14,0

and 15,4 mW. From the obtained data it follows that the optimal temperatures of sensor's SL, necessary for qualitative registration of CO are the temperatures below 300 °C. The rise of SL's temperature above this value leads not only to deterioration of the shape of the curve of the sensing response and decrease of the sensor's sensitivity, but also increases its power consumption.

Conclusion

The technology of manufacturing of a gas sensor with the two-layer nanostructured dielectric membrane was developed. It comprised sequential formation of the silicon nitride layers and the nanoporous AAO layer on the planar side of the silicon substrate and fluid volume etching of the back side of silicon for membrane creation. The results of the simulation of the thermomechanical properties of the gas sensor on a silicon substrate containing the two-layer dielectric membrane of silicon nitride and nanoporous AAO were presented. Selection of the correct mathematical model provided a good agreement between the calculated the experimental CVC characteristics of the sensor and allowd to evaluate the effect of the porous dielectric membrane on changes in the power consumption of the sensor, the temperature of its SL and emerging thermomechanical stresses. It was shown that the heating temperature range of the sensitive layer of the sensor is 150...350 °C, in which to the sensor response to 1 ppm CO is registered, was provided with the sensor's power consumption from 5,0 to 15,5 mW. The calculation of the sensitivity of the sensor to 1 ppm CO gave the values of \sim 9,73 and 23,08 % for the sensor's power consumption of 14 and 15,4 mW.

References

1. Varghese O. K., Pishko M. V. and Grimes C. A. Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance. *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. P. 1162–1171.

2. Khatko V., Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template. *Sensor and Actuators, B. Chem.* 2006. V. 118. P. 255–262.

3. Gorokh G., Mozalev A., Khatko V., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application. *Electro-chimica Acta*. 2006. V. 52, Is. 4. P. 1771–1780.

4. **Stankova M.** Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ microhotplate gas sensors. *Sensor and Actuators, B. Chem.* 2006. V. 113. P. 241–248.

5. Vallejos S. Micro-machined WO₃-based sensors selective to oxidizing gases. *Sensor and Actuators, B. Chem.* 2008. V. 132. P. 209–215.

6. Gorokh G. G., Belogurov E. A., Zakhlebaeva A. I., Taratyn I. A., KhatkoV. V. Khimicheskie gazovye sensory na podlozhkakh iz anodnogo oksida aluminia. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2014. N. 9. P. 45–51.

7. Belogurov E. A., Shukevich Ya. I., Barkalin V. V., Khatko V. V., Taratyn I. A. Konechnoelementnoe modelirovanie termomechanicheskikh svojstv nanoporistykh materialov. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2012. N. 1. P. 18–24. В. П. Драгунов, д-р техн. наук, e-mail: drag@adm.nstu.ru,

Е. В. Драгунова, канд. экон. наук, e-mail: dragunova@fb.nstu.ru,

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МЭМ СИСТЕМ

Поступила в редакцию 30.01.2015

Представлены результаты исследований особенностей функционирования двухэлектродных МЭМС с изменяющимся межэлектродным зазором при произвольных начальных условиях с учетом электромеханических взаимодействий и инерционных свойств системы. Анализ проводился в линейном и нелинейном для возвращающей силы приближениях.

Ключевые слова: начальные условия, микромеханическая система, фазовый портрет, электромеханические взаимодействия, эффект схлопывания, линейное и нелинейное приближения

Введение

Настоящее время характеризуется неуклонным ростом интенсивности разработок в области микросистемной техники (МСТ), что обусловлено потребностью в миниатюрных автономных интегрированных системах. Этому также способствует приемлемый срок окупаемости разработок, не выходящий за рамки среднесрочного периода.

Большая доля изделий МСТ относится к микроэлектромеханическим (МЭМ) системам, в которых реализуется совокупность механических и электрических взаимодействий и связей. На основе микроэлектромеханических систем (МЭМС) создаются слаботочные, оптические и высокочастотные микрореле и микрокоммутаторы; микропинцеты; микросканеры; микрогироскопы; микронасосы; микрорезонаторы; СВЧ варакторы и фильтры; микрофазовращатели; различного рода датчики и преобразователи. Повышенный интерес вызывают разработки беспроводных автономных сенсоров на базе вибрационных преобразователей энергии [1—5].

Наличие в МЭМС электрических полей, движущихся механических узлов, а также заложенные принципы функционирования определяют специфические проблемы, используемые методы проектирования и изготовления. Так, при разработке МЭМС возникает необходимость в оценке влияния электростатических полей на поведение подвижного элемента [6-11]. Более того, часто именно электромеханические взаимодействия (особенно эффект схлопывания — pull-in instability) ограничивают предельно допустимые параметры и предельно достижимые характеристики системы (напряжение срабатывания, значение настройки емкости, пределы управляемого изменения емкостей и положения в пространстве), во многом определяемые диапазоном контролируемого перемещения подвижных элементов системы. Наиболее сильно влияние эффекта схлопывания проявляется на начальном этапе работы — при включении системы (переходной режим), когда поведение колебательных систем во многом определяется начальными условиями (смещением и скоростью подвижного элемента в момент $t_0 = 0$), которые на практике могут варьироваться в широких пределах. Однако в большинстве исследований полагают, что в начальный момент времени система находилась при нулевых начальных условиях, т. е. смещение и скорость подвижного электрода к моменту подачи электрического напряжения были равны нулю.

В данной работе проводится анализ особенностей функционирования двухэлектродных МЭМС с изменяющимся межэлектродным зазором при произвольных начальных условиях с учетом электромеханических взаимодействий и инерционных свойств системы.

Двухэлектродная МЭМС

Как правило, современные МЭМС создают с использованием технологий микроэлектроники. При этом добротность Q механических частей системы может достигать нескольких десятков и даже тысяч [12—15]. В результате вклад диссипативной составляющей становится существенным за время порядка нескольких периодов собственных колебаний системы.

Анализируя переходной режим, мы можем ограничиться рассмотрением лишь начального короткого временного интервала длительностью всего в несколько периодов собственных колебаний системы, когда диссипативные процессы еще вносят малый вклад. Поэтому в дальнейшем будем полагать, что на подвижный электрод МЭМС действуют только три силы: сила упругости пружин, электростатическая сила и вес F_0 .



Рис. 1. Схема простейшей электромеханической системы Fig. 1. Elementary electromechanical system

Проанализируем поведение МЭМС на примере простейшей двухэлектродной электромеханической системы (рис. 1), где 1, 2 — соответственно неподвижный и подвижный электроды; 3 — упругие подвесы; V_0 — приложенное напряжение; d_0 — начальное расстояние между электродами; x — значение смещения подвижного электрода от положения равновесия.

Линейное приближение. Для такой системы уравнение равновесия (баланс сил) в линейном для силы упругости пружин приближении может быть представлено в следующем виде:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx + \frac{\varepsilon_0\varepsilon S}{2} \left(\frac{V_0}{d_0 - x}\right)^2 + F,$$
 (1)

где m — масса подвижного электрода; k — коэффициент квазиупругой силы; ε_0 — электрическая постоянная; ε — относительная диэлектрическая проницаемость газа в межэлектродном зазоре; S площадь электрода; F — значение проекции веса F_0 на направление нормали к поверхности подвижного электрода. В зависимости от ориентации МЭМ системы в пространстве F может изменяться от $-F_0$ до F_0 .

Вводя безразмерные переменные z = (x - F/k)/d, $\tau = \omega_0 t$ и $\lambda = CV_0^2/2kd^2$ (здесь $d = d_0(1 - G)$, $G = F/kd_0$, $C = \varepsilon_0 \varepsilon S/d$, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$), выражение (1) можно представить в виде:

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} + z = \frac{\lambda}{\left(1-z\right)^2}.$$
(2)

В этих обозначениях поведение системы определяется одним параметром λ , а уравнение, связывающее λ с координатой положения равновесия \overline{z} , принимает вид:

$$\Phi(\bar{z},\,\lambda) = \bar{z}(1-\bar{z})^2 - \lambda = 0. \tag{3}$$

Выражение (3) при $\lambda = 4/27$ имеет кратный корень $\overline{z} = 1/3$, следовательно, $\lambda = 4/27$ есть бифуркационное значение параметра. Таким образом, если значение λ будет больше 4/27, то при любых начальных условиях подвижный электрод, в конце концов, с предельно возможной скоростью приблизится к неподвижному и произойдет соприкосновение электродов (*pull-in эффект*).

Это критическое значение λ соответствует условию статического равновесия. При этом остается неясным, будет ли система устойчивой при произвольных начальных условиях, если значение λ меньше 4/27.

Будем полагать, что в начальный момент времени $t_0 = 0$ смещение подвижного электрода $z = z_0$, а скорость смещения подвижного электрода $\dot{z} = v_0$.

Учитывая нелинейный характер электромеханических взаимодействий, анализ поведения электромеханической системы, описываемой уравнением (2), проведем с помощью исследования фазовых траекторий [16]. Для этого введем фазовые координаты

$$\upsilon = \frac{dz}{d\tau} \operatorname{II} \frac{d\upsilon}{d\tau} = \frac{\lambda}{\left(1-z\right)^2} - z.$$
 (4)

В обозначениях (4) уравнение для интегральных кривых принимает вид (здесь *С* — константа интегрирования):

$$\upsilon^2 = \frac{2\lambda}{1-z} - z^2 + C.$$
 (5)

На рис. 2 приведены интегральные кривые, рассчитанные с использованием уравнения (5) при $\lambda = 0,08$. Видно, что вблизи особой точки типа центр (точка *a*) фазовые траектории представляют собой замкнутые кривые (кривые *3* и *4*), что соответствует периодическим колебаниям.

Если изображающая точка в начальный момент времени находится внутри области, ограниченной



Рис. 2. Фазовый портрет колебаний двухэлектродной МЭМС при $\lambda = 0,08$ и С равном: (-0,01) — кривая 1; (-0,0346) — кривая 2; (-0,09) — кривая 3; (-0,13) — кривая 4 Fig. 2. Phase portrait of oscillations of a two-electrode MEMS at $\lambda = 0,08$ and C: (-0,01) — 1; (-0,0346) — 2; (-0,09) — 3; (-0,13) — 4



Рис. 3. Интегральные кривые — сепаратрисы двухэлектродной МЭМС, рассчитанные с использованием (6) для разных значений λ : $\lambda = 0.05$ — кривая I; $\lambda = 0.12$ — кривая 2; $\lambda = 4/27$ — кривая 3

Fig. 3. Integral separatrixes of a two-electrode MEMS calculated with the use of (6) for different λ : $\lambda = 0,05 - 1$; $\lambda = 0,12 - 2$; $\lambda = 4/27 - 3$

сепаратрисой (кривая 2), то подвижный электрод будет совершать периодические колебания.

Если же изображающая точка в начальный момент времени находится вне области, ограниченной сепаратрисой (кривая *1*), то подвижный электрод будет двигаться по направлению к неподвижному, пока не произойдет соприкосновение электродов (эффект схлопывания).

Уравнение сепаратрисы получим, подставив в уравнение (5) условие, что сепаратриса проходит через особую точку типа седло (в нашем случае точка *b*). При этом уравнение сепаратрисы принимает вид:

$$\upsilon^2 = \frac{2\lambda}{1-z} - z^2 + b(\lambda)^2 - \frac{2\lambda}{1-b(\lambda)},$$
 (6)

здесь $b(\lambda)$ — координата *z* точки *b*. В нашем случае

$$b(\lambda) = -\frac{1}{12}A(\lambda) - \frac{1}{3A(\lambda)} + \frac{2}{3} - i\sqrt{3}\left[\frac{1}{12}A(\lambda) - \frac{1}{3A(\lambda)}\right],$$

где

$$A(\lambda) = \sqrt[3]{108\lambda - 8 + 12\sqrt{81\lambda^2 - 12\lambda}}$$

Теперь, зная λ , с помощью уравнения (6) можно построить соответствующую сепаратрису и определить область допустимых начальных условий, при использовании которых система останется управляемой.

На рис. 3 приведены интегральные кривые — сепаратрисы, рассчитанные с использованием уравнения (6) для нескольких значений λ.

Видно, что при увеличении λ обе особые точки сближаются, область начальных условий, соответствующих периодическим колебаниям, сокращается, и при $\lambda = 4/27$ остается одна особая точка (результат слияния центра с седлом). Такая особая точка соответствует неустойчивому состоянию равновесия.

На этапе предварительного проектирования для анализа поведения МЭМ системы часто бывает достаточно знать лишь экстремальные характеристики сепаратрисы: максимальные левую и правую точки сепаратрисы с координатами (z_L , 0) и (z_R , 0), характеризующие диапазон управляемых перемещений подвижного электрода. Анализ показывает, что

$$z_L = 0.5 \Big[1 - b(\lambda) - \sqrt{(1 - 8\lambda - b(\lambda)^3 - b(\lambda)^2 + b(\lambda))/(1 - b(\lambda))} \Big],$$

a $z_R = b(\lambda).$

Представляют интерес также максимальные верхняя и нижняя точки сепаратрисы с координатами (z^* , $\pm v_{max}$), где

$$z^* = -\frac{1}{12}A(\lambda) - \frac{1}{3A(\lambda)} + \frac{2}{3} + i\sqrt{3}\left[A(\lambda)\frac{1}{12} - \frac{1}{3A(\lambda)}\right];$$
$$v_{\text{max}} = \sqrt{2z^* - 3z^{*2} + b(\lambda)^2 - 2\lambda/(1 - b(\lambda))}.$$

На рис. 4 приведены соответствующие зависимости υ_{\max} , $b(\lambda)$ и z^* от λ . Видно, что допустимые значения начального смещения и скорости подвижного электрода существенно зависят от λ .

Отметим, что согласно (6) и рис. 3 и 4 эффект схлопывания может иметь место и при $\lambda < 4/27$, если координаты изображающей точки, соответст-



Fig. 4. Dependences of v_{max} , $b(\lambda)$ and z^* on λ



Рис. 5. Зависимости смещения подвижного электрода от времени, рассчитанные при нулевых начальных условиях для $\lambda = 0,125$ кривая 1; $\lambda = 0,119 -$ кривая 2; $\lambda = 0,131 -$ кривая 3 Fig. 5. Dependences of a shift of a mobile electrode on time at zero initial conditions for $\lambda = 0,125 - 1$; $\lambda = 0,119 - 2$; $\lambda = 0,131 - 3$

вующие начальным условиям (z_0 , υ_0), будут находиться вне области, ограниченной соответствующей сепаратрисой.

Выражение (6), в частности, позволяет сделать заключение и о том, при каком максимальном значении λ эффект схлопывания не проявится при нулевых начальных условиях, часто встречающихся на практике. Решая систему (3), (6) с учетом того, что данная сепаратриса должна проходить через точку (0, 0), получим, что при нулевых начальных условиях эффект схлопывания не будет иметь место в случае, если $\lambda < 1/8$. При этом размах собственных колебаний в относительных единицах не превысит 0,5.

На рис. 5 (сплошные линии) приведены зависимости смещения подвижного электрода от времени, рассчитанные с использованием (2) при нулевых начальных условиях для нескольких значений λ .

Видно, что по мере увеличения λ форма колебаний все более отличается от гармонической (оставаясь периодической), а при $\lambda > 1/8$ проявляется эффект схлопывания.

При проведении анализа мы не учитывали возможные потери энергии. Для оценки влияния диссипативной составляющей введем в уравнение (1) слагаемое, учитывающее потери энергии механической системы. Предположив, что в первом приближении затухание пропорционально первой степени скорости смещения подвижного электрода (вязкое трение) выражение (2) можно представить в виде:

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} + \frac{1}{Q} \frac{dz}{d\tau} + z = \frac{\lambda}{\left(1 - z\right)^2},\tag{7}$$

где *Q* — добротность механической системы.

На рис. 5 (точки) приведены зависимости смещения подвижного электрода от времени, рассчитанные с использованием выражения (7) для нескольких значений λ при нулевых начальных условиях и Q = 10. Видно, что на начальном этапе даже при такой не самой высокой добротности системы учет потерь энергии в первую очередь проявляется на зависимостях смещения подвижного электрода от времени, рассчитанных для $\lambda < 1/8$. В то же время зависимость, рассчитанная для $\lambda = 1,05 \cdot 1/8 = 0,131$ (т. е. значения, превышающего критическое значение всего на 5 %), в отношении эффекта схлопывания изменилась мало. Таким образом, можно предположить, что для Q > 10 выражения, полученные ранее без учета потерь, будут достаточно адекватно учитывать влияние начальных условий на эффект схлопывания.

Нелинейное приближение. По мере развития МСТ в МЭМС все чаще используются большие перемещения подвижных элементов. При этом упругие подвесы начинают работать в нелинейном режиме. В этом случае уравнение равновесия в нелинейном для силы упругости пружин приближении [17, 18] при отсутствии силы F во многих случаях может быть представлено в виде:

$$m\frac{d^{2}x}{dt^{2}} = -kx - k_{3}x^{3} + \frac{\varepsilon_{0}\varepsilon S}{2} \left(\frac{V_{0}}{d_{0} - x}\right)^{2}, \qquad (8)$$

где *k* и *k*₃ — соответственно линейный и нелинейный коэффициенты квазиупругой силы.

В безразмерных переменных (8) принимает вид:

$$\frac{d^{2}z}{d\tau^{2}} + z + \beta z^{3} = \frac{\lambda}{(1-z)^{2}},$$
(9)

здесь $\lambda = C_0 V_0^2 / 2k d_0^2$, $z = x/d_0$, $\beta = k_3 d_0^2 / k$, $\tau = \omega_0 t$, $C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon S/d_0$.

В этих обозначениях поведение системы определяется двумя параметрами λ и β , а уравнение, связывающее λ с координатой положения статического равновесия \overline{z} , принимает вид:

$$\Phi(\overline{z},\,\lambda,\,\beta) = (\overline{z}\,+\,\beta\overline{z}^{\,3})(1-\overline{z})^2 - \lambda = 0.$$
(10)

Согласно (10) при учете нелинейности упругих подвесов зависимость критического смещения от величины β определяется уравнением

$$\overline{z}_{\rm kp} = \frac{1}{5\beta} An(\beta) + \frac{1}{5} \frac{\beta - 5}{An(\beta)} + \frac{1}{5},$$

где

$$An(\beta) = \sqrt[3]{\left(5 + \beta + 5\sqrt{(5 - 2\beta + \beta^2)/\beta}\right)\beta^2}.$$

Если под действием приложенного напряжения (статический случай) смещение подвижного электрода превысит $\bar{z}_{\rm kp}$, то при любых начальных условиях подвижный электрод, в конце концов, приблизится к неподвижному и произойдет соприкосновение электродов. Из условия статического равновесия (10) также следует, что система останется управляемой, если при заданном β величина λ будет меньше $\lambda_{\rm kp} = (\bar{z}_{\rm kp} + \beta \bar{z}_{\rm kp}^3)(1 - \bar{z}_{\rm kp})^2$, а приложенное напряжение V_0 не превысит

$$V_{0,\rm kp} = \sqrt{\frac{2kd_0^2}{C_0}(\bar{z}_{\rm kp} + \beta\bar{z}_{\rm kp}^3)(1 - \bar{z}_{\rm kp})^2}.$$
 (11)

Анализ показывает, что при переходе от чисто линейного упругого элемента ($k_3 = 0$) к чисто нелинейному (k = 0) диапазон контролируемых смещений подвижного элемента увеличивается от $\bar{z} = 1/3$ до $\bar{z} = 3/5$. Соответственно значение критическо-

го напряжения возрастет с $V_{0, \text{кр}}^{\pi} = \sqrt{\frac{0.296 k d_0^2}{C_0}}$ до

$$V_{0, \text{кр}}^{\text{H}} = \sqrt{\frac{0.691k_3d_0^4}{C_0}}$$
. Заметим, что чисто нелиней-

ный случай имеет место при $\beta \gg 1$. В промежуточном случае критическое напряжение надо рассчитывать, используя (11). При этом $V_{0, \text{кр}}$ будет превышать и $V_{0, \text{кр}}^{\Lambda}$ и $V_{0, \text{кр}}^{\text{H}}$.

На рис. 6 приведены зависимости $\bar{z}_{\rm kp}$ и $\lambda_{\rm kp}$ от величины β , рассчитанные с использованием условия статического равновесия.

Чтобы определить будет ли система устойчивой в динамическом режиме при произвольных начальных условиях, если значение λ меньше $\lambda_{\rm kp}$, необходимо построить соответствующую сепаратрису.

В данном случае с учетом (9) и (10) уравнение сепаратрисы можно представить в виде

$$\upsilon^{2} = \frac{2b(z-b)(1-b)(1+\beta b^{2})}{(1-z)} - z^{2} - \frac{\beta}{2}(z^{4}-b^{4}) + b^{2}, \qquad (12)$$

где *b* — координата *z* крайней правой точки области, ограниченной петлей сепаратрисы.



Рис. 6. Зависимости $\bar{z}_{\kappa p}$, $\lambda_{\kappa p}$, $b(\beta)$ и λ^* от величины β Fig. 6. Dependences of $\bar{z}_{\kappa p}$, $\lambda_{\kappa p}$, $b(\beta)$ and λ^* on β

Зная β и задаваясь *b*, с помощью уравнения (12) можно построить соответствующую сепаратрису и определить область допустимых начальных условий, при которых система останется устойчивой. Значение *b* следует выбирать больше $\bar{z}_{\rm kp}$, но меньше 1. Определив минимальное *b*, при котором система останется устойчивой с заданными начальными условиями, можно найти и допустимое значение λ . Для этого вместо \bar{z} в уравнение (10) необходимо подставить соответствующее значение *b*.

Как и в линейном приближении на этапе предварительного проектирования, и в данном случае для анализа поведения системы часто достаточно знать лишь экстремальные характеристики сепаратрисы: максимальные левую и правую точки сепаратрисы с координатами ($z_L^{\rm H}$, 0) и ($z_R^{\rm H}$, 0), а также максимальные верхнюю и нижнюю точки сепаратрисы с координатами ($z_{\rm H}^{*}$, $\pm v_{\rm max}^{\rm H}$). Анализ показывает, что в нелинейном приближении

$$z_L^{\rm H} = \frac{1}{3\beta} B - \frac{5\beta b^2 + 6 - 2\beta b - \beta}{3B} - \frac{2}{3}b + \frac{1}{3},$$

a $z_R^{\rm H} = b,$

где

$$B = \sqrt[3]{(21\beta b^{2} - 35\beta b^{3} - 36b + 18 + 3\beta b + 3\sqrt{6F})\beta^{2}},$$

$$F = \sqrt[2]{5(5b - 6)\beta^{2}b^{5} + (4\beta b + 55b + 2\beta - 58)\beta b^{3} + 3\beta b^{2} + (\beta^{2} + 8\beta + 34)b^{2} + (2\beta - 28)b + \frac{(2 + \beta)^{2}}{\beta}}.$$

Значение абсциссы максимальных верхней и нижней точек сепаратрисы $z_{\rm H}^*$ можно найти из решения уравнения

$$-\beta(z_{\rm H}^*)^4 + B_3(z_{\rm H}^*)^3 + B_2(z_{\rm H}^*)^2 + B_1 z_{\rm H}^* + B_0 = 0,(13)$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 6, 2015 -

где $B_0 = -1 + 2b - \beta b^2 + 2\beta b^3 - \beta b^4 - b^2$, $B_1 = 2 - -\beta - \beta b + 2\beta b^2 - \beta b^3$, $B_3 = (2 - b)\beta$, $B_2 = -1 - \beta + 2\beta b - \beta b^2$. Определив $z_{\rm H}^*$ [уравнение (13) имеет и аналитическое решение], из (12) можно найти и соответствующее ему $v_{\rm max}^{\rm H}$.

При нулевых начальных условиях (0, 0), часто встречающихся на практике, уравнение (12) существенно упрощается и принимает следующий вид:

$$\upsilon^{2} = b(\beta) \left(1 + \frac{\beta}{2} b(\beta)^{2} \right) \frac{(1 - b(\beta))}{(1 - z)} z - z^{2} - \frac{\beta}{2} z^{4}, \quad (14)$$

где

$$b(\beta) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{3\beta} A b(\beta) + \frac{3\beta - 16}{A b(\beta)} + 1 \right),$$

$$Ab(\beta) = \sqrt[3]{\left(216 + 27\beta + 12\sqrt{6(128 - 18\beta + 27\beta^2)/\beta}\right)\beta^2}.$$

Согласно (14) уравнение сепаратрисы в этом случае определяется только параметром β . При заданном β эффект схлопывания не будет иметь место, если выбирать λ меньше

$$\lambda^* = 0.5b(\beta)(1 - b(\beta))[1 + 0.5\beta b(\beta)^2].$$

При этом размах собственных колебаний не превысит значения $b(\beta)$. Анализ показывает, что в этом случае при увеличении нелинейности упругих подвесов $b(\beta)$ стремится к значению 0,75.

Зависимости $b(\beta)$ и λ^* от величины β приведены на рис. 6.

Видно, что в зависимости от β допустимые значения смещения подвижного электрода к неподвижному и используемого напряжения источника питания существенно изменяются.

Заключение

Проведен анализ влияния начальных условий на поведение двухэлектродных МЭМС с плоскопараллельной конструкцией электродов с учетом электромеханических взаимодействий в линейном и нелинейном для возвращающей силы приближениях.

Показано, что в переходном режиме эффект схлопывания может наблюдаться в данных МЭМС и при напряжениях источника питания, меньших $V_{0, \rm kp}$, которые определяются из условия статического равновесия.

Получены выражения, позволяющие определить область начальных условий (смещений и ско-

ростей), при которых эффект схлопывания электродов еще не проявляется.

Список литературы

1. **Kaajakari V.** Practical MEMS: Design of Microsystems, Accelerometers, Gyroscopes, RF MEMS, Optical MEMS, and Microfluidic Systems. Small Gear Publishing, 2009. 484 p.

2. El Naschie M. S. Nanotechnolqgy for the developing world // Chaos Solitons & Fractals. 2006. V. 30. P. 769–773.

3. Lin L., Nguyen C. T. C., Howe R. T., Pisano A. P. Microelectromechanical filters for signal processing // Proc IEEE Micro Electro Mechanical Systems MEMS'92 (Travemunde, Germany), 1992. P. 226–231.

4. **Zhang W., Baskaran R., Turner K. L.** Effect of cubic nonlinearity on autoparametrically amplified resonant MEMS mass sensor // Sensors and Actuators A: Physical. 2002. V. 102. P. 139–150.

5. **Dragunov V., Dorzhiev V.** Electrostatic vibration energy harvester with increased charging current // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 476. 012115 (5 p).

6. **Dragunov V. P., Kostsov E. G.** Specific features of operation of electrostatic microgenerators of energy // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2009. V. 45, N. 3. P. 234–242.

7. **Dragunov V. P., Ostertak D. I.** Microelectromechanical Converters // Russian Microelectronics. 2012. V. 41. N. 2. P. 107–121.

8. **Драгунов В. П., Доржиев В. Ю.** Трехэлектродная двухконденсаторная МЭМС со встроенным зарядом // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 2. С. 33—38.

9. Драгунов В. П., Доржиев В. Ю. Анализ влияния pull-in эффекта на параметры трехэлектродных МЭМС // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. 2013. N. 2 (21). С. 87—97.

10. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Электростатические взаимодействия в МЭМС с плоскопараллельными электродами. Часть II. Расчет электростатических сил // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 8. С. 40—47.

11. **Dorzhiev V., Karami A., Basset P., Dragunov V., Galayko D.** MEMS electrostatic vibration energy harvester without switches and inductive elements // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 557. 012126 (5 p.).

12. Rast S., Wattinger C., Gysin U., Meyr E. Dynamics of damped cantilevers // Review of scientific instruments. 2000. V. 71. № 7. P. 2772–2775.

13. Yasumara Kevin Y., Stowe Timothy D., Chow Eugene M. et al. Quality factors in micron- and submicron-thick cantilevers // Journal of microelectromechanical systems. 2000. V. 9, N. 1. P. 117–125.

14. Ashok Kumar Pandey, Rudra Pratap. Effect of flexural modes on squeeze film damping in MEMS cantilever resonators // J. Micromech. Microeng. 2007. V. 7. P. 2475–2484.

15. **Halvorsen Einar.** Energy harvesters driven by broadband random vibrations // Jour. of microelectromechanical systems. 2008. V. 17, N. 5. P. 1061–1070.

16. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 568 с.

17. Драгунов В. П. Нелинейная модель упругого элемента микроэлектромеханических систем // Нано- и микросистемная техника. 2004. № 6. С. 19—24.

18. **Драгунов В. П.** Нелинейная динамическая модель упругого элемента микромеханических систем // Нано- и микросистемная техника. 2004. № 10. С. 23—29. V. P. Dragunov, D. Sc., drag@adm.nstu.ru, E. V. Dragunova, Ph. D., dragunova@fb.nstu.ru Novosibirsk State Technical University

Specific Features of MEM Systems' Functioning

The authors present the results of studying of the specific features of functioning of two-electrode MEMS with an interelectrode gap changing under arbitrary initial conditions with account of the electromechanical interactions and the system's inertial properties. The analysis was done in the linear and nonlinear approximations for the restoring force.

Keywords: initial conditions, micromechanical system, phase portrait, electromechanical interactions, collapse effect, linear and nonlinear approximations

Introduction

The present time is characterized by the growing intensity of R&D in microsystem technologies (MST), which is due to demand for tiny autonomous integrated systems. A factor contributing to this is a payback period, which does not exceed the limits of a mid-term period.

Many MST products belong to microelectromechanical (MEM) systems, in which a number of mechanical and electric interactions and bonds are realized. On the basis of the microelectromechanical systems (MEMS) the following devices are created: low-current, optical and highfrequency microrelays and microswitchboards; microtweezers; microscanners; microgyroscopes; micropumps; microresonators; microwave frequency varactors and filters; micro phase inverters; different sensors and transducers. Of interest are also the technologies of wireless independent sensors on the basis of vibration energy converters [1-5].

The electric fields, moving mechanical nodes, operation principles of MEMS determine the tasks, design and production methods. Thus during development of MEMS a necessity appears for estimation of the influence of the electrostatic fields on the behavior of a mobile element [6-11].

Often, the electromechanical interactions (pull-in instability) limit the maximal permissible parameters and achievable characteristics of the system (pull-in voltage, capacity adjustment, limits of the controllable change of capacities and positions in space), in many respects determined by the range of the controllable movement of the system's mobile elements.

The influence of pull-in instability is the strongest at the initial stage — when the system is turned on (transient state), when the behavior of the oscillatory systems is in many respects is determined by the initial conditions (shift and speed of a mobile element at $t_0 = 0$), which can vary within a wide range. However, authors of most research works believe, that during the initial moment of time the system was at zero initial conditions, i.e. by the moment of supply of the electric voltage the shift and speed of the mobile electrode were equal to zero.

In the given work an analysis is carried out of the specific features of functioning of a two-electrode MEMS with a changing interelectrode gap at arbitrary initial conditions with account of the electromechanical interactions and the inertial properties of the system.

Two-electrode MEMS

Modern MEMS are developed with the use of microelectronics technologies. The quality factor of the mechanical parts of Q system can reach several tens and even thousands [12–15]. As a result the contribution of the dissipative component is essential during several periods of the system's own oscillations.

When analyzing the transient state, we can confine to consideration of only the initial time interval equal to several periods of the system's own oscillations, when the dissipative processes still bring a small contribution. In future we will assume that only three forces influence the mobile electrode of MEMS: spring elasticity, electrostatic force and weight F_0 .

Let us analyze the behavior of MEMS on the example of an elementary two-electrode circuit (fig. 1), where 1, 2immobile and mobile electrodes; 3- elastic suspensions; $V_0 -$ applied voltage; $d_0 -$ initial distance between the electrodes; x - shift of the mobile electrode from the position of equilibrium.

Linear approximation. For such system the equation of equilibrium (of forces) in a linear approximation for the elastic force of springs can be presented in the following way:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx + \frac{\varepsilon_0\varepsilon S}{2} \left(\frac{V_0}{d_0 - x}\right)^2 + F,$$
 (1)

where m — mass of the mobile electrode, k — coefficient of the quasielastic force, ε_0 — electric constant; ε — relative dielectric gas permeability in the inter-electrode gap; S — area of the electrode; F — projection of weight of F_0 on the direction of normal to the surface of the mobile electrode. Depending on orientation of a MEM system in space F can vary from $-F_0$ up to F_0 .

Due to introduction of nondimensional variables z = (x - F/k)/d, $\tau = \omega_0 t$ and $\lambda = CV_0^2/2kd^2$ (here $d = d_0(1 - G)$, $G = F/kd_0$, $C = \varepsilon_0\varepsilon S/d$, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$), expression (1) can be presented in the following way:

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} + z = \frac{\lambda}{\left(1 - z\right)^2}.$$
(2)

In the above designations the system's behavior is determined by one parameter λ , and the equation connecting

 λ with the coordinate of the equilibrium position of \overline{z} acquires the following form:

$$\Phi(\overline{z},\lambda) = \overline{z}(1-\overline{z})^2 - \lambda = 0.$$
(3)

At $\lambda = 4/27$ expression (3) has multiple root $\overline{z} = 1/3$, hence, $\lambda = 4/27$ is a bifurcational value of the parameter. Thus, if the value of λ is more than 4/27, then under any initial conditions the mobile electrode will in the long run with the utmost possible speed approach the immobile electrode and a pull-in effect will occur.

This critical value of λ corresponds to the static equilibrium. It is still not clear, if the system can be steady at any arbitrary initial conditions, if λ is less than 4/27.

Let us assume that at the initial moment $t_0 = 0$, the shift of the mobile electrode is $z = z_0$, and its speed is $\dot{z} = v_0$.

Taking into account the nonlinear character of interactions, we will carry out an analysis of the system's behavior described by equation (2) by means of research of the phase trajectories [16]. Let us introduce the phase coordinates

$$\upsilon = \frac{dz}{d\tau}$$
 and $\frac{d\upsilon}{d\tau} = \frac{\lambda}{(1-z)^2} - z.$ (4)

In designations (4) the equation for the integral curves acquires the following form (*C* is the integration constant):

$$v^2 = \frac{2\lambda}{1-z} - z^2 + C.$$
 (5)

Fig. 2 presents the curves calculated with the use of equation (5) at $\lambda = 0.08$. It is visible, that near the special point of the center type (*a*) the phase trajectories are closed curves (curves 3 and 4), corresponding to the periodic oscillations.

If at the initial moment of time the representing point is in the area limited by a separatrix (curve 2), the mobile electrode will perform periodic oscillations. If at the initial moment of time the representing point is outside the area limited by a separatrix (curve 1), the mobile electrode will move to the immobile one till the moment of contact of the electrodes (pull-in effect).

We will get the equation of the separatrix by substituting in the equation (5) a condition, that the separatrix passes through the point of a saddle type (in our case, point b). At that, the equation of the separatrix acquires the following form:

$$v^{2} = \frac{2\lambda}{1-z} - z^{2} + b(\lambda)^{2} - \frac{2\lambda}{1-b(\lambda)}.$$
 (6)

Here $b(\lambda) - z$ is coordinate of point b. In our case

$$b(\lambda) = -\frac{1}{12}A(\lambda) - \frac{1}{3A(\lambda)} + \frac{2}{3} - i\sqrt{3}\left[\frac{1}{12}A(\lambda) - \frac{1}{3A(\lambda)}\right],$$

where

$$A(\lambda) = \sqrt[3]{108\lambda - 8 + 12\sqrt{81\lambda^2 - 12\lambda}}.$$

Now, when we know λ , with the help of equation (6) we can construct the separatrix and determine the area of the admissible initial conditions, under which the system will still be controllable.

Fig. 3 presents integral curves — separatrixes, calculated with the help of (6) for several λ . It is obvious that with an increase of λ both special points approximate each other, the area of the initial conditions corresponding to the periodic oscillations decreases, and at $\lambda = 4/27$ only one special point remains (the result of merging of the center with the saddle). This point corresponds to the state of unstable equilibrium.

At the stage of designing for analysis of a MEM system it is sufficient to know only the extreme characteristics of a separatrix: maximal left and right points with coordinates $(z_L, 0)$ and $(z_R, 0)$ characterizing the range of controllable shifts of the mobile electrode. Analysis shows that.

$$z_L = 0.5 \left[1 - b(\lambda) - \sqrt{(1 - 8\lambda - b(\lambda)^3 - b(\lambda)^2 + b(\lambda))/(1 - b(\lambda))} \right],$$

and $z_R = b(\lambda).$

Also of interest are its maximal top and bottom points with coordinates (z^* , $\pm v_{max}$), where

$$z^* = -\frac{1}{12}A(\lambda) - \frac{1}{3A(\lambda)} + \frac{2}{3} + i\sqrt{3}\left[A(\lambda)\frac{1}{12} - \frac{1}{3A(\lambda)}\right],$$
$$\upsilon_{\text{max}} = \sqrt{2z^* - 3z^{*2} + b(\lambda)^2 - 2\lambda/(1 - b(\lambda))}.$$

Fig. 4 presents the corresponding dependences υ_{max} , $b(\lambda)$ and z^* on λ . It is visible, that the admissible values of the initial shift and speed of the mobile electrode essentially depend on λ .

According to (6) and fig. 3 and 4 the pull-in effect can happen at $\lambda < 4/27$, if the coordinates of the representing point corresponding to the initial conditions (z_0 , v_0) are outside the area limited by the separatrix.

Expression (6), in particular, suggests a conclusion, at which maximal value of λ the pull-in effect will not take place at zero initial conditions, frequently happening in practice. By solving the system (3), (6) taking into account that the separatrix should pass through (0.0), we will get the result, that at zero initial conditions the pull-in effect will not take place, if $\lambda < 1/8$. At that, the range of the own oscillations in relative units will not exceed 0,5.

Fig. 5 (continuous lines) presents the dependences of shift of the mobile electrode on time, calculated with the use of (2) at zero initial conditions for several values of λ . It is obvious that with an increase of λ the form of oscillations differs from harmonic and remains periodic, while at $\lambda > 1/8$ a pull-in effect happens.

In the analysis we did not take into account possible losses of energy. For estimation of the influence of the dissipative component we will enter in (1) a sum-mand, taking into account the losses of energy of the mechanical system. Let us assume that in the first approximation an attenuation is proportional to the first degree of the speed of shift of the mobile electrode (viscous friction). Then expression (2) can be presented in the following way:

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} + \frac{1}{Q}\frac{dz}{d\tau} + z = \frac{\lambda}{\left(1-z\right)^2},\tag{7}$$

where Q – quality factor of the mechanical system.

Fig. 5 (points) presents the dependences of shift of the mobile electrode on the time calculated with the use of (7) for several values of λ at zero initial conditions and Q = 10. At the initial stage and even not the best quality factor of the system an account of the energy loss is revealed, first of all, in the dependences of the shift of the mobile electrode on the time calculated for $\lambda < 1/8$. At the same time, the dependence for $\lambda = 1,05 \cdot 1/8 = 0,131$ (that is, exceeding the critical value only by 5%), little has changed for the pull-in effect. Thus, one can assume that for Q > 10 the expressions, obtained without account of the losses, take into consideration the influence of the initial conditions on the pull-in effect adequately enough.

Nonlinear approximation. In the process of development of MST into MEMS the shifts of the mobile elements are used more and more frequently. The elastic suspensions begin to work in a nonlinear mode. In this case the equilibrium equation in a nonlinear approximation for the force of elasticity of springs [17, 18] in the absence of force F in many cases can be presented as:

$$m\frac{d^{2}x}{dt^{2}} = -kx - k_{3}x^{3} + \frac{\varepsilon_{0}\varepsilon S}{2} \left(\frac{V_{0}}{d_{0} - x}\right)^{2},$$
 (8)

where k and k_3 — linear and nonlinear factors of a quasielastic force.

In dimensionless variables (8) acquires the following form:

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} + z + \beta z^3 = \frac{\lambda}{(1-z)^2},$$
(9)

here $\lambda = C_0 V_0^2 / 2k d_0^2$, $z = x/d_0$, $\beta = k_3 d_0^2 / k$, $\tau = \omega_0 t$, $C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon S/d_0$.

In the above designations behavior of the system is determined by λ and β , while the equation, connecting λ with the coordinate of the position of static equilibrium \overline{z} acquires the following form:

$$\Phi(\bar{z},\,\lambda,\,\beta) = (\bar{z}\,+\,\beta\bar{z}^{\,3})(1-\bar{z})^2 - \lambda = 0. \tag{10}$$

According to (10) during account of the nonlinearity of the elastic suspensions the dependence of a critical shift on the value of β is determined by the following equation:

$$\overline{z}_{\kappa p} = \frac{1}{5\beta} An(\beta) + \frac{1}{5} \frac{\beta - 5}{An(\beta)} + \frac{1}{5},$$

where

$$An(\beta) = \sqrt[3]{(5+\beta+5\sqrt{(5-2\beta+\beta^2)/\beta})\beta^2}$$

If under the influence of voltage (static case) the shift of the mobile electrode exceeds $\bar{z}_{\rm KD}$, under any initial conditions the mobile electrode will approach the immobile one and contact it. From the condition of the static equilibrium (10) it also follows that the system will remain controllable, if at a set value of β the value of λ is less than $\lambda_{\text{Kp}} = (\bar{z}_{\text{Kp}} + \beta \bar{z}_{\text{Kp}}^3)(1 - \bar{z}_{\text{Kp}})^2$, and the applied voltage of V_0 does not exceed

$$V_{0,\rm Kp} = \sqrt{\frac{2kd_0^2}{C_0}(\bar{z}_{\rm Kp} + \beta\bar{z}_{\rm Kp}^3)(1 - \bar{z}_{\rm Kp})^2}.$$
 (11)

Analysis shows that during transition from a linear elastic element $(k_3 = 0)$ to a purely nonlinear one (k = 0) the range of the controlled shifts of the mobile element is increased from $\bar{z} = 1/3$ up to $\bar{z} = 3/5$.

Accordingly, the critical voltage grows from

$$V_{0,\text{kp}}^{l} = \sqrt{\frac{0.296 k d_{0}^{2}}{C_{0}}} \text{ up to } V_{0,\text{kp}}^{n} = \sqrt{\frac{0.691 k_{3} d_{0}^{4}}{C_{0}}}.$$
 It should

be pointed out that a purely nonlinear case takes place at $\beta \gg 1$. In an intermediary case the critical voltage should be calculated using (11). At that, $V_{0, \text{KP}}$ will exceed both

$$V_{0,\kappa p}^{\prime}$$
 and $V_{0,\kappa p}^{\prime\prime}$.

Dependencies $\bar{z}_{\kappa p}$ and $\lambda_{\kappa p}$ on β were calculated with the use of the static equilibrium (fig. 6). In order to determine, whether the system can be stable in a dynamic mode under arbitrary initial conditions, if λ is smaller than $\lambda_{\kappa p}$, it is necessary to construct a corresponding separatrix. With account of (9) and (10) the equation of the separatrix can be presented as

$$\upsilon^{2} = \frac{2b(z-b)(1-b)(1+\beta b^{2})}{(1-z)} - z^{2} - \frac{\beta}{2}(z^{4}-b^{4}) + b^{2}, \qquad (12)$$

where b - z is coordinate of the extreme right point of the area limited by the separatrix.

Knowing β and by setting *b* with the help of (12) we can construct the corresponding separatrix and determine the area of the admissible initial conditions, under which the system remains stable, *b* should be bigger than \overline{z}_{Kp} , but smaller than 1. When we determine the minimal *b*, under which the system remains stable in the initial conditions, we can also find the admissible value of λ . For this instead of \overline{z} in the equation (10) it is necessary to put the corresponding *b*.

Just like in case of a linear approximation, at the stage of preliminary designing for analysis of the system, it is sufficient to know only the extreme characteristics of the separatrix: its maximal left and right points with coordinates $(z_L^H, 0)$ and $(z_R^H, 0)$ and also the maximal top and bottom points with coordinates $(z_H^H, \pm \upsilon_{max}^H)$. Analysis shows that in a nonlinear approximation

$$z_L^H = \frac{1}{3\beta} B - \frac{5\beta b^2 + 6 - 2\beta b - \beta}{3B} - \frac{2}{3} b + \frac{1}{3},$$

and $z_R^H = b,$

where

$$B = \sqrt[3]{(21\beta b^2 - 35\beta b^3 - 36b + 18 + 3\beta b + 3\sqrt{6F})\beta^2},$$

$$F = \sqrt[2]{5(5b - 6)\beta^2 b^5 + (4\beta b + 55b + 2\beta - 58)\beta b^3 +} \rightarrow \frac{3}{(\beta^2 + 8\beta + 34)b^2 + (2\beta - 28)b + \frac{(2 + \beta)^2}{\beta}}.$$

The values of abscissa of the maximal top and bottom points of the separatrix $z_{\rm H}^*$ can be found from the following equation:

$$-\beta(z_{\rm H}^*)^4 + B_3(z_{\rm H}^*)^3 + B_2(z_{\rm H}^*)^2 + B_1 z_{\rm H}^* + B_0 = 0, \quad (13)$$

where $B_0 = -1 + 2b - \beta b^2 + 2\beta b^3 - \beta b^4 - b^2$, $B_1 = 2 - \beta - \beta b + 2\beta b^2 - \beta b^3$, $B_3 = (2 - b)\beta$, $B_2 = -1 - \beta + 2\beta b - \beta b^2$. Having defined $z_{\rm H}^*$ (13) has also an analytical solution), from (12) it is possible to find also $v_{\rm max}^{\rm H}$ corresponding to it.

At the zero initial conditions (0.0) often found in practice, (12) essentially becomes simpler and acquires the following form:

$$\upsilon^{2} = b(\beta) \left(1 + \frac{\beta}{2} b(\beta)^{2} \right) \frac{(1 - b(\beta))}{(1 - z)} z - z^{2} - \frac{\beta}{2} z^{4}, \quad (14)$$

where

$$b(\beta) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{3\beta} A b(\beta) + \frac{3\beta - 16}{A b(\beta)} + 1 \right),$$
$$Ab(\beta) = \sqrt[3]{(216 + 27\beta + 12\sqrt{6(128 - 18\beta + 27\beta^2)/\beta})\beta^2}.$$

According to (14) equation of the separatrix only β is defined. At a set value of β a pull-in effect will not take place, if a smaller value of λ is chosen

$$\lambda^* = 0.5b(\beta)(1 - b(\beta))[1 + 0.5\beta b(\beta)^2].$$

At that, the range of the own oscillations will not exceed $b(\beta)$. In this case with an increase of the nonlinearity of the elastic suspensions $b(\beta)$ tends to 0,75.

The dependencies of $b(\beta)$ and λ^* on β are presented in fig. 6. Depending on β the admissible shifts of the mobile electrode to the immobile one and the used voltage of the power supply change considerably.

Conclusion

An analysis was done of the influence of the initial conditions on the behavior of the two-electrode MEMS with a plane-parallel design of the electrodes, taking into account the electromechanical interactions in a linear and nonlinear approximations for the restoring force.

It was demonstrated that in the transient state the pullin effect can be observed in MEMS also at the voltages of a power supply less than $V_{0, \text{Kp}}$, which are determined from a static equilibrium. The expressions were received, which allow us to determine the area of the initial conditions (shifts and speeds), at which the pull-in effect of the electrodes does not happen yet.

References

1. Kaajakari V. Practical MEMS: Design of Microsystems, Accelerometers, Gyroscopes, RF MEMS, Optical MEMS, and Microfluidic Systems. Small Gear Publishing, 2009. 484 p.

2. El Naschie M. S. Nanotechnology for the developing world. *Chaos Solitons & Fractals.* 2006. V. 30. P. 769–773.

3. Lin L., Nguyen C. T. C., Howe R. T., Pisano A. P. Microelectromechanical filters for signal processing. *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems MEMS'92 (Travemunde, Germany).* 1992. P. 226–231.

4. Zhang W., Baskaran R., Turner K. L. Effect of cubic nonline-arity on auto-parametrically amplified resonant MEMS mass sensor. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2002. V. 102. P. 139–150.

5. Dragunov V., Dorzhiev V. Electrostatic vibration energy harvester with increased charging current. *Journal of Physics: Conference Series.* 2013. V. 476. 012115 (5 p.).

6. Dragunov V. P., Kostsov E. G. Specific features of operation of electrostatic microgenerators of energy. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing.* 2009. V. 45, N. 3. P. 234–242.

7. **Dragunov V. P., Ostertak D. I.** Microelectromechanical Converters. *Russian Microelectronics*. 2012. V. 41, N. 2. P. 107–121.

8. **Dragunov V. P., Dorzhiev V. Ju.** Trehjelektrodnaja dvuhkondensatornaja MJeMS so vstroennym zarjadorn. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika.* 2014. N. 2. P. 33–38.

9. Dragunov V. P., Dorzhiev V. Ju. Analiz vlijanija pull-in jeffekta na parametry trehjelektrodnyh MJeMS. *Doklady Akademii nauk vysshej shkoly Rossijskoj Federacii*. 2013. N. 2 (21). P. 87–97.

10. **Dragunov V. P., Ostertak D. I.** Jelektrostaticheskie vzaimodejstvija v MJeMS s ploskoparallel'nymi jelektrodami. Chast' II. Raschet jelektrostaticheskih sil. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika.* 2010. N. 8. P. 40–47.

11. Dorzhiev V., Karami A., Basset P., Dragunov V., Galayko D. MEMS electrostatic vibration energy harvester without switches and inductive elements. *Journal of Physics: Conference Series.* 2014. V. 557. 012126 (5 p.).

12. Rast S., Wattinger C., Gysin U., Meyr E. Dynamics of damped cantilevers. *Review of scientific instruments*. 2000. V. 71, N. 7. P. 2772–2775.

13. Yasumara K. Y., Stowe T. D., Chow E. M. et al. Quality factors in micron- and submicron-thick cantilevers. *Journal of microelectromechanical systems*. 2000. V. 9, N. 1. P. 117–125.

14. Ashok Kumar Pandey, Rudra Pratap. Effect of flexural modes on squeeze film damping in MEMS cantilever resonators. *J. Micromech. Microeng.* 2007. V. 17. P. 2475–2484.

15. Halvorsen Einar. Energy harvesters driven by broadband random vibrations. *Journal of microelectromechanical systems*. 2008. V. 17, N. 5. P. 1061–1070.

16. Andronov A. A., Vitt A. A., Hajkin S. Je. Teorija kolebanij. M.: Nauka, 1981. 568 p.

17. **Dragunov V. P.** Nelinejnaja model' uprugogo jelementa mikrojelektromehanicheskih sistem. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. 2004. N. 6. P. 19–24.

18. **Dragunov V. P.** Nelinejnaja dinamicheskaja model' uprugogo jelementa mikromehanicheskih sistem. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. 2004. N. 10. P. 23–29. **А. С. Бенедиктов**^{1, 2}, магистрант, инж.-техн., e-mail: abenediktov@mikron.ru,

П. В. Игнатов^{1, 2}, главный конструктор элементной базы, **А. С. Ключников²**, канд. техн. наук, зав. лаб., **А. Н. Смирнов²**, зав. лаб., **Т. Ю. Егорова²**, вед. инж.-техн.

¹ Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный, МО, ² Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, г. Москва, Зеленоград.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ НА СТРУКТУРАХ КРЕМНИЙ НА ИЗОЛЯТОРЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Поступила в редакцию 05.02.2015

Исследована компьютерная модель МОП-транзисторов на структурах КНИ с технологическими нормами 0,5 мкм в диапазоне температур 0...250 °C. Сделаны выводы о работоспособности КНИ МОП-транзисторов при высоких температурах. Исследование транзисторов на структурах КНИ проводится в рамках разработки отечественной высокотемпературной элементной базы, актуальной для использования в продукции для различных отраслей промышленности.

Ключевые слова: высокотемпературная электроника, кремний на изоляторе, токи утечки, МОП-транзистор, пороговое напряжение, ток насыщения

Введение

Известно, что диапазон рабочих температур, на который рассчитаны микроэлектронные компоненты и интегральные схемы на кремниевых структурах, очень ограничен. Например, рабочий диапазон промышленных электронных изделий лежит в пределах от -40 до +85 °C, а диапазон военной электроники — от -55 до +125 °C (рис. 1). Однако существует ряд задач, для решения которых необходима электроника с большей предельно допустимой рабочей температурой. Как правило, подобные электронные компоненты рассчитаны на устойчивую работу в диапазоне температур от -60 до +225 °C и выделяются в класс высокотемпературной электроники (*high temperature electronics*, HTE) [1–3].

Для реализации высокотемпературной элементной базы используют полупроводниковые структуры на основе КНИ (*Silicon on Insulator*, SOI), кар-

бида кремния (SiC) или нитрида галлия (GaN) [4]. При этом электронные компоненты на основе технологии КНИ имеют меньшую конечную стоимость, а сама технология отработана при производстве радиационно-стойких интегральных схем [3—5]. Вследствие низкой стоимости и высокой технологичности элементная база на основе КНИ актуальна в приложениях авиационной, автомобильной, нефтегазовой, космической и атомной отраслей промышленности [1, 3, 4, 6]. Основной проблемой КМОП-структур на кремниевой основе, возникающей при повышении температуры, являются токи утечки [1, 5, 7]. В технологии КНИ данные токи минимизируются за счет полной диэлектрической изоляции каждого электронного компонента.

В данной работе проведено исследование характеристик МОП-транзисторов на структурах КНИ с технологическими нормами 0,5 мкм в диапазоне температур 0...250 °C; сделаны выводы о работоспособности КНИ МОП-транзисторов при повышенных температурах.

Выбор данной элементной базы для испытаний при высоких температурах обусловлен исследованиями транзисторов с нормами 0,8 мкм, проведенными *Honeywell* в рамках проекта *Energy Deep Trek* [8], а также минимальным вкладом токов утечки через дефекты полупроводниковых и диэлектрических структур в суммарный ток утечки транзистора.



Рис. 1. Классификация электронных компонентов в соответствии с диапазонами рабочих температур



Исследуемая модель и сущность эксперимента

В качестве объекта исследования выбрана двумерная модель высоковольтных *N*MOП- и *P*MOПтранзисторов, выполненная в САПР TCAD (рис. 2, см. четвертую сторону обложки) в соответствии с правилами проектирования и технологическим маршрутом изготовления элементной базы на структурах КНИ с технологическими нормами 180 нм [9].

Ниже приведены значения основных параметров высоковольтных транзисторов, входящих в состав модели:

минимальная длина канала транзистора 0,5 мкм;

— напряжение питания транзисторов 5 В;

толщина нижнего изолирующего слоя (BOX) 0,146 мкм;

— толщина приборного слоя кремния 0,088 мкм;

— концентрация бора в кремниевой подложке 1.2×10^{15} см⁻³;

- толщина подзатворного слоя SiO₂ 100 Å;

— толщина первого слоя поликремния 0,2 мкм;

— концентрация мышьяка в областях стока/истока $1 \cdot 10^{13}$ см⁻³;

— концентрация бора в областях стока/истока $1 \cdot 10^{13}$ см⁻³;

- толщина промежуточного слоя SiO₂ 125 Å;

— толщина второго слоя поликремния 0,2 мкм.

С помощью данной модели приближенно описываются полупроводниковые транзисторные структуры *А*- и *Н*-типов, входящие в состав тестового кристалла и различающиеся особенностями топологического исполнения. Следует учесть, что эффекты, обусловленные трехмерной структурой указанных транзисторов, в компьютерной модели не рассматриваются. Вследствие этого степень соответствия исследуемой модели полупроводниковым транзисторам предполагается установить посредством сопоставления результатов компьютерного эксперимента и значений, полученных в ходе измерений тестовых структур при высоких температурах.

Эксперимент предполагает получение выходных вольт-амперных характеристик моделей МОПтранзисторов для различных температур в диапазоне 0...250 °C, а также зависимостей порогового напряжения от температуры, тока насыщения от температуры и тока утечки от температуры. Зависимости порогового напряжения, тока насыщения и тока утечки от температуры для исследуемой модели предполагается сравнить с соответствующими результатами измерений транзисторов A- и H-типов на тестовом кристалле. На основании полученных характеристик предполагается сделать вывод о возможности использования высоковольтных МОП-транзисторов на структурах КНИ в диапазоне температур 0...250 °C.

Результаты и их обсуждение

Выходные вольт-амперные характеристики МОП-транзисторов (рис. 3, см. четвертую сторону обложки) получены для температур 27, 50, 100, 150, 200, 225 и 250 °C. Напряжение на затворе равно 5 В для *N*МОП и –5 В для *P*МОП-транзистора.

Согласно графику (см. рис. 3, *a*) изменение тока насыщения при изменении температуры на 223 °C составляет приблизительно $0.9 \cdot 10^{-4}$ А. Аналогичное изменение тока насыщения *p*-канального транзистора (см. рис. 3, *б*) составляет примерно $0.35 \cdot 10^{-5}$ А.

Вольт-амперные характеристики, приведенные на рис. 3, также могут быть интерпретированы с помощью зависимостей порогового напряжения, тока насыщения и тока утечки от температуры (рис. 4—6). Полученные зависимости сопоставле-



Рис. 4. Зависимости порогового напряжения V_{th} от температуры T для МОП-транзисторов: a — зависимость для NМОП-транзистора; b — зависимость для PМОП-транзистора Fig. 4. Dependences of the threshold voltage V_{th} on the temperature T for MOS-transistors: a — for NMOS-transistor; b — for PMOS-transistor

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 6, 2015 –

ны с соответствующими результатами измерений тестовых структур при температурах 27 и 250 °С.

На графике (см. рис. 4, *a*) видно, что пороговое напряжение модели *n*-канального транзистора составляет 1 В при T = 27 °С и 0,6 В при T = 250 °С. Аналогичные значения для модели *p*-канального транзистора (см. рис. 4, *б*) равны -1,1 и -0,7 В соответственно. Следовательно, для *N*МОП- и *P*МОП-транзисторов изменение порогового напря-

жения в указанном диапазоне температур составляет приблизительно 0,4 В и определяет изменения порогового напряжения на 1 °С, приведенные в таблице. При этом следует отметить, что максимальное расхождение результатов моделирования и результатов измерений транзисторов на тестовом кристалле не превышает 1 В, а наибольшее соответствие результатов наблюдается между моделью и полупроводниковыми структурами *А*-типа.



Рис. 5. Зависимости тока насыщения I_{sat} от температуры T для МОП-транзисторов: *a* — зависимость для *N*МОП-транзистора; *b* — зависимость для *P*МОП-транзистора

Fig. 5. Dependences of the saturation current I_{sat} on the temperature T for MOS-transistors: a - for NMOS-transistor; b - for PMOS-transistor



Рис. 6. Зависимости тока утечки I от температуры T для МОП-транзисторов: a — зависимость для NМОП-транзистора; b — зависимость для PМОП-транзистора гимость для PМОП-транзистора Fig. 6. Dependences of the leakage current I on the temperature T for MOS-transistors: a — for NMOS-transistor; b — for PMOS-transistor

Изменения порогового	напряжения в	и тока насыщения,
приходящиеся на 1	°С для МОГ	I-транзисторов

Тип транзистора	Удельное пороговое напряжение, $V_{th}/T \cdot 10^{-3}$, B/°C	Удельный ток насыщения, I _{sat} /T · 10 ⁻⁷ , A/°С
<i>N</i> МОП	1,67	3,6
<i>Р</i> МОП	1,65	1,9

Зависимости токов насыщения моделей *N*МОПи *P*МОП-транзисторов от температуры, показанные на рис. 5, *a*, и 5, *б*, позволяют определить изменения токов на 1 °C (см. таблицу). Данные значения изменений токов справедливы и для тестовых транзисторов *A*-типа. В свою очередь, для транзисторов *H*-типа характерны большие значения изменений токов насыщения, а абсолютные значения тока насыщения на $1...2 \cdot 10^{-4}$ A отличаются от результатов, полученных в ходе компьютерного моделирования.

Зависимости токов утечки транзисторов от температуры показаны в логарифмическом масштабе на рис. 6. Как в случае *N*МОП-транзистора (см. рис. 6, *a*), так и в случае *P*МОП-транзистора (см. рис. 6, *б*) ток утечки максимален при температуре 250 °C и равен $2,14 \cdot 10^{-9}$ А для модели *N*МОП-транзистора и $3,56 \cdot 10^{-10}$ А для модели *P*МОП-транзистора. Указанные значения совпадают по порядку величины с аналогичными значениями для тестовых транзисторов.

Как в случае компьютерной модели, так и в случае полупроводниковых тестовых транзисторов максимальные токи утечки на 5—6 порядков меньше минимальных токов насыщения транзисторов ($0,5...2 \cdot 10^{-4}$ A), достигаемых при температуре 250 °C. Следовательно, ввиду малости токов утечки по отношению к токам насыщения, исследуемые транзисторы на структурах КНИ сохраняют усилительные свойства при высоких температурах.

Заключение

Таким образом, в ходе данной работы была исследована компьютерная модель МОП-транзисторов на структурах КНИ с технологическими нормами 0,5 мкм в диапазоне температур 0...250 °C. Соответствие исследованной компьютерной модели полупроводниковым структурам подтверждается при сравнении характеристик TCAD-модели и полупроводниковых тестовых структур. Различия между полученными результатами для модели и тестовых транзисторов обусловлены эффектами трехмерных структур транзисторов *А*- и *H*-типов, не учитываемыми в двумерной компьютерной модели. При этом отмечено, что результаты компьютерного моделирования находятся в наибольшем соответствии с результатами измерения тестового транзистора *А*-типа. Данное сходство характеристик объясняется тождественностью структуры любого из поперечных сечений транзистора А-типа структуре двумерной модели.

Видом полученных вольт-амперных характеристик моделей транзисторов, линейным характером зависимостей порогового напряжения и тока насыщения от температуры при высоких температурах (>125 °C), а также пренебрежимо малыми максимальными токами утечки транзисторов в сравнении с минимальными токами насыщения подтверждается наличие усилительных свойств у транзисторов на структурах КНИ на всем диапазоне заявленных температур. Следовательно, МОП-транзисторы на структурах КНИ с технологическими нормами 0,5 мкм и напряжением питания 5 В отвечают критериям, предъявляемым к работе МОП-транзисторов в диапазоне температур 0...250 °C.

Данная работа осуществляется при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы "Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы"; шифр работы 2014-14-576-0141.

Список литературы

1. Полищук А. Полупроводниковые материалы и приборы для жестких условий эксплуатации // Современная электроника. 2006. № 4. С. 20–21.

2. **Janssens E.** Smart High-Temperature High-Reliability Integrated Electronics // 4th European Networking Event. Düsseldorf, 2012. 10 p.

3. **Shmidt A.** Analog Circuit Design in PD-SOI CMOS Technology for High Temperatures up to 400 °C using Reverse Body Biasing (RBB). Duisburg: University of Duisburg-Essen, 2014. 223 p.

4. **Mantooth A., Mojarradi M., Johnson W.** Emerging Capabilities in Electronics Technologies for Extreme Environments. Part I — High Temperature Electronics // IEEE Power Electronics Society NEWSLETTER. 2006. V. 18. N. 1. P. 9–14.

5. Lambert W. Extension of Fundamental Standard Cells Set for High Temperature SOI EDA Based Design. Final Report of Master's Thesis. Lausanne: Microelectronics Systems Laboratory (LSM). 2011. 60 p.

6. Johnson W., Evans J., Jacobsen P. et al. The Changing Automotive Environment: High-Temperature Electronics // IEEE Transactions on Electronic Packaging Manufacturing. 2004. V. 27, N. 3. P. 164–176.

7. Красников Г. Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов: в 2-х частях. Часть 2. М.: Техносфера, 2004. 536 с.

8. **Ohme B., Johnson M., Hansen J.** et al. Updated Results from Deep Trek High Temperature Electronics Development Programs. Plymouth: Honeywell International Inc., 2007. 8 p.

9. **Правила** проектирования КМОП СБИС на КНИ структурах с минимальными проектными нормами 0,18 мкм // Правила проектирования. М.: НИИМЭ, 2014. 93 с. A. S. Benediktov^{1, 2}, Student, Engineer-Technologist, abenediktov@mikron.ru,

P. V. Ignatov^{1, 2}, Chief Designer of the Element Base, **A. S. Klyuchnikov**², Ph. D., Head of Laboratory,

A. N. Smirnov², Head of Laboratory, T. Yu. Egorova², Leading Engineer-Technologist

¹ Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudny

² Research Institute of Molecular Electronics, Zelenograd, Moscow,

Study of Operation of SOI MOSFE at High Temperatures

This paper is dedicated to the study of operation of SOI MOSFET within the temperature range from 0 up to 250 °C. The object of the study is TCAD model of n- and p-channel SOI MOSFET with a minimum technological size of 0,5 μ m and voltage supply of 5 V. This article is logically divided into four parts. They are Introduction, Model Description, Results and Discussion, and Conclusion.

In the Introduction the place and relevance of the high-temperature microelectronics in modern applications are defined. Also, selection of SOI technology for development of a high-temperature MOSFET is substantiated.

The second part contains the main parameters of the model for the study and a list of the transistor characteristics, which demonstrate operation of MOSFET at high temperatures.

The third part contains the results of the study measurements of the TCAD model. These data and characteristics are compared with the similar values of the transistors on a semiconductor chip. As a result of these comparisons, the basic parameters of the transistor's operation at high temperatures are defined.

In conclusion an applicability of the model in semiconductor structures is confirmed. Also, persistence of the amplifying properties of MOSFET at high temperatures is expressed.

Keywords: high temperature electronics, silicon on insulator, leakage currents, MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor), threshold voltage, saturation current

Introduction

The allowed operating temperature range of the microelectronic components and integrated circuits on silicon structures is very limited. For example, a range of the industrial electronic products lies in the range from -40 to +85 °C, and the military electronics lies in the range from -55 to +125 °C (fig. 1). However, there are a number of tasks whose solution requires electronics with greater maximal allowed operating temperature. Typically, these electronic components are designed for stable operation in the range of -60 to +225 °C and they are placed into a class of high-temperature electronics (HTE) [1–3].

The semiconductor structures based on silicon on insulator (SOI), silicon carbide (SiC), gallium nitride (GaN) [4] are is used to realize the high-temperature element base. Electronic components based on SOI have lower cost, and the technology has been tested in production of the radiation-resistant integrated circuits [3-5]. Due to the low cost and high adaptability to manufacture, the electronic components on SOI are urgent for aviation, automotive, oil and gas, aerospace and nuclear industries [1, 3, 4, 6].

The leakage currents become the main problem of CMOS structures based on silicon when the temperature rises [1, 5, 7]. In SOI technology, they are minimized due to the full dielectric isolation of each electronic component.

In this paper, the characteristics of MOS-transistors on SOI structures with technological standards of 0,5 μ m in the range of 0...250 °C are studied; the conclusions about the performance capabilities of SOI MOS-transistors at high temperatures are made.

Selection of the element base for testing at high temperatures was caused by the research of transistors with the technological standards of $0.8 \ \mu\text{m}$, conducted by Honeywell in the framework of the project Energy Deep Trek [8], as well as a minimal contribution of leakage currents through the defects of semiconductor and dielectric structures in the total leakage current of the transistor.

Investigated model and the essence of the experiment

The two-dimensional model of high-voltage NMOSand PMOS-transistors, made in CAD TCAD (fig. 2, look at the figure on the 4-th page of the cover) accordance with the design rules and manufacturing process for element base on SOI with the technology standards of 180 nm [9] were selected as an object.

Below are the main parameters of high-voltage transistors included in the model:

- minimum channel length $-0.5 \mu m$;

- supply voltage - 5 V;

- thickness of the lower insulating layer (BOX) - 0,146 um;

- thickness of the instrumental silicon layer - 0,088 um;

- concentration of boron in the silicon substrate $-1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;

- thickness of the gate layer of $SiO_2 - 100$ Å;

- thickness of the first polysilicon layer $-0.2 \mu m$;

- concentration of arsenic in the drain/source regions $- 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$;

- concentration of boron in the drain/source regions - $1\times10^{13}~{\rm cm}^{-3};$

- thickness of the intermediate layer of $SiO_2 - 125$ Å;

- thickness of the second polysilicon layer $-0.2 \ \mu m$.

The model approximately describes the semiconductor transistor structures of *A*- and *H*-types, which enter into

the composition of the test crystal and which differ by topological features of manufacture. It should be noted, that the effects of the three-dimensional structures of the named transistors are not considered in the model. As a consequence, the degree of conformity of the model under investigation to the semiconductor transistors will be elucidated by comparing the results of computer simulation and values of measuring of the test structures at high temperatures.

The experiment involves obtaining of the output current-voltage characteristics (CVC) of the models of MOStransistors for temperatures in the range of 0...250 °C, as well as the dependence of the threshold voltage, saturation current and leakage current on temperature. These dependences for the model under investigation is expected to compare with the corresponding results of measurements of transistors of A- and H-types on a test chip. It is supposed to draw a conclusion about the possibility of the use of high-voltage MOS-transistors on SOI in the temperature range of 0...250 °C.

Results and discussion

The output current-voltage characteristics of the MOS-transistors (fig. 3, look at the figure on the 4-th page of the cover) were obtained for 27, 50, 100, 150, 200, 225 and 250 °C. The gate voltage was 5 V for NMOS and -5 for PMOS-transistor.

According to the diagram (fig. 3, *a*), change of the saturation current at temperature change on 223 °C is approximately $0.9 \cdot 10^4$ A similar change of the saturation current *p*-channel transistor (fig. 3, *b*) is about $0.35 \cdot 10^{-5}$ A.

CVCs in fig. 3 can also be interpreted using the dependency of the threshold voltage, saturation current and leakage current versus temperature (figs. 4, 5, 6). The obtained dependences were compared with the results of measurements of test structures at 27 and 250 °C.

The threshold voltage for the model of *n*-channel transistor is 1 V at 27 °C and 0,6 V at 250 °C (fig. 4, *a*). Similar values for the model of *p*-channel transistor (fig. 4, *b*) are 1,1 and 0,7 V, accordingly. Therefore, for NMOS- and PMOS-transistors change of the threshold voltage in the chosen temperature range is approximately 0,4 V, and its determines the changes in the threshold voltage on 1 °C, given in the table. It should be noted, that the maximum difference between the results of simulation and the results of transistors' measurements on a test chip does not exceed 1 V, and the largest agreement is observed between the model and the semiconductor structures of *A*-type.

Changes in threshold voltage and saturation current attributable to 1°C for MOS- transistors

Type of transistor	Specific threshold voltage, V _{th} /T · 10 ⁻³ V/°C	Relative saturation current, $I_{sat}/T \cdot 10^{-7} A/°C$
NMOS	1,67	3,6
PMOS	1,65	1,9

Depending of the saturation currents of the models of NMOS- and PMOS-transistors on the temperature (figs. 5, *a*, and 5, *b*) allow us to determine the change of the current on 1 °C (see table). These values of current's change are valid and for test A-type transistors. In turn, the H-type transistors are characterized by large changes in the values of the saturation current, and the absolute values of the saturation current for $1...2 \times 10^{-4}$ A differ from the results of computer simulations.

The dependencies of the leakage currents of the transistors on the temperature are shown in logarithmic scale in fig. 6. As in the case of NMOS-transistor (fig. 6, *a*), as well as for PMOS-transistor (fig. 6, *b*), the leakage current is maximal at 250 °C and is equal to $2,14 \times 10^{-9}$ A for the model of NMOS-transistor and $3,56 \times 10^{-10}$ A for the model of PMOS-transistor. They are of the same order, with the same values for test transistors.

As in the case of a computer model, as well as in the case of the test semiconductor transistors, the maximum leakage currents are less by 5–6 orders than the minimal saturation currents of the transistors $(0,5...2 \times 10^{-4} \text{ A})$ at 250 °C. Consequently, due to negligibility of the leakage currents with respect to the saturation currents, the investigated transistors on SOI structures keep the amplifying properties at high temperatures.

Conclusion

As can be seen from the above, the computer model of MOS-transistors on SOI structures with technological standards of 0,5 µm in the temperature range of 0...250 °C was studied in the course of the work. The correspondence of the model to the semiconductor structures is confirmed by comparison of the characteristics of the TCAD-model and test semiconductor structures. The differences in the results for the model and for the test transistors are caused by the effects of three-dimensional structures of A- and *H*-types transistors, which are not taken into accaunt in the two-dimensional model. It was noticed that the results of computer simulation are in the greater accordance with the measurements of A-type test transistor. This similarity of the characteristics is explained by the identity of the structure of an any of the cross-sections of A-type transistor to the structure of two-dimensional model.

The view of the obtained CVCs models of the transistors, the linear character of the dependence of the threshold voltage and saturation current on temperature at high temperatures (>125 °C), as well as negligible maximum leakage currents of the transistors in comparison with the minimum saturation currents confirm the presence of the amplifying properties of transistors on SOI structures on the entire range of the declared temperatures. Consequently, the MOS-transistors on SOI structures with technological standards of 0,5 μ m and the source voltage of 5 V meet the criteria applicable for MOS-transistors in the temperature range of 0...250 °C. This work is being carried out with support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the federal target program "Research and development on priority directions of scientific-technological complex of Russia for 2014–2020 years"; reference number of a work 2014–14-576-0141.

References

1. **Polishhuk A.** Poluprovodnikovye materialy i pribory dlja zhjostkih uslovij jekspluatacii. *Sovremennaja jelektronika*. 2006. N. 4. P. 20–21.

2. Janssens E. Smart High-Temperature High-Reliability Integrated Electronics. *4th European Networking Event*. Düsseldorf, 2012. 10 p.

3. Shmidt A. Analog Circuit Design in PD-SOI CMOS Technology for High Temperatures up to 400 °C using Reverse Body Biasing (RBB). Duisburg: University of Duisburg-Essen, 2014. 223 p. 4. Mantooth A., Mojarradi M., Johnson W. Emerging Capabilities in Electronics Technologies for Extreme Environments. Part I — High Temperature Electronics. *IEEE Power Electronics Society NEWSLETTER*. 2006. V. 18, N. 1. P. 9–14.

5. Lambert W. Extension of Fundamental Standard Cells Set for High Temperature SOI EDA Based Design. *Final Report of Master's Thesis*. Lausanne: Microelectronics Systems Laboratory (LSM). 2011. 60 p.

6. Johnson W., Evans J., Jacobsen P. et al. The Changing Automotive Environment: High-Temperature Electronics. *IEEE Transactions on Electronic Packaging Manufacturing*. 2004. V. 27, N. 3. P. 164–176.

7. **Krasnikov G. Ja.** *Konstruktivno-tehnologicheskie osobennosti submikronnyh MOP-tranzistorov*: v 2-h chastjah. Chast' 2. M.: Tehnosfera, 2004. 536 p.

8. **Ohme B., Johnson M., Hansen J.** et al. Updated Results from Deep Trek High Temperature Electronics Development Programs. Plymouth: Honeywell International Inc., 2007. 8 p.

9. **Pravila** proektirovanija KMOP SBIS na KNI strukturah s minimarnymi proektnymi normami 0,18 mkm. *Pravila proekti-rovanija*. M.: NIIMJe, 2014. 93 p.

УДК 537.6:681.586.785:681.586.2

Ф. А. Федулов¹, магистрант, e-mail: ostsilograf@ya.ru, Л. Ю. Фетисов², д-р физ.-мат. наук, вед. специалист, Ю. К. Фетисов¹, д-р физ.-мат. наук, проф., С. А. Маковкин¹, инженер

¹ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики ² ОАО "Росэлектроника"

ДАТЧИК МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА УДВОЕНИЯ ЧАСТОТЫ В СТРУКТУРЕ ФЕРРОМАГНЕТИК—ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

Поступила в редакцию 20.02.2015

Предложен датчик низкочастотных магнитных полей, использующий нелинейный магнитоэлектрический эффект удвоения частоты в планарной структуре ферромагнетик—пьезоэлектрик. Структура представляет собой пластину пьезоволоконного композита, расположенную между двумя слоями аморфного ферромагнетика, обладающего высокой нелинейностью магнитострикции. Датчик работает без дополнительного постоянного поля смещения и в диапазоне частот от 10 Гц до 20 кГц имеет чувствительность 20 мВ/Э.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, мультиферроики, пьезоэлектрики, датчики магнитного поля, магнитоэлектрические явления, ферромагнетики, магнитострикция, пьезомагнитный коэффициент

Высокочувствительные датчики магнитных полей широко применяются в энергетике и на транспорте, в системах обеспечения безопасности, в устройствах управления и навигации, для дефектоскопии и контроля, в геофизике и медицине [1]. В последние годы значительный прогресс достигнут в разработке датчиков новых типов на основе принципов микросистемной техники. К таким датчикам относятся, в частности, магнитоэлектрические (МЭ) датчики, использующие комбинацию магнитострикции, пьезоэффекта и акустического резонанса в планарных структурах ферромагнетик (ФМ) — пьезоэлектрик (ПЭ) [2], и пьезоэлектрические датчики на основе биморфных пьезоэлектрических элементов, использующие комбинацию силы Ампера, пьезоэффекта и акустического резонанса [3].

Принцип действия МЭ датчиков следующий: при воздействии на композитную структуру измеряемого переменного поля с напряженностью *h* магнитострикция вызывает деформацию ФМ-слоя, эта деформация передается ПЭ-слою и между элек-



Рис. 1. Конструкция магнитоэлектрического датчика Fig. 1. Design of the magnetoelectric sensor

тродами последнего, вследствие пьезоэлектрического эффекта, генерируется переменное напряжение *u*, пропорциональное полю.

До настоящего времени в МЭ датчиках использовали в основном линейный эффект, при котором структура генерирует напряжение с частотой поля и амплитудой

$$u \approx qdh$$
,

где $q(H) = \partial \lambda / \partial H$ — линейный пьезомагнитный коэффициент; $\lambda(H)$ — магнитострикция ФМ-слоя; H — напряженность постоянного внешнего магнитного поля; d — пьезомодуль ПЭ-слоя.

Для повышения чувствительности датчика на основе линейного эффекта к структуре необходимо дополнительно приложить поле смещения $H_0 \approx 5...500$ Э (зависит от материала ФМ-слоя), обеспечивающее наибольшую величину *q*. Поле смещения создают, используя для ФМ-слоев материал с гистерезисом [4] либо с помощью дополнительной магнитной системы, что, однако, ухудшает воспроизводимость измерений или усложняет конструкцию датчика.

В данной работе описан датчик магнитных полей, использующий нелинейный МЭ эффект удвоения частоты в ФМ—ПЭ-структурах [5]. Удвоение частоты напряжения, генерируемого датчиком, возникает из-за нелинейной зависимости магнитострикции ФМ-слоя от поля $\lambda(H)$ и для большинства ферромагнетиков наиболее эффективно при $H_0 = 0$ [6]. Это открывает возможности создания широкополосных МЭ датчиков низкочастотных магнитных полей, работающих без дополнительного постоянного поля смещения.

На рис. 1 показана конструкция предлагаемого датчика. Структура содержала два ФМ-слоя, между которыми был расположен ПЭ-слой. Каждый ФМ-слой размерами 10×40 мм и толщиной 75 мкм состоял из трех пленок аморфного ферромагнети-ка FeBSiC (Metglas 2605S3A Magnetic Alloy) [7]. Магнитострикция ФМ-слоя достигала насыщения $\lambda_S \approx 22 \cdot 10^{-6}$ в поле $H_S \approx 100$ Э. Линейный и нелинейный пьезомагнитные коэффициенты ФМ-слоя,

рассчитанные по измеренной зависимости $\lambda(H)$, имели максимумы $q = \partial \lambda / \partial H \approx 2.3 \cdot 10^{-6} \ \Im^{-1}$ при поле $H \approx 50 \ \Im$ и $p = \partial^2 \lambda / \partial H^2 \approx 6.4 \cdot 10^{-9} \ \Im^{-2}$ при H = 0.

В качестве ПЭ-слоя использовали пьезоволоконный композит (ПВК) (М4010-Р1, Smart Materials) размерами 10×40 мм и толщиной 0,3 мм [8]. ПВК содержал набор волокон из цирконата-титаната свинца (PZT-волокна) прямоугольного сечения, расположенных между встречно-штыревыми преобразователями с периодом 1 мм. Емкость и сопротивление ПВК на частоте 1 кГц равнялись соответственно C = 0,96 нФ и 13,8 МОм. Волокна композита были поляризованы в продольном направлении и при деформации работал пьезомодуль $d_{33} = 460 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Применение ПВК вместо поперечно поляризованной РZT-пластины позволило существенно повысить эффективность МЭ взаимодействия. Слои структуры были соединены под прессом с помощью клея "Loctite".

Измеряемое поле $h\cos(2\pi ft)$ с частотой f = 1 Гц... 100 кГц и амплитудой до 3 Э и постоянное поле смещения напряженностью $H_0 = 0...100$ Э, параллельные друг другу и продольной оси структуры, создавали, соответственно, соленоид и катушки Гельмгольца. Зависимости напряжения *u*, генерируемого структурой при изменении *f*, *h* и *H*, регистрировали цифровым осциллографом TDS 3032B с входным сопротивлением R = 1 МОм.

Рис. 2, на котором показана типичная зависимость магнитострикции ФМ-слоя от поля, поясняет отличие работы МЭ датчика в режиме удвоения частоты от работы МЭ датчиков в линейном режи-



Рис. 2 Зависимость магнитострикции λ ферромагнитного слоя от напряженности постоянного поля *H* Fig. 2. Dependence of magnetostriction λ of the ferromagnetic layer on

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 6, 2015 -

the intensity of constant field H

ме. В нелинейном режиме работы при $H_0 = 0$ переменное поле *h* вызывает в ФМ-слое деформацию растяжения S с удвоенной частотой, которая передается ПЭ-слою и приводит к генерации однополярного напряжения с частотой 2f. Из-за конечного сопротивления ПЭ-слоя и измерительной схемы постоянная составляющая напряжения спадает за время $\tau = RC \sim 10^{-3}$ с и регистрируется только напряжение u₂ с частотой 2f. В линейном режиме работы, при $H_0 \neq 0$, в ФМ-слое происходят деформация растяжения $\lambda(H_0)$ и знакопеременная деформация S с частотой f, которые передаются ПЭ-слою. Постоянное напряжение, генерируемое структурой, также за время τ спадает до нуля и регистрируется только переменное напряжение u_1 с частотой f.

Показано [6], что при малых полях $h \gg H_S$ амплитуды напряжений, генерируемых МЭ структурой, в линейном режиме и в режиме удвоения частоты равны соответственно

$$u_1 = Aqdh \ \text{i} \ u_2 = (1/2)Apdh^2,$$

где A — коэффициент, зависящий только от геометрии и размеров слоев структуры и степени механической связи между слоями; d — пьезомодуль ПЭ-слоя; q — линейный пьезомагнитный коэффициент; p — нелинейный пьезомагнитный коэффициент. Следователыю, чувствительность предлагаемого датчика должна расти с увеличением поля $u_2/h \sim h$ и для повышения чувствительности следует использовать ФМ-слои с наибольшим коэффициентом p. Последнему требованию как раз удовлетворяет Metglas, коэффициент p которого на два порядка больше, чем у других магнитострикционных материалов [6].

В экспериментах при удвоении частоты в поле $h = 3 \ \Im$ с частотой 1 кГц амплитуда генерируемого структурой напряжения достигала $u_1 \approx 60$ мВ, что соответствует чувствителыюсти датчика $u_2/h \approx$ ≈ 22 мВ/Э. Для сравнения, чувствительность датчика на частоте 1 кГц в линейном режиме равнялась $u_1/h = 180$ мВ/Э, но для этого к структуре необходимо было приложить дополнительное поле смещения $H_0 = 50$ Э.

На рис. 3 показана частотная зависимость напряжения u_2 с датчика, измеренная при фиксированном поле h = 3 Э. Видно, что в области частот от ~10 Гц до ~10 кГц напряжение примерно постоянно $u_2 \approx 56$ мВ и чувствительность датчика составляет $u_2/h \approx 20$ мВ/Э. Пик напряжения вблизи частоты $f \sim 22$ кГц обусловлен возбуждением резонанса продольных акустических колебаний структуры на частоте $f_0 \approx 44$ кГц. Оценка частоты основной моды колебаний структуры по формулам [9] дает



Рис. 3. Частотные зависимости напряжения u с датчика: u_1 — в линейном режиме при H = 50 Э; u_2 — в режиме удвоения частоты при H = 0; u_3 — напряжение с измерительной катушки *Fig. 3. Frequency dependences of voltage u from the sensor:* u_1 — *in a linear mode at* H = 50 *Oe;* u_2 — *in the mode of frequency doubling at* H = 0; u_3 — voltage from the measuring coil

величину $f_0 \approx 42 \ \kappa \Gamma$ ц, хорошо совпадающую с измеренной.

Для сравнения на рис. 3 приведена частотная зависимость напряжения u₁, генерируемого структурой в условиях линейного МЭ эффекта при h = 3 Э и смещении $H_0 = 50$ Э. Чувствительность МЭ датчика в линейном режиме примерно на порядок выше, чем у датчика на основе удвоения частоты. Пик на зависимости и₁ для линейного МЭ эффекта расположен, как и следовало ожидать, на частоте акустического резонанса структуры $f \approx 44$ кГц. На рис. 3 приведена также зависимость напряжения из с помещенной внутрь соленоида измерительной катушки диаметром 10 мм, содержащей 125 витков провода. Видно, что в области частот f < 2 кГц магнитоэлектрический датчик на основе эффекта удвоения частоты более чувствителен, чем использованная измерительная катушка.

На рис. 4 показаны зависимости напряжения u_2 с датчика, работающего в режиме удвоения частоты, и напряжения u_1 с датчика, работающего в линейном режиме, от амплитуды поля h. Напряжение u_2 с удвоенной частотой растет квадратично в области малых полей h < 3 Э (что согласуется с работой [7]), а затем — примерно линейно с увеличением поля. Напряжение u_1 при малых h растет линейно с полем, а при h > 8 Э стремится к насыщению. Вследствие этого в полях h > 15 Э чувствительность МЭ датчика, использующего удвоение частоты, становится сравнимой с чувствительностью датчика на основе линейного эффекта.



Рис. 4 Зависимости напряжения *и* с датчика от поля *h*: u_1 — в линейном режиме; u_2 — в режиме удвоения частоты. На вставке показана зависимость $u_2(h)$ в области малых полей

Fig. 4. Dependences of voltage u from the sensor on field $h: u_1 - in$ the linear mode; $u_2 - in$ the mode of frequency doubling. Insert – dependence $u_2(h)$ in the area of small fields

Таким образом, в работе предложен датчик магнитных полей, использующий нелинейный МЭ эффект удвоения частоты в структуре ферромагнетик—пьезоэлектрик. Описанный датчик, в отличие от датчиков, использующих линейный МЭ эффект, работает без дополнительного постоянного поля смещения, что существенно упрощает конструкцию. Чувствительность датчика в полосе частот ~10 Гц...20 кГц составляла ~20 мВ/Э при малых амплитудах полей, затем возрастала с увеличением поля и становилась сравнимой с чувствительностью датчика на основе линейного МЭ эффекта в больших полях. Датчики такого типа перспективны для регистрации полей в области низких частот <1 кГц, где их чувствительность выше, чем у измерительных катушек.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Lentz J., Edelstein A. S. Magnetic sensors and their applications // IEEE Sensors J. 2006. V. 6, N. 3. P. 631–649.

2. Marauska S., Jahns R. MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites // J. Micromech. Microeng. 2012. V. 22. P. 065024.

3. Фетисов Ю., Серов В. Пьезоэлектрические резонансные датчики магнитных полей. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2014. 79 с.

4. Zhou Y., Yang S., Apo P., Maurya P., Priya S. Tunable selfbiased magnetoelectric response in homogeneous laminates // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 232905.

5. Каменцев К. Е., Фетисов Ю. К., Сринивазан Г. Сверхнизкочастотный магнитоэлектрический эффект в многослойной пленочной структуре феррит-пьезоэлеткрик // ЖТФ. 2007. Т. 77, Вып. 6. С. 50—56.

6. Burdin P. A., Chashin P. V., Ekonomov N. A., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K., Sreenivasulu G., Srinivasan G. Nonlinear magnetoelectric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites // J. Magn. Mag. Mater. 2014. V. 358–359. P. 98–104.

7. URL: http://www.metglas.com/

8. URL: http://www.smart-material.com/

9. Тимошенко С. П. Колебания в инженерном деле. М.: КомКнига, 2007. С. 283. (Timoshenko S. P. Vibration problems in engineering. P. Van Nostrand, New York. 1962.)

F. A. Fedulov¹, Undergraduate, e-mail: ostsilograf@yandex.ru, **L. Yu. Fetisov**², D. Sc., Leading Specialist, **Yu. K. Fetisov**¹, D. Sc., Professor, **A. V. Makovkin**¹, Engineer

¹ Moscow State Technical University of Radio Engineering, Electronics and Automation ² Roselectronica Co.

Magnetic Field Sensor Based on Magnetoelectric Effect of Frequency Doubling in a Ferromagnetic—Piezoelectric Structure

The authors propose a low-frequency magnetic fields sensor using nonlinear magnetoelectric frequency doubling effect in a planar ferromagnetic-piezoelectric structure. The structure is a plate of a piezo-fiber composite placed between two amorphous ferromagnetic layers with a high nonlinearity of magnetostriction. The sensor operates without an additional permanent bias field in the frequency range from 10 Hz up to 20 kHz and has sensitivity of 20 mV/Oe.

Keywords: magnetoelectric effect, multiferroics, piezoelectrics, magnetic field sensors, magnetoelectric phenomena, ferromagnetics, magnetostriction, piezomagnetic constant

Magnetic fields sensors are applied in power engineering and in transport, in security systems, in control and navigation systems, for defectoscopy and control, in geophysics and medicine [1]. Progress was achieved in development of new sensors on the basis of microsystem technologies. Among them are magnetoelectric (ME) sensors using a combination of magnetostriction, piezoelectric effect and acoustic resonance in the planar ferromagnetic (FM) structures — piezoelectric (PE) [2], and piezoelectric sensors on the basis of bimorph piezoelectric elements, using combination of Ampere forces, piezoelectric effect and acoustic resonance [3].

The principle of operation of ME sensors is the following: influence of magnetostriction on the composite structure of a variable field with intensity of h causes deformation of the FM layer, which is transferred to the PE layer, and between the electrodes of the latter, owing to the piezoelectric effect, the alternating voltage u, proportional to the field, is generated.

Up till now ME sensors have used basically the linear effect, due to which the structure generates voltage with a field frequency and amplitude of

 $u\sim qdh,$

where $q(H) = \partial \lambda / \partial H$ — linear piezomagnetic constant; $\lambda(H)$ — magnetostriction of the FM layer; *H* — intensity of the external constant magnetic field; *d* — piezoelectric modulus of PE layer.

In order to increase sensitivity of the sensor based on the linear effect it is necessary to apply to the structure a bias field of $H_0 \sim 5...500$ Oe (depends on the material of the FM layer), ensuring the greatest value of q. The bias field is created by using for FM layers a material with a hysteresis [4], or by means of an additional magnetic system, which, however, worsens the reproducibility of measurements or complicates the design of a sensor.

The given work describes a magnetic field sensor using the nonlinear ME effect of frequency doubling in FM-PE structures [5]. Doubling of the voltage frequency generated by the sensor appears because of a nonlinear dependence of the magnetostriction of the FM layer on field $\lambda(H)$ and for majority of the ferromagnetics it is most effective at $H_0 = 0$ [6]. This opens opportunities for creation of broadband ME sensors of low-frequency magnetic fields working without an additional constant bias field.

Fig. 1 presents the sensor design. The structure contained two FM layers, between which PE layer was located. Each FM layer with dimensions of 10×40 mm and thickness of 75 micrometers consisted of three films of amorphous ferromagnetic FeBSiC (Metglas 2605S3A Magnetic Alloy) [7]. The magnetostriction of the FM layer reached the saturation of $\lambda_S \approx 22 \cdot 10^{-6}$ in the field of $H_S \approx 100$ Oe. The linear and nonlinear piezomagnetic constants of the FM layer calculated by the measured dependence of $\lambda(H)$ had maxima of $q = \partial \lambda / \partial H \approx 2,3 \cdot 10^{-6}$ Oe⁻¹ at field $H \approx 50$ Oe and $p = \partial^2 \lambda / \partial H^2 \approx 6,4 \cdot 10^{-9}$ Oe⁻² at H = 0.

For PE layer they used a piezofiber composite (PFC) (M4010-P1, Smart Materials) with dimensions of 10×40 mm and thickness of 0,3 mm [8]. PFC contained a set of fibers from lead zirconate-titanate (PZT fiber) of rectangular section, placed between the interdigital transducers with a period of 1 mm. The capacity and resistance of PFC on frequency of 1 kHz were accordingly equal to C = 0.96 nF and 13.8 M Ω . Composite fibers were polarized in a longitudinal direction and in case of deformation the piezoelectric modulus began operation

 $d_{33} = 460 \cdot 10^{-12}$ C/N. Application of PFC instead of cross-section polarized PZT plate allowed to raise essentially the efficiency of ME interaction. The layers of the structure were connected under a press by means of Loctite glue.

The measured field of hcos $(2\pi ft)$ with frequency of f = 1 Hz...100 kHz and amplitude up to 3 Oe and bias field with intensity of $H_0 = 0...100$ Oe, parallel to each other and the longitudinal axis of the structure, created a solenoid and Helmholtz coils. Voltage dependences of u, generated by the structure, when f, h and H varied, were recorded by TDS 3032B digital oscillograph with the input resistance of R = 1 M Ω . Fig. 2 presents typical dependence of the magnetostriction of the FM layer on the field. It explains the difference in operation of the ME sensor in the mode of frequency doubling from operation of the ME sensors in a linear mode. In a nonlinear mode of operation at $H_0 = 0$ the variable field of h causes in the FM layer deformation of stretching S with a doubled frequency, which is transferred to the PE layer and leads to generation of a unipolar voltage with frequency of 2f.

Due to the final resistance of the PE layer and the measuring circuit the constant component of voltage goes down during the period of $\tau = RC \sim 10^{-3}$ s and only voltage u_2 with frequency 2f is recorded. In the linear operation mode, at $H_0 \neq 0$ in the FM layer stretching deformation $\lambda(H_0)$ and sign-variable deformation S with frequency f take place and are transferred to the PE layer. The constant voltage generated by the structure, also lessens in time τ down to zero and only the alternating voltage ut with frequency f is recorded.

It is demonstrated [6], that in case of small fields $h \ll H_S$, the amplitudes of the voltages generated by ME structure a linear mode and in a mode of frequency doubling are equal, accordingly, to

$$u_1 = Aqdh$$
 and $u_2 = (1/2)Apdh^2$,

where A — the factor depending only on the geometry and dimensions of the structure layers and on the degree of a mechanical bond between the layers; d — piezoelectric modulus of PE layer; q — linear piezomagnetic constant; p — nonlinear piezomagnetic constant. Hence, the sensitivity of the sensor should grow with a field increase $u_2/h \sim h$, and for higher sensitivity it is necessary to use the FM layers with the greatest factor of p. The latter requirement is satisfied by Metglas, the factor p of which is by two orders higher than that of the other magnetostriction materials [6].

During experiments, when the frequency was doubled in the field of h = 3 Oe with frequency of 1 kHz, the amplitude of the voltage generated by the structure reached $u_1 \approx 60$ mV, which corresponded to the sensitivity of the sensor $u_2/h \approx 22$ mV/Oe. For comparison, the sensitivity of the sensor at frequency of 1 kHz in the linear mode was $u_1/h = 180$ mV/Oe, but for this an additional bias field had to be applied: $H_0 = 50$ Oe.

Fig. 3 demonstrates the frequency dependence of voltage u_2 from the sensor at the fixed field of h = 3 Oe. It is obvious that at frequencies from ~10 Hz up to ~10 kHz the voltage is roughly constant $u_2 \approx 56$ mV, and the sensitivity of the sensor equals to $u_2/h \approx 20$ mV/Oe. The peak near frequency of $f \sim 22$ kHz is due to excitation of the resonance of the longitudinal acoustic fluctuations of the structure on frequency of $f_0 \approx 44$ kHz. Estimation of the frequency of the basic structure mode in accordance with formulas [9] gives $f_0 \approx 42$ kHz, which coincides well with the measured results.

For comparison, fig. 3 presents the frequency dependence of voltage u_1 , generated by the structure in conditions of the linear ME effect at h = 3 Oe and bias $H_0 = 50$ Oe. The sensitivity of the ME sensor in a linear mode is approximately 10 times higher, than that of the sensor based on frequency doubling. The peak on dependence u_1 for linear ME effect is on frequency of the acoustic resonance of the structure $f \approx 44$ kHz. Also presented is the dependence of voltage u_3 from the measuring coil placed in the solenoid with diameter of 10 mm, containing 125 coils of a wire. It is visible, that in the field of frequencies of f 2 kHz the magnetoelectric sensor on the basis of the effect of frequency doubling is more sensitive, than the applied measuring coil.

Fig. 4 demonstrates dependences of voltage u_2 from the sensor working in the mode of frequency doubling, and voltage u_1 from the sensor working in the linear mode, on the amplitude of a field h. Voltage u_2 with frequency doubling grows quadratically in the area of small fields h < 3 Oe (agrees with [7]), and then roughly linearly with the growth of the field. Voltage u_1 at small h grows linearly with a field, and at h > 8 Oe aspires to saturation. As a result in fields h > 15 Oe the sensitivity of the ME sensor using doubling of frequency, is comparable with the sensitivity of the sensor based on the linear effect.

Thus, the authors offer a magnetic field sensor using the nonlinear ME effect of frequency doubling in a ferromagnetic-piezoelectric structure. Unlike the sensors using the linear ME effect, it works without an additional constant bias field, which simplifies its design. Sensitivity of the sensor in the range of ~10 Hz...20 kHz was ~20 mV/Oe at small amplitudes of fields, then it increased with the field growth and became comparable with the sensitivity of the sensor based on the ME effect in big fields. Such sensors are promising for recording at low frequencies <1 kHz, where their sensitivity is higher, than that of the measuring coils.

The work was implemented with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation and the Russian Fund of Fundamental Research.

References

1. Lentz J., Edelstein A. S. Magnetic sensors and their applications. *IEEE Sensors J.* 2006. V. 6, N. 3. P. 631–649.

2. Marauska S., Jahns R. MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites. J. Micromech. Microeng. 2012. V. 22. P. 065024.

3. Fetisov U., Serov V. *Piezoelektricheskie rezonansnye datchiki magnitnyh poley*. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2014. 79 p.

4. Zhou Y., Yang S., Apo P., Maurya P., Priya S. Tunable self-biased magnetoelectric response in homogeneous laminates. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 232905.

5. Kamentsev K. E., Fetisov Yu. K., Srinivasan G. Sverhnizkochastothiy magnitoelectricheskiy effect v mnogosloynoy plenochnoy structure ferrit-piezoelectric. *JTF*. 2007. T. 77. Vyp. 6, S. 50–56.

6. Burdin D. A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K., Sreenivasulu G., Srinivasan G. Nonlinear magnetoelectric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites. J. Magn. Mag. Mater. 2014. V. 358–359. P. 98–104.

7. URL: http://www.metglas.com/

8. URL: http://www.smart-material.com/

9. **Timoshenko S. P.** *Kolebaniya v inzhehernom dele*. M.: KomKniga, 2007. 283 p. (Timoshenko S. P. Vibration problems in engineering. P. Van Nostrand, New York. 1962.).

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Т. В. Пчелкина

Сдано в набор 23.04.2015. Подписано в печать 20.05.2015. Формат 60×88 1/8. Заказ MC0615. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru