

Рисунки к статье Н. В. Андреевой, А. А. Петрова «СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ: ФИЗИКА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ»

N. V. Andreyeva, A. A. Petrov

«FERROELECTRIC TUNNEL JUNCTIONS: PHYSICS, TECHNOLOGY, APPLICATIONS»



Рис. 4. Иллюстрация влияния длины экранирования в электродах СТП на среднюю высоту СЭ барьера (в соответствии с [21])





Рис. 5. Возможные механизмы переноса

Fig. 5. Possible transfer mechanisms

TAHO- M MIKPOCICIEMHAA

Том 20. № 4 � 2018

Излается с 1999 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC

и в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным направлениям:

01.04.00 — физика, 05.27.00 — электроника, 02.00.00 — химические науки.

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

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 Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь) Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания) Астахов М. В., д.х.н., проф. Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай) Басаев А. С., к.ф.-м.н. Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Карякин А. А., д.х.н., проф. Кузнецов В. И., д.т.н. (Нидерланды) Леонович Г. И., д.т.н., проф. Панин Г. Н., к.ф.-м.н., проф. (Южная Корея) Панич А. Е., д.т.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония) Сантос Э. Х. П., PhD, Ful. Prof. (Бразилия) Сингх К., к.т.н. (Индия) Телец В. А., д.т.н., проф. Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н. Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва) Лысенко А. В. (отв. секретарь) Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Фокин В. А., к.х.н. (ред. перевода) Щетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Андреева	H.	B. ,	Петров	A.	A.	Сегнетоэлектрические	туннельные	
переходы:	фи	зика	, техноло	огия	я, п	рименение		195

Нестеров А. А., Панич Е. А., Панич А. А. Пьезокомпозиты со связ-	
ностью типа 1 – 0 – 3 (сегнетофаза – воздух – полимер) и их элект-	
рофизические параметры	209

элементы мнст

Гайдук Ю. С., Савицкий А. А., Реутская О. Г., Таратын И. А. Полу-							
проводниковые	газовые	датчики	на	основе	композиции	оксида	
вольфрама и окс	ида инди	я					232

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/) в разделе "Архив статей с 1999 г.".

ПОДПИСКА:

 по каталогу Роспечати (индекс 79493);
 10

 по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)
 Ст

 в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)
 е

Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2018

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

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., Acad. RAS Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. 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. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China) Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.) Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.) Kuznetsov V. I., Dr. Sci. (Tech.) (Netherlands) Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panin G. N., PhD, Prof. (South Korea) Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Ryzhii M. V., (Japan), Dr. Eng., Prof. Santos E. J. P., PhD, Prof. (Brasil) Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Singh K., PhD (India) Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.) Lysenko A. V. (Executive secretary) Chugunova A. V. Grigorin-Ryabova E. V. Fokin V. A., Cand. Sci. (Chem.) Shchetinkin D. A. (site) of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index

The Journal is included in the international databases

The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

Vol. 20

No. 4

CONTENTS

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

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

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

УДК 537.226, 539.216.1

DOI: 10.17587/nmst.20.195-208

Н. В. Андреева, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: nvandr@gmail.com, **А. А. Петров**, д-р физ.-мат. наук, проф., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ: ФИЗИКА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Поступила в редакцию 07.09.2017

Рассмотрены физические принципы работы сегнетоэлектрических туннельных переходов (СТП); проанализированы подходы к повышению рабочих характеристик структур на базе СТП в аспекте их применения в качестве базового элемента энергонезависимой памяти.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические туннельные переходы, переключение сопротивления

Введение

Сегнетоэлектрические материалы обладают в определенном температурном интервале спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, ориентированной в двух или нескольких направлениях. Явление спонтанной электрической поляризации в отсутствие внешних полей обусловлено строением кристаллической ячейки сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, а именно отсутствием центра инверсии, т. е. асимметрией расположения атомов в элементарной ячейке (рис. 1). Ориентация спонтанной поляризации может быть изменена под действием электрического поля. Свойство СЭ сохранять остаточную электрическую поляризацию позволяет использовать их в качестве среды для хранения информации.

Одной из технологий, использующей СЭ материалы для записи и хранения цифровой информации, является технология FeRAM (Ferroelectric random access memory) [1, 2]. В ее основе лежит запись логических "0" и "1" путем поляризации СЭ слоя (толщиной 100 нм) в конденсаторе в заданном или противоположном ему направлении с помощью внешнего электрического поля. Первая СЭ память, интегрированная в КМОП-устройство, была представлена в 1987 г., ее емкость была 256 бит. Массовое производство FeRAM-устройств началось с 1992 г. К преимуществам FeRAM можно отнести высокие скорости записи, большое число циклов

переключения и низкое энергопотребление [3]. Однако дальнейшее развитие FeRAM-технологии ограничено транзисторно-конденсаторной организацией ячейки памяти, что препятствует ее масштабированию до нанометровых размеров и ограничивает плотность записи информации гигабайтами. Другим препятствием к широкому распространению FeRAM-технологии является необходимость перезаписи информации после процесса считывания (деструктивное считывание) [4]. При умень-



Рис. 1. Элементарная ячейка перовскита на примере $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$. Показано смещение иона Ti для двух направлений поляризации, разделенных барьером U_0

Fig. 1. An elementary perovskite cell on the example of $Pb(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$. Displacement of Ti ion is shown for two polarization orientation divided by U_0 barrier шении толщины СЭ слоя в конденсаторе до единиц нанометров проводимость структуры растет, что обусловлено проявлением эффекта квантовомеханического туннелирования электронов через СЭ барьер [5, 6]. Устройство, в котором между двумя электродами расположен туннельно-прозрачный СЭ слой, получило название сегнетоэлектрического туннельного перехода (СТП). Туннельная прозрачность СТП сильно зависит от состояния поляризации в СЭ, этот эффект получил название "туннельное электросопротивление" (ТЭС). ТЭС определяется по соотношению сопротивлений СТП в высокоомном ($R_{\rm Bbikn}$) и низкоомном ($R_{\rm Bkn}$) состояниях как ТЭС = [$(R_{\rm Bbikn} - R_{\rm Bkn})/R_{\rm Bkn}$] · 100 %. Значение ТЭС может достигать 10⁴ % [7, 8].

Физическая концепция СТП была предложена Эсаки еще в 1971 г. [9], однако была забыта практически на 30 лет, поскольку считалось, что сегнетоэлектричество пропадает при размерах СЭ ниже критических. В результате ранних экспериментальных исследований микро- и наноразмерных кристаллитов таких СЭ материалов, как NaNO₂, Рb₅Ge₃O₁₁, PbTiO₃, BaTiO₃, KNbO₃ [10-14], критические размеры были определены как 10...100 нм. Однако результаты более поздних работ на тонкопленочных СЭ показали, что критические размеры в тонких пленках сильно различаются и могут быть ограничены 3...4 элементарными ячейками [15, 16]. Совершенствование технологий синтеза тонких пленок позволило к 2000-м гг. экспериментально наблюдать явление переключения туннельного элек-

тросопротивления в сверхтонких СЭ пленках [17]. Начиная с этого момента, растет число исследований, посвященных СТП, которые рассматриваются как альтернатива энергонезависимой памяти на основе КМОП-технологии. К преимуществам использования СТП в устройствах энергонезависимой памяти относятся неразрушающее считывание [8], сверхнизкое энергопотребление при считывании [18—20], высокая плотность записи [21].

В 2016 г. было продемонстрировано устройство на базе полностью интегрированного СТП площадью 300×300 нм, значением ТЭС $\approx 2,7 \cdot 10^4$ % и высокой плотностью тока считывания (75 А/см²), что позволяет рассчитывать на дальнейшее уменьшение размеров ячейки [22]. В 2017 г. была опубликована работа [23], в которой СТП использовался в качестве электронного эквивалента

синапса в искусственной нейронной сети. Основная идея исследования заключается в том, что сопротивление СТП определяется соотношением числа СЭ доменов с направлением поляризации в сторону верхнего электрода структуры к числу СЭ доменов с противоположным направлением поляризации. Таким образом, управляя доменной структурой сверхтонкого слоя СЭ, можно контролируемо изменять сопротивление СТП, при этом диапазон изменения определяется ТЭС.

Статья организована следующим образом: первая часть статьи посвящена физическим основам СТП, во второй части рассматриваются технологические аспекты, влияющие на свойства СЭ туннельных структур, а третья часть посвящена вопросам, связанным с применением СТП.

Концепция сегнетоэлектрического туннельного перехода

Схема СТП приведена на рис. 2. СТП представляет собой конденсатор, в котором в качестве диэлектрика используется сверхтонкий СЭ слой. Однако в отличие от СЭ конденсаторов, где ток утечки ухудшает характеристики устройства, проводимость СТП является его функциональной характеристикой. В основе работы СТП лежит эффект туннелирования электронов через сверхтонкий СЭ барьер, а также зависимость туннельного тока от направления поляризации СЭ. Как было предсказано Эсаки [9], изменение поляризации СЭ барьера под действием электрического поля мо-



Рис. 2. Схема СТП (*a*, *b*). Характерная для сверхтонкой пленки петля СЭ гистерезиса (*c*) и соответствующая ВАХ в полулогарифмическом масштабе (*d*)

Fig. 2. Schematic representation of FTJ device (a, b). FE hysteresis loop of an ultrathin FE film (c) and the corresponding current-voltage characteristics in a half-logarithmic scale (d)

жет влиять на проводимость барьера и приводить к переключению его сопротивления при значениях приложенного электрического поля, соответствующих коэрцитивному полю сегнетоэлектрика. В качестве наиболее вероятных причин, изменяющих проводимость СТП, рассмотрим: 1) пьезоэлектрический эффект; 2) особенности экранирования поляризационных зарядов на интерфейсах сегнетоэлектрик/электрод.

Упрощенно, влияние пьезоэлектрического эффекта на свойства СТП можно представить следующим образом: до переключения направления поляризации ($V < V_{\rm коэрц}$) пьезоэлектрический коэффициент d_{33}^* является отрицательным, так как приложенное поле направлено противоположно поляризации *P*. После пере-



Рис. 3. Иллюстрация влияния механической деформации на толщину СЭ барьера (в соответствии с [5])



ключения поляризации (V > V_{коэрц}) пьезоэлектрический коэффициент изменяет знак, что приводит к скачкообразному изменению ширины СЭ барьера на величину $\delta t = 2|d_{33}^*|E_{\text{коэрш}}$. Ширина СЭ барьера, таким образом, имеет гистерезис в зависимости от приложенного напряжения [24] (рис. 3). Туннельный ток зависит от ширины барьера и, таким образом, тоже будет меняться при переключении поляризации СТП. Результаты теоретических расчетов, выполненных в предположении доминирования прямого электронного туннелирования через барьер, свидетельствуют о том, что механические напряжения, возникающие в кристаллической решетке, вследствие обратного пьезоэффекта, приводят к изменению вольт-амперных характеристик, не только из-за изменения ширины барьера, но и за счет изменения эффективной массы электрона и сдвига края зоны проводимости [25].

Кратко рассмотрим влияние особенностей экранирования поляризационных зарядов на интерфейсах СЭ/электрод. На поверхности СЭ обычно присутствуют поляризационные заряды, которые будут отталкивать или притягивать свободные электроны, находящиеся в электродах. В приближении Томаса — Ферми длина экранирования поляризационных зарядов определяется плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми. Для металлов длина экранирования может быть меньше десятых долей нанометра; для полупроводников достигает десятков нанометров, приводя к неполному экранированию. В работе Stengel et al. [26] было показано, что эффективная длина экранирования в СТП во многом определяется микроскопическими особенностями интерфейса СЭ/электрод. Неполное экранирование поляризационных зарядов приводит к дополнительному вкладу электростатического потенциала на границе СЭ/электрод (положительному, если поляризация направлена в сторону границы, и отрицательному — при противоположном направлении поляризации). Допустим, что в одном из электродов СТП поляризационный заряд экранируется более эффективно (левый электрод, рис. 4, см. вторую сторону обложки) по сравнению с другим (правый электрод, рис. 4). Чем больше длина экранирования, тем больше вклад в скачок электростатического потенциала на границе СЭ/электрод. Таким образом, поляризационные заряды на интерфейсах приводят к асимметричному изменению распределения электростатического потенциала вдоль СТП вследствие разной эффективной длины экранирования в электродах. С изменением направления поляризации в СЭ на противоположное изменяется асимметрия распределения электростатического потенциала [25, 27]. Таким образом, в случае, когда поляризация направлена к левому электроду, средняя высота барьера получается больше, чем в случае, когда поляризация направлена в противоположную сторону.

В большинстве работ по исследованию свойств СТП в качестве нижнего электрода используются сложные оксиды. Это связано с тем, что рост кислородосодержащих СЭ пленок лучше выполнять в атмосфере кислорода либо с последующим отжигом в кислороде, что невозможно без влияния на границу раздела СЭ/металл. Поэтому в качестве одной из причин асимметричного распределения потенциала на границе СЭ/"оксидный электрод" в некоторых теоретических и экспериментальных работах [5, 28, 51] рассматривается влияние ионных смещений в оксидном электроде структуры на эффективность экранирования поляризации в нем. В этих работах говорится о том, что при переключении направления поляризации в СЭ происходит смещение ионов на интерфейсе с оксидным электродом, что приводит к изменению гибридизации атомных орбиталей и, как следствие, влияет на коэффициент прозрачности барьера.

Стоит отметить, что асимметричность интерфейсных областей в СТП необязательно обусловлена разным материалом электродов. На распределение электростатического потенциала могут оказывать влияние такие факторы, как "мертвые" (несегнетоэлектрические) приповерхностные слои или кислородные вакансии, существенно влияющие на функциональность СЭ пленок. Идея существования поверхностного слоя, отличающегося по своим свойствам от объема пленки, была предложена Кенцигом в 1955 г. [29]. Изменение свойств приповерхностного слоя объяснялось наличием пространственного заряда вблизи поверхности СЭ, возникновение заряда обусловлено кислородными вакансиями [30]. Следует упомянуть о предположениях, связывающих "усталость" СЭ пленок с перераспределением кислородных вакансий в них при многократном переключении.

Таким образом, асимметричное распределение электростатического потенциала вследствие неэквивалентности интерфейсов СЭ/металл приводит к изменению средней высоты барьера для разных направлений поляризации в СТП.

Прямое туннелирование электронов через СЭ барьер нельзя рассматривать в качестве единственно возможного механизма переноса заряда в СТП. Авторами работы [31] рассматриваются три возможных механизма электронного транспорта и влияние на них поляризационных зарядов: прямое туннелирование (ПТ/DT), туннелирование Фаулера— Нордгейма (ФНТ/FNT), термоэлектронная эмиссия (ТЭ/TI) (рис. 5, см. вторую сторону обложки).

Очевидно, что при низких напряжениях, прикладываемых к СТП, преобладает прямое туннелирование, при высоких — туннелирование по механизму Фаулера—Нордгейма. С увеличением ширины барьера, согласно проведенным расчетам, вклад прямого туннелирования экспоненциально уменьшается и механизм термоэлектронной эмиссии становится доминирующим. Значение ТЭС увеличивается при работе в низковольтном режиме ($V_{DC} = 0,1$ В) при увеличении ширины барьера [27, 31]. При относительно большой ширине СЭ барьера, когда перенос заряда осуществляется вследствие термоэлектронной эмиссии, значения ТЭС максимальны, однако при этом сильно уменьшается ток считывания. На практике различить вклад в ТЭС каждого из возможных механизмов переноса заряда крайне тяжело из-за наличия большого числа неизвестных: диэлектрических констант, длин экранирования, высот барьеров на интерфейсах, эффективных масс носителей заряда. Косвенные выводы о вкладе каждого механизма в проводимость структуры можно сделать, опираясь на результаты исследований температурных зависимостей вольт-амперных характеристик СТП. Так, ток, обусловленный термоэлектронной эмиссией, должен сильно зависеть от температуры, в отличие от тока, обусловленного прямым туннелированием.

Многоуровневая мемристивность в сегнетоэлектрических туннельных переходах

Начиная с 2013 г. появились работы, в которых экспериментально доказана возможность многоуровневого переключения сопротивления СТП. Так, Yamada et al. [7] показали, что в структуре Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃ (нижний электрод)/BiFeO₃ (4,6 нм — СЭ барьер)/Со-Рt (верхний электрод) можно получить стабильное многоуровневое переключение с изменением сопротивления структуры на четыре порядка. Согласно приведенным экспериментальным результатам между высокоомным $(\sim 10^9 \text{ Om})$ и низкоомным ($\sim 10^4 \text{ Om}$) состояниями структуры существует возможность реализовать промежуточные стабильные состояния. Исследования доменной структуры СЭ барьеров в СТП, демонстрирующих многоуровневые состояния, позволяют объяснять их возникновение следующим образом. Переключение СТП из состояния OFF (высокоомное) в состояние ON (низкоомное) происходит при заданном значении приложенного электрического поля, соответствующего коэрцитивному полю СЭ. При этом направление поляризации по всей площади СТП переключается на противоположное. Если в последующих циклах переключения к структуре прикладывать напряжение, меньше чем то, при котором структура переключается по всей площади СТП, то изменение направления поляризации будет наблюдаться лишь в определенных областях СТП. "Переключенные" области представляют собой стабильные СЭ домены, в которых поляризация изменила направление на противоположное под действием электрического поля. В зависимости от электрического поля, приложенного к структуре, удается переключать разные по площади области СЭ барьера. При этом сопротивления СТП определяются соотношением числа доменов с одним направлением поляризации к числу доменов с противоположным направлением поляризации. В качестве модели таких СТП предлагается рассматривать два параллельно включенных сопротивления (рис. 6). Одно из них описывает сопротивление фракции СЭ доменов (s) с



Рис. 6. Упрощенная схема сопротивления СТП, когда домены с разными направлениями поляризации рассматриваются как параллельно включенные сопротивления (в соответствии с [7]) Fig. 6. A simplified representation of the resistance state of FTJ, when the domains with different orientation of polarization are considered as the resistances connected in parallel (in accordance with [7])

поляризацией, направленной к верхнему электроду структуры ($R\uparrow$), другое — соответствует сопротивлению доменов с противоположным направлением поляризации ($R\downarrow$). В этом случае сопротивление СТП (*R*) определяется как $\frac{1}{R} = \frac{s}{R\uparrow} + \frac{1-s}{R\downarrow}$.

В работе [32] было показано, что сопротивлением СТП можно управлять, не только меняя напряжение, прикладываемое к структуре, но и варьируя число (от 1 до 250) или длительность (в диапазоне 10...200 нс) импульсов напряжения переключения. Диапазон плавного изменения сопротивления СТП составил два порядка. На основании полученных в этой работе данных был предложен подход, позволяющий связать кинетику образования и роста СЭ доменов с сопротивлением СТП. При этом для описания кинетики переключения СЭ доменов в барьере использовалась теория Колмогорова — Аврами — Ишибаши (КАИ) [33]. Использование доменной теории КАИ подразумевает, что кинетика роста СЭ домена определяется не процессом образования СЭ зародыша (нуклеация), а латеральным ростом образовавшегося домена.

Технологические аспекты выращивания сегнетоэлектрических туннельных переходов

Основным методом роста тонкопленочных многокомпонентных кислородсодержащих сегнетоэлектриков является метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). ИЛО обеспечивает поток частиц в диапазоне $0...10^2$ эВ, что покрывает диапазоны энергий процессов послойного роста пленки и эпитаксиального роста и позволяет получать тонкопленочные образцы высокого качества (эпитаксиальные пленки при соответствии параметров решеток осаждаемого материала и подложки, высокая адгезия без повреждения поверхности подложки и перемешивания слоев). Возможность изменения и контроля температуры подложки, давления в камере, скорости роста пленки, а также напуска реактивных газов в камеру в процессе осаждения

позволяет обеспечивать нужный режим роста образцов. Скорость роста составляет 0,05...0,5 Å за импульс, что позволяет с высокой точностью определять толщины осаждаемых слоев. Толщина СЭ пленок, как правило, контролируется in situ в процессе роста методом дифракции быстрых электронов, с точностью до одной элементарной ячейки. Технология выращивания сверхтонких СЭ пленок хорошо отработана, основные усилия на данный момент направляются на поиск способов, позволяющих тем или иным способом увеличить ТЭС СТП. Поскольку основными причинами, приводящими к переключению сопротивления в СТП при изменении направления поляризации, являются асимметричное распределение электростатического потенциала вдоль структуры и изменение толщины СЭ барьера, предполагается, что, модифицируя тем или иным способом свойства интерфейсов СЭ/электрод, можно повысить ТЭС. В работе [36] проведено экспериментальное исследование влияния материала верхнего электрода на свойства СТП на базе BiFeO₃. В качестве верхнего электрода в СТП на базе BiFeO3 с нижним электродом из Са_{0.96}Се_{0.04}МпО₃ использовались W, Co, Ni и Ir. Было показано, что высота барьера увеличивается с увеличением работы выхода металла верхнего электрода. Несмотря на то что использование металлов с большей работой выхода позволяет повысить ТЭС, это приводит к увеличению напряжения переключения СТП, что может послужить причиной быстрой деградации слоя СЭ.

В работе [8] предлагается в качестве верхнего электрода использовать сильно легированный полупроводник *n*-типа (рис. 7). В этом случае при переключении поляризации в сегнетоэлектрике будет изменяться ширина барьера за счет обеднения или обогощения приконтактной области полупроводника основными носителями заряда. При обеднении приконтактной области полупроводника основными носителями заряда на границе СЭ/полупроводник образуется барьер Шоттки. Данный подход позволил повысить ТЭС на два порядка в СТП, где в качестве СЭ барьера использовался BaTiO₃.

Другой интересный подход к повышению уровня ТЭС приводится в работе [34], в которой показано, что переключение поляризации в слое СЭ индуцирует фазовый переход изолятор/металл в сверхтонком слое La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ структуры La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (0,8 нм)/BaTiO₃/ La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃. На фазовой диаграмме манганита лантана кальция La_xCa_{1-x}MnO₃ при низких температурах x = 0.5 соответствует границе между металлической ферромагнитной (x < 0,5) и антиферромагнитной диэлектрической (x > 0,5) фазами. При переключении поляризации в ВаТіО₃ происходит обеднение либо обогащение носителями заряда



Рис. 7. Схема изменения толщины СЭ барьера при использовании в качестве одного из электродов СТП полупроводника (в соответствии с [8])

Fig. 7. Scheme of the thickness changes of FE barrier in case, when a semiconductor is used as one of the FTJ structure electrodes (in accordance with [8])

(в данном случае дырками) слоя $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, что эквивалентно сдвигу на фазовой диаграмме в область x < 0,5 или x > 0,5. Согласно полученным в работе экспериментальным результатам предложенная концепция позволяет увеличить ТЭС на два порядка при низких температурах.

Привлекательной представляется идея управления свойствами СТП путем направленного создания мономолекулярных слоев на границе СЭ барьер/электрод для получения интерфейса с заранее заданными свойствами. Если учесть, что число молекул, различающихся по размерам, форме, дипольному моменту и другим свойствам, достаточно велико, можно предположить, что данный подход в случае успешной реализации позволит варьировать свойства СТП в широком диапазоне. Однако в настоящее время получить стабильный молекулярный слой на поверхности СЭ в нормальных условиях пока не удается из-за наличия поверхностного адсорбата, чаще всего молекул воды, вследствие чего возникает необходимость поиска способов стабилизации молекулярного слоя за счет изменения свойств верхнего электрода. Однако верхний электрод, как правило, осаждается в условиях вакуума, что приводит к десорбции молекулярного слоя. В работе [37] представлен способ, позволяющий вводить молекулярный слой на границу СЭ/электрод при использовании графена в качестве материала электрода. Активные исследования по применению графена в современных функциональных устройствах на базе сегнетоэлектриков — сегнетоэлектрических полевых транзисторов, ведутся уже достаточно давно [38-40]. Основное внимание в этих исследованиях уделяется проводимости графена в плоскости интерфейса с СЭ. В СТП предлагается использовать проводимость графена в перпендикулярной плоскости. Поскольку графен легко проницаем для многих газов и жидкостей [41-43], его можно использовать для стабилизации молекулярных слоев на поверхности СЭ. В работе [37] показано, что слой молекул аммиака, введенный с помощью верхнего графенового электрода, позволяет повысить ТЭС до $6 \cdot 10^5$ %. Стабильное переключение сопротивления в таком СТП наблюдается после ~ $4 \cdot 10^3$ циклов, что свидетельствует о стабильности молекулярного слоя аммиака.

Помимо увеличения ТЭС важным с точки зрения последующей интеграции в устройства энергонезависимой памяти является возможность миниатюризации латеральных размеров СТП. Для исследования масштабируемости

СТП в целях их дальнейшей интеграции в устройства энергонезависимой памяти в работе [44] изучалась зависимость ТЭС от размера верхнего электрода. Для этого в структурах Co/BaTiO₃/SrRuO₃ были сформированы верхние электроды с размерами от 3×3 мкм до 200×200 нм. Вне зависимости от размера верхнего электрода наблюдались эффекты, связанные с ТЭС, при этом среднее значение ТЭС равнялось $1.5 \cdot 10^4$ %. Следует упомянуть о небольшом числе наблюдаемых циклов переключения сопротивления (всего 20) для исследуемой структуры. Данное обстоятельство было объяснено особенностями интерфейса BaTiO₃/SrRuO₃. В работе [7] было продемонстрировано переключение уровня ТЭС на четыре порядка в структурах Co/BiFeO₃/Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃ с диаметром верхнего электрода 180 нм. Проявление эффекта ТЭС наблюдалось и в СТП на базе Ag/BaTiO₃/SrRuO₃, в которых размер верхнего электрода составлял всего 20 нм [35].

Отдельно рассматриваются вопросы, связанные с интеграцией СТП в уже существующую технологию. Основным препятствием для этого является использование в качестве нижнего электрода для СТП сложных оксидов. В работе [45] было показано, что из-за ухудшения проводимости La_{0 67}Sr_{0 33}MnO₃ при реактивном ионном травлении в Cl₂ плазме, невозможно интегрировать СТП с нижним электродом из этого материала. В этом смысле использование в качестве материала нижнего электрода SrRuO₃, не меняющего своих свойств на всех технологических этапах, является предпочтительным [46]. Верхние электроды из кобальта позволяют стабилизировать состояние поляризации в СЭ барьере [32, 47]. В работе [24] демонстрируется возможность создания СТП с нижним электродом из металла. В качестве металла предлагается использовать платину как инертный материал с параметром решетки, близким к параметру решетки ВаТіО₃.

Применение сегнетоэлектрических туннельных переходов

Возможность масштабирования СТП до размеров единиц нанометров, а также интегрируемость в уже существующую технологию позволяют рассчитывать на успешное их использование в устройствах энергонезависимой памяти высокой плотности. Единственное ограничение, по которому СТП на сегодняшний день уступают FeRAM это число циклов переключения. В большинстве работ показано, что СТП демонстрируют устойчивое переключение в течение 10^3 , в то время как FeRAM с емкостным принципом считывания информации стабильно работает на протяжении более чем 10¹⁴ циклов [49, 50]. В работе [48] приведены результаты исследования надежности и устойчивости переключения СТП на примере Со/ВіFeO₃/Са_{0.96}Се_{0.04}МпО₃ структуры, в которой была сформирована матрица из 50 верхних электродов субмикрометрового размера. Было показано, что выход годных СТП структур в такой матрице составил 90 %. Удалось увеличить число циклов переключения до 4 · 10⁶. При этом, согласно проведенным оценкам, состояние с $R_{\rm выкл}$ и $R_{\rm вкл}$ сохраняется до 10 лет. В этой же работе в качестве основной причины сравнительно небольшого числа циклов переключения СТП указывается не деградация СЭ свойств туннельного барьера, а пиннинг доменной стенки в нем. Предполагается, что пиннинг доменной стенки происходит на дефектах в СЭ пленке, таких как кислородные вакансии. Считается, что при переключениях сопротивления происходит образование и миграция кислородных вакансий в СЭ туннельном барьере, что приводит сперва к необходимости увеличения напряжения переключения СТП, а затем к дестабилизации низкоомного состояния (*R*_{вкл}). В качестве возможных способов, позволяющих замедлить миграцию кислородных дефектов в СЭ барьере рассматривается вариант легирования BiFeO₃ лантаном или ниобием.

Возможность контролируемого создания в СТП промежуточных между $R_{\rm выкл}$ и $R_{\rm вкл}$ состояний за счет изменения доменной структуры СЭ барьера, открывают огромный потенциал их использования в искусственных нейронных сетях в качестве электронного эквивалента синапса. В этом случае многоуровневость можно рассматривать как основу для реализации механизма синаптической пластичности, т. е. изменения чувствительности синапса. Именно синаптическая пластичность в нейронных сетях отвечает за реализацию памяти и обучения. При этом механизм, лежащий в основе синаптической пластичности, описывается моделью STDP (spike-timing-dependent plasticity). STDP-модель подразумевает изменение чувствительности

синапса в зависимости от временной последовательности электрических импульсов (спайков), приходящих от других нейронов. В ряде работ было продемонстрировано, что на основе структур, переключающихся между двумя стабильными состояниями, могут быть реализованы искусственные нейронные сети, в которых усиление синаптической связи реализуется низкоомным состоянием структуры, а высокоомное состояние отвечает за ослабление синаптической связи. Тем не менее для интеграции в искусственные нейронные сети свойств синаптической пластичности необходима возможность контролируемого изменения сопротивления структуры в широком диапазоне. Успешное применение многоуровневых мемристивных состояний СТП для моделирования работы синапса было продемонстрировано в работе [23] на базе Со/BiFeO₃/Ca_{0 96}Ce_{0 04}MnO₃ структуры.

Заключение

В СТП наблюдается контролируемое переключение сопротивления за счет изменения состояния поляризации в сверхтонкой СЭ пленке. Разница между высокоомным и низкоомным сопротивлениями структуры может достигать четырех порядков. Направленное изменение свойств интерфейса СЭ пленка/электрод в СТП позволяет увеличить диапазон изменения сопротивления структуры до шести порядков. Демонстрируется возможность создания стабильных промежуточных (между высокоомным и низкоомным) состояний, так называемая многоуровневая мемристивность, обусловленных контролируемым изменением доменной структуры СЭ пленки. Сопротивление СТП в этом случае определяется кинетикой роста СЭ доменов. Изменять сопротивление СТП можно, меняя либо амплитуду прикладываемых к структуре импульсов напряжения, либо их число. Данное обстоятельство позволяет использовать СТП в качестве аналога синапса в нейроморфных сетях. Более того, СТП показывают быстрые скорости переключения сопротивления (~10 нс). Согласно проведенным оценкам состояния с заданным уровнем сопротивления могут храниться до 10 лет. Процесс считывания состояния СТП не является деструктивным. Низкое энергопотребление, возможность масштабирования до единиц нанометров, а также совместимость с существующими технологиями микро- и наноэлектроники, позволяют рассматривать СТП в качестве перспективного кандидата современной энергонезависимой памяти. К недостаткам СТП на сегодняшний день относится относительно небольшое число циклов переключения сопротивления. Тем не менее ведется активный поиск способов, позволяющих увеличить число циклов переключения.

Работа по обзору физических принципов СТП выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-7005.2016.8; работа по анализу технологических аспектов применения СТП выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2873.2017/4.6).

Список литературы

1. Ishiwara H., Okuyama M. Ferroelectric Random Access Memories. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer-Verlag, 2004. Vol. 93. 298 p.

2. **Scott J. F.** Ferroelectric Memories. Springer Series in Advanced Microelectronics ed. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 223 p.

3. Scott J. F. Applications of modern ferroelectrics // Science, 2007. Vol. 315. P. 954–959.

4. Jeong D. S., Thomas R., Katiyar R. S., Scott J. F. et al. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status // Rep. Prog. Phys., 2012. Vol. 75. P. 076502.

5. Tsymbal E. Y., Kohlstedt H. Applied physics. Tunneling across a ferroelectric // Science, 2006. Vol. 313. P. 181–183.

6. Tsymbal E. Y., Gruverman A., Garcia V., Bibes M. & Barthélémy A. Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions // MRS Bull. 2012. Vol. 37. P. 138–143.

7. Yamada H., Garcia V. Fusil S., Boyn S. et al. Giant electroresistance of super-tetragonal BiFeO₃-based ferroelectric tunnel junctions // ACS Nano. 2013. Vol. 7. P. 5385–5390.

8. Wen Z., Li C., Wu D., Li A. & Ming N. Ferroelectricfield-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions // Nat. Mater., 2013. Vol. 12. P. 617–621.

9. Esaki L., Laibowitz R. B. and Stiles P. J. Polar switch // IBM Tech. Discl. Bull. 1971. Vol. 13. P. 2161.

10. **Marquardt P., Gleiter H.** Ferroelectric Phase Transition in Microcrystals // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48, N. 20. P. 1423–1426.

11. Ishikawa K., Kazutoshi Y., and Okada N. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, N. 10. P. 5852–5855.

12. **Zhong W. L., Jiang B., Zhang P. L., Ma J. M.** et al. Phase transition in $PbTiO_3$ ultrafine particles of different sizes // Journal of Physics: Condensed Matter. 1993. N. 5. P. 2619–2624.

13. Kanata T., Yoshikawa T., and Kubota K. Grain-size effect on dielectric phase transition of $BaTiO_3$ ceramics // Solid State Communications. 1987. Vol. 62, N. 11. P. 765–767.

14. Uchino K., Sadanaga E., and Hirose T. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate // Journal of the American Ceramic Society. 1989. Vol. 72, N. 8. P. 1555—1558.

15. Streiffer S. K., Eastman J. A., Fong D. D., Thompson C. et al. Observation of Nanoscale 180 Stripe Domains in Ferroelectric $PbTiO_3$ Thin Films // Physical Review Letters. 2002. Vol. 89, N. 6. P. 067601.

16. Fong D. D., Stephenson G. B., Streiffer S. K., Eastman J. A. et al. Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films // Science. 2004. Vol. 304. P. 1650–1653.

17. Contreras R., Kohlstedt H., Poppe U., Pertsev N. A. Resistive switching in metal—ferroelectric—metal junctions // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 4595.

18. **Chanthbouala A., Crassous A., Garcia V., Bouzehouane K.** et al. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions // Nat. Nanotechnol. 2012. Vol. 7, N. 2. P. 101–104.

19. **Tsymbal E. Y., Gruverman A.** Ferroelectric tunnel junctions—beyond the barrier // Nat. Mater. 2013. Vol. 12, N. 7. P. 602—604.

20. **Ionescu A. M.** Nanoelectronics: Ferroelectric devices show potential // Nat. Nanotechnol. 2012. Vol. 7, N. 2. P. 83–85.

21. Garcia V., Bibes M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. P. 4289.

22. Abuwasib M., Lu H., Li T., Buragohain P. et al. Scaling of electroresistance effect in fully integrated ferroelectric tunnel junctions // Appl. Phys. Lett. 2016. Vol. 108. P. 152904.

23. Boyn S., Grollier J., Lecerf G., Xu B. et al. Learning through ferroelectric domain dynamics in solid-state synapses // Nature Comm. 2017. Vol. 8. P. 147736.

24. **Миннекаев М. Н.** Структурные и химические особенности и электронные свойства ультратонких слоев BaTiO₃, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 2014.

25. Kohlstedt H., Pertsev N. A., Contreras J. R., Waser R. Theoretical current-voltage. characteristics of ferroelectric tunnel junctions // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 125341.

26. Stengel M., Vanderbilt D., Spaldin N. A. Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces // Nat. Mater. 2009. Vol. 8. P. 392–397.

27. Zhuravlev M., Sabirianov R., Jaswal S., Tsymbal E. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. P. 246802.

28. Fong D. D., Cionca C., Yacoby Y., Stephenson G. B. Direct structural determination in ultrathin ferroelectric films by analysis of synchrotron x-ray scattering measurements // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 144112.

29. Kanzig W. Space charge layer near the surface of a ferroelctric // Phys. Rev. 1955. Vol. 98. P. 549.

30. **Tagantsev A. K., Landivar M., Colla E., Setter N.** Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 2623.

31. **Pantel D., Alexe M.** Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers // Phys. Rev B. 2010. Vol. 82. P. 134105.

32. Chanthbouala A., Garcia V., Cherifi R. O., Bouzehouane K., et al. A ferroelectric memristor // Nat. Mater. 2012. Vol. 11. P. 860–864.

33. Ishibashi Y., Takagi Y. Note on ferroelectric domain switching // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. Vol. 31. P. 506–510.

34. Yin Y. W., Burton J. D., Kim Y.-M., Borisevich A. Y. et al. Enhanced tunneling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface // Nat. Mater. 2013. Vol. 12. P. 397–402.

35. Gao X. S., Liu J. M., Au K., Dai J. Y. Nanoscale ferroelectric tunnel junctions based on ultrathin BaTiO₃ film and Ag nanoelectrodes // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 12. P. 397–402.

36. Boyn S., Garcia V., Fusil S., Carrétéro C. et. al. Engineering ferroelectric tunnel junctions through potential profile shaping // APL Materials. 2015. Vol. 3. P. 061101.

37. Lu H., Lipatov A., Ryu S., Kim D. J., et al. Ferroelectric tunnel junctions with graphene electrodes // Nat. Comm. 2014, Vol. 5. P. 5518.

38. **Hong X., Posadas A., Zou K., Ahn C. H., Zhu J.** Highmobility few-layer graphene field effect transistors fabricated on epitaxial ferroelectric gate oxides // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 136808.

39. Song E. B., Lian B., Kim S. M., Lee S. et al. Robust bistable memory operation in single-layer graphene ferroelectric memory // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99. P. 042109.

40. Zheng Y., Ni G.-X., Bae S., Cong C.-X., et al. Waferscale graphene/ferroelectric hybrid devices for low-voltage electronics // Europhys. Lett. 2011. Vol. 93. P. 17002.

41. Bunch J. S., Verbridge S. S., Alden S., Arend M., et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 2458—2462.

42. Xu K., Cao P. G., Heath J. R. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions // Science. 2010. Vol. 329. P. 1188–1191.

43. **Stoll J. D., Kolmakov A.** Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 505704.

44. Chang S.-C., Nikonov D. E., Gruverman A. Theoretical approach to electroresistance in ferroelectric tunnel junctions // Phys. Rev. Appl. 2016. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.024005.

45. Abuwasib M., Hyungwoo L, Sharma P., Chang-Beom E. et al. CMOS compatible integrated ferroelectric tunnel junctions (FTJ) // 73rd Annual Device Research Conference (DRC). 2015. P. 45–46.

46. Abuwasib M., Lee H., Eom C.-B., Gruverman A., Singisetti U. Contact resistance to $SrRuO_3$ and $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ epitaxial films // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107, N. 24. P. 242905. 47. Kim D. J., Lu H., Ryu S., Bark C. W. et al. Ferroelectric tunnel memristor // Nano Lett. 2012. Vol. 12, N. 11. P. 5697—5702.

48. **Boyn S., Girod S., Garcia V., Fusil S.** et al. High-performance ferroelectric memore based on fully patterned tunnel junctions // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. P. 052909.

49. Park B. H., Kang B. S., Bu S. D., Noh T. W. et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories // Nature. 1999. Vol. 401. N. 6754. P. 682–684.

50. Lee D., Kim M. G., Ryu S., Jang H. M., et al. Epitaxially grown la-modified BiFeO₃ magnetoferroelectric thin films // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 222903.

51. Velev J. P., Duan C.-G., Belashchenko K. D., Jaswal S. S., Tsymbal E. Y. Effect of ferroelectricity on electron transport in Pt/BaTiO₃/Pt tunnel junctions // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. P. 137201.

N. V. Andreeva, Ph. D., Senior Researcher, nvandr@gmail.com, **A. A. Petrov**, D. Sc., Professor, St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376, Russia

Corresponding author:

Andreeva Natalia V., Ph. D., Senior Researcher, St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation. E-mail: nvandr@gmail.com

Ferroelectric Tunnel Junctions: Physics, Technology, Applications

Received on September 07, 2017 Accepted on September 27, 2017

The topic of the article is the physical concept of a controllable resistive switching in the ferroelectric tunnel junctions (FTJ), in which an ultrathin ferroelectric film is sandwiched between two electrodes. Possible mechanisms of the dependence of the tunnel transmission on the polarization switching in the ferroelectric barrier are discussed. Modern approaches for the tunnel electrore-sistance enhancement in FTJ are given. Influence of the electrode materials, methods of the "ferroelectric film/electrode" interface engineering, including molecular layer of intercalation in FTJ with a graphene electrode, are reviewed. State-of-the-art review of the main FTJ characteristics important for their integration in the non-volatile resistive memory devices are analyzed, among them are FTJ retention, endurance, ON/OFF resistance ratio, switching speed, number of the switching cycles, and scaling in the nanometer range. The multilevel memristive behavior in FTJ due to the ferroelectric domain dynamics is examined within the framework of FTJ implementation as an electronic equivalent of the synapse for the artificial neural networks.

Keywords: ferroelectric tunnel junctions, tunnel electroresistance, electronic memristor, multilevel resistive switching, non-volatile resistive memory

For citation:

Andreeva N. V., Petrov A. A. Ferroelectric Tunnel Junctions: Physics, Technology, Applications, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 195–208.

DOI: 10.17587/nmst.20.195-208

Introduction

In a certain temperature range the ferroelectric materials possess a spontaneous polarization oriented in two or several directions. In absence of the external fields the phenomenon of the spontaneous electric polarization is explained by the structure of a crystal cell of the ferroelectric (FE) materials, namely, absence of the centre of inversion, i.e. asymmetry of the arrangement of the atoms in an elementary cell (fig. 1).

The orientation of the spontaneous polarization can be changed under electric field application. The property of FE to keep the residual electric polarization allows us to use it as the environment for the storage of information.

One of the technologies, employing the FE materials for recording and storage of the digital information, is the FeRAM technology (ferroelectric random access memory) [1, 2]. It is based on recording of the logical "0" and "1" by polarization of the FE layer (with thickness of 100 nm) in the capacitor in a set direction or opposite to it by means of the external electric field. The first FE memory integrated into a CMOS device was presented in 1987, and its capacity was 256 bits. A mass production of FeRAM devices was begun in 1992. Among the advantages of FeRAM are high speeds of recording, big number of the switching cycles and low energy consumption [3]. However, the further development of FeRAM technology is limited by the transistor-capacitor organization of the cell memory, which prevents with its scaling down to the nanometer sizes and limits the data recording density by gigabytes. Other obstacle to a wide dissemination of the FeRAM technology is the necessity to rewrite the information after the reading process (destructive reading) [4]. With a reduction of the thickness of the FE layer in the capacitor down to units of nanometers, the conductivity of the structure grows, which is caused by the appearing effect of the quantum-mechanical tunneling of the electrons through the FE barrier [5, 6]. The device, in which the tunnel-transparent FE layer is located between the two electrodes, got the name of the ferroelectric tunnel junction (FTJ). The tunnel transparency of FTJ depends strongly on the state of polarization in FE, and this effect was named as "tunnel electroresistance" (TER). TER is defined by the correlation of FTJ resistances in a high-resistance (R_{off}) and low-resistance (R_{on}) states as TER = [($R_{off} - R_{on}$)/ R_{on}] · 100 %. The value of TER can reach 10⁴ % [7, 8].

The physical concept of FTJ was introduced by Esaki back in 1971 [9], however, during the subsequent 30 years it was practically forgotten, because it was considered, that the ferroelectricity disappears, if the sizes of FE are below the critical levels. As a result of the early experimental research works of the micro- and nano-sized crystalline particles of such FE materials as NaNO₂, Pb₅Ge₃O₁₁, PbTiO₃, BaTiO₃, KNbO₃ [10-14], the critical sizes were defined as 10-100 nm. However, the results of the later works concerning the FE thinfilm demonstrated that the critical sizes in the thin films differed strongly and could be limited by 3-4 elementary cells [15, 16]. By the year 2000 improvement of the technologies of synthesis of the thin films made it possible to experimentally observe the phenomenon of switching of the tunnel electroresistance in the ultrathin FE films [17]. From that time, the number of the research works devoted to FTJ, considered as an alternative to the non-volatile memory on the basis of CMOS technology, has been growing. Among the advantages of the use of FTJ in the devices of the non-volatile memory are a nondestructive reading [8], an ultralow energy consumption during reading [18-20], and a high density recording [21].

In 2016 a device was demonstrated, which was based on the completely integrated FTJ with the area of 300×300 nm, the value of TER ~ 2.7×10^4 % and high density of the read current of (75 A/cm²), which allows to expect the further reduction of the sizes of a cell [22]. In 2017 a paper was published [23], in which FTJ was used as an electronic equivalent of a synapse in an artificial neural network. The basic idea of the research boils down to the fact that the resistance of FTJ is defined by the correlation of the number of the FE domains, with direction of the polarization towards the top electrode of the structure, to the number of the FE domains with the polarization in the opposite direction. Thus, by controlling the domain structure of the ultrathin layer of FE, it is possible to control the variation of resistance of FTJ, at that, the range of the variation is determined by TER.

The article is organized as follows, the first part of the article is devoted to the physical bases of FTJ, in the second part the technological aspects influencing the properties of the FE tunnel structures are considered, while the third part is devoted to the questions connected with application of FTJ.

The concept of the ferroelectric tunnel junction

FTJ scheme is presented in fig. 2. FTJ is a capacitor, in which a ultrathin FE layer is used as a dielectric layer. However, unlike the FE capacitors, where the leakage current worsens the characteristics of a device, the conductivity of FTJ is its functional characteristic. At the heart of the work of FTJ is the effect of tunneling of the electrons through the ultrathin FE barrier, and also the dependence of the tunnel current on the direction of polarization of FE. As it was predicted in [9], a change of polarization of the FE barrier under the influence of the electric field can influence the conductivity of the barrier and lead to switching of its resistance at the values of the applied electric field, corresponding to the coercive field of the ferroelectric. As the most probable factors changing the conductivity of FTJ, we will consider 1) the piezoelectric effect, 2) the specific features of screening of the polarizing charges on the ferroelectric/electrode interfaces.

In a simplified form, it is possible to present the influence of the piezoelectric effect on the properties of FTJ in the following way: before switching the direction of the polarization ($V < V_{coer}$) the piezoelectric coefficient d_{33}^* is negative, because the applied field is directed oppositely to the polarization P. After switching of the polarization $(V > V_{coer})$ the piezoelectric coefficient changes the sign, which leads to an abrupt change of the width of FE barrier by value $\delta t = 2|d_{33}^*|E_{\text{coer}}$. Thus, the width of the FE barrier has a hysteresis depending on the applied voltage [24] (fig. 3). The tunnel current depends on the width of the barrier and, thus, it will vary, too, in case of switching of the polarization of FTJ. The results of the theoretical calculations, done within the assumption of the domination of the direct electronic tunneling through the barrier, testify, that the mechanical stresses arising in the crystal lattice due to the reverse piezoelectric effect, lead to a variation of the I-V characteristics, not only because of the change of the width of the barrier; but also due to the change of the effective weight of the electron and a displacement of the edge of the conductivity band [25].

Let us consider briefly the influence of the specific features of screening of the polarizing charges on the FE/electrode interfaces. Usually there are polarizing charges on the surface of FE, which push away or attract the free electrons from the electrodes.

In Thomas - Fermi approximation the length of the screening of the polarizing charges is determined by the density of the electron states near the Fermi level. For metals the screening length can be less than tenths of a nanometer; for the semiconductors it can reach tens of nanometers, resulting in an incomplete screening. In [26] it is demonstrated, that the effective length of the screening in FTJ, in many respects, is determined by the microscopic features of the FE/electrode interface. Incomplete screening of the polarizing charges leads to an additional contribution to the electrostatic potential on the FE/electrode boundary (the positive one, if the polarization is directed towards the boundary, and the negative one, if the polarization is in the opposite direction). Let us assume that in one of the FTJ electrodes the polarizing charge is screened more effectively (the left electrode, fig. 4, see the 2nd side of cover) in comparison with the other electrode (the right electrode, fig. 4). The more is the length of the screening, the greater is the contribution to the jump of the electrostatic potential on the FE/electrode boundary. Thus, the polarizing charges on the interfaces lead to an asymmetric change of the distribution of the electrostatic potential, length ways of FTJ, owing to the different effective length of screening in the electrodes. With a change of the direction of the polarization in FE for the opposite one, the asymmetry of the distribution of the electrostatic potential [25, 27] also varies. Thus, in the case, when the polarization is directed to the left electrode, the average height of the barrier turns out to be more than in the case, when the polarization is directed to the opposite side.

In the most of the works concerning the research of the FTJ properties the complex oxides are used as the bottom

electrode. This is connected with the fact that the growth of the oxygen-containing FE films should be better implemented in the atmosphere of oxygen or with the subsequent annealing in oxygen, which is impossible without the influence on the FE/metal boundary. Therefore, certain theoretical and experimental works present the influence of the ionic displacements in the oxide electrode structure on the efficiency of screening of the polarization in it as one of the reasons for an asymmetric distribution of the potential on the FE/"oxide electrode" boundary [5, 28, 51]. The authors of those works also assert that during switching of the direction of the polarization in FE, a displacement of the ions occurs on the interface with the oxide electrode, which leads to changes in the hybridization of the atomic orbitals, and, as a consequence, influences the coefficient of transparency of the barrier.

It is necessary to point out, that the asymmetry of the interface areas in FTJ is not necessarily caused by different materials of the electrodes. The distribution of the electrostatic potential can be influenced by such factors as "dead" (nonferroelectric) near-surface layers or the oxygen vacancies also essentially influencing the functionality of the FE films. The idea of the existence of the surface layer with its properties, different from the volume of a film, was advanced in 1955 [29]. Change of the properties of the near-surface layer was explained by the presence of a space charge near the surface of FE, and the appearance of the charge was caused by the oxygen vacancies [30]. We should also mention the assumptions connecting the fatigue of the FE films with the redistribution of the oxygen vacancies in them during the repeated switching.

Thus, an asymmetric distribution of the electrostatic potential due to the nonequivalence of the FE/metal interfaces, leads to a variation of the average height of the barrier for different directions of polarization in FTJ.

A direct tunneling of the electrons through the FE barrier cannot be considered as the only possible mechanism of a charge transfer in FTJ. The authors of the work [31] consider three possible mechanisms of the electron transport and influence of the polarizing charges on them: direct tunneling (DT), Fowler-Nordheim tunneling (FNT), and thermoelectronic (thermionic) emission (TE) (fig. 5, see the 2nd side of cover).

It is obvious, that at the low voltages applied to FTJ, the direct tunneling prevails, while at high voltages - the tunneling in accordance with the Fowler-Nordheim mechanism. According to the done calculations, with an increase of the width of the barrier, the contribution of the direct tunneling decreases exponentially, and the mechanism of the thermionic emission becomes dominating. The value of TER increases during operation in a low-voltage mode ($V_{\text{DC}} = 0.1$ V) at an increase of the width of the barrier [27, 31]. At a relatively big width of the FE barrier, when a charge transfer is carried out owing to the thermionic emission, the values of TER are maximal, however, at that, the read current decreases considerably. In practice it is extremely hard to distinguish the contribution to TER of each of the possible mechanisms of the charge transfer, because of a big number of the unknowns: dielectric constants, lengths of screening, heights of the barriers on the interfaces, effective weights of the charge carriers. Indirect conclusions about the contribution of each mechanism to the conductivity of the structure can be made on the basis of the results of the studies of the temperature dependences of I-V characteristics of FTJ. So, the current caused by the thermionic emission, should depend strongly on the temperature, unlike the current caused by the direct tunneling.

Multilevel memristivity in the ferroelectric tunnel junctions

In 2013 the works began to appear, which proved experimentally a feasibility of a multilevel switching of the FTJ resistance. Thus, in [7] it was demonstrated, that in the structure of Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃ (the bottom electrode)/BiFeO₃ (4.6 nm - FE barrier)/Co - Pt (the top electrode) it was possible to obtain a stable multilevel switching with a change of the resistance of the structure by four orders. According to the presented experimental results, between the high-resistance $(\sim 10^9 \Omega)$ and the low-resistance $(\sim 10^4 \Omega)$ states of the structure there is a possibility to realize the intermediate stable states. Research of the domain structure of FE barriers in FTJ, demonstrating the multilevel states, make it possible to explain their appearance in the following way. Switching of FTJ from the OFF state (high-resistance) to the ON state (low-resistance) occurs at a preset value of the applied electric field corresponding to the coercive field of FE. At that, the direction of the polarization in all the area of FTJ is switched to the opposite one. If in the subsequent cycles of switching a voltage is applied to the structure, smaller than the one causing a switch of the structure in all the area of FTJ, then the change of the direction of the polarization will be observed only in certain areas of FTJ. The "switched" areas are stable FE domains, in which the polarization changed the direction for the opposite one under the influence of the electric field. Depending on the electric field applied to the structure, it is possible to switch different by size areas of the FE barrier. At that, the resistances of FTJ are defined by the correlation of the number of the domains with one direction of polarization to the number of the domains with the polarization in the opposite direction. As a model of such FTJ we suggest to consider two resistances connected in parallel (fig. 6). One of them describes the resistance of a fraction of the FE domains (s) with the polarization directed to the top electrode of the structure $(R\uparrow)$, and another one corresponds to the resistance of the domains with the polarization in the opposite direction $(R\downarrow)$. In this case the resistance of FTJ (R) is determined as:

$$\frac{1}{R} = \frac{s}{R\uparrow} + \frac{1-s}{R\downarrow}.$$

In [32] it was demonstrated, that the resistance of FTJ can be controlled not only by changing the voltage applied to the structure, but also by varying of the number (from 1 to 250) or duration (in the range of 10...200 ns) of the pulses of the switching voltage. The range of a smooth variation of the resistance of FTJ was about two orders of magnitude. On the basis of the data received in this work an approach was offered, allowing us to connect the kinetics of the formation and growth of the FE domains with the FTJ resistance. At that, for the description of the kinetics of switching of the FE domains in the barrier the theory of Kolmogorov — Avrami-Ishibashi (KAI) [33] was used. Employment of KAI domain theory means, that the kinetics of a FE domain nucleation, but also by the lateral growth of the formed domain.

Technological aspects of growing of the ferroelectric tunnel junctions

The basic method for growing of the thin-film multicomponent oxygen-containing ferroelectrics is the method of the

pulsed laser deposition (PLD). PLD ensures a flow of particles in the range of $0...10^2$ eV, which covers the energy ranges of the processes of the layer-by-layer film deposition and the epitaxial growth, and allows to receive thin-film samples of high quality (when cell parameters of the film closely matching to the substrate, high adhesion without a damage of the substrate and hashing of the layers). A possibility of changing and control of the temperature of the substrate, pressure in the chamber, film growth rates, and also of introduction of the jet gases into the chamber during the process of deposition allows to ensure the necessary mode for growing of the samples. The growth rate equals to 0.05...0.5 Å per a pulse, which makes it possible to determine the thickness of the deposited layers with high accuracy. As a rule, the thickness of the FE films is controlled in situ in the course of the growth by the method of diffraction of the fast electrons with accuracy up to one elementary cell. The technology of ultrathin FE films growth is developed well enough, and at present the basic efforts are concentrated on a search for the methods to increase the value of FTJ TER. Since the principal reasons leading to the resistive switching in FTJ at polarization reorientation are the asymmetric distribution of the electrostatic potential along the structure and variation of the thickness of the FE barrier, it is expected, that due to the modification of the properties of the FE/electrode interfaces it will be possible to raise TER. In the work [36] the influence of the material of the top electrode on the properties of FTJ based on BiFeO₃ was experimentally studied. W, Co, Ni and Ir were used as the top electrode in FTJ structure based on BiFeO₃ with the bottom electrode from Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃. It was demonstrated that the barrier height increased with an increase of the work function of the metal of the top electrode. Despite the fact that the use of the metals with higher work function allows us to raise TER, it leads to an increase of the switching voltage of FTJ, which can cause a fast degradation of the FE layer.

In [8] it is suggested to use a high doped semiconductor of the *n*-type as the top electrode (fig. 7). In this case, switching of the polarization in a ferroelectric layer will cause variation of the width of the barrier due to depletion or enrichment of the near-contact semiconductor region with the majority charge carriers. In case of depletion of the near-contact semiconductor region, the Schottky barrier is formed on the FE/semiconductor boundary. The given approach allowed to raise TER by two orders of magnitude in FTJ structure, where BaTiO₃ was used as the FE barrier.

Another interesting approach to the increase of the TER level of FTJ structure is presented in [34], in which it is demonstrated, that switching of the polarization in the FE layer induces an insulator/metal phase transition in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ ultrathin layer of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (0.8 nm)/ BaTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ structure. In the phase diagram of the lanthanum calcium manganite $La_x Ca_{1-x} MnO_3$ at low temperatures x = 0.5 corresponds to the boundary between the metal ferromagnetic (x < 0.5) and antiferromagnetic dielectric (x > 0.5) phases. During polarization switching in BaTiO₃ a depletion or enrichment of La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ layer by the charge carriers (in this case, by the holes) occurs, which is equivalent to a shift in the phase diagram to the area of x < 0.5 or x > 0.5. According to the experimental results received in the work, the proposed concept allows to increase TER by two orders of magnitude at low temperatures.

An interesting idea is to control the properties of FTJ by a controllable synthesis of the monomolecular layers on the

boundary of FE barrier/electrode in order to obtain an interface with the given properties. Taking into account, that the number of the molecules differing by the sizes, forms, dipole moments and others properties is great enough, it is possible to assume, that in case of a successful realization the given approach will allow to vary the properties of FTJ structure in a broad range. Now, however, it is still impossible to obtain a stable molecular layer on the surface of FE layer at ambient conditions, because of the presence of the surface adsorbate, usually, the water molecules. This causes a necessity to seek the ways of the molecular layer stabilization by changing the properties of the top electrode. However the top electrode is usually deposited in the conditions of vacuum, which leads to desorption of the molecular layer. In [37] a method is presented, allowing to introduce a molecular layer on the FE/electrode boundary using the graphene as the top electrode material. The active researches in the field of graphene application in modern functional devices on the basis of ferroelectrics - ferroelectric field transistors, have been conducted already for quite a long time [38-40]. In these works the special attention is paid to the in-plane conductivity of the graphene at the interface with FE. In FTJ structure it is proposed to use the out-of-plane conductivity of the graphene. Since the graphene can be penetrated easily by many gases and liquids [41-43], it is possible to use it for stabilization of the molecular layers on the surface of FE layer. In [37] it is demonstrated, that a layer of the molecules of ammonia, introduced by means of the top graphene electrode, allows to raise TER up to 6×10^5 %. In such FTJ structures a stable resistive switching is obtained after $\sim 4 \times 10^3$ cycles, which testifies the stability of the molecular layer of ammonia.

From the point of view of the subsequent integration into the devices of the non-volatile memory, besides an increase of TER, a miniaturization of the lateral sizes of FTJ is also important. Within the framework of the research of the scalability of FTJ with a view of their further integration into the devices of the non-volatile memory, in the work [44] the dependence of TER on the size of the top electrode was studied. For this purpose in Co/BaTiO₃/SrRuO₃ structures the top electrodes with the sizes from 3×3 micrometers up to 200×200 nm were formed. Independently of the size of the top electrode the effects connected with TER were observed, at that, an average value of TER was equal to 1.5×10^4 %. It should be mentioned a small number of the observable cycles of resistive switching (20 in all) for these structures. This circumstance was explained by the specific features of BaTiO₃/SrRuO₃ interface. The work [7] demonstrated switching of the TER level by four orders of magnitude in Co/BiFeO₃/Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃ structures with the diameter of the top electrode of 180 nm. The TER effect was also observed in FTJ on the basis of Ag/BaTiO₃/SrRuO₃, in which the size of the top electrode was only 20 nm [35].

The questions related to the integration of FTJ into the already existing technology are considered separately. The basic obstacle for this is the use of the complex oxides as the bottom electrode in FTJ structures. In the work [45] it was demonstrated, that because of deterioration of the conductivity of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ during a jet ionic etching in Cl₂ plasma, it was impossible to integrate FTJ with the bottom electrode made from this material. In this sense the use of SrRuO₃ as the material of the bottom electrode is preferable, because it does not change its properties at all the technological stages [46]. The top electrodes from cobalt allow to stabilize the polarization in the FE barrier [32, 47]. In [24] the design of FTJ structure with the metallic bottom electrode is presented. As the metal it is proposed to use platinum, because it is an inert material with the parameter of the lattice close to the lattice parameter of BaTiO₃.

Application of the ferroelectric tunnel junctions

A possibility of scaling of FTJ down to the sizes of units of nanometers, and also their integrability in the already existing technology allow us to expect their successful application in the devices of the non-volatile memory of high density. Today the only limiting parameter by which FTJ structures concede to FeRAM is the number of the switching cycles. In most works it is shown, that FTJ demonstrates steady switching during 10^3 cycles, while FeRAM with its capacitor principle of reading information works stably during more than 10^{14} cycles [49, 50].

In [48] the results are presented of the research of the reliability and stability of switching of FTJ on the example of Co/BiFeO₃/Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃ structure, in which a matrix was formed from 50 top electrodes of the submicrometer size. It was shown, that the yield ratio of the FTJ structures in such a matrix was equal to 90 %. The number of the switching cycles was successfully increased up to 4×10^6 . At that, according to estimates, the state with R_{off} and R_{on} is preserved for the period up to 10 years. In the same work as the principal reason for a relatively small number of the switching cycles of FTJ they named not a degradation of the FE properties of the tunnel barrier, but the pinning of the domain wall in it. It is assumed that the pinning of the domain wall occurs on the defects in the FE films, such as oxygen vacancies. It is considered, that during switching of the resistance, the formation and migration of the oxygen vacancies in the FE tunnel barrier occur, which leads, at first, to a necessity for an increase of the switching voltage of FTJ, and then to a destabilization of the low-resistance state ($R_{\rm on}$). Among the possible solutions, which could slow down the migration of the oxygen defects in the FE barrier of doping of BiFeO₃ with lanthanum or niobium is considered.

A possibility of a controllable creation in FTJ of the intermediate resistive states between R_{off} and R_{on} states due to a change of the domain structure of the FE layer opens a huge potential for their use in the artificial neural networks as an electronic equivalent of the synapse. In this case the multilevel resistive states can be considered as a basis for realization of the mechanism of the synaptic plasticity, i.e. a variation of the sensitivity of the synapse. Exactly the synaptic plasticity is responsible for realization of the memory and learning functions in the neural networks. At that, the mechanism underlying the synaptic plasticity is described by the STDP model (spike-timing-dependent plasticity). STDP model envisages variation of the sensitivity of the synapse depending on the time sequence of the electric pulses (spikes) coming from the others neurons.

A some works it was shown, that on the basis of the structures, switched between two stable states, the artificial neural networks can be created, in which strengthening of the synaptic bond is realized by a low-resistance state of the structure, while the high-resistance state is responsible for weakening of the synaptic bond. Nevertheless, for integration of the property of the synaptic plasticity into the artificial neural networks a possibility of a controllable variation of the resistance of the structure in a wide range is necessary. A successful application of the multilevel memristive states of FTJ for modeling of operation of the synapse was demonstrated in [23] on the basis of Co/BiFeO₃/Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃ structure.

Conclusion

In FTJ structures it is possible to observe a controllable switching of the value of the resistance due to a variation of the polarization state in the ultrathin FE film. The difference between the high-resistance and the low-resistance states of the FTJ structure can reach four orders of magnitude. A designed change of the properties of the FE film/electrode interface in FTJ allows to increase the range of variation of the resistance of the structure up to six orders of magnitude. A feasibility of creation of the stable intermediate resistive (between the high-resistance and the low-resistance) states, the so-called multilevel memristivities, is demonstrated and is determined by a controllable variation of the domain structure of the FE film. In this case the resistance of FTJ is determined by the kinetics of the growth of the FE domains. It is possible to change the resistance of FTJ by changing either the amplitude of the pulses of the voltage applied to the structure, or by their number. The given circumstance allows to use FTJ structure as an analogue of the synapse in the neuromorphic networks. Moreover, FTJ demonstrates fast speeds of switching of the resistance level (~ 10 ns). According to estimates, the states with a set level of the resistance can be stored up to 10 years. The process of reading of the state of FTJ is nondestructive. Low energy consumption, possibility of scaling down to units of nanometers, and also a compatibility with the existing technologies of the micro- and nanoelectronics allow us to consider FTJ as a promising trend in the modern non-volatile memory. Today, among the drawbacks of FTJ is a relatively small number of the resistive switching cycles. Nevertheless, an active search is going on for the ways to increase the number of the switching cycles.

The work concerning the review of the physical principles of FTJ was done with the financial support of a grant of the President of the Russian Federation for the state support of young Russian scientists, MK-7005.2016.8; the work concerning the analysis of the technological aspects of application of FTJ was done with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant $N_{\rm O}$ 16.2873.2017/4.6).

References

1. Ishiwara H., Okuyama M. Ferroelectric Random Access Memories. *Topics in Applied Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 2004, vol. 93. 298 p.

2. Scott J. F. Ferroelectric Memories. Springer Series in Advanced Microelectronics ed. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 223 p.

3. Scott J. F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 2007, vol. 315. P. 954–959.

4. Jeong D. S., Thomas R., Katiyar R. S., Scott J. F. et al. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status. *Rep. Prog. Phys.*, 2012, vol. 75. P. 076502.

5. **Tsymbal E. Y., Kohlstedt H.** Applied physics. Tunneling across a ferroelectric. *Science*, 2006, vol. 313, pp. 181–183.

6. Tsymbal E. Y., Gruverman A., Garcia V., Bibes M. & Barthélémy A. Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions. *MRS Bull.*, 2012, vol. 37, pp. 138–143.

7. Yamada H., Garcia V., Fusil S., Boyn S. et al. Giant electroresistance of super-tetragonal BiFeO₃-based ferroelectric tunnel junctions. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, pp. 5385–5390.

8. Wen Z., Li C., Wu D., Li A. & Ming N. Ferroelectricfield-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions. *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 617–621.

9. Esaki L., Laibowitz R. B. and Stiles P. J. Polar switch. *IBM Tech. Discl. Bull.*, 1971, vol. 13, 2161.

10. Marquardt P., Gleiter H. Ferroelectric Phase Transition in Microcrystals, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, vol. 48, no. 20, pp. 1423–1426.

11. Ishikawa K., Kazutoshi Y., and Okada N. Size effect on the ferroelectric phase transition in $PbTiO_3$ ultrafine particles, *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 10, pp. 5852–5855.

12. Zhong W. L., Jiang B., Zhang P. L., Ma J. M. et al. Phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles of different sizes, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, vol. 5, pp. 2619–2624.

13. Kanata T., Yoshikawa T., and Kubota K. Grain-size effect on dielectric phase transition of $BaTiO_3$ ceramics, *Solid State Communications*, 1987, vol. 62, no. 11, pp. 765–767.

14. Uchino K., Sadanaga E., and Hirose T. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, vol. 72, no. 8, pp. 1555–1558.

15. Streiffer S. K., Eastman J. A., Fong D. D., Thompson C. et al. Observation of Nanoscale 180 Stripe Domains in Ferroelectric PbTiO₃ Thin Films, *Physical Review Letters*, 2002, vol. 89, no. 6. P. 067601.

16. Fong D. D., Stephenson G. B., Streiffer S. K., Eastman J. A. et al. Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films, *Science*, 2004, vol. 304, pp. 1650–1653.

17. Contreras R., Kohlstedt H., Poppe U., Pertsev N. A. Resistive switching in metal—ferroelectric—metal junctions, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83. P. 4595.

18. **Chanthbouala A., Crassous A., Garcia V., Bouzehouane K.** et al. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 101–104.

19. **Tsymbal E. Y., Gruverman A.** Ferroelectric tunnel junctions—beyond the barrier. *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, no. 7, pp. 602—604.

20. **Ionescu A. M.** Nanoelectronics: Ferroelectric devices show potential. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 83–85.

21. Garcia V., Bibes M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5. P. 4289.

22. Abuwasib M., Lu H., Li T., Buragohain P. et al. Scaling of electroresistance effect in fully integrated ferroelectric tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 108. P. 152904.

23. Boyn S., Grollier J., Lecerf G., Xu B. et al. Learning through ferroelectric domain dynamics in solid-state synapses., *Nature Comm.* 2017, vol. 8. P. 147736.

24. **Minnekaev M. N.** Strukturnye i himicheskie osobennosti i electronnye svojstva ultratonkih sloev BaTiO₃, poluchennyh metodom impulsnogo lasernogo osazhdenija. Dissertazia na soiskanie uchenoj stepeni kandidata fiziko-matematicheskih nauk. Moskva. 2014.

25. Kohlstedt H., Pertsev N. A., Contreras J. R., Waser R. Theoretical current-voltage. characteristics of ferroelectric tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72. P. 125341.

26. Stengel M., Vanderbilt D., Spaldin N. A. Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces. *Nat. Mater.*, 2009, vol. 8, pp. 392–397.

27. Zhuravlev M., Sabirianov R., Jaswal S., Tsymbal E. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 94. P. 246802.

28. Fong D. D., Cionca C., Yacoby Y., Stephenson G. B. Direct structural determination in ultrathin ferroelectric films by analysis of synchrotron x-ray scattering measurements, *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71. P. 144112.

29. Kanzig W. Space charge layer near the surface of a ferroelctric, *Phys. Rev*, 1955, vol. 98. P. 549.

30. **Tagantsev A. K., Landivar M., Colla E., Setter N.** Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters, *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78. P. 2623.

31. **Pantel D., Alexe M.** Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers. *Phys. Rev B*, 2010, vol. 82. P. 134105.

32. Chanthbouala A., Garcia V., Cherifi R. O., Bouzehouane K. et al. A ferroelectric memristor. *Nat. Mater*, 2012, vol. 11, pp. 860–864.

33. Ishibashi Y., Takagi Y. Note on ferroelectric domain switching. J. Phys. Soc. Jpn., 1970, vol. 31, pp. 506–510.

34. Yin Y. W., Burton J. D., Kim Y.-M., Borisevich A. Y. et al. Enhanced tunneling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface, *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 397–402.

35. Gao X. S., Liu J. M., Au K., Dai J. Y. Nanoscale ferroelectric tunnel junctions based on ultrathin BaTiO₃ film and Ag nanoelectrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 397–402.

36. Boyn S., Garcia V., Fusil S., Carrétéro C. et. al. Engineering ferroelectric tunnel junctions through potential profile shaping, *APL Materials*, 2015, vol. 3. P. 061101.

37. Lu H., Lipatov A., Ryu S., Kim D. J. et al. Ferroelectric tunnel junctions with graphene electrodes. *Nat. Comm.*, 2014, vol. 5. P. 5518.

38. **Hong X., Posadas A., Zou K., Ahn C. H., Zhu J.** Highmobility few-layer graphene field effect transistors fabricated on epitaxial ferroelectric gate oxides., *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102. P. 136808.

39. Song E. B., Lian B., Kim S. M., Lee S. et al. Robust bistable memory operation in single-layer graphene ferroelectric memory, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 99. P. 042109.

40. Zheng Y., Ni G.-X., Bae S., Cong C.-X., et al. Waferscale graphene/ferroelectric hybrid devices for low-voltage electronics, *Europhys. Lett.*, 2011, vol. 93. P. 17002.

41. Bunch J. S., Verbridge S. S., Alden S., Arend M. et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, pp. 2458–2462.

42. Xu K., Cao P. G., Heath J. R. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions, *Science*, 2010, vol. 329, pp. 1188–1191.

43. Stoll J. D., Kolmakov A. Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23. P. 505704.

44. Chang S.-C., Nikonov D. E., Gruverman A. Theoretical approach to electroresistance in ferroelectric tunnel junctions, *Phys. Rev. Appl.*, 2016, vol. 7, no. 2. P. 024005.

45. Abuwasib M., Hyungwoo L, Sharma P., Chang-Beom E. et al. CMOS compatible integrated ferroelectric tunnel junctions (FTJ)., *in 73rd Annual Device Research Conference (DRC)*, 2015, pp. 45–46.

46. Abuwasib M., Lee H., Eom C.-B., Gruverman A., Singisetti U. Contact resistance to SrRuO₃ and La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ epitaxial films, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 107, no. 24. P. 242905.

47. Kim D. J., Lu H., Ryu S., Bark C. W. et al. Ferroelectric tunnel memristor, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, no. 11, pp. 5697–5702.

48. Boyn S., Girod S., Garcia V., Fusil S. et al. High-performance ferroelectric memore based on fully patterned tunnel junctions, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104. P. 052909.

49. **Park B. H., Kang B. S., Bu S. D., Noh T. W.** et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories, *Nature*, 1999, vol. 401, no. 6754, pp. 682–684.

50. Lee D., Kim M. G., Ryu S., Jang H. M. et al. Epitaxially grown la-modified $BiFeO_3$ magnetoferroelectric thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86. P. 222903.

51. Velev J. P., Duan C.-G., Belashchenko K. D., Jaswal S. S., Tsymbal E. Y. Effect of ferroelectricity on electron transport in Pt/BaTiO₃/Pt tunnel junctions, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98. P. 137201.

А. А. Нестеров, д-р техн. наук, проф., e-mail: lanesan@rambler.ru, **Е. А. Панич**, аспирант, e-mail: 9185587186@protonmail.com, **А. А. Панич**, д-р техн. наук, проф., e-mail: rctt@rctt.ru Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

ПЬЕЗОКОМПОЗИТЫ СО СВЯЗНОСТЬЮ ТИПА 1 — 0 — 3 (СЕГНЕТОФАЗА — ВОЗДУХ — ПОЛИМЕР) И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Поступила в редакцию 19.07.2017

Рассмотрены способы изготовления композиционных пьезоматериалов (ПКМ) со связностью 1 - 0 - 3, включающие низкотемпературный метод синтеза ультрадисперсных порошков фаз системы ЦТС, изготовление пористых активных элементов ПКМ, а также операции сборки и поляризации образцов. Показано, что это позволяет повысить эффективность и экологичность процесса, объемную долю сегнетофазы в рассматриваемых ПКМ, а также их диэлектрическую проницаемость, сохранив при этом высокие объемные пьезопараметры материалов.

Ключевые слова: пьезокомпозиты, связность, ультрадисперсные порошки, низкотемпературные методы синтеза и спекания, технология сборки, электрофизические параметры

Введение

Согласно теоретическим представлениям пьезоэффект в пьезоэлектрической среде можно рассматривать как ее отклик на внешнее механическое или электрическое воздействие [1-5, 11]. Поэтому значения электрофизических параметров (ЭФП) любых типов пьезоматериалов, основой которых являются сегнетоэлектрические фазы, определяются не только кристаллохимическим строением и составом последних, но и механическими параметрами (МП) образцов. В свою очередь, эти МП также зависят от состава и строения базовой сегнетофазы, но более значительный вклад в их значения вносит строение микроуровня материалов. При переходе от монокристалла к керамике вариабельность системы (с точки зрения строения ее микроуровня) резко возрастает в связи с увеличением числа элементов микроуровня (зерна, поры, межзеренные границы и т. д.). При этом растет и число (технологически достижимых) способов варьирования строения микроструктуры образцов керамики (фиксированного химического состава) за счет изменения объемов (формы, протяженности) и взаимной ориентации ее элементов (зерен, межзеренных границ и пор). При переходе от пьезокерамики к пьезокомпозитам (ПКМ) происходит дальнейший рост вариабельности систем, связанный с дополнительными возможностями изменения ее макроуровня в связи с появлением в системах новых видов пьезоактивных объектов (макроэлементов), линейные размеры которых могут в сотни раз превосходить размеры зерен керамики. Эти макроэлементы ПКМ могут иметь вид стержней, пластин или включений различных форм (ПКМ типа 1 - 3, 2 - 2 и 0 - 3), а также ориентированных и неориентированных микро- и макропор (ПКМ типа 3 — 1, 3 — 2, 3 — 3, 3 — 0). Кроме этого, вторая фаза ПКМ (полимер, стекло и т. д.) также структурируется и не только за счет поверхностного взаимодействия с макроэлементами сегнетофазы (на границе раздела фаз), но и в связи с формированием в ее объеме пор различного объема и формы. Поэтому при переходе идеальный монокристалл \rightarrow реальный монокристалл \rightarrow керамика \rightarrow ПКМ при формально одинаковом составе базовой сегнетофазы изменение строения микро- и макроуровней пьезоэлектрической среды вызывает изменение значений ее МП, а следовательно, и значений ЭФП пьезоматериалов указанных типов.

Одними из перспективных (по совокупности ЭФП) пьезоматериалов, применяемых при изготовлении гидроакустических пьезопреобразователей, датчиков медицинской диагностики, эмиссионного контроля и т. д. являются ПКМ со связностью типа 1 — 3. Они характеризуются высокими значениями продольного пьезомодуля (d_{33}), коэффициентов электромеханической связи (K_{33} , K_t), в сочетании с низкими значениями диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$) и поперечного пьезомодуля (d_{31}). Это означает, что их объемные пьезопараметры (пьезочувствительность (g_v), пьезомодуль (d_v), фактор приема ($d_v \cdot g_v$)) могут достигать высоких значений [2—10].

Макроструктура ПКМ типа 1 — 3 представляет собой систему активных элементов (АЭ) в виде стержней (произвольного сечения), расположенных параллельно друг другу, например, в полимерной матрице, торцевые части которых электрически соединены между собой [2, 6, 7—10]. Высокие

значения пьезоэлектрического отклика у ПКМ типа 1 — 3 связаны с неоднородностью механических напряжений в их объеме, вызванных различными значениями МП полимера и АЭ, а также периодическим расположением последних в системах. В идеальном случае (упругая податливость связующего значительно превышает значения этой характеристики для АЭ, а энергия адгезии полимера к сегнетофазе высока) механическое напряжение, воздействующее на ПКМ, в значительной степени концентрируется на АЭ. Полимерная фаза в этом случае выступает как своеобразная антенна для возникающих во внешней среде механических колебаний, а рост ее объемной доли в системе снижает величину $\epsilon_{33}^{^{\mathrm{T}}}/\epsilon_0$ композита и, как следствие, повышает значения его объемных ЭФП.

Известные технологии ПКМ типа 1—3 [2—10] формально позволяют варьировать объемное содержание пьезоактивной фазы в системе, геометрию АЭ, их взаимное расположение в образце, механические свойства матрицы и т. д. Все это дает возможность (в некоторых пределах) изменять значения отдельных ЭФП данных материалов и оптимизировать эффективность пьезопреобразователей тех или иных типов. В литературе [1—11] также рассмотрены вопросы влияния объемной доли сегнетофазы в системах, геометрии активных элементов и свойств полимерной матрицы на значения ЭФП композитов типа 1 — 3.

Общим недостатком указанных ПКМ является сложность известных способов их изготовления, что приводит к снижению воспроизводимости ЭФП образцов и объясняет противоречивость литературных данных по их свойствам [1-11]. При этом высокие значения объемных пьезопараметров отмечаются у этих ПКМ только при объемной доле АЭ в системе порядка 0,1...0,2, при условии расположения АЭ в объемно-сжимаемой полимерной матрице (переход к малосжимаемому материалу, например к стеклу, снижает значения их объемных пьезопараметров в несколько раз). Поэтому высокоэффективные образцы ПКМ типа 1 — 3 имеют низкую величину $\varepsilon_{33}^{\mathrm{T}}/\varepsilon_{0}$, что затрудняет согласование изготавливаемых на их основе пьезопреобразователей с другими компонентами пьезоэлектрических систем. Кроме этого, низкая объемная доля АЭ в высокоэффективных ПКМ типа 1 — 3 предопределяет их низкую механическую прочность.

На основе литературных данных [1-11] можно сделать вывод, что решению представленных выше проблем ПКМ типа 1 - 3 может способствовать создание комплекса технологий, обеспечивающих возможность формирования ПКМ, с задаваемым и технологически воспроизводимым строением не только макроуровня образцов, но и микроуровня каждого отдельного АЭ, а также строением поли-

мерной матрицы. Этому может способствовать и изменение микроструктуры АЭ: в частности, рост пористости АЭ приведет к повышению их упругой податливости, а также к увеличению площади раздела фаз в системе. Последнее в сочетании с аппретированием АЭ способно увеличить энергию адгезии полимера к АЭ, что повысит локальную механическую нагрузку на отдельные элементы.

В связи с этим целью данной работы было создание технологического комплекса, включающего низкотемпературные технологии изготовления:

- ультрадисперсных порошков сегнетофаз системы ЦТС;
- плотных и пористых АЭ ПКМ типа 1 3, с пористостью от 10 до 50 об. %;
- ПКМ со связанностью типа 1 0 3 с изменяющейся объемной долей стержней.

Создание такого технологического комплекса привело к росту воспроизводимости ЭФП ПКМ рассматриваемого типа, позволило выявить влияние пористости АЭ и их объемной доли на значения ЭФП ПКМ, а также установить роль аппретирования АЭ-стержней на эти параметры. Применение же низкотемпературных технологий (синтез ультрадисперсных порошков свинецсодержащих сегнетофаз, спекание АЭ) способствовало повышению экологичности технологий ПКМ данного типа по сравнению с известными технологиями.

Экспериментальная часть

В данной работе синтез порошков состава РbTi_{0 44}Zr_{0 52}Cd_{0 02}W_{0 02}O₃ выполнялся методом структурного подобия (МСП) [12, 13]. МСП базируется на взаимодействии (при нормальных условиях) гелеобразных полимерных наноматриц, в данном случае состава $Ti_{0.46}Zr_{0.54}O_2 \cdot xH_2O$ (имеющих сходное строение со строением подрешетки (В) фазы со структурой типа перовскита), с оксидами (PbO, CdO и WO₃). Взаимодействие осуществлялось (в течение 30 мин при стандартных условиях) в планетарной мельнице (Pulverisette 5). Образовавшийся аморфный продукт реакции кристаллизовался при температуре 450 °С в течение 40 мин. что позволило сформировать порошок целевой сегнетофазы с диаметром частиц 150...200 нм. В дальнейшем этот порошок обрабатывался водной суспензией, изготовленной путем смешения геля Bi₂O₃· yH₂O с насыщенными растворами нитратов кадмия и никеля. Соотношение ионов Bi³⁺:Cd²⁺:Ni²⁺ в суспензии составляло 2:0,25:0,75. Обработанные порошки фазы ЦТС сушили, а затем на 20 мин помещали в печь, нагретую до 600 °С. Этот прием обеспечивал равномерное покрытие поверхности частиц сегнетофазы тонким слоем стеклофазы состава $Bi_2Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_{4+x}$, что впоследст-



Рис. 1. Поверхности подсушенных сырых пленок на основе порошков фаз состава: $(0,98PbTi_{0,44}Zr_{0,52}Cd_{0,02}W_{0,02}O_3 + 0.02Bi_2Cd_{0,25}Ni_{0,75}O_4 + x)$ и бензойной кислоты (объемное соотношение 7:3): a — после отливки (CAM-L25); b — после вальцевания Fig. 1. Surfaces of the dried crude films on the basis of the powders of phases $(0.98PbTi_{0.44}Zr_{0.52}Cd_{0.02}W_{0.02}O_3 + 0.02Bi_2Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_4 + x)$ and benzoic acid (volume correlation of 7:3): a — after casting (CAM-L25); b — after rolling

вии позволило снизить температуру спекания вальцованных пленок (0,98PbTi_{0,44}Zr_{0,52}Cd_{0,02}W_{0,02}O₃ + + 0,02Bi₂Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_{4+x}) до 950 °C.

АЭ ПКМ типа 1 — 3 были изготовлены в виде тонких параллелепипедов толщиной 120...150 мкм, шириной 3 мм, высотой 5 мм. Их плотность после спекания в зависимости от объемной доли введенного в систему порообразователя составляла от 50 до 90 % (от теоретически возможной). Исходные литьевые суспензии (шликер) для изготовления сырых пленок методом шликерного литья изготавливали смешением в шаровых мельницах ультрадисперсных порошков сегнетофазы, кристаллической бензойной кислоты (порообразователь) и связующего (в задаваемом объемном соотношении). В состав связующего входили поливинилбутираль, неионогенный ПАВ, этилацетат и этанол. Оценку седиментационной устойчивости шликера проводили с учетом представлений о пределе текучести, достаточном для удержания в суспензии частиц максимальных размеров [14, 15]. В связи с тем что необходимая для разливки плотность шликера должна быть 4,3...5,1 г/см³, а плотности двух типов частиц твердых фаз составляют ~7 и 1,3 г/см³, для шликера, с наполненностью 0,7...0,8, оптимальный диаметр частиц наполнителей лежит в пределах 0,2...0,4 мкм. Указанный диаметр частиц порошков сегнетофазы обеспечивается описанной выше технологией ее синтеза, а для частиц бензойной кислоты он формируется в рамках способа диспергирования шликера. Перемешивание шликера на воздухе при любых параметрах процесса приводит к образованию в его объеме пузырьков газа, которые затрудняют изготовление АЭ с заданной общей пористостью. Поэтому перед разливкой шликера проводили его вакуумирование, что способствовало улучшению всех его технологических свойств: снижало вязкость и позволяло уменьшить содержание связки в единице объема [14, 15].

Литье пленки толщиной 150...180 мкм, ее прокатка на вальцах до толщины 120...150 мкм (рис. 1), сушка и резка в размер осуществлялись на установках фирмы "Kekoequipment" (CAM-L25, SD и SC соответственно).

При нагревании сырых пленок полимерные вешества, входящие в их состав, подвергаются термической деструкции, под которой понимается совокупность процессов разложения (с образованием низкомолекулярных летучих продуктов) и окисления (вплоть до осмоления и выгорания аморфного углерода). Их протекание приводит к изменению объема (формы) заготовки, а при высокой скорости нагревания возможно ее разрушение. Поэтому процесс спекания пленок проводится в рамках политермического режима, параметры которого (определяемые на основе данных ДТА и термогравиметрического анализа (ТГА) — дериватограф Diamond T6/DTA (рис. 2)) и зависят от толщины пленки, а также от доли и состава связки в образцах.

Для проведения операции спекания отлитые пленки собирали в пакет, в котором (для предотвращения припекания) они отделены друг от друга за счет подсыпки тонкозернистого порошка ZrO_2 или $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$. На рис. 3 показана микроструктура (растровый электронный микроскоп JSM-6390LA) сколов пленки, взаимно перпендикулярных друг другу. Наличие в системе бензойной кислоты, играющей роль порообразователя, позволило варьировать пористость AC в необходимых пределах (рис. 4). Из представленных данных видно, что способ подготовки порошков сегнетофаз к спеканию (покрытие частиц стеклофазой) не только способствует достижению высокой скорости этого процесса при 950 °С, но и позволяет снизить скорость вторичной рекристаллизации образцов.

На следующем этапе в специальной оснастке торцы АЭ металлизировали, после чего методом

пайки АЭ соединяли между собой с помощью шины (медная проволока d = 0,7 мм) (рис. 5, *b*). Изготовленные таким методом кассеты поляризовались импульсным методом (силоксановая жидкость, T = 110 °C) [16].

Для изготовления ПКМ использовали два способа. В рамках способа 1 из кассет формировались замкнутые формы в виде призм, например,



Рис. 2. Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) сырой пленки состава: твердые фазы — ЦТС и бензойная кислота (объемное соотношение 8:2), связующие — поливинилбутираль + этилацетат + этанол (*a*); технологический температурный профиль обжига той же сырой пленки (связующее: 21 масс. %) (*b*)

Fig. 2. Results of the differential thermal analysis (DTA) of the crude film of the following compositions: solid phases -PZT and benzoic acid (volume correlation of 8:2), binding materials - butyral resin + ethyl acetate + ethanol (a); technological temperature profile of annealing of the same crude film (binding material: 21 % of the mass) (b)



Рис. 3. Данные ТЭМ (трансмиссионная электронная микроструктура) по сколам пленки на основе целевой сегнетофазы, спеченной при 950 °С: *a* — скол перпендикулярно оси вальцевания, толщиной 99,54 мкм (видны частицы засыпки на поверхности спеченной пленки,); *b* — скол параллельно оси вальцевания

Fig. 3. TEM (transmission electron microstructure) data on the chips of the films on the basis of the target ferroelectric phase sintered at 950 °C: a - chip, perpendicular to the axes of rolling, thickness of 99.54 micrometers (particles of filling are visible on the surface of the sintered film,); b - chip, parallel to the axis of rolling



Рис. 4. Данные ТЭМ (трансмисионная электронная микроструктура) поверхностей спеченных (при 950°С) пленок на основе целевой сегнетофазы с разным значением общей пористости ($\Pi_{oбщ}$): $a - \Pi_{oбщ} = 20$ об. %; $b - \Pi_{oбщ} = 34$ об. %; $c - \Pi_{oбщ} = 49$ об. % Fig. 4. TEM (transmission electron microstructure) data on the surfaces of the sintered (at 950 °C) films on the basis of the target ferroelectric phase with different values of the general porosity ($P_{oбщ}$): $a - P_{oбщ} = 20$ % of vol.; $b - P_{oбщ} = 34$ % of vol.; $c - P_{oбщ} = 49$ % of vol.

с внешним "диаметром" основания 10, 8, 6 и 4,5 мм (рис. 5, *c*). Максимальное число активных элементов ("боковых граней") в этих призмах составляло, соответственно 8, 6, 5 и 3. Концевые части шин спаивали, а формы (своими "основаниями") помещали на круглую медную шину диаметром 10...20 мм и толщиной 0,7 мм, поверхность которой предварительно покрывали электропроводя-

щим клеем на основе эпоксидной смолы и высокодисперсных порошков меди и графита. Последовательность сборки: меньшие по объему формы вставляли в большие по принципу "матрешки", центральная ось сборки соответствовала перпендикуляру, выходящему из центра круглой шины.

Промежуточная конструкция сверху армировалась второй круглой медной шиной, которая со стороны контакта со стержнями была покрыта электропроводящим клеем (рис. 5, *d*, *e*). После окончания полимеризации клея поверхности активных элементов аппретировали спиртовым раствором малеинового ангидрида (для повышения энергии адгезии связующего к сегнетофазе). После испарения спирта заготовку окунали в компаунд "Пентэласт[®]-710", который был выбран исходя из его электрических и диэлектрических свойств (ТУ 2513-011-40245042-99): высокое (объемное и поверхностное) удельное электрическое сопротивление, низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости.

Операцию заливки проводили в полиэтиленовой оснастке, которая представляет собой тонкостенный (1 мм) стаканчик с внутренним диаметром 12...22 мм и высотой 6 мм. По завершении процесса полимеризации компаунда дно оснастки и ее верхнюю часть обрезали, с внешних медных



Рис. 5. Последовательность сборки ПКМ 1 — **0** — **3**: a — заготовка АЭ; b — первичная кассета; c — способ деформации первичной кассеты; d — формирование круглых медных шин; e — заготовка перед заливкой компаундом; f — другой тип укладки первичных кассет, в виде "ступеней"

Fig. 5. Sequence of assembly of CPM 1 - 0 - 3: a – workpiece of AE; b – initial cartridge; c – method of deformation of the initial cartridge; d – formation of the round copper wires; e – workpiece before pouring of the compound; f – another kind of packing of the initial cartridges, in the form of "steps"



Рис. 6. Изменение значений: слева — диэлектрической проницаемости и справа — поперечного пьезомодуля ПКМ от пористости и объемной доли АЭ: П _{общ} — общая пористость

Fig. 6. Variation of values: left – dielectric permeability, and right – cross-section of CPM piezomodule depending on the porosity and volume fraction of AE: P_{gen} – general porosity

шин ПКМ удаляли компаунд, а зазор между шинами и внешним полиэтиленовым цилиндром дополнительно герметизировали.

Максимальное число активных элементов в ПКМ (в виде цилиндра диаметром 10 мм, изготовленного описанным выше способом) составляет 24, что соответствует их объемной доле в материале порядка 15 %. В связи с этим ПКМ с более высокой объемной долей сегнетофазы собирали способом 2. Из кассет изготавливали формы в виде "ступеней" за счет их последовательной деформации в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 5, f). Это позволяло при способе укладки ступенчатых кассет, показанном на рис. 5, f, увеличить объемную долю активных стержней в ПКМ до 41 об. %. Последующие операции формирования ПКМ вторым и первым методом аналогичны.

Различие состоит только в том, что при изготовлении ПКМ в рамках второго метода используются армирующие медные шины в виде квадратов или прямоугольников. Такую же форму имеет и полиэтиленовая оснастка, в которой происходит заливка компаундом промежуточной сборки.

Изменение объемной доли стержней в обоих методах сборки ПКМ достигается за счет изменения расстояния между стержнями в первичных кассетах и между первичными кассетами в образце.

Исследования ЭФП ПКМ осуществляли в соответствии с ОСТ 110444—87 (материалы пьезокерамические). Тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) ПКМ, значения их $\varepsilon_{33}^{\rm T}/\varepsilon_0$ и d_{31} определяли при комнатной температуре с использованием установки "ЦЕНЗУРКА-М" (производство НКТБ "Пьезоприбор"). Величину d_{33} образцов ПКМ оценивали с помощью установки "Рiezo d_{33} TestSystem" (США), а значения их объемной пьезочувствительности (γ), по которой рассчитывалось значение g_v ($g_v = \gamma/h$, где h — высота пьезоэлемента), определяли на установках "Паскаль" и "Мембрана" (НКТБ "Пьезоприбор").

Анализ данных по ЭФП ПКМ типа 1 — 3, изготовленных способами 1 и 2, показывает, что их значения при одинаковой объемной доле сегнетофазы в системах (0,1 и 0,15) практически не зависят от способа их формирования. В то же время образцы с объемной долей АЭ до 0,15 технологически проще изготавливать способом 1, а с более высокой объемной долей АЭ — способом 2. Поэтому при дальнейшем построении зависимостей ЭФП от объемной доли (V) АЭ в образцах и их пористости использовались данные для образцов, изготовленных способом 1 (до V = 0,15) и способом 2 (для V > 0,15).

Значения ЭФП ПКМ с типом связности 1 - 0 - 3 (сегнетофаза — воздух — полимер), изготовленных на основе сегнетофазы состава (0,98PbTi_{0.44}Zr_{0.52}Cd_{0.02}W_{0.02}O₃ +

+ $0.02Bi_2Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_{4+x}$) представлены на рис. 6—8. На этих рисунках по оси абсцисс показано изменение общей пористости Π_{obill} АЭ ПКМ, а значения *V*АЭ в системе указаны цифрами у отдельных линий.

Для определения влияния аппретирования АЭ на значения ЭФП ПКМ с АЭ (пористость 46 об. %) с *V* = 39 об. % в таблице приведены характеристики



Рис. 7. Зависимости изменения значений: слева — продольного и справа — объемного пьезомодуля ПКМ от пористости и объемной доли АЭ

Fig. 7. Dependences of variation of the values: left – longitudinal, and right – volume CPM piezomodule on the porosity and volume fraction of AE



Рис. 8. Зависимости изменения значений: слева — объемной пьезочувствительности и справа — фактора приема ПКМ от пористости АЭ и их объемной доли

Fig. 8. Dependences of variation of values: left - volume piezosensitivity, and right - factor of CPM reception on the porosity of AE and their volume fraction

ЭФП ПКМ со связностью 1 – 0 – 3: (сегнетофаза – воздух – полимер – сегнетофаза состава: $(0,98PbTi_{0,44}Zr_{0,52}Cd_{0,02}W_{0,02}O_3 + 0,02Bi_2Cd_{0,25}Ni_{0,75}O_{4+x}))$

EPP CPM with connectivity 1 - 0 - 3: (ferroelectric phase - air - polymer - ferroelectric phase composition: $(0,98PbTi_{0,44}Zr_{0,52}Cd_{0,02}W_{0,02}O_3 + 0,02Bi_2Cd_{0,25}Ni_{0,75}O_{4+x}))$

V АЭ в ПКМ V AE in CPM	$\Pi_{\text{ofill}}^{**} A\mathfrak{B}, \text{ of } \mathfrak{H}, \mathcal{H}$ $P_{gen}^{**} AE, \ \% \text{ of vol.}$	$\varepsilon_{33}^{\mathrm{T}}/\varepsilon_{0}$ $\varepsilon_{33}^{\mathrm{T}}/\varepsilon_{0}$	<i>−d</i> ₃₁ , пК/Н <i>−d</i> ₃₁ , <i>рК</i> /N	d ₃₃ , пК/Н d ₃₃ , <i>pK/N</i>	d _v , пК/Н d _v , <i>pK/N</i>	$g_{v} \cdot 10^{3}, \mathbf{B} \cdot \mathbf{M/H}$ $g_{v} \cdot 10^{3}, V \cdot \mathbf{m/N}$	$d_{v} \cdot g_{v} \cdot 10^{12}, \text{ m}^{2}/\text{H}$ $d_{v} \cdot g_{v} \cdot 10^{12}, m^{2}/N$
39*	46	251	28	210	154	69	10,68
39	46	248	31	197	135	62	8,37
*Активные элементы аппретированы							

* Dressed active elements * Π_{obiii} — общая пористость ** P_{gen} — general porosity

ПКМ на основе аппретированных и не аппретированных АЭ. Как следует из данных этой таблицы, аппретирование АЭ практически не изменяет значение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$, но способствует росту значений пьезопараметров ПКМ.

Заключение

Как следует из представленных данных (рис. 6-8, таблица), изменение ЭФП ПКМ типа 1 — 0 — 3 вызвано теми же факторами, которые определяют значения пьезопараметров ПКМ типа 1 — 3 и 3 — 0. Так, значения $\varepsilon_{33}^{1}/\varepsilon_{0}$ у ПКМ данного типа уменьшаются по мере снижения V АЭ в системе и роста пористости отдельных АЭ. Поэтому одинаковые значения $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$ могут быть достигнуты при различных значениях $V A \Im$, т. е. влияние роста $V A \Im$ на $\varepsilon_{33}^{T} / \varepsilon_0$ образцов может быть скомпенсировано ростом пористости отдельных АЭ. Значения же d_{33} , $|-d_{31}|$ и d_v ПКМ увеличиваются с ростом VAЭ и несколько снижаются с ростом пористости АЭ. В связи с тем что при фиксированном значении VAЭ влияние пористости АЭ на $\varepsilon_{33}^{^{T}}/\varepsilon_0$ выше, чем на значения d_v , а $g_v = d_v/\varepsilon_{33}^{^{T}}$, рост пористости АЭ способствует увеличению пьезочувствительности ПКМ данного типа. В целом же разработанная совокупность технологий позволяет для ПКМ типа 1 - 0 - 3, изготовленных на основе базовой сегнетофазы и компаунда "Пентэласт[®]-710", изменять значения ЭФП ПКМ: $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ от 72 до 412 (т. е. на 570 %); d_{33} от 115 до 238, т. е. более чем в 2 раза; *d*_v от 91 до 166, т. е. на 180 %; g_v от 45 до 143, т. е. более чем в 3 раза; $d_n \cdot g_n$ от 6,94 до 13,91, т. е. более чем в 2 раза. При этом варьирование двух факторов (значений VAЭ в ПКМ и пористости АЭ) позволяет изготавливать материалы для объемно-чувствительных пьезопреобразователей, работающих как по заряду (высокое значение d_n), так и по напряжению (высокое значение g_v), выбирая при этом оптимальное для конкретного устройства значение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$.

Представленные в работе результаты позволяют в значительной степени уменьшить экологические проблемы пьезоматериалов на основе свинецсодержащих сегнетофаз, так как снижение температуры синтеза их порошков с 800 °С (традиционная технология) до 450 °С (МСП) понижает давление паров PbO над образцами на шесть порядков [17—19] на фоне значительного снижения времени процесса (минимум в 3 раза). Понижение же температуры спекания образцов с 1250 до 950 °С также дает существенный экологический эффект, сравнимый с эффектом, получаемым при синтезе целевой фазы.

Работа выполнена в рамках задания № ВнГр-11.5814.2017/8.9 на выполнение работ в сфере научной деятельности внутреннего гранта ЮФУ на оборудовании Центра коллективного пользования ЦКП "Высокие технологии" ЮФУ.

Список литературы

1. **Хорошун Л. П., Маслов Б. П.** и др. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 208 с.

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

3. **Ikeda T.** Fundamentals of piezoelectricity. Oxford, N-Y, Oxford Un. Press, 1990. 230 p.

4. Newnham R. E., Skinner D. P., Cross L. E. Connectivity and piezoelectric – pyroelectric composites // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13, N 5. P. 525–536.

5. Chan H. L. W., Unsworth J. Simple model for piezoelectric ceramic / polymer 1 — 3 composites used in ultrasonic transducer applications // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 1989. Vol. 36, N 4. P. 434—441.

6. Nan C.-W., Liu L., Guo D., Li L. Calculations of the effective properties of 1 - 3 type piezoelectric composites with various rod/fibre orientations // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33, N 22. P. 2977–2984.

7. Kar-Gupta R., Marcheselli C., Venkatesh T. A. Electromechanical response of 1 - 3 piezoelectric composites: Effect of fiber shape // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104, N 2. P. 024105-17.

8. Nelli Silva E. C., Ono Fonseca J. S., Kikuchi N. Optimal design of piezoelectric microstructures // Comput. Mech. 1997. Vol. 19, N 5.

9. Topolov V. Yu., Bisegna P., Bowen C. R. Piezo-active composites. Orientation effects and anisotropy factors. Berlin, Springer, 2014. 169 p.

10. Topolov V. Yu., Bisegna P. Anisotropic piezoelectric properties of 1 - 3 ceramic / polymer composites comprising rods with elliptic cross section // J. Electrocer. 2010. Vol. 25, N 1. P. 26–37.

11. **Трофимов Н. Н., Канович М. З., Карташов Э. М.** и др. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005. Т. 1, 2. 345 с.

12. Nesterov A. A., Panich A. E., Dolya V. K., and other. Method of 'Chemical Assembly' of Oxygen Octahedral Ferroelectric Phase Powders and Electrophysical Properties of Ceramics Processed on Their Base Piezoelectric Materials and Devices // New York: Nova Science Publishers. (P. II). 2011. P. 145–183. 326 p.

13. Нестеров А. А., Масуренков К. С., Карюков Е. В. Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства материалов на их основе // ЖПХ. 2009. Т. 82, № 3. С. 377—381.

14. Добровольский А. Г. Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977. 240 с.

15. **Производство** керамических изделий. Справочник Европейского института по исследованию перспективных технологий. URL: www.ippc-russia.org. 2007.

16. Садыков С. А., Агаларов А. Ш. Способ поляризации сегнетокерамики. Патент РФ 2092934. Публикация патента в БИ: 10.10.1997.

17. **Физико-химические** свойства оксидов / Под ред. Самсонова Г. В. М.: Металлургия. 1978. 472 с.

18. **Patnaik Pradyot.** Handbook of inorganic chemicals. McGraw-Hill, N-Y, 2003. 1048 p.

19. Приседский В. В., Волкова Е. И. и др. К определению термодинамической активности оксида свинца в свинецсодержащих оксидных фазах // Наук. праці дон. нац. техн. ун-т. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2007. Вип. 119 (9). С. 54—61. **A. A. Nesterov,** D. Sc., Professor, lanesan@rambler.ru, **E. A. Panich,** Graduate Student, 9185587186@protonmail.com, **A. A. Panich,** D. Sc., Professor, rctt@rctt.ru, Russia, South Federal University, Rostov-on-Don, 347922, Russia

Corresponding author:

Panich Evgeniy A., Graduate Student, South Federal University, Rostov-on-Don, 347922, Russian Federation, e-mail: 9185587186@protonmail.com

Piezocomposites with Connectivity of 1 - 0 - 3 Type (Ferroelectric Phase - Air - Polymer) and Their Electrophysical Parameters

Received on July 19, 2017 Accepted on August 15, 2017

One of the promising materials, used in manufacture of the hydroacoustic piezoelectric converters, sensors for medical diagnostics and emission control, etc., are composite piezoelectric materials (CPM) of 1 - 3 type based on the phases of the PZT system. Common disadvantages of these CPMs are the following: a) high laboriousness of the known manufacturing methods; b) low values of the dielectric constant of high-efficiency samples and their low mechanical strength.

In order to solve these problems, a technological complex was created, including the low-temperature manufacturing technologies: a) superdispersed powders of the phases of the PZT system; b) dense and porous active elements (AE), using the methods of film casting and the methods of a low-temperature sintering of films; c) CPMs of 1 - 0 - 3 type, with a varying volume fraction of rods.

This increased the reproducibility of the electrophysical parameters (EPP) of the CPMs of 1 - 3 type, while the use of the lowtemperature technologies contributed to an increase in the environmental friendliness of the technologies of these CPMs. This complex also made it possible to reveal the influence of the values of the porosity of AE and their volume fraction on EPP of CPMs of 1-3 type and to establish the role of activation of the surface of the rods of the AE on these parameters. It was demonstrated, that the proposed technologies allowed us to increase the volume fraction of the ferroelectric phase in CPMs and their dielectric permittivity, while retaining their high volumetric piezo parameters of the materials.

Keywords: piezocomposites, connectivity, superdispersed powders, low-temperature methods of synthesis and sintering, assembly technology, electrophysical parameters

For citation:

Nesterov A. A., Panich E. A., Panich A. A. Piezocomposites with Connectivity of 1 - 0 - 3 Type (Ferroelectric Phase – Air – Polymer) and Their Electrophysical Parameters, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 209–220.

DOI: 10.17587/nmst.20.209-220

Introduction

According to the theoretical views, a piezoelectric effect in the piezoelectric environment can be considered as a response to an external mechanical or electric influence [1-5, 11]. Therefore, the values of the electrophysical parameters (EPP) of any piezomaterials, the basis of which is of the ferroelectric phases, are defined not only by a crystal-chemical structure and composition, but also by the mechanical parameters (MP) of the samples. In their turn, MPs also depend on the composition and structure of the base ferroelectric phase, but a more considerable contribution to their values is brought by the structure of the microlevel of the materials. During transition from a monocrystal to ceramics the variability of a system (from the point of view of the structure of its microlevel) increases sharply in connection with the growth of the number of elements of the microlevel (grains, pores, grain boundaries, etc.). At that, the number (of the technologically achievable) methods of variation of the structure of a microstructure of the ceramic samples (of the fixed chemical compound) also grows due to variation of the volumes (forms, lengths) and mutual orientation of its elements (grains, grain boundaries and pores). During transition from the piezoceramics to the piezoelectric composites (CPM) a further growth is observed of the variability of the systems, connected with the additional possibilities of variation of its macrolevel due to occurrence in the systems of new kinds of piezoactive objects (macrocells), the linear sizes of which can surpass the sizes of the ceramic grains in hundreds of times.

These macrocells of CPM can look like rods, plates or inclusions of various forms (CPM 1 – 3, 2 – 2 and 0 – 3), and also of the oriented and unoriented micro- and a macropores (CPM 3 – 1, 3 – 2, 3 – 3, 3 – 0). Besides, the second phase of CPM (polymer, glass, etc.) is also structured not only due to the surface interaction with the macrocells of the ferroe-lectric phase (on the section border of the phases), but also in connection with formation in its volume of the pores of various volumes and forms. Therefore, during the transition of: ideal monocrystal \rightarrow real monocrystal \rightarrow ceramics \rightarrow CPM at a formally identical composition of the base ferroelecric phase, a change of the structure of the micro- and macrolevels of the piezoelectric environment causes variation of values of its MP, and consequently, and of the values of EPP of the piezomaterials of the specified types.

One of the promising (by a set of EPP) piezomaterials applied for manufacturing of the hydroacoustic piezotransducers, sensors, medical diagnostics, emission control, etc. are CPM with connectivity of 1 - 3. They are characterized by high values of the longitudinal piezomodule (d_{33}) , factors of electromechanical bond (K_{33}, K_l) , in combination with low values of the dielectric permeability $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon)$ and cross-section piezomodule (d_{31}) . This means, that their volume piezoparameters (piezosensitivity (g_v) , piezomodule (d_v) , reception factor $(d_v \cdot g_v)$ can reach high values [2-10].

Macrostructure of CPM 1-3 is a system of active elements (AE) in the form of rods (of any section), located in parallel to each other, for example, in a polymeric matrix, the

end parts of which are electrically connected among themselves [2, 6, 7–10]. The high values of the piezoelectric response of CPM 1 – 3 are connected with the heterogeneity of the mechanical stresses in their volume, caused by various values of MP polymer and AE, and also by a periodic arrangement of the latter in the systems. In an ideal case (elastic pliability of the binding material considerably exceeds the values of this characteristic for AE, while the energy of adhesion of a polymer to the ferroelectric phase is high) the mechanical stress influencing CPM is mainly concentrated on AE. In this case the polymeric phase acts as a kind of an aerial for the mechanical fluctuations arising in the external environment, and the growth of its volume fraction in the system reduces the value of $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ composite and, as a consequence, raises the values of its volume EPP.

The known technologies of CPM 1 - 3 [2–10] formally allow us to vary the volume content of the piezoactive phase in the system, geometry of AE, their relative positioning in a sample, the mechanical properties of a matrix, etc. All this gives a chance (within certain limits) to change the values of separate EPP of the given materials and to optimize the efficiency of the piezotransducers of those or other types. In [1–11] the questions of the influence of the volume fraction of the ferroelectric phase in the systems, geometry of the active elements and properties of a polymeric matrix on the values of EPP of composites 1 - 3 also are considered.

A common drawback of the specified CPM is complexity of the known methods of their manufacturing, which results in problems with the reproducibility of EPP samples and explains the contradictory literary data concerning their properties [1-11]. At that, high values of the volume piezoparameters are observed in these CPM only at a volume fraction of AE in the system of about 0.1...0.2, provided the AE are arranged in a volume compressible polymeric matrix (a transition to a little compressible material, for example, glass, reduces the values of their volume piezoparameters several times). Therefore, highly effective samples of CPM 1-3 have a low value of $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$, which complicates coordination of the piezotransducers made on their basis with the other components of the piezoelectric systems. Besides, a low volume fraction of AE in the highly effective CPM 1 - 3 predetermines their low mechanical durability.

On the basis of [1-11] it is possible to draw a conclusion, that the problems of CPM 1 - 3 presented above can be solved due to development of a complex of technologies, which ensure a possibility of formation of CPM with a set and technologically reproducible structure not only of the macrolevel samples, but also of the microlevel of each separate AE, and also by the structure of a polymeric matrix. This can also be promoted by variation of the AE microstructure: in particular, a growth of porosity of AE will result in an increase of their elastic pliability, and also in an increase of the area of the phase boundaries in the system. The latter in combination with dressing of AE can increase the energy of adhesion of a polymer to AE, which will raise the local mechanical load on separate elements.

In this connection the purpose of the given work was creation of a technological complex including the low-temperature technologies for manufacturing of:

- Superdispersed powders of the ferroelectric phases of PZT systems;
- Dense and porous AE CPM 1 3 with porosity from 10 up to 50 % of volume;

• CPM with connectivity of 1 - 0 - 3 and changing volume fraction of the rods.

Creation of such technological complex led to a growth of the reproducibility of EPP CPM of the considered type, and allowed us to reveal the influence of porosity of AE and their volume fraction on the values of EPP CPM, and also to establish the influence of dressing of AE rods on these parameters. Application of the low-temperature technologies (synthesis of the superdispersed powders, lead-containing ferroelectric phases, sintering of AE) improved the ecological standards of CPM technologies of the given type in comparison with the known technologies.

Experimental part

the given work the synthesis of In $PbTi_{0.44}Zr_{0.52}Cd_{0,02}W_{0,02}O_3$ powders was carried out by the method of the structural similarity (MSS) [12, 13]. MSS is based on interaction (under normal conditions) of the jellous polymeric nano-matrixes, in this case of $Ti_{0.46}Zr_{0.54}O_2 \cdot xH_2O$ composition (having a structure similar to the structure of the sublattice (B) of the phases with the structure of the perovskite type) with the oxides (PbO, CdO and WO₃). The interaction was carried out (within 30 min under standard conditions) in a planetary mill (Pulverisette 5). The formed amorphous product of the reaction was crystallized at 450 °C during 40 min which made it possible to generate a powder of the target ferroelectric phase with diameter of the particles of 150...200 nm. Then the powder was processed by a water suspension made by mixing of Bi₂O₃. yH₂O gel with the saturated solutions of nitrates of cadmium and nickel. The correlation of ions of Bi³⁺:Cd²⁺:Ni²⁺ in the suspension was 2:0.25:0.75. The processed powders of CPM phase were dried and then placed for 20 min. in the furnace and heated up to 600 °C. This method ensured a uniform covering of the surface of the ferroelectric phase particles with a thin layer of the glass phase of $Bi_2Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_{4+x}$ composition, which subsequently allowed us to lower the sintering temperature of the rolled films (0.98PbTi_{0.44}Zr_{0.52}Cd_{0.02}W_{0.02}O₃ + + $0.02Bi_2Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_{4+x}$) down to 950 °C.

AE CPM 1 - 3 were made as thin parallelepipeds with thickness of 120...150 µm, width of 3 mm, and height of 5 mm. After sintering their density, depending on the volume fraction of the pore-forming material introduced into the system, was from 50 up to 90 % (of the theoretical value). The initial molding suspensions (slips) for manufacturing of the crude films by the method of slip moulding were made by mixing in the spherical mills of superdispersed powders of the ferroelectric phase, crystal benzoic acids (pore-forming material) and the binding material (in the set volume correlation). The composition of the binding material included the butyral resin, nonionic surface-active substance, ethyl acetate and ethanol. Estimation of the sedimentation stability of the slip was done with account of the ideas about the fluidity limit sufficient for retention of the particles of the maximal sizes in the suspension [14, 15]. Since the slip density, necessary for pouring, should be 4.3...5.1 g/cm³, while the density of the two types of particles of the solid phases is ~7 and 1.3 g/cm^3 , for the slip with fullness of 0.7...0.8 the optimal diameter of the particles of the fillers is within the limits of 0.2-0.4 µm. The specified diameter of the particles of the ferroelectric phase powders is ensured by the described technology of its synthesis, and for the particles of the benzoic acid it is formed within the method of the slip dispersion. Hashing of the slip in the air at any parameters of the process leads to formation in its volume of the bubbles of gas, which complicate manufacturing of AE with the set general porosity. Therefore, before casting the slip was subjected to vacuumization, which improved all of its technological properties: reduced its viscosity and allowed to lower the content of the binding material in a volume unit [14, 15].

Casting of a film with thickness of $150...180 \mu$ m, its rolling on the rollers down to the thickness of $120-150 \mu$ m (fig. 1), drying and cutting to the necessary size were carried out on the installations from Kekoequipment Co. (CAM-L25, SD and SC, accordingly).

During heating of the crude films the polymeric substances in their composition are exposed to a thermal destruction, which is understood as a set of the processes of decomposition (with formation of low-molecular volatile products) and oxidation (up to resinification and burning out of the amorphous carbon). They result in a change of the volume (form) of a workpiece, and at a high speed its destruction is possible. Therefore, the process of sintering of the films is done within the framework of the polythermal mode, the parameters of which are defined on the basis of differential thermal analysis DTA and thermogravimetric analysis (TGA) — Diamond T6/DTA derivatograph (fig. 2), they and depend on the thickness of a film and also on the share and composition of the binding material in the samples.

For carrying out of sintering the cast films were collected in a package, in which (for prevention of over sintering) they were separated due to addition of a fine-grain powder of ZrO_2 or $Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_2$. Fig. 3 presents a microstructure (JSM-6390LA scanning electron microscope) of the chips of the films, mutually perpendicular to each other. The presence of the benzoic acid in the system, playing the role of a pore-forming material, allowed us to vary the porosity of AE within the necessary limits (fig. 4). From the presented data it is visible, that the method of preparation of the powders of the ferroelectric phase for sintering (covering of the particles with the glass phase) not only promotes achievement of a high speed of this process at 950 °C, but also allows us to lower the speed of the secondary recrystallization of the samples.

At the following stage in special equipment the end faces of AE were metallized, then by the method of soldering AE were connected among themselves by means of a wire (copper wire d = 0.7 mm) (fig. 5, b). The cartridges made by this method were polarized by the pulse method (siloxane liquid, T = 110 °C) [16].

For manufacturing of CPM two methods were used. Within the framework of the first one the closed forms of a kind of prisms were formed from the cartridges, for example, with the external "diameter" of the basis of 10, 8, 6 and 4.5 mm (fig. 5, c). The maximal number of the active elements ("the lateral facets") in those prisms was, accordingly 8, 6, 5 and 3. The end parts of the wires were soldered, and the forms (by their "bases") were placed on a round copper wire with the diameter of 10...20 mm and thickness of 0.7 mm, the surface of which was preliminary covered by the electroconductive glue on the basis of the epoxy resin and high-grained copper and graphite powders. The sequence of the assembly was the following: smaller by volume forms were inserted into bigger ones by the "Russian dolls" principle, the central axis of the assemblage corresponded to the perpendicular coming from the centre of the round wire.

The intermediate design was reinforced from above by the second round copper wire, which from the side of the contact with the rods was covered by electroconductive glue (fig. 5, *d*, *e*). After termination of the polymerization of glue the surface of the active elements was dressed by a spirit solution of maleic anhydride (for increasing the energy of adhesion of the binding material to the ferroelecric phase). After evaporation of the spirit the workpiece was dipped into Pentalast[®]-710 compound, which was selected because of its electric and dielectric properties (specification 2513-011-40245042—99): high (volume and surface) specific electric resistance, low values of the angle tangent of the dielectric losses and dielectric permeability.

The operation of pouring was done in polyethylene device, which was a thin-walled (1mm) glass with the internal diameter of 12...22 mm and height of 6 mm. After termination of the polymerization process of the compound the bottom of the device and its top part were cut off, the compound was removed from the external copper wires of CPM, and the gap between the wires and the external polyethylene cylinder was additionally sealed.

The maximal number of the active elements in CPM (in the form of a cylinder with diameter of 10 mm, made by the method described above) is 24, which corresponds to their volume fraction in the material of about 15 %. In this connection CPM with a higher volume fraction of the ferroelectric phase was assembled by method 2. Forms as "steps" were made from the cartridges due to their consecutive deformation in two mutually perpendicular directions (fig. 5, f). This made it possible using the method of packing of the step cartridges shown in fig. 5, f, to increase the volume fraction of the active rods in CPM up to 41 % of the volume. The subsequent operations of formation of CPM by the second and the first methods were similar.

The difference was only in the fact that during manufacturing of CPM within the framework of the second method the reinforcing copper wires were used in the form of squares or rectangles. The polyethylene equipment, in which pouring of the compound of the intermediate assemblages took place, was of the same form.

Variation of the volume fraction of the rods in both methods of assemblage of CPM was reached due to a change of the distance: between the rods in the initial cartridges and between the initial cartridges in a sample.

Research of EPP CPM was carried out according to OST 110444–87 (piezoelectric ceramic materials). The tangent of the angle of the dielectric losses (tg\delta) of CPM, their values of $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ and d_{31} were defined at a room temperature with the use of TSENZURKA-M installation (manufactured by NKTB Piezopribor). The value of d_{33} of CPM samples was estimated by means of Piezo d_{33} TestSystem installation (USA), and the values of their volume piezosensitivity (γ), by which the value of g_v was calculated ($g_v = \gamma/h$, where h — height of the piezoelement) was defined on Paskal and Membrane installations (NKTB Piezopribor).

The analysis of the data on EPP CPM 1 - 3 made by methods 1 and 2 shows that their values at identical volume fractions of the ferroelectric phase in the systems (0.1 and 0.15) practically do not depend on the method of their formation. At the same time, the samples with the volume fraction of AE up to 0.15 are technologically easier to manufacture by method 1, and with higher volume fraction of AE — by method 2. Therefore, during the further construction of the dependences of EPP on the volume fraction (V) of AE in the samples and their porosity the data were used for the samples made by method 1 (up to V = 0.15) and method 2 (for V > 0.15).

Values of EPP CPM with the connectivity of 1 - 0 - 3 type (ferroelectric phase – air – polymer), made on the basis of the ferroelectric phase composition (0.98PbTi_{0.44}Zr_{0.52}Cd_{0.02}W_{0.02}O₃ + 0.02Bi₂Cd_{0.25}Ni_{0.75}O_{4+x}) are presented in fig. 6–8. In these figures the axis of absciss shows variation of the general porosity of AE CPM, while the values of *V*AE in the system are presented by figures at separate lines.

For definition of the influence of dressing of AE on the values of EPP CPM with AE (porosity of 46 % of the volume) with V = 39 % of the volume the table presents characteristics of CPM on the basis of the dressed and not dressed AE. As it follows from the data of this table, dressing of AE practically does not change the value of $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$, but promotes the growth of the values of CPM piezoparameters.

Conclusion

As it follows from the presented data (fig. 6-8, table), the variation in EPP CPM 1 - 0 - 3 is caused by the same factors, which define the values of the piezoparameters of CPM 1 - 3 and 3 - 0. So, the values of $\varepsilon_{33}^{T} / \varepsilon_{0}$ in CPM of the given type decline in the process of decrease of VAE in the system and the growth of the porosity of separate AE. Therefore, the identical values of $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$ can be reached at various values of *V*AE, i.e. the influence of the growth of *V*AE on $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$ of the samples can be compensated by the porosity growth of separate AE. The values of d_{33} , $|-d_{31}|$ and d_{12} of CPM increase with the growth of V AE and somewhat decrease with the growth of porosity of AE. Since at a fixed value of VAE the influence of porosity of AE on $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$ is higher, than on the values of d_v , and $g_v = d_v / \varepsilon_{33}^{T}$, the growth of porosity of AE contributes to the increase of the piezosensitivity of CPM of the given type. As a whole the developed set of the technologies allows CPM 1 - 0 - 3, made on the basis of the ferroelectric phase and Pentallast[®]-710 compound, change the values of EPP CPM: $\varepsilon_{33}^{T} / \varepsilon_0$ from 72 up to 412 (i.e. by 570 %); d_{33} from 115 up to 238, i.e. more than twice; d_v from 91 up to 166, i.e. by 180 %; g_v from 45 up to 143, i.e. more than 3 times; $d_v \cdot g_v$ from 6.94 up to 13.91, i.e. more than twice. At that, the variation of the two factors (the values of V AE in CPM and porosity of AE) allows us to make materials for the volume-sensitive piezotransducers, working both by a charge (high value of d_n), and by voltage (high value of g_n), thus selecting the optimal for a concrete device value of $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$.

The results presented in the article allow us to reduce substantially the environmental problems of the piezomaterials on the basis of the lead-containing ferroelectic phase, because a decrease of the temperature of synthesis of their powders from 800 °C (the traditional technology) down to 450 °C (MSS) lowers the pressure of PbO vapors over the samples by 6 orders [17–19] on the background of a considerable decrease of the duration of the process (minimum 3 times). Decrease of the temperature of sintering of the samples from 1250 down to 950 °C also gives an essential ecological effect, comparable with the effect received during the synthesis of the target phase. The work was done within the framework of the task $N_{\rm D}$ VnGr-11.5814.2017/8.9 for implementation of the works in the sphere of the scientific activity of an internal grant of SFU employing the equipment of the High Technologies Center for Collective use of TsKP, SFU.

References

1. Horoshun L. P., Maslov B. P., i dr. Prognozirovanie jeffektivnyh svojstv p'ezoaktivnyh kompozitnyh materialov. Kiev: Nauk. dumka, 1989. 208 p. (in Russian).

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

3. **Ikeda T.** *Fundamentals of piezoelectricity*. Oxford, N-Y, Oxford Un. Press, 1990. 230 p.

4. Newnham R. E., Skinner D. P., Cross L. E. Connectivity and piezoelectric – pyroelectric composites, *Mater. Res. Bull.*, 1978, vol. 13, no. 5, pp. 525–536.

5. Chan H. L. W., Unsworth J. Simple model for piezoelectric ceramic / polymer 1 — 3 composites used in ultrasonic transducer applications, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr.*, 1989, vol. 36, no. 4, pp. 434–441.

6. Nan C.-W., Liu L., Guo D., Li L. Calculations of the effective properties of 1 – 3 type piezoelectric composites with various rod/fibre orientations, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, vol. 33, no. 22, pp. 2977–2984.

7. Kar-Gupta R., Marcheselli C., Venkatesh T. A. Electromechanical response of 1–3 piezoelectric composites: Effect of fiber shape, J. Appl. Phys., 2008, vol. 104, no. 2, pp. 10–17.

8. Nelli Silva E. C., Ono Fonseca J. S., Kikuchi N. Optimal design of piezoelectric microstructures, *Comput. Mech*, 1997, vol. 19, no. 5, pp. 12.

9. Topolov V. Yu., Bisegna P., Bowen C. R. Piezo-active composites. Orientation effects and anisotropy factors, Berlin, Springer, 2014, 169 p.

10. **Topolov V. Yu., Bisegna P.** Anisotropic piezoelectric properties of 1–3 ceramic / polymer composites comprising rods with elliptic cross section, *J. Electrocer*, 2010, vol. 25, no. 1, pp. 26–37.

11. **Trofimov N. N., Kanovich M. Z., Kartashov Je. M.** i dr. *Fizika kompozicionnyh materialov*, Moscow, Mir, 2005, vol. 1, 2, 345 p. (in Russian).

12. Nesterov A. A., Panich A. E., Dolya V. K., et al. Method of 'Chemical Assembly' of Oxygen Octahedral Ferroelectric Phase Powders and Electrophysical Properties of Ceramics Processed on Their Base Piezoelectric Materials and Devices, NewYork: NovaSciencePublishers. (P. II), 2011, pp. 145–183 (in Russian).

13. Nesterov A. A., Masurenkov K. S., Karjukov E. V. Nizkotemperaturnyj sintez faz sistemy CTS i jelektrofizicheskie svojstva materialov na ih osnove, *ZhPH*, *Sankt-Peterburg*, 2009, vol. 82, no. 3, pp. 377–381 (in Russian).

14. **Dobrovol'skij A. G.** *Shlikernoe lit'jo.* Moscow, Metallurgija, 1977, 240 p. (in Russian).

15. **Proizvodstvo** keramicheskih izdelij. Spravochnik evropejskogo instituta po issledovaniju perspektivnyh tehnologij. URL: www.ippc-russia.org, 2007 (in Russian).

16. Sadykov S. A., Agalarov A. Sh. Sposob poljarizacii segnetokeramiki. Patent RF 2092934. Publikacija patenta v BI: 10.10.1997 (in Russian).

17. Fiziko-himicheskie svojstva oksidov, ed. Samsonov G. V. Moscow, Metallyrgija, 1978, 472 p. (in Russian).

18. **Patnaik Pradyot.** *Handbook of inorganic chemicals.* N-Y, McGraw-Hill, 2003.

19. Prisedskij V. V., Volkova E. I. i dr. K opredeleniju termodinamicheskoj aktivnosti oksida svinca v svinecsoderzhashhih oksidnyh fazah, *Nauk. praci don. nac. tehn. un. Serija: Himija i himichnatehnologija.* 2007. Vip. 119 (9), pp. 54–61 (in Russian). А. В. Сударев, д-р техн. наук, проф., ген. директор, soudarevboykocenter@westcall.net ООО "Научный Центр "Керамические Двигатели" им. А. М. Бойко" (Центр Бойко), г. Санкт-Петербург, В. Г. Конаков, д-р хим. наук, проф., ген. директор, konakov@mail.wplus.net ООО НТЦ "Стекло и керамика", г. Санкт-Петербург

ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫСОКОЭКОНОМИЧНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ЭНЕРГЕТИКИ — ОСВОЕНИЕ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Поступила в редакцию 30.05.2017

Аддитивная технология изготовления газотурбинных двигателей из металлических порошковых материалов позволяет сократить сроки и стоимость изготовления, но не улучшает КПД, массогабаритные параметры и экологичность ввиду роста затрат на охлаждение проточной части. Металлокерамические порошки — гарантия надежной эксплуатации неохлаждаемого керамического газотурбинного двигателя, обеспечения его высокой экономичности, отсутствия вредных выбросов, уменьшения в 100—150 раз числа узлов и деталей и в 4—5 раз массы двигателя.

Ключевые слова: аддитивная технология, послойное лазерное сплавление, газотурбинный двигатель, турбина, компрессор, камера сгорания, воздухоподогреватель, конструкционный керамический материал, кермет, регенерация тепла

В настоящее время для производства изделий со сложной внутренней геометрией широко используется аддитивная технология (AT) послойного лазерного плавления (SLM-*selective laser melting*) металлических порошков. Преимущества SLM очевидны:

- производство автоматизировано; ручной труд при изготовлении изделий отсутствует; чертежи деталей могут быть загружены непосредственно в программу станка;
- изготовление всего изделия (с внутренними полостями, каналами, сложной геометрией и т. д.) осуществляется в ходе одной операции;
- обеспечивается высокая точность производства, отсутствует необходимость в постобработке или доводке изделия.

В мировом машиностроении разрабатываются, проектируются и изготавливаются все основные устройства газотурбинных двигателей (ГТД) из металлических материалов, требующих уже при рабочих температурах свыше 1173...1373 К (900...1100 °С) непрерывного охлаждения цикловым воздухом, что снижает их экономичность. Поэтому необходимость создания керамических ГТД (КГТД), не требующих охлаждения до 1623 К (1350 °С), стала очевидной [1—3].

Цель настоящего проекта — развитие дешевого "зеленого" энергообеспечения (тепло + электричество) небольших промышленных предприятий, городского транспорта, сельского хозяйства, дачных участков и др., за счет производства как легких неохлаждаемых электрических КГТД мощностью ~2—500 кВт, так и многомодульных КГТД любой мощности с рабочей температурой 1623 К (1350 °C), сжигающих твердое, жидкое или газообразное топливо для экологически чистой высокоэкономичной (КПД 45...52 %) эксплуатации на любых режимах.

Исследования и применение конструкционных керамических материалов (ККМ) практически одновременно были начаты в 1988 г. в США, Японии и СССР (рис. 1, 2, см. четвертую сторону обложки) в соответствии с масштабными правительственными программами создания к 2001—2005 гг. неохлаждаемых экологичных КГТД с начальной температурой рабочего тела 1623 К (1350 °C) и с КПД 42...46 % [4, 7].

Как следует из рис. 2 (см. четвертую сторону обложки) металлические ГТД простого (\blacklozenge) и регенеративного (\blacksquare) цикла уже в 1988 г. достигли предельно возможного уровня эффективности. Высокий КПД керамических ГТД (рис. 2, *a*) получен за счет ликвидации процесса охлаждения турбинных ступеней, а реализация низкой эмиссии NO_x (рис. 2, *b*) в камерах сгорания с "холодным" факелом обеспечила экологически чистый выхлоп [7, 8].

Освоение AT послойного лазерного синтеза (SLM + LLS, LLS — *layer laser synthesis*) изделий из порошков, содержащих керамические составляющие, — сложная задача. Ученые предсказывали 25-летнюю паузу в освоении серийного производства ККМ и КГТД [1], изготовлявшихся в СССР-России, США, Японии и Европе.

Следует отметить три подхода к решению этой задачи.

1. Использование суспензий, содержащих керамический материал (реализован в Institute for Non-Metallic Materials, Technische Universitat Clausthal). Метод не обеспечивает точность геометрии и пригоден только для создания макродеталей с грубыми поверхностями.



Рис. 3. Новые материаловедческие решения: *a* — исследовательское оборудование: *1* — абсорбционный анализатор NOVA 1200е (США); *2* — лазерный седиментограф "Horiba" LH-950 (Япония); *3* — сканирующий электронный микроскоп* Carl Zeiss Xradia microXCT (Германия); *b* — металлокерамический порошок [9]; *c* — наноструктуры ККМ; снятие сканирующим электронным микроскопом; *d* — зависимости вероятности разрушения от напряжения безусадочных ККМ с постоянными свойствами жаропрочности и жаростойкости при изменении температуры в диапазоне 273...1623 К (0...1350 °C): *1*, *3* — экспериментальные результаты керамических (состав Al₂O₃—BN—SiC) образцов при 1573 К (1300 °C) и 293К (20 °C); *2* — кривые аппроксимации

Fig. 3. New material-science solutions: a — research equipment: 1 — NOVA 1200e absorptive analyzer (USA); 2 — Horiba LH-950 laser sedimentograph (Japan); 3 — Carl Zeiss Xradia micro XCT scanning electron microscope* (Germany); b — ceramic-metal powder [9]; c — CCM microstructures filmed by a scanning electron microscope; d — dependences of the probability of destruction from a stress of the unshrinkable CCM with the constant properties of the thermal stability and heat resistance during variation of temperature in the range of 273...1623 K (0...1350 °C): 1, 3 — experimental results of the ceramic samples (Al_2O_3 —BN—SiC composition) at 1573 K (1300 °C) and 293K (20 °C); 2 — approximation curves

2. Применение смесей керамических порошков с органическим связующим не устраняет низкую механическую прочность, усадку до 40 % во время



Рис. 4. Оборудование Phenix Systems PM100, модернизированное для реализации АТ производства как керамических, так и металлических изделий [10—16]

Fig. 4. Phenix Systems PM100 equipment modernized for realization of AT manufacture of both ceramic and metal products [10–16]

обжига и частичное разрушение изделий в процессе эксплуатации.

3. Подход, основанный на частичном плавлении керамического материала в процессе АТ (разработан в Fraunhofer-Institut fur Lasertechnic, Aachen, Germany), дает возможность производства изделий с упрощенной геометрией, имеющих довольно значительную прочность при комнатной температуре и существенный недостаток — большое количество микротрещин.

К концу 2006 г. для осуществления АТ был сформирован комплекс высококлассного оборудования (рис. 3, a) по производству и проверке свойств металлокерамического порошка (рис. 3, b) с характерной наноструктурой (рис. 3, c), которая впоследствии может быть доокислена до керамики без изменения геометрии изделий (рис. 3, d) [9].

Параллельно были проведены существенная по затратам и времени модернизация зарубежного оборудования (рис. 4), первоначально предназначенного для реализации АТ только металлических изделий, и разработка, проверка и применение АТ для изготовления керамических узлов и деталей КГТД в целом (рис. 5, рис. 6) [10—16].

При выполнении модернизации было проведено увеличение мощности лазера (в 2 раза), замена материалов рабочей зоны, изменение систем на-



Рис. 5. Туннельные керамические турбомашины [14]: *a* — рабочее колесо компрессора; *1* — вход; *2* — рабочие каналы; *3* — выход; *4* — опорный и *5* — упорный подшипники; *6* — байпасное соединение; *b* — диффузор компрессора; *7* — вход; *8* — диффузорный канал; *9* — рабочий канал; *10* — выход; *11* — опорный и *12* — упорный подшипники; *c* — сопловой аппарат турбины; *13* — из камеры сгорания; *14* — вход; *15* — сопловой канал; *16* — рабочий канал; *17* — выход; *18* — опорный и 19 — упорный подшипники; *d* — рабочее колесо турбины; *20* — вход; *21* — рабочие каналы; *22* — выход; *23* — опорный и *24* — упорный подшипники; *25* — байпасное соединение; *е* — металлическая модель ротора компрессора; *26* — вход (следы ударов от песка на перемычках между входными отверстиями); *27* — выход (внутренняя поверхность каналов без следов ударов от песка) [7, 14]

Fig. 5. Tunnel ceramic turbomachines [14]: a — working wheel of the compressor; 1 — input, 2 — working channels; 3 — output; 4 — journal and 5 — axial bearings; 6 — bypass connection; b — diffuser of the compressor; 7 — input; 8 — diffuser channel; 9 — working channel; 10 — output; 11 — journal and 12 — axial bearings; c — nozzle turbine device; 13 — from the combustion chamber; 14 — input; 15 — nozzle channel; 16 — working channel; 17 — output; 18 — journal and 19 — axial bearings; d — turbine blade wheel; 20 — input; 21 — working channels; 22 — output; 23 — journal and 24 — axial bearings; 25 — bypass connection; e — metal model of the compressor rotor; 26 — input (traces of the sand blows on the crosspieces between the input apertures); 27 — output (the internal surface of the channels without traces of the sand blows) [7, 14]

несения и удаления порошка, очистки оптического канала, оптимизации режимов и последующей термообработки, послойная визуализация и контроль параметров рабочего процесса, автономная система создания инертной среды.

Основные стадии процесса SLM-LLS следующие:

- применение металлокерамических порошков системы Al₂O₃—BN—SiC, фракция частиц менее 40 мкм (по результатам лазерной седиментографии, PCD analysis, Horiba LA 950), максимум по объему — 14 мкм, получаемый после проведения помола с механоактивацией в планетарной шаровой мельнице, вакуумного отжига, дробления и повторного помола;
- запуск в порошке алюмотермической реакции под действием лазерного излучения (станок Phenix PM-100 с рабочим столом диаметром 100 мм (рис. 4) был модифицирован для использования не только металлических, но и металлокерамических порошков; осушенный аргон; комнатная температура; 100 Вт CO₂ лазер с фокальным сдвигом 50 %; толщина слоя ~35 мкм);
- при необходимости осуществляются механическая обработка твердосплавным инструментом заготовки из кермета, диффузионная сварка, электроэрозионная обработка;

в результате получаем металлокерамическую заготовку с приемлемой механической прочностью, которая после окисления на воздухе при 1523 К (1250 °С) в течение 100...200 ч превращается в керамическое изделие (состав Al₂O₃—BN—SiC) с изменением линейных размеров ≤0,3 % и пористостью до 15...20 % [17]; пористость может быть снижена в 3—4 раза (до 4—5 %) при использовании химического изделия (см. рис. 5).

Апробация разработанного технологического оборудования и процесса АТ изготовления керамических устройств (турбомашины, камера сгорания, воздухоподогреватель, горячие тракты и т. д.) прошла успешно.

По заказам европейских научных и производственных организаций в течение 2008—2016 гг. были изготовлены как отдельные узлы, так и полноразмерные двигатели КГТД с встроенным электрогенератором мощностью 1,5—2 кВт (рис. 6), а также комплекс стендов для их испытаний. Только применение не требующих охлаждения ККМ для изготовления всех высокотемпературных элементов проточной части КГТД позволяет существенно повысить КПД цикла и соответственно уменьшить расход топлива, упростить конструкцию деталей и



Рис. 6. Неохлаждаемый 1623 К (1350 °С), легкий (1,2–1,5 г/см³), электрический (2 кВт) КГТД (КПД 29 %) (заказчик EIFER, Германия, 2007–2010 гг. [15, 16]): 1 — рабочее колесо и 2 — диффузор компрессора; 3 — титановые диски и 4 — магниты Sm-Co электрогенератора; 5 — рабочее колесо и сопловой аппарат 6 турбины; 7 — обмотка электрогенератора; 8 — фронтовое устройство и наружная 9 и внутренняя 10 жаровые трубы; 11 — подвод топлива; 12 — запальное устройство; 13 — воздухоподогреватель *Fig. 6. Uncooled 1623 K (1350°), light (1.2–1.5 g/cm³), electric (2 kW) CGTE (coefficient of efficiency of 29 %) (customer — EIFER, Germany,* 2007—2010 [15, 16]): 1 — working wheel and 2 — diffuser of the compressor; 3 — titanium disks and 4 — Sm-Co magnets of the electrogenerator; 5 — working wheel and nozzle device; 6 — turbines; 7 — winding of the electrogenerator; 8 — front device and external, and 9 — internal; 10 flame tubes; 11 — fuel supply; 12 — igniter; 13 — air heater

узлов горячего тракта, в разы снижая массогабаритные параметры двигателя и практически полностью устраняя содержание токсичных компонентов (NO_x и CO) в выхлопных газах.

В ближайшем будущем эта технология может быть успешно внедрена как для серийного производства, так и для изготовления отдельных устройств высокоэкономичных "зеленых" дешевых КГТД любой мощности, в 3—5 раз более легких, чем металлические аналоги. В настоящее время применение ККМ на основе состава Al₂O₃-BN-SiC позволяет обеспечить надежную работу неохлаждаемой газовой турбины вплоть до температуры 1623 К (1350 °C). Критическим узлом металлического ГТД, определяющим его надежность и эксплуатационный ресурс, является камера сгорания (КС), для поддержания допустимой температуры стенок которой требуется до 35 % общего расхода воздуха. Смешение этого воздуха с основным потоком с температурой 1873...2073 К (1600...1800 °С) одна из причин неравномерности температурного поля на входе в турбину и высокой эмиссии токсичных компонентов выхлопа.

В керамической КС большая часть воздуха направляется в зону горения, уменьшая ее температуру до 1673...1723 К (1400...1450 °С) на максимальных режимах работы. При этом генерация NO_x, как зависящая от температуры факела, практически устраняется. Кроме того, на минимальных режимах работы ГТД температура металлической жаровой трубы снижается до температуры охлаждающего воздуха, слой которого вблизи стенки становится все толше. В этот холодный слой попадают частички топлива в виде СО, но дожигания топлива не происходит. Результат — высокая эмиссия СО на минимальных режимах работы ГТД. В КГТД на этих режимах сохраняется сравнительно высокая температура 1073...1173 К (800...900 °С), обеспечивая полное окисление углерода в пристенной зоне КС. Применение керамического воздухоподогревателя, нагревающего поступающий в КС воздух до температуры более 1273 К (1000 °C), вообще снимает проблему эмиссии СО на номинальном режиме. Выполнение опорных и упорных подшипников турбины и компрессора из ККМ заменяет жидкую смазку на воздушную, повышая пожаро- и взрывобезопасность КГТД.

Внедрение АТ позволяет удешевить производство КГТД за счет автоматизации, улучшения качества и точности изготовления, многократного



Рис. 7. Аддитивное изготовление лопаточных (1176 деталей) и туннельных (8 устройств) КГТД: a — компрессор (температура на входе в рабочее колесо компрессора 288 K (15 °C); температура на выходе из диффузора компрессора 406 K (133 °C); b — воздухоподогреватель (давление на входе 2,5 кг/см², степень регенерации 86 %, температура на выходе 1276 K (1003 °C); c — KC (температура на входе 1276 K (1003 °C), температура на выходе 1623 K (1350 °C), эмиссия NO_x ≤ 0÷5 мг/нм³ и CO ~ 0 мг/нм³); d — турбина (температура на входе в сопловой аппарат турбины 1623 K (1350 °C), температура на входе в рабочее колесо турбины 1548 K (1275 °C) *Fig. 7. Additive manufacturing of the blader (1176 parts) and tunnel (8 devices) CGTE: a* — compressor (temperature at the input of the working wheel of the compressor — 288 K (15 °C); temperature at the output from the diffuser of the compressor — 406 K (133 °C); b — air heater (pressure at the input — 2.5 kg/cm², degree of regeneration — 86 %, temperature at the output — 1276 K (1003 °C); c — CC (temperature at the input — 1276 K (1003 °C), temperature at the output — 1623 K (1350 °C), emission of NO_x ≤ 0÷5 mg/nm³ and of CO ~ 0 mg/nm³); d — turbine (temperature at the input in the nozzle device of the turbine — 1623 K (1350 °C), temperature at the input of the blade wheel of the turbine — 1548 K (1275 °C)

(в среднем ~ в 150 раз) уменьшения номенклатуры изделий (рис. 7) и заставляет конструктора обеспечить надежность техники в процессе эксплуатации, создавая принципиально новые материалы и конструкции, которые невозможно изготовить в рамках существующих обычных технологий.

В результате разработаны, изготовлены, исследованы и внедрены неохлаждаемые вплоть до 1623 К (1350 °С) туннельные турбомашины, матричные теплообменники, бессмесительные КС, высокотемпературные газоходы; проведены НИОКР, испытания и переданы, к сожалению, зарубежным заказчикам (см. таблицу) готовые керамические изделия и электрические КГТД.

Следует подчеркнуть, что при соответствующем финансировании в течение трех лет могут быть созданы высокоэкономичные безусадочные ККМ на основе оксидов титана и циркония, которые обеспечат надежную работу неохлаждаемых КГТД при температурах рабочего тела на входе в сопловой аппарат турбины соответственно 1673—1723 К (1400—1450 °С) и 1873—1923 К (1600—1650 °С). Соответствующий таким параметрам КПД 53...59 %.

Вывод из вышеизложенного — необходима скорейшая реализация аддитивного изготовления экологически чистых, высокоэффективных, надежных, очень легких, компактных и дешевых туннельных КГТД, являющихся автономными централизованными источниками электрической и тепловой энергии. Для реализации серийного производства таких КГТД должны быть последовательно выполнены следующие действия:

1. Созданы участки (цеха, заводы) с оборудованием для изготовления:

 металлокерамических безусадочных порошковых материалов для аддитивного производства узлов и устройств КГТД; — оборудования AT с размерами рабочей зоны $250 \times 250 \times 400$; $500 \times 500 \times 650$; $1000 \times 1000 \times 1000$ мм для изготовления КГТД мощностью от 5 до 500 кВт;

 неохлаждаемых высокоэффективных экологически чистых КГТД мощностью от 5 до 500 кВт при начальной температуре рабочего тела 1623 К (1350 °C);

— комплекса производственных стендов для осуществления всех необходимых испытаний (холодных, горячих, сдаточных, контрольных, ресурсных и др.) отдельных узлов, систем и устройств, и КГТД мощностью от 5 до 500 кВт в целом;

— испытательных стендов для проведения научных исследований по разработке неохлаждаемых КГТД при температурах рабочего тела на входе в турбину 1673...1923 К (1400...1650 °С) и сопутствующих испытаний опытных образцов деталей, узлов, устройств и систем таких КГТД в целом.

2. Проведены циклы контрольных первичных, повторных и ресурсных испытаний деталей, узлов, устройств и систем КГТД с внесением по их результатам необходимых конструктивных изменений.

3. Изготовлены и проведены монтаж, освоение и организация серийного производства на основе АТ металлокерамических безусадочных порошковых материалов и оборудования SLM-LLS для изготовления деталей и узлов КГТД мощностью от 5 до 500 кВт при температуре рабочего тела на входе 1623 К (1350 °C).

Поставленные цели могут быть реализованы, в первую очередь, на основе разработки, серийного

Перечень работ, выполненных научными центрами "Керамические Двигатели" им. А. М. Бойко" и "Стекло и керамика" для иностранных партнеров

List of the works done by Boyko Ceramic Engines research center and Glass and Ceramics research center for foreign partners

N⁰	Объект разработки	Время завершения	Заказчик
	Object of research and development	Time of termination	Customers
1.	Внутренняя пламенная труба кольцевой керамической камеры сгорания	Май 1996 г.	"SOLAR" США
	Internal flame tube of the ring ceramic chamber of combustion	<i>Мау 1996</i>	<i>SOLAR, USA</i>
2.	Керамическая секция рекуперативного воздухоподогревателя	Май 1997 г.	"ONERA" "PSA" Франция
	Ceramic section of the recuperative air heater	<i>Мау 1997</i>	ONERA, PSA, France
3.	Кольцевая камера сгорания с керамическими пламенными трубами Ring combustion chamber with ceramic flame tubes	Декабрь 1998 г. December 1998	"ONERA" Франция ONERA, France
4.	Направляющий аппарат турбины с керамическими направляющими ло- патками Guide device of the turbine with ceramic guide blades	Декабрь 1999 г. December 1999	"ONERA" Франция ONERA, France
5.	Рабочее колесо турбины с керамическими рабочими лопатками	Декабрь 2000 г.	"ONERA" Франция
	Blade wheel of the turbine with ceramic working blades	December 2000	ONERA, France
6.	Керамическая туннельная турбина. Модель	Март 2000 г.	"EDF" Франция
	Ceramic tunnel turbine. Model	<i>March 2000</i>	EDF, France
7.	Керамическая туннельная турбина. Проект	Март 2002 г.	"EDF" Франция
	Ceramic tunnel turbine. Project	<i>March 2002</i>	EDF, France
8.	Керамическая туннельная турбина. Газодинамические испытания Ceramic tunnel turbine. Gas-dynamic tests	Сентябрь 2005 г. September 2005	"EIFER" Германия EIFER, Germany
9.	Керамическая туннельная нанотурбина мощностью 200 Вт Ceramic tunnel nanoturbine with capacity of 200 W	Октябрь 2005 г. October 2005	"IEPENS" Франция IEPENS, France
10.	Проект автономной керамической микрогазотурбинной установки мощностью 2 кВт	Март 2010 г.	"EIFER" Германия
	Project of an independent ceramic micro gas-turbine plant with capacity of $2 kW$	<i>March 2010</i>	EIFER, Germany
11.	Изготовление автономного керамического рекуператора для когенераци- онной установки на базе биокотла Manufacturing of an independent ceramic recuperator for a cogeneration plant on the basis of a biocaldron	Декабрь 2010 г. December 2010	"EIFER" Германия EIFER, Germany
12.	Поставка автономного керамического рекуператора для когенерационной установки на базе биокотла	Декабрь 2010 г.	"EIFER" Германия
	Delivery of an independent ceramic recuperator for a cogeneration plant on the basis of a biocaldron	December 2010	EIFER, Germany
13.	Демонстрация когенерационной установки, состоящей из водогрейного котла тепловой мощностью 10 кВт, получаемой за счет сжигания древесного топлива (пеллеты), и электрогенератора мощностью 1,5 кВт с приводом от керамической воздушной турбины с нагревом воздуха в керамическом теплообменнике Demonstration of a cogeneration plant consisting of a water-heating caldron with thermal capacity of 10 kW, generated due to burning of wood fuel (pellets), and an	Декабрь 2016 г. December 2016	"ARIAMIS" + "SILENE" + Университет "ENISE" + "LERMAB" Франция ARIAMIS + SILENE + University ENISE +
	electrogenerator with capacity of $1.5 kW$ with a ceramic air turbine drive and with air heating in a ceramic heat exchanger		LERMAB, France

производства и обеспечения надежной эксплуатации неохлаждаемых легких (1,2...1,5 г/см³) электрических КГТД с начальной температурой рабочей среды 1623 К (1350 °С), с применением лазеросплавляемых безусадочных порошков при формировании структуры и свойств ККМ, с внедрением технологического оборудования SLM-LLS производства из ККМ и реализацией прогрессивных конструкторских решений деталей и целых функциональных узлов КГТД, адаптированных под AT SLM-LLS.

Выводы

1. Реализованная АТ позволила решить следующие материаловедческие и технологические проблемы:

— левитации, особенности распределения и уплотнения порошков в SLM-LLS оборудовании перед лазерным сплавлением;

— оптимизации собственно лазерного плавления (эффективная температура, размер "пятна", атмосфера инертного газа, скорость сканирования и т. д.);

— необходимости избегать: усадки материала, внутренних напряжений, недостаточной механической прочности металлокерамической заготовки, пористости итогового изделия, трудности обработки его внутренних каналов и поверхностей.

2. Созданные КГТД разработаны и изготовлены на основе реальных научно обоснованных, экспериментально проверенных и прошедших необходимые испытания принципиально новых материаловедческих, технологических и конструкторских решений:

 — безусадочные ККМ с постоянными свойствами жаропрочности и жаростойкости при изменении температуры от 273 до 1623 К (1350 °С);

— реализация технологии изготовления по схеме: "исходные материалы \rightarrow кермет \rightarrow KKM", с устранением таких недостатков в процессе изготовления керамических изделий, как низкая трещиностойкость, обрабатываемость алмазным инструментом, влияние масштабного фактора на структуру материала, высокая стоимость;

— легкие матричные воздухоподогреватели, выполненные в виде единого изделия вместо сотен параллельных трубок (рис. 7, b);

— бессмесительные камеры сгорания с низким гидравлическим сопротивлением и с "холодным факелом", обнулившие содержание токсичных компонентов в выхлопных газах КГТД и состоящие всего из трех узлов вместо 22 (рис. 7, *c*);

— изготавливаемые на основе АТ туннельные турбомашины, многократно сократившие число узлов и деталей в турбиностроении с многих сотен до двух (рис. 7, *a* и рис. 7, *d*).

Существующие возможности АТ позволили изготовить КГТД мощностью 2 кВт (см. рис. 6). При такой мощности обычные металлические ГТД имеют КПД не более 11...12 %, поскольку при температуре 1623 К (1350 °С) на входе в турбину для ее охлаждения потребуется 15...17 % расхода сжимаемого компрессором воздуха. Поэтому применение ККМ позволило, во-первых, увеличить КПД микродвигателя до 29...30 %, во-вторых, снизить массу и объем соответственно в 3-5 и в 15-20 раз, а в третьих, уменьшить эмиссию токсичных компонентов выхлопа до 0...5 мг/нм³. Помимо этого созданные КГТД отличаются значительно повышенной надежностью функционирования, устойчивостью к внешним воздействующим факторам и многоразовым снижением цены изделия.

Двигатели, выполненные по описанной технологии, могут найти применение в энергетике, транспорте, промышленных объектах металлургии, горного дела, сельском хозяйстве и на дачных участках, а также во многих других областях, особенно при суммарной мощности тепловой и электрической энергии 2...10 кВт.

Реализация АТ позволяет обеспечить не только высокое качество и точность изделий, устранить возможность изменения персоналом утвержденной процедуры, гарантировать 100 %-ное соблюдение тонкостей технологического процесса. но и во много раз уменьшить стоимость производства, так как число составляющих объект изготовления узлов уменьшается в 7—300 раз. Это связано с тем, что переход от обычных стандартных технологий к АТ уменьшает время изготовления и расход используемого материала при обеспечении высокой точности процесса изготовления, не зависящей от конкретных размеров изделия и его мощности. Это и отличает АТ от обычных технологий, когда соблюдение необходимой точности в 5-6 раз увеличивает стоимость изготовления КГТД мощностью меньше 100 кВт [18].

Список литературы

1. Скибин В. А., Солонин В. И. Иностранные авиационные двигатели // Выпуск № 14, ЦИАМ, М.: ЗАО "Пермский моторостроительный комплекс", 2005. С. 592.

2. Сударев А. В., Кириллов И. И., Резников А. Г. Керамика в высокотемпературных ГТУ // Промышленная теплотехника. 1988. Т. 10. № 6. С. 67—87.

3. Сударев А. В. Перспективы создания для стационарной энергетики экологичных керамических газотурбинных двигателей // Известия РАН, Энергетика и транспорт. 1992. Т. 38. № 1. С. 49—59.

4. Патент 2204021 РФ. Квазиадиабатный керамический сопловый аппарат высокотемпературной газовой турбины / А. В. Сударев, А. А. Сурьянинов, Гришаев В. В. и др.; приоритет от 01.03.1999 г.

5. Сударев А. В., Молчанов А. С., Головкин Б. А., Багерман А. З. Сравнительные характеристики сопротивления солевой коррозии металлических и керамических материалов лопаток газовых турбин // Матер. Всероссийской межотраслевой научно-тех. конф. "Актуальные проблемы морской энергетики". СПб.: СПбГМТУ, 2012. С. 20-26.

6. Патент 105672 РФ. Система охлаждения несущего металлического стержня керамической оболочки рабочей лопатки газовой турбины / А. В. Сударев, Н. Г. Сударева, А. А. Сурьянинов и др.; приоритет от 27.12.2010 г.

7. Soudarev A. V., Grishaev V. Ceramic Gas Turbine Component Development and Characterization. Progress in Ceramic Gas Turbine Development // ASME PRESS / Edited by Mark van Roode, Mattison K., Ferber, David W. Richerson. 2003. Vol. 2. P. 245–258.

8. Сударев А. В., Фурсенко С. А. Экологически чистый керамический привод энергооборудования // Газовая промышленность. 2005. № 9. С. 32—35.

9. Soudarev A. V., Konakov V. G., Archakov I. Y. Structure of a ceramic material developed by laser prototyping techniques // Rev. Adv. Mater. Sci. 29. 2011. P. 175–179.

10. Сударев А. В., Молчанов А. С., Головкин Б. А., Багерман А. З. Сравнительные характеристики сопротивления солевой коррозии металлических и керамических материалов лопаток газовых турбин // Матер. Всероссийской межотраслевой научно-тех. конф. "Актуальные проблемы морской энергетики". СПб.: СПбГМТУ. 2012. С. 20–21.

11. Сударев А. В., Будзуляк Б. В., Бойко А. М. Керамические воздухоподогреватели для регенеративных ГТУ КС // Газовая промышленность. 1998. № 5. С. 8—30. 12. Патент 2154248 РФ. Трубчатый воздухоподогреватель ГТД / А. В. Сударев, В. Б. Сударев, А. А. Кондратьев; приоритет от 01.02.1999 г.

13. Soudarev A. V., Suryaninov A. A., Sudarev B. V., Konakov V. G. Development of high temperature gas turbine matrix microrecuperator made of laser sintered ceramic and metal structural materials // Proceedings of ASME Turbo Expo 2012, GT2012-68320.Copenhagen. 2012. P. 7.

14. Патент 2227850 РФ. Туннельный нанотурбокомпрессор / А. В. Сударев, А. А. Сурьянинов, А. С. Молчанов и др.; приоритет от 17.01.2002 г.

15. Сударев А. В., Конаков В. Г. Аддитивные технологии и газотурбинные двигатели из керамики // РИТМ машиностроения. Сентябрь 2015. С. 24—26.

16. Soudarev A. V., Konakov V. G., Avran P., Rogaume Y. Cogeneration Plant using Wood Chips Fuel Gasification Technology // International Gas Turbine Congress. Tokyo. Japan. November 15–20. 2015. CD 328.

17. Сударев А. В., Конаков В. Г. Керамические газотурбинные двигатели — основа высокой экономичности и надежности авиационной энергетики // Международный форум двигателестроения—2016 (НТКД—2016). Сборник тезисов. С. 235—239.

18. **Franus D. J.** Gas turbine sales begin rising again // Turbomachinery International-Handbook. 2007. P. 12–16.

A. V. Sudarev, D. Sc., Professor, Director General, soudarevboykocenter@westcall.net Ceramic Engines Research Center named after A. M. Boyko, (Boyko Center), St. Petersburg **V. G. Konakov,** D. Sc., Professor, Director General, konakov@mail.wplus.net Glass and Ceramics Scientific and Technical Center, St. Petersburg

Corresponding author:

Sudarev A. V., D. Sc., Professor, Director General, Ceramic Engines Research Center named after A. M. Boyko, St. Petersburg, Russian Federation soudarevboykocenter@westcall.net

Prospects for Highly Efficient Ecologically Clean Power Engineering Depend on Mastering of the Additive Technology for Production of the Gas Turbine Engines from High-Temperature Structural Ceramic Materials

Received on May 30, 2017 Accepted on November 08, 2017

The metal gas turbine engines (GTE) widely used in the mechanical engineering at the temperatures over 1275–1373 K (1000...1100 °C) require continuous cooling by cyclic air, and this fact worsens their economic and environmental parameters. Additive technology (AT), which reduces the timing and costs of manufacturing of GTE from metal powders, does not improve these indicators. A solution to this problem is the use of Al_2O_2 —BN—SiC metal-ceramic unshrinkable powders for AT, which ensure that the properties of the heat resistance and heat strength of the resulting products of the construction ceramic materials (CCM) are constant at temperatures from 273 up to 1623 K (from 0 up to 1350 °C). Such AT for temperatures from 273 up to 1623K (from 0 to 1350 °C) was realized on the PM100 equipment from Phenix Systems after its cardinal modernization (doubling of the laser power, replacement of the working zone materials, creation of an autonomous inertial system, and much more). The result was a cermet billet with acceptable mechanical strength, which, after oxidation in the air at 1523 K (1250 °C) during 100–200 hours, turned into a ceramic product (Al_2O_2 —BN—SiC composition) with a variation of the linear dimensions of ≤ 0.3 %. With the appropriate financing for three years, unshrinkable CCM based on the titanium and zirconium oxides can be created for a reliable operation of the uncooled CGTE at the initial temperatures of the working fluid, respectively, of 1673...1723 K (1400—1450 °C) and 1823...1873 K (1550—1600 °C).

Keywords: additive technology, selective laser melting (SLM), gas turbine engine, turbine, compressor, combustion chamber, air heater, structural ceramic material, cermet, heat regeneration

For citation:

Sudarev A. V., Konakov V. G. Prospects for Highly Efficient Ecologically Clean Power Engineering Depend on Mastering of the Additive Technology for Production of the Gas Turbine Engines from High-Temperature Structural Ceramic Materials, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 221–231.

Products of complex inner geometry are manufactured with a wide use of the adaptive technology (AT) of the layerby-layer laser melting (SLM — *selective laser melting*) of the metal powders. The advantages of SLM are obvious:

 Their production is automated; no manual labor; the drawings of the parts can be loaded directly into a machine tool program;

 The product manufacturing (with the internal cavities, channels, complex geometry, etc.) is carried out during one operation;

 High precision of the manufacture is ensured, there is no necessity for the postprocessing or final finishing of a product.

In the world mechanical engineering of the gas-turbine engines (GTE) all the basic devices are developed, designed and manufactured from the metal materials, which already at the working temperatures over 1173...1373 K (900...1100 °C) demand a continuous cooling by the cyclic air, and this fact reduces their efficiency. Therefore, a necessity for a ceramic GTE (CGTE), not requiring cooling at temperatures up to 1623 K (1350 °C), became obvious [1-3].

The aim of the present project is development of an inexpensive "green" energy supply (warmth + electricity) for small industrial enterprises, municipal transportation, agriculture, country houses, etc., due to manufacture of both light uncooled electric CGTE with capacity of ~2–500 kW, and multimodular CGTE of any capacity with the working temperature of 1623 K (1350 °C), burning solid, liquid or gaseous fuel for an ecologically clean highly efficient (coefficient of efficiency of 45...52 %) operation in any modes.

Researches and application of CCM were practically simultaneously begun in 1988 in the USA, Japan and the USSR (fig. 1, 2, see the 4-th side of cover) in accordance with the scale of the governmental programs for development of uncooled ecologically clean CGTE with the initial temperature of the working body of 1623 K (1350 °C) and with the coefficient of efficiency of 42...46 % [4, 7] by 2001–2005.

As it follows from fig. 2 (see the 4-th side of cover) the metal GTE of the simple (\blacklozenge) and regenerative (\blacksquare) cycles reached the possible limits of their efficiency already in 1988. The high coefficient of efficiency of the ceramic GTE (fig. 2, *a*) was achieved due to elimination of the process of cooling of the turbine steps, while the realization of a low emission of NO_x (fig. 2, *b*) in the combustion chambers with a "cold" torch ensured an ecologically clean exhaust [7, 8].

Mastering of AT of SLM + LLS (LLS – *layer laser synthesis*) products from the powders containing ceramic components is a challenging task. Scientists predicted a 25-year pause in mastering of a batch production of CCM and CGTE [1] in the USSR-Russia, the USA, Japan and Europe. We should outline three approaches to solving of this problem.

1. Use of the suspensions containing a ceramic material (it was realized in the Institute for Non-Metallic Materials, Technische Universitat Clausthal). The method does not ensure precision in geometry and is suitable only for manufacturing of the macro parts with rough surfaces.

2. Application of the mixes of the ceramic powders with an organic binding does not eliminate the drawback of low mechanical durability, shrinkage up to 40 % during annealing and partial destruction of products in the process of operation.

3. The approach based on a partial melting of a ceramic material in the course of AT (it was developed in Fraunhofer-Institut fur Lasertechnic, Aachen, Germany) provides oppor-

tunities for manufacturing of the products of a simplified geometry, and with a rather considerable durability at a room temperature, while its essential drawback is a big quantity of microcracks.

By the end of 2006 a complex of high-class equipment (fig. 3, *a*) was formed for realization of AT, and for manufacturing and testing of the properties of the metal-ceramic powder with a characteristic nanostructure (fig. 3, *c*), which subsequently could be additionally oxidized till the ceramics without a change of the geometry of the products (fig. 3, *d*) [9].

Simultaneously, a considerable by costs and time modernization was done of the foreign equipment (fig. 4), originally intended for realization of AT of the metal products only; besides, the development, testing and application of AT were undertaken for manufacturing of the ceramic units and parts of CGTE as a whole (fig. 5, fig. 6) [10–16].

During the modernization the following things were done: the laser capacity was increased (doubled), the materials of the working zone were replaced, the systems were changed for deposition and removal of the powder, cleaning of the optical channel, optimization of the modes and subsequent heat treatment, level-by-level visualization and control of the parameters of the working process, an independent system for creation of an inert environment were implemented.

The basic stages of SLM-LLS process are the following:

- Application of the ceramic-metal powders of Al_2O_3 -BN-SiC system, the fraction of the particles – less than 40 µm (by the results of the laser sedimentography, PCD analysis, Horiba LA 950), maximum by volume – 14 µm, received after grinding with a mechanoactivation in a planetary spherical mill, vacuum annealing, crushing and a repeated grinding;
- Initiation in the powder of an aluminothermic reaction under the influence of the laser radiation (Phenix PM-100 machine tool with a desktop of 100 mm diameter (fig. 4), modified for the use of not only metal, but also ceramicmetal powders; dry argon; room temperature; 100 W CO_2 laser with focal shift of 50 %; thickness of the layer ~35 µm);
- If necessary, the following operations are carried out: mechanical processing of a cermet workpiece by a hard-alloy tool, diffusion welding, electroerosive processing;
- As a result we get a ceramic-metal workpiece with an acceptable mechanical durability, which after oxidation in the air at 1523 K (1250 °C) during 100...200 hours turns into a ceramic product (Al_2O_3 —BN—SiC composition) with variation of the linear sizes of ≤ 0.3 % and porosity up to 15–20 % [17]; the porosity can be decreased three or fourfold (down to 4–5 %) in case a chemical impregnation of the final ceramic product is used (fig. 5).

Approbation of the developed technological equipment and AT process for manufacturing of the ceramic devices (turbomachines, combustion chamber, air heater, hot paths, etc.) was successful.

In 2008—2016 to orders of the European scientific and industrial organizations both separate units, and full-size CGTE engines with a built-in electrogenerator of 1.5...2 kW capacity (fig. 6), and also a complex of stands for their testing were manufactured. Only application of CCM not demanding cooling for manufacturing of all the high-temperature elements of the air-gas channel of CGTE allows us to raise essentially the coefficient of efficiency of the cycle and, accordingly, to reduce the fuel consumption, to simplify the design of the parts and units of the hot path, many times reducing the weight-size parameters of an engine and practically completely eliminating the content of the toxic components (NO_x and CO) in the exhaust gases.

In future this technology can be successfully introduced both for a batch production, and for manufacturing of separate devices of highly efficient "green" inexpensive CGTE of any capacity, and 3–5 times lighter than their metal analogues. Now, application of CCM on the basis of Al_2O_3 –BN–SiC composition allows us to ensure a reliable operation of an uncooled gas turbine up to the temperature of 1623 K (1350 °C). A critical unit of a metal GTE, defining its reliability and operational resource, is the combustion chamber (CC), the support of the admissible wall temperature of which requires up to 35 % of the air consumption. Mixing of this air and the basic flow with the temperature of 1873...2073 K (1600...1800 °C) is one of the reasons for non-uniformity of the temperature field at the input in the turbine and high emission of the toxic components in the exhaust.

In a ceramic CC most of the air goes to the combustion zone, reducing its temperature down to 1673...1723 K (1400...1450 °C) in the maximal operating modes. At that, the generation of NO_{r} as depending on the torch temperature, is practically eliminated. Besides, in the minimum operating modes of GTE the temperature of a metal flame tube decreases down to the temperature of the cooling air, the layer of which near the wall becomes thicker and thicker. Fuel particles in the form of CO get into this cold layer, but fuel reburning does not occur. The result is high emission of CO in the minimum operating modes of GTE. In CGTE in these modes a relatively high temperature of 1073...1173 K (800...900 °C) is preserved, ensuring a complete oxidation of carbon in the near-the-wall zone of CC. Application of a ceramic air heater, heating up the air coming to CC up to the temperature over 1273 K (1000 °C) eliminates completely the problem of CO emission in the nominal mode. Manufacturing of the journal and thrust bearings of the turbine and the compressor from CCM makes it possible to use air cooling instead of the liquid lubrication, thus raising the fire- and explosion safety of CGTE.

Introduction of AT allows us to reduce the manufacturing costs of CGTE due to automation, improvement of the quality and precision of manufacturing, and manyfold (on the average ~150 times) reduction of the product mix (fig. 7). It also makes the designers ensure reliability of the products during the period of service and develop essentially new materials and designs, which cannot be made within the framework of the already existing technologies.

As a result, the following technologies were developed, made, investigated and introduced: uncooled up to 1623 K (1350 °C) tunnel turbomachines, matrix heat exchangers, unmixed CC, high-temperature gas flues; the research and development, and tests were done of the ready ceramic products and electric CGTE, and the results, unfortunately, were transferred, to the foreign Customers (table).

It is necessary to underline that, if the corresponding financing is provided during three years, highly efficient unshrinkable CCM can be developed on the basis of the titanium and zirconium oxides, which will ensure a reliable operation of the uncooled CGTE at the temperatures of the working substance at the input in the nozzle turbine device of 1673...1723 K (1400...1450 °C) and 1873...1923 K (1600...1650 °C), accordingly. The coefficient of efficiency corresponding to such parameters will be 53...59 %.

The conclusion from the above-stated is the following: it is necessary to undertake a prompt realization of the additive manufacturing of the ecologically clean, highly effective, reliable, very light, compact and inexpensive tunnel CGTE, the autonomous centralized sources of the electric and thermal energy. For realization of a batch production of such CGTE the following things should be consistently created:

1. Sites (shops, factories) with the equipment for manufacturing of:

- Ceramic-metal unshrinkable powder materials for the additive manufacturing of the units and devices of CGTE;

- AT equipment with the sizes of the working zone of $250 \times 250 \times 400$; $500 \times 500 \times 650$; $1000 \times 1000 \times 1000$ mm for manufacturing of CGTE with capacity from 5 up to 500 kW;

- Uncooled highly effective ecologically clean CGTE with capacity from 5 up to 500 kW at the initial temperature of the working substance of 1623 K (1350 $^{\circ}$ C);

- Complex of industrial stands for all the necessary tests (cold, hot, delivery, control, resource, etc.) of the separate units, systems and devices, and CGTE with capacity from 5 up to 500 kW as a whole;

— Test beds for carrying out of the scientific research concerning development of the uncooled CGTE at the temperatures of the working substance at the input in a turbine of 1673...1923 K (1400...1650 °C) and the accompanying tests of the pre-production models of the parts, units, devices and systems, such CGTE as a whole.

2. Cycles of the control primary, repeated and resource tests of the parts, units, devices and systems of CGTE should be implemented with the introduction according to their results of the necessary design changes.

3. Assembly, mastering and organization of the batch productions on the basis of AT ceramic-metal unshrinkable powder materials and equipment of SLM-LLS should be done for production of the parts and units of CGTE with capacity from 5 up to 500 kW at the temperature at the input of the working substance of 1623 K (1350 $^{\circ}$ C).

The set aims can be achieved, first of all, on the basis of the development, batch production and reliable operation of the uncooled light $(1.5...2.5 \text{ g/cm}^3)$ electric CGTE with the initial temperature of the working environment of 1623 K (1350 °C), with application of the laser-alloyable unshrinkable powders during formation of the structure and properties of CCM, with introduction of SLM-LLS technological equipment for manufacturing from CCM and realization of the progressive design solutions of the parts and whole functional units of CGTE adapted for AT SLM-LLS.

Conclusions

1. The realized AT allowed us to solve the following material-science and technological problems:

- Levitations, specific features of the distribution and consolidation of the powders in SLM-LLS equipment before a laser melting,

- Optimization of the laser fusion proper (effective temperature, size of "the spot", atmosphere of the inert gas, speed of scanning, etc.),

- Necessity to avoid: shrinkage of a material, internal stresses, insufficient mechanical durability of the ceramic-

metal work-pieces, porosity of the final product, problems with processing of its inner channels and surfaces.

2. The created CGTE were developed and manufactured on the basis of the real scientifically-proved, experimentally tested, essentially new material-science, technological and design solutions, which passed the necessary tests:

- Unshrinkable CCM with the constant properties of the thermal stability and heat resistance at the variation of temperature from 273 up to 1623 K (1350 °C);

— Realization of the manufacturing technology according to the following scheme: "initial materials \rightarrow cermet \rightarrow CCM" with elimination in the course of manufacturing of the ceramic products of such drawbacks, as low crack-resistance, workability by the diamond tools, influence of the scale factor on the structure of a material, high costs;

— Light matrix air-heaters, made in the form of a uniform product instead of hundreds of parallel tubes (fig. 7, b);

— No-mixing chambers of combustion with a low hydraulic resistance and "a cold torch", which null the content of the toxic components in the exhaust gases of CGTE and consist of only three units instead of 22 (fig. 7, c);

— Tunnel turbomachines manufactured on the basis of AT, which allowed us to reduced many times the quantity of the units and parts in the turbine construction from many hundreds of pieces down to two (fig. 7, a and fig. 7, d).

The existing potentials of AT allowed us to manufacture CGTE with capacity of 2 kW (see fig. 6). The regular metal GTE with such a capacity have the coefficient of efficiency not more than 11...12 %, because at the temperature of 1623 K (1350 °C) at the input in the turbine its cooling requires 15...17 % of the consumed air compressed by the compressor. Therefore, application of CCM allowed us, firstly, to increase the coefficient of efficiency of a micromotor up to 29...30 %, secondly, to lower the weight and the volume, accordingly, 3-5 times and 15-20 times, and, thirdly, to reduce the emission of the toxic components of the exhaust down to 0-5 mg/nm³. Besides, the created CGTE differ considerably by their higher reliability of functioning, stability to the external influencing factors and manyfold lower costs of a product.

The engines manufactured by the described technology can find application in the power engineering, transport, industrial enterprises of metallurgy, mining, agriculture and in the country sites, and also in many other areas, especially at the total capacity of the thermal and electric energy of 2...10 kW.

Realization of AT allows us to ensure not only high quality and precision of the products, eliminate a possibility of changing by the personnel of the approved procedure, and guarantee 100 % observance of the subtleties of the technological process, but also to reduce manyfold the manufacturing costs, because the number of the manufactured unitscomponents of an object decreases 7-300 times. This is connected with the fact that the transition from the regular standard technologies to AT reduces the time of manufacturing and the costs of the used material with preservation of the high precision of the manufacturing process, not dependent on the concrete sizes of a product and its capacity. This also distinguishes AT from the regular technologies, when adhearance to the necessary precision increases fivefold or sixfold the manufacturing costs of CGTE with capacity less than 100 kW [18].

References

1. Skibin V. A., Solonin V. I. Inostrannie aviacionnie dvigateli, *Vipusk № 14, CIAM*, M., ZAO "Permskii motorostroitelnii kompleks", 2005, p. 592 (in Russian).

2. Sudarev A. V., Kirillov I. I., Reznikov A. G. Keramika v visokotemperaturnih GTU, *Promishlennaya teplotehnika*. 1988, vol. 10, no. 6, pp. 67–87 (in Russian).

3. **Sudarev A. V.** Perspektivy sozdaniya dlya stacionarnoi energetiki ekologichnih keramicheskih gazoturbinnih dvigatelei, *Izvestiya RAN, Energetika i transport*, 1992, vol. 38, no. 1, pp. 49–59 (in Russian).

4. **Patent 2204021 RF.** Kvaziadiabatnii keramicheskii soplovii apparat visokotemperaturnoi gazovoi turbini / A. V. Sudarev, A. A. Suryaninov, Grishaev V. V. i dr.; prioritet 01.03.1999.

5. Sudarev A. V., Molchanov A. S., Golovkin B. A., Bagerman A. Z. Sravnitelnie harakteristiki soprotivleniya solevoi korrozii metallicheskih i keramicheskih materialov lopatok gazovih turbin, *Mater. Vserossiiskoi mejotraslevoi nauchno-teh. konf. "Aktualnie problemi morskoi energetiki"*. SPb.: GMTU, 2012, pp. 20–26 (in Russian).

6. **Patent 105672 RF**. Sistema ohlajdeniya nesuschego metallicheskogo sterjnya keramicheskoi obolochki rabochei lopatki gazovoi turbini / A. V. Sudarev, N. G. Sudareva, A. A. Suryaninov i dr.; prioritet 27.12.2010.

7. Soudarev A. V., Grishaev V. Ceramic Gas Turbine Component Development and Characterization. Progress in Ceramic Gas Turbine Development // ASME PRESS, Eds. by M. van Roode, K. Mattison, D. W. Ferber Richerson, 2003, vol. 2, pp. 245–258.

8. Sudarev A. V., Fursenko S. A. Ekologicheski chistii keramicheskii privod energooborudovaniya, *Gazovaya promishlennost*, 2005, no. 9, pp. 32–35 (in Russian).

9. Soudarev A. V., Konakov V. G., Archakov I. Y. Structure of a ceramic material developed by laser prototyping techniques, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011, vol. 29, pp. 175–179.

10. Sudarev A. V., Konakov V. G., Sudarev B. V., Sur'janinov A. A. Vysokojeffektivnaja jenergetika na osnove nadezhnyh keramicheskih GTD i additivnyh tehnologij ih proizvodstva, *Mezhdunarodnyj tehnologicheskij forum "Innovacii. Tehnologii. Proizvodstvo". Tezisy dokladov.* Rybinsk, 2014, pp. 20–21 (in Russian).

11. Sudarev A. V., Budzulyak B. V., Boiko A. M. Keramicheskie vozduhopodogrevateli dlya regenerativnih GTU KS, *Gazovaya promishlennost*, 1998, no. 5, pp. 8–30 (in Russian).

12. **Patent 2154248 RF.** Trubchatii vozduhopodogrevatel GTD / A. V. Sudarev, V. B. Sudarev, A. A. Kondratev; prioritet 01.02.1999.

13. Soudarev A. V., Suryaninov A. A., Sudarev B. V., Konakov V. G. Development of high temperature gas turbine matrix microrecuperator made of laser sintered ceramic and metal structural materials, *Proceedings of ASME Turbo Expo 2012*, GT2012-68320.Copenhagen. 2012, P. 7.

14. **Patent 2227850 RF.** Tunnel'nyj nanoturbokompressor / A. V. Sudarev, A. A. Sur'yaninov, A. S. Molchanov i dr.; prioritet 17.01.2002.

15. Sudarev A. V., Konakov V. G. Additivnie tehnologii i gazoturbinnie dvigateli iz keramiki, *RITM Mashinostroeniya*, 2015, September, pp. 24–26 (in Russian).

16. Soudarev A. V., Konakov V. G., Avran P., Rogaume Y. Cogeneration Plant using Wood Chips Fuel Gasification Technology, *International Gas Turbine Congress*. Tokyo. Japan. November 15–20. 2015. CD 328.

17. Sudarev A. V., Konakov V. G. Keramicheskie gazoturbinnie dvigateli – osnova visokoi ekonomichnosti i nadejnosti aviacionnoi energetiki, *Mejdunarodnii forum Dvigatelestroeniya*– 2016. NTKD–2016. Sbornik tezisov, 2016, pp. 235–239 (in Russian).

18. Franus D. J. Gas turbine sales begin rising again, *Turbomachinery International-Handbook*, 2007, pp. 12–16.

Элементы MHCT Micro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 544.07 + 621.317

DOI: 10.17587/nmst.20.232-242

Ю. С. Гайдук, аспирант, e-mail: j_hajduk@bk.ru, **А. А. Савицкий,** канд. хим. наук, доц. кафедры, Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь, **О. Г. Реутская,** науч. сотр., **И. А. Таратын,** канд. техн. наук, нач. управления, ОАО "Минский НИИ радиоматериалов", г. Минск, Беларусь

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ОКСИДА ИНДИЯ

Поступила в редакцию 20.09.2017

Исследованы полупроводниковые газовые датчики диоксида азота, изготовленные с применением газочувствительной композиции WO_3 —In₂O₃, полученной золь-гель-методом. Структура, морфология и фазовый состав газочувствительных материалов в интервале отжига 200...900 °C были исследованы с помощью: рентгенофазового анализа, электронного парамагнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности по методу низко-температурной адсорбции азота. С использованием кремниевых подложек изготовлены чувствительные датчики диоксида азота с потребляемой мощностью не более 29 мВт (ток нагрева 51 мА) и возможностью обнаружения низких концентраций оксида азота в воздухе (менее 1 ppm).

Ключевые слова: газовый сенсор, золь-гель-метод, диоксид азота, оксид вольфрама, оксид индия

Введение

Известно, что оксид индия и оксид вольфрама являются полупроводниками *n*-типа. Электропроводность таких оксидов увеличивается в присутствии окислительных газов и уменьшается в присутствии газов-восстановителей [1]. Оксид индия имеет хорошую электропроводность и относительно высокую газовую чувствительность, но недостаточную селективность [2]. Напротив, про оксид вольфрама известно, что он проявляет высокую избирательную чувствительность к ряду газов, таких как оксиды азота, аммиак, оксид углерода [3, 4]. Поэтому можно предположить, что композиция указанных оксидов будет являться полупроводниковым материалом с *п*-типом проводимости, обладающим более высокими чувствительностью и селективностью по отношению к определенным газам.

Изучение литературы показало, что физико-химические свойства оксидной системы $WO_3 - In_2O_3$ исследованы недостаточно. Существует ряд разрозненных публикаций о влиянии добавки In_2O_3 на газочувствительные свойства оксида вольфрама WO_3 , однако в широком интервале температур (400...900 °C) и концентраций добавки (5...75 % мас.) указанная композиция исследовалась впервые. Не обнаружено также публикаций, посвященных исследованию данной композиции, полученной зольгель-методом [5].

Целью работы, результаты которой приведены в статье, было изучение газочувствительных свойств композиции оксида вольфрама WO_3 и оксида индия In_2O_3 , полученную золь-гель-методом. Золь-гель-метод позволяет получать наноразмерные материалы с высокой однородностью и большой площадью поверхности, что особенно важно для газочувствительных оксидных материалов.

1. Методика эксперимента

1.1. Синтез

Золь вольфрамовой кислоты получали из 1,23 М водного раствора вольфрамата натрия $Na_2WO_3 \times 2H_2O$ путем капельного вливания в 12 М раствора азотной кислоты при постоянном перемешивании. Нанокристаллический WO₃ был получен в результате термического разложения высушенного геля вольфрамовой кислоты (200...850 °C).

Оксид индия In_2O_3 получали из 0,39 М водных растворов $In(NO_3)_3 \times 4,5H_2O$ путем добавления 9,24 М водного раствора аммиака. В результате от-

жига ксерогеля In(OH)₃ в интервале 200...850 °C был получен нанокристаллический In₂O₃.

Порошки, полученные путем сушки на воздухе гелей гидрооксида индия и вольфрамовой кислоты, смешивали в необходимых пропорциях для получения материалов, содержащих 0,0, 5,0, 25,0, 50,0, 75,0, 100,0 % мас. In_2O_3 . Порошки тщательно перетирали и подвергали отжигу на воздухе при 450 °C в течение двух часов.

1.2. Структурные и морфологические исследования

Фазовый состав наночастиц и степень кристалличности анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (в дифрактометре ДРОН-3) с использованием Со-Ка₁-излучения. Размер кристаллитов определяли по формуле Дебая — Шеррера.

Размеры и морфология наночастиц были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420. Удельную поверхность измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (измерение количества адсорбированного азота из воздуха на поверхности пробы при температуре жидкого азота по изменению давления в системе) [6].

1.3. Измерение электрического сопротивления

Электрическое сопротивление образцов (таблеток) оксида вольфрама и композиции оксида вольфрама с In₂O₃ в интервале 100...250 °С измеряли двухзондовым методом в корундовой ячейке, помещенной в трубчатую печь, подключенную к терморегулятору. Образцы в виде таблеток (диаметр 10 мм, толщина 3,5 мм, масса 0,7...0,8 г) прессовали из предварительно отожженных на воздухе порошков (400 °C, 2 ч) с применением органического связующего (канифоль) на гидравлическом прессе (давление 150 кПа) и спекали на воздухе при 450 °С (2 ч). Для улучшения контакта на обе стороны образца наносили серебряную пасту. Образцы, композиции WO₃—In₂O₃, содержащие 25,0 % мас. In₂O₃, также получали путем высушивания совмещенных золей вольфрамовой кислоты и гидрооксида индия с последующим отжигом при 450 °С (2 ч) и при 600 °С (2 ч).

Газовую смесь пропускали через термостатированную проточную камеру в течение 10 мин со скоростью 2 л/ч, а затем с той же скоростью подавали поток воздуха.

Для измерения электрического сопротивления использовали цифровой ампервольтметр B7-40, температуру контролировали с помощью хромельалюмелевой термопары, закрепленной непосредственно вблизи образца.

Газочувствительные материалы были исследованы также в составе двухэлектродных газовых датчиков (рис. 1). Датчики были изготовлены по стан-



Рис. 1. Внешний вид Si-подложки с Pt-нагревателем и измерительными электродами для маломощных газовых датчиков (увеличение, без чувствительного слоя)

Fig. 1. Appearance of a Si substrate with Pt heater and measuring electrodes for the low-power gas sensors (increased, without a sensitive layer)

дартной технологии следующим образом. Платину осаждали на Si-подложке методом магнетронного распыления. Затем выполнялись процессы фотолитографии, ионно-лучевого травления платины для формирования нагревателя и электродов. После этого с помощью травления осуществляли разделение кремниевой пластины на кристаллы размером $1,3 \times 1,3$ мм, разварку в корпус Pt-микропроволоки диаметром 20...35 мкм, нанесение чувствительных слоев (капельным методом с помощью микродозатора), приклеивание газопроницаемого колпачка с сеткой из нержавеющей стали. После нанесения на поверхность подложки золя нужного состава чувствительные слои подвергали отжигу при температуре 450...600 °C в течение 72 ч.

Газочувствительный отклик (*S*, %) определяли по формуле $S = (R_a - R_g)/R_a \times 100$ %, для газовых смесей, содержащих СО, метан и пропан, и по формуле $S = (R_g - R_a)/R_a \times 100$ % для газовых смесей, содержащих диоксид азота, где R_a и R_g — сопротивление слоя на воздухе и при воздействии газовоздушной смеси соответственно.

2. Обсуждение результатов

2.1. Состав и структура порошков композиции WO_3 — In_2O_3

Обнаружено, что высушенный при 20 °С ксерогель, полученный из вольфрамата натрия, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту $H_2WO_4 \times H_2O$ (идентификационные карты JCPDS 43—1035, PDF 87—2404), которая после отжига теряет воду и кристаллизуется в моноклинной структурной модификации WO₃ (JCPDS 71—2141) с параметрами ячейки a = 7,328 нм, b = 7,527 нм, c = 7,732 нм, $\beta = 91,40^\circ$. Для вольфрамовой кислоты эти параметры равны a = 7,398 нм, b = 6,931 нм, c = 3,7176 нм, $\beta = 91,04^\circ$, соответственно. Отжиг ксерогеля гидроксида индия приводил при 200 °C (2 ч) к образованию кубического In_2O_3 (a = 1,0118 нм). С увеличением температуры отжига наблюдался рост значений области когерентного рассеяния (ОКР), которые были равны 10 нм (200 °C, 2 ч), 20 нм (300 °C, 2 ч), 35 нм (600 °C, 2 ч), 50 нм (850 °C, 2 ч), соответственно.

Рентгенограммы нанопорошков композиции WO₃−In₂O₃ после отжига при 800 °C (2 ч) представлены и обсуждены в работе [5]. Отжиг совместной композиции при 800 °С и выше сопровождается образованием фазы вольфрамата индия In₂(WO₄)₃ (PDF 49-0337). Полученные размеры кристаллитов WO₃ составляли 70 нм (200 °C, 2 ч), 100 нм (350 °С, 2 ч), 110 нм (450 °С, 2 ч), 160 нм (650 °С, 2 ч), 200 нм (850 °С, 2 ч), соответственно. В композиции WO₃—In₂O₃ (450 °C, 2 ч) этот параметр был равен 30...40 нм и не зависел от содержания оксида индия (5,0...75,0 % мас.), поэтому можно сделать вывод, что добавка оксида индия замедляет рост зерен WO₃ в совместной композиции с увеличением температуры отжига. Обычно с уменьшением размеров кристаллитов принято связывать увеличение газовой чувствительности и снижение рабочей температуры сенсора.

Порошки композиции WO_3 — In_2O_3 отжигались также при температурах 400 и 600 °С. Во всех случаях образование фазы $In_2(WO_4)_3$ не наблюдалось. Рефлексы, относящиеся к $In(OH)_3$, в образцах, отожженных при 400 °С, отсутствуют, что свидетельствует о завершении дегидратации гидрооксида индия в данных условиях отжига.

Согласно исследованиям с помощью сканирующей электронной микроскопии порошки WO_3 , In_2O_3 и смешанной композиции имели развитую удельную поверхность. Морфология порошков WO_3 — In_2O_3 не зависела от содержания оксида индия In_2O_3 . Порошки WO_3 — In_2O_3 имели равномерное распределение гранул по размеру со средним размером частиц 80...150 нм.

Более заметные изменения наблюдали после отжига в интервале 800...900 °С. В этом случае формируется трехфазная система, содержащая в дополнение к исходным оксидам соединение $In_2(WO_4)_3$. Однородность порошка была низкая, он содержал крупные агломераты размером 0,2...1,0 мкм.

Удельная поверхность композиции (отжиг 600 °C, 2 ч) снижается с увеличением содержания оксида индия, от 44...47 м²/г для образца, содержащего 5 % мас. оксида индия, до 12...13 м²/г для образцов, содержащих 25,0...75,0 % мас. оксида индия. В то же время чистый оксид вольфрама, отожженный в тех же условиях, имел удельную поверхность 23...25 м²/г.

Исследованные порошки пригодны для изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров методом трафаретной печати (путем приготовления пасты из порошков оксидной композиции в органических связующих).

2.2. Влияние состава композиции WO₃—In₂O₃ на электрическую проводимость и сенсорный отклик

В соответствии с очевидными предположениями наиболее высокую электропроводность в интервале температур отжига 200....900 °С показали образцы In_2O_3 , а наиболее низкую — образцы WO_3 . Смешанные образцы WO₃-In₂O₃ показали промежуточные значения проводимости после отжига при 200...800 °С. Смешанные образцы, отожженные в интервале 800...900 °С, являются трехфазными. Их электрическая проводимость значительно ниже, чем у двухфазных образцов. Это может быть объяснено увеличением размера кристаллитов исходных оксидов в процессе высокотемпературного отжига, а также возникновением фазы соединения In₂(WO₄)₃, обладающего очень слабой электрической проводимостью. Образец, полученный путем высушивания совмещенных золей вольфрамовой кислоты и гидрооксида индия, имел гораздо более высокую проводимость, чем образец, имеющий такой же состав (WO₃ (75 % мас.) — In₂O₃ (25 % мас.)), приготовленный смешением порошков оксидов. Поскольку образцы не были газоплотными, здесь речь не идет об истинной удельной проводимости материалов. Но этот факт хорошо иллюстрирует влияние морфологии частиц на проводимость образцов.

Чувствительность оксида вольфрама WO₃ к газовым смесям, содержащим СО, начинала проявляться при 120 °C, а оксида индия In₂O₃ – при 130 °С. Газовая чувствительность композиции WO₃—In₂O₃ была выше по сравнению с индивидуальными оксидами во всем температурном интервале измерений (150...242 °C). На рис. 2 представлены зависимости сенсорного отклика образцов композиции WO₃—In₂O₃ к 3000 ppm CO в зависимости от содержания In₂O₃ (% мас.) Для индивидуальных оксидов наиболее высокий отклик к 3000 ppm CO наблюдался при 242 °C. Отклик оксида вольфрама к 3000 ррт СО в воздухе составил 100 %, в то время как отклик оксида индия — 52 %. При использовании смеси СО и азота указанные отклики были 250 и 110 % соответственно (рис. 2, b). Смешанные WO₃—In₂O₃ композиции показали значительно более высокий газовый отклик. Композиция с содержанием 25 % мас. In₂O₃ имела чувствительность к 3000 ppm CO в 3 раза более высокую, чем индивидуальный WO₃ (рис. 2, *a*, *b*).

На рис. 2, *с* также можно видеть, что температура отжига образцов WO₃ очень заметно отражается на газовой чувствительности, в частности, от-



Рис. 2. Сенсорный отклик к газовой смеси (время подачи газа 10 мин) образцов композиции WO₃—In₂O₃ в зависимости от состава (содержания In₂O₃): *a* – *1* – CO/N₂, 3000 ppm, 190 °C; *2* – CO/возд., 3000 ppm, 242 °C; *b* – *1* – CO/N₂, 3000 ppm, 242 °C; *c* – *1* – WO₃, 1,1 ppm NO₂/возд., 187 °C (предварительный отжиг образца 600 °C, 2 ч), *2* – WO₃, 1,1 ppm NO₂/возд., 187 °C (предварительный отжиг образца 450 °C, 2 ч)

Fig. 2. Sensor response to a gas mix (time of gas supply -10 min.) of the samples of WO_3 - In_2O_3 composition depending on the composition (content of In_2O_3): $a - 1 - CO/N_2$, 3000 ppm, 190 °C; 2 - CO/air, 3000 ppm, 242 °C; $b - 1 - CO/N_2$, 3000 ppm, 242 °C; $c - 1 - WO_3$, 1.1 ppm NO_2/air , 187 °C (preliminary annealing of the sample at 600 °C, 2 h), $2 - WO_3$, 1.1 ppm NO_2/air , 187 °C (preliminary annealing of the sample at 600 °C, 2 h), $2 - WO_3$, 1.1 ppm NO_2/air , 187 °C (preliminary annealing of the sample at 450 °C, 2 h)

клик к 1,09 ppm NO₂ в воздухе был в 9 раз выше для образца, отожженного при 450 °С, по сравнению с образцом, отожженным при 600 °С (это соответствует изменению ОКР от ≈ 110 до ≈ 160 нм). С увеличением размера кристаллитов снижается удельная поверхность материала, а значит, и число активных центров адсорбции. В совместной композиции WO₃—In₂O₃ рост кристаллитов в процессе термообработки замедляется, и фактор температуры отжига не является определяющим. Все образцы композиции WO₃—In₂O₃ при детектировании 1,09 ppm NO₂ показали $S \gg 1000 \%$.

Помимо высокой удельной поверхности, важнейшим фактором высокой газовой чувствительности оксидного материала является дефектность его структуры, т. е. виды и концентрация структурных дефектов на поверхности чувствительного слоя. Усложнение дефектной структуры бинарной композиции WO₃—In₂O₃, полученной золь-гельметодом, по сравнению с исходными оксидами, проявляется в возникновении парамагнитных дефектов в порошках совместной композиции с различным содержанием In₂O₃ после отжига при сравнительно низких температурах (450...600 °C, 2 ч), которые фиксируются методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В частности, в отличие от индивидуальных оксидов WO_3 и In_2O_3 , спектры образцов композиции WO₃—In₂O₃ содержали сигналы ЭПР даже при 298 К (для образца с содержанием 25 % мас. In_2O_3 сигналы с g = 2,0011, g = 4,3013). Возникновение новых парамагнитных центров является вероятной причиной изменения окраски порошков бинарной композиции после отжига при 450...600 °С. Для оксида вольфрама WO₃ изменение окраски наблюдалось после отжига выше 800 °С, для In₂O₃ — выше 1100 °С.

2.3. Датчики диоксида азота на основе композиции WO_3 — In_2O_3

Полупроводниковые слои из индивидуальных WO_3 и In_2O_3 в составе газовых датчиков на Si-подложке при рабочей температуре до 250 °C показали определенную чувствительность к различным газам окислительной и восстановительной природы, включая CH₄, C₃H₈, CO, NO₂.

Добавка 3,0 % мас. $In_2O_3 \times WO_3$ приводила к существенному возрастанию отклика к 4 ppm NO_2 (>3 × 10⁵ %) (рис. 3). Это значительно более высо-



Puc. 3. Зависимость сенсорного отклика от времени подачи газовой смеси: $1 - WO_3 + 3,0 \%$ мас. In_2O_3 , 4 ppm NO_2 /возд.; ток нагрева 51 мА; $2 - In_2O_3$, 4 ppm NO_2 /возд.; ток нагрева 71 мА; $3 - WO_3 + 3,0 \%$ мас. In_2O_3 , 4 ppm NO_2 /возд.; ток нагрева 121 мА *Fig. 3. Dependence of the sensor response on the time of supply of a gas mix:* $1 - WO_3 + 3.0 \%$ wt of In_2O_3 , 4 ppm NO_2 /air; heat current of 51 mA; $2 - In_2O_3$, 4ppm NO_2 /air; heat current of 71 mA; $3 - WO_3 + 3.0 \%$ wt of In_2O_3 , 4 ppm NO_2 /air; heat current of 121 mA



Рис. 4. Изменение сенсорного отклика двухэлектродных газовых датчиков диоксида азота с ЧЭ на основе композиции $WO_3 + 3,0$ % мас. In₂O₃: a - в зависимости от времени подачи газовоздушной смеси (ток нагрева 51 мА): 1 - 2 ppm NO₂/возд.; 2 - 4 ppm NO₂/возд.; 3 - 11 ppm NO₂/возд.; b - в зависимости от концентрации диоксида азота (время подачи газа 6 мин): 1 - 39 мА; 2 - 51 мА Fig. 4. Variation of the sensor response of the two-electrode gas sensors of the nitrogen dioxide with SE on the basis of the composition of $WO_3 + 3.0$ % wt of In_2O_3 : a - depending on the time of supply of the air-gas mix (heat current of 51 mA): 1 - 2 ppm NO₂/air; 2 - 4 ppm NO₂/air; 3 - 11 ppm $NO_3/air; b -$ depending on the concentration of the nitrogen dioxide (time of supply of gas - 6 min): 1 - 39 mA; 2 - 51 mA

кий отклик, чем указанный в работе [7] для композиции WO_3 — In_2O_3 аналогичного состава, приготовленный из коммерческих порошков. Кроме того, область высокой чувствительности смещается в сторону более низких температур (меньшего тока нагрева). Представленные данные были получены в результате измерений, проведенных непосредственно после отжига свежеприготовленных чувствительных слоев на протяжении 72 ч током 140 мА.

Наиболее высокую чувствительность к диоксиду азота имели датчики, содержащие 3,0 % мас. In₂O₃. С увеличением содержания оксида индия снижались чувствительность и селективность сенсоров к NO₂. Высокое время восстановления для этих датчиков может быть сокращено применением специальных режимов эксплуатации, например, импульсного нагрева или кратковременного отжига при повышенных температурах. Тем не менее датчики с 3,0 % мас. In₂O₃ также демонстрировали высокий отклик к NO₂ при низких рабочих температурах и имели удовлетворительное время отклика и восстановления. При содержании в составе композиции 25,0, 50,0, 75,0 % мас. In₂O₃ датчики показывали более низкую чувствительность по отношению к диоксиду азота.

Композиция WO₃ + 3,0 % мас. In₂O₃ показывала очень низкий отклик к 80 ppm CO и 20 ppm C₃H₈ во всем интервале токов нагрева (11...131 мА, наиболее высокий отклик был S = 18 % при 131 мА для CO и 3 % для C₃H₈ при 111 мА).

Длительный отжиг датчиков на основе композиции WO_3 — In_2O_3 с содержанием In_2O_3 приводил к очень сильному снижению чувствительности к

диоксиду азота (рис. 4). Тем не менее после полной стабилизации параметров отклик оставался достаточно высоким (более 600 % к 11 ppm NO_2 в воздухе). Путем экстраполяции данных, представленных на рис. 4, можно заключить, что такие датчики могут уверенно определить наличие примесей диоксида азота в воздухе при концентрациях значительно меньше 1 ppm (ток нагрева 51 мА). При более высоких температурах (нагрев токами 111...131 мА) датчики начинали проявлять чувствительность к пропану, оксиду углерода и водороду.

Исследованные сенсоры диоксида азота при рабочих токах нагрева 35...51 мА были селективными по отношению к пропану, оксиду углерода и водороду. Данный факт важен для ряда приложений, например, для использования сенсоров в составе устройств экологического мониторинга воздуха.

Все исследованные сенсоры также характеризовались низкой потребляемой мощностью (менее 29 мВт при токе нагрева 51 мА).

Полученные экспериментальные данные показали, что чувствительные слои на основе чистого WO₃ обладают небольшим размером зерен и, соответственно, имеют высокую площадь поверхности. Поверхностный слой наночастиц оксида вольфрама имеет нестехиометрическую структуру, содержащую кислородные вакансии, которые проявляют себя в качестве ловушек электронов [1].

В чистом оксиде вольфрама при низких температурах (менее 100 °C) высокая чувствительность к NO_2 обычно связывается с десорбцией однозаряд-

ных частиц O_2^- и замещением их молекулами NO_2 . Такое замещение является причиной существенного увеличения сопротивления [7, 8].

Равновесие адсорбции—десорбции NO₂ смещается с изменением рабочей температуры датчика. Увеличение рабочей температуры датчика (увеличение тока нагрева подложки от 35 до 131 мА) приводит к смещению равновесия адсорбции—десорбции. Смещение равновесия заметно снижает отклик к диоксиду азота при токах нагрева 71 мА и выше.

В работе [7] был сделан вывод о том, что чувствительность датчиков WO_3 — In_2O_3 при 200 и 300 °С к NO_2 и CO определяется дефектами, порождаемых включением в структуру WO_3 примеси индия. Авторы настоящей статьи не нашли во всем концентрационном интервале признаков образования твердых растворов и соединений оксидов индия и вольфрама вплоть до 800 °С. Поэтому необходимо искать другие причины увеличения чувствительности смешанной композиции к диоксиду азота и оксиду углерода.

Рентгенограммы порошков композиции WO_3 — In₂O₃ с содержанием 5,0 % мас. In₂O₃ не обнаруживают какого-либо смещения пиков от их нормального положения. Поэтому нельзя говорить о каком-либо заметном растворении оксида индия в решетке оксида вольфрама. Соответственно, нет оснований связывать возникновение чрезвычайно высокой чувствительности к диоксиду азота с образованием нового энергетического уровня в запрещенной зоне WO₃, связанного с внедрением в кристаллическую структуру WO₃ атомов индия, как это было сделано в работе [7].

Стабилизирующий отжиг сенсоров проводили при 400...600 °C, что соответствует формированию гетерогенного двухфазного материала, содержащего кубический In₂O₃ и моноклинный WO₃. Фаза соединения $In_2(WO_4)_3$ в этом случае не образуется. Вероятно, механизм обнаружения может быть связан с разделением рецепторной (WO₃) и преобразовательной (In₂O₃) функций сенсора между отдельными фазами. Кроме того, существенное повышение газовой чувствительности может быть связано с различием в удельной поверхности чистых оксида вольфрама и оксида индия и порошков композиции WO₃—In₂O₃ при небольшом содержании In_2O_3 (5 % мас.), с наличием атомов вольфрама в высокоокисленном состоянии $(W^{3+}-W^{3+})$, проявляющих свойство специфической адсорбции NO₂, а также отмеченное выше (по спектрам электронного парамагнитивного резонанса) общее усложнение дефектной структуры бинарной композиции.

Характер концентрационной зависимости отклика (зависимости от содержания добавки оксида индия) двухэлектродных датчиков близок для всех типов газов. Наибольшая чувствительность наблюдалась для датчиков на основе оксида вольфрама, содержащих небольшую добавку оксида индия (3 % мас.). Относительно низкий отклик для датчиков на основе WO_3 — In_2O_3 с высоким содержанием оксида индия (25, 50, 75 % мас.) коррелирует с данными по удельной поверхности композиций. Обнаружено резкое снижение удельной поверхности порошков композиции при содержании оксида индия 25,0 % мас. и более.

Как уже было отмечено выше, после окончательной стабилизации параметров датчиков в результате продолжительного высокотемпературного отжига отклик к 4 ppm NO_2 значительно уменьшился по сравнению с первоначальным. Дальнейшее снижение порога чувствительности, помимо применения специальных режимов работы, по мнению авторов, уместно связывать с применением подложек, изготовленных, например, из микропористого анодированного оксида алюминия.

Время восстановления зависит от режима работы сенсора и составляет от 30 с до 5 мин и более при определении диоксида азота в постоянном режиме нагрева сенсора. При определении газоввосстановителей это время не превышало 20 с. Для уменьшения времени восстановления датчиков при определении диоксида азота рекомендуется использовать импульсный режим нагрева.

Заключение

Газовая чувствительность композиции WO_3 — In₂O₃ значительно превышает чувствительность исходных оксидов. Высокая чувствительность к диоксиду азота позволяет сформировать чувствительный элемент селективного газового датчика NO_2 с низким порогом обнаружения (ppb-диапазон) и с рабочей температурой менее 100 °C. По сравнению с чистыми WO_3 и In₂O₃ бинарная композиция обладает значительно более высокой чувствительностью и селективностью к NO_2 и существенно более низкой рабочей температурой.

Все образцы композиции WO_3 — In_2O_3 (с 5,0...75,0 мас. % In_2O_3) показали более высокую чувствительность к СО по сравнению с исходными оксидами. Наибольший отклик к оксиду углерода показал состав WO_3 — In_2O_3 с 25,0 мас. % In_2O_3 (242 °C).

На основе композиции $WO_3 + 3 \%$ мас. In_2O_3 с использованием Si-подложек изготовлены маломощные датчики с возможностью детектирования низких концентраций NO_2 (менее 1 ррт в газовоздушных смесях), нечувствительные к газамвосстановителям (CO, C_3H_8 , H_2) и потребляемой мощностью менее 30 мВт при токе нагрева 51 мА.

Список литературы

1. Yamazoe N., Shimanoe K. New perspectives of gas sensor technology // Sens. Actuators B: Chem. 2009. V. 138. P. 100–107.

2. Kannan S., Rieth L., Solzbacher F. NO_x sensitivity of In_2O_3 thin film layers with and without promoter layers at high temperatures // Sens. Actuators B: Chem. 2010. V. 149. P. 8–19.

3. Smith D. J., Veterlino J. F., Falconer R. S., Wittman E. L. Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications // Sens. Actuators B: Chem. 1993. V. 135. P. 364—368.

4. Kida T., Nishiyama A., Yuasa M., Shimanoe K., Yamazoe N. Higly sensitive NO_2 sensors using lamellar-structured WO_3 particles prepared by an acidification method // Sens. Actuators B: Chem. 2009. V. 135. P. 568—574. 5. Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А. Физико-химические свойства газочувствительной оксидной композиции WO₃—In₂O₃, полученной золь-гель методом // Вестник БГУ. Серия 2. 2016. № 3. С. 36—44.

6. Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 10. С. 1884—1886.

7. Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correig X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films // Sens. Actuators B: Chem. 2005. V. 111–112. P. 45–51.

8. **Yamazoe N., Shimanoe K.** Theory of power laws for semiconductor gas sensors // Sens. and Actuators B: Chem. 2008. V. 128. P. 566–573.

Yu. S. Haiduk, Postgraduate Student, j_hajduk@bk.ru, **A. A. Savitsky**, Ph. D., Associate Professor, Chair of Physical Chemistry, Belarus State University, Minsk,

O. G. Reutskaya, Researcher, **I. A. Taratyn**, Ph. D., Head of Department, Minsk Research Institute of Radiomaterials Co.

Corresponding author:

Haiduk Yu. S., Postgraduate Student, Belarus State University, Chemical Faculty, Minsk, 220050, Belarus. E-mail: j_hajduk@bk.ru

Semiconductor Gas Sensors Based on a Composition of Tungsten Oxide and Indium Oxide

Received on September 20, 2017 Accepted on October 18, 2017

The formation of the tungsten oxide WO_3 crystal structure and its compositions with the indium oxide at 400–900 °C were investigated. Both the tungsten oxide and the indium oxide, as well as their compositions, were prepared by the sol-gel method. A heterogeneous material with predominance of $In_2(WO_4)_3$ phase during annealing at 800–850 °C was formed. The gas sensing properties of the pure and indium-doped tungsten oxide thick layers of nanoparticles were studied. The composition had higher gas sensitivity as compared with the initial oxides. Furthermore, the authors observed a high sensitivity shift to lower temperatures. The composition can be used as a sensitive layer of NO_2 sensors in the air portable analyzers, allowing the detection of the nitrogen dioxide at 90 ppb or lower. The maximal power consumption for identification of the nitrogen dioxide did not exceed 29 mW (heating current of 51 mA). The recovery time at a constant heating depended on the operating mode of the sensor in the range from 30 seconds up to 5 minutes or more, when the nitrogen dioxide was detected. The detection time of the reducing gases did not exceed 20 seconds. For reduction of the relaxation time of the sensor the pulsed heating method can be used.

Keywords: gas sensor, sol-gel method, nitrogen dioxide, tungsten oxide, indium oxide

For citation:

Haiduk Yu. S., Savitsky A. A., Reutskaya O. G., Taratyn I. A. Semiconductor Gas Sensors Based on a Composition of Tungsten Oxide and Indium Oxide, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 232–242.

DOI: 10.17587/nmst.20.232-242

Introduction

As is known, the indium oxide and the tungsten oxide are semiconductors of n-type. Electroconductivity of such oxides increases in the presence of the oxidizing gases and decreases in the presence of the reducing agents [1]. The indium oxide has good electroconductivity and relatively high gas sensitivity, but an insufficient selectivity [2]. The tungsten oxide demonstrates a high selective sensitivity to a number of gases, such as nitrogen oxide, ammonia, and carbon oxide [3, 4]. Therefore, it is possible to assume, that a composition of the specified oxides will be a semi-conductor material with the ntype of conductivity possessing higher sensitivity and selectivity in relation to certain gases. The properties of WO_3 — In_2O_3 oxide system have not been investigated sufficiently enough. There are publications about the influence of In_2O_3 additive on the gas-sensitive properties of the tungsten oxide, WO_3 , however, in a wide range of temperatures (400...900 °C) and concentration of In_2O_3 additive (5...75 % wt) the specified composition was investigated for the first time. No publications were found devoted to the research of the given composition received by the sol-gel method [5].

The aim of the work, the results of which are presented in the article, were studying of the gas-sensitive properties of the composition of the oxides of tungsten, WO_3 and indium, In_2O_3 , received by the sol-gel method. The method allows us to receive nano-sized materials with high homogeneity and a big area of the surface, which are especially important for the gas-sensitive oxide materials.

1. Experimental Technique

1.1. Synthesis

Sol of the tungsten acid was received from 1.23 M water solution of sodium tungstate $Na_2WO_3 \times 2H_2O$ by a drop injection into 12 M nitric acid solution during a constant hashing. Nanocrystalline WO₃ was received as a result of a thermal decomposition of the dried up gel of the tungsten acid (200...850 °C).

Indium oxide, In_2O_3 , was received from 0.39 M water solutions of $In(NO_3)_3 \times 4.5H_2O$ by adding 9.24 M water solution of ammonia. As a result of annealing of the xerogel of $In(OH)_3$ in the range of 200...850°C the nanocrystalline In_2O_3 was received.

The powders, received by drying of the gels of the indium hydroxide and the tungsten acid in the air, were mixed in the necessary proportions for obtaining of the materials containing 0.0, 5.0, 25.0, 50.0, 75.0, and 100.0 % wt of In_2O_3 . The powders were grinned carefully and subjected to annealing in the air at 450 °C during two hours.

1.2. Structural and morphological researches

The phase composition of the nanoparticles and their degree of crystallinity were analyzed by the method of the powder X-ray diffraction in DRON-3 diffractometer, with the use of $Co_{K\alpha 1}$ radiation. The sizes of the crystalline particles were defined under the Debye-Scherrer formula.

The sizes and the morphology of the nanoparticles were investigated by means of LEO 1420 scanning electron microscope. The specific surface was measured by a low-temperature adsorption of nitrogen (measurement of the quantity of the nitrogen adsorbed on the surface of a sample from the air at the temperature of liquid nitrogen by variation of pressure in the system) [6].

1.3. Measurement of the electric resistance

Electric resistance of the samples (tablets) of the tungsten oxide and the composition of the tungsten oxide with In_2O_3 within the range of 100...250 °C was measured by the twoprobe method in a corundum cell placed into a tubular furnace, connected to a thermoregulator. The samples in the form of tablets (with diameter of 10 mm, thickness of 3.5 mm, weight of 0.7...0.8 g) were pressed from the powders, preliminary annealed in the air (400 °C, 2 hours) with application of the organic binding material (rosin) in a hydraulic press (pressure of 150 kPa) and sintered in the air at 450 °C (2 hours). For a better contact a silver paste was deposited on both sides of a sample. The samples containing 25.0 % wt of In_2O_3 , were also received by drying of the combined sols of the tungsten acid and the indium hydroxide with the subsequent annealing at 450 (2 hours) and at 600 °C (2 hours).

The gas mix was let through a temperature-controlled flow-type chamber during 10 min. with a speed of 2 l/h, and then a flow of air was let through with the same speed.

For measurement of the electric resistance B7-40 digital ampere-voltmeter was used, the temperature was controlled by means of a chromel-alumel thermocouple fixed just near the sample.

The gas-sensitive materials were also investigated in the composition of the two-electrode gas sensors (fig. 1). The sen-

sors were manufactured by a standard technology in the following way. Platinum was deposited on a Si substrate by the method of magnetron sputtering. This was followed by the processes of photolithography, ion-beam etching of the platinum for formation of a heater and electrodes. After that, by means of etching a silicon plate was divided into crystals with the size of 1.3×1.3 mm, fit for the case with diameter of 20...35 micrometers, the sensitive layers were deposited (by the drop method with the help of a microdispenser), and a gas-permeable cap with a grid from stainless steel was glued. After deposition of the necessary composition on the sol substrate surface the sensitive layers were subjected to annealing at temperature of 450...600 °C during 72 h.

The gas-sensitive response (S, %) was determined under the formula $S = (R_a - R_g)/R_a \times 100 \%$, for the gas mixes containing CO, methane and propane, and under the formula $S = (R_g - R_a)/R_a \times 100 \%$ for the gas mixes containing nitrogen dioxide, where R_a and R_g — resistance of the layer in the air and under the influence of an air-gas mix, accordingly.

2. Discussion of the results

2.1. Composition and structure of the powders of WO_3 — In_2O_3 composition

It was revealed, that the xerogel dried up at 20 °C and received from the sodium tungstate, was a hydrated tungsten acid H₂WO₄×H₂O (identification cards JCPDS 43–1035, PDF 87–2404), which after annealing lost water and crystallized in the monoclinic structural modification of WO₃ (JCPDS 71 – 2141) with the following cell parameters: a = 7.328 nm, b = 7.527 nm, c = 7.732 nm, $\beta = 91.40^{\circ}$. For the tungsten acid these parameters are the following: a = 7.398 nm, b = 6.931 nm, c = 3.7176 nm, $\beta = 91.04^{\circ}$, accordingly.

Annealing of the xerogel of the indium hydroxide at 200 °C (2 h) led to formation of cubic In_2O_3 (a = 1.0118 nm). With an increase of the temperature of annealing a growth of values was observed in the area of coherent scattering (ACS), which were equal to 10 nm (200 °C, 2 h), 20 nm (300 °C, 2 h), 35 nm (600 °C, 2 h), and 50 nm (850 °C, 2 h), accordingly.

The roentgenograms of the nanopowders of WO_3 -In₂O₃ compositions after annealing at 800 °C (2) were presented and discussed in the work [5]. Annealing of the combined composition at 800 °C and over was accompanied by the phase formation of indium tungstate $In_2(WO_4)_3$ (PDF 49-0337). The received sizes of the WO3 crystalline particles were 70 nm (200 °C, 2 h), 100 nm (350 °C, 2 h), 110 nm (450 °C, 2 h), 160 nm (650 °C, 2 h), and 200 nm (850 °C, 2 h), accordingly. In WO₃—In₂O₃ composition (450 °C, 2 h) this parameter was equal to 30...40 nm and did not depend on the content of the indium oxide (5.0...75.0 % wt), therefore, it is possible to draw a conclusion, that addition of the indium oxide slows down the growth of WO3 grains in the combined composition with an increase of the temperature of annealing. As a rule, a decrease of the sizes of the crystalline particles is associated with an increase of the gas sensitivity and a decrease of the working temperature of a sensor.

The powders of WO_3 — In_2O_3 composition were also annealed at 400 and 600 °C. In all cases formation of $In_2(WO_4)_3$ phase was not observed. The reflexes related to $In(OH)_3$ in the samples annealed at 400 °C were absent, which testified to termination of the dehydration of the indium hydroxide in the given conditions of annealing.

According to the research done by means of the scanning electronic microscopy, the powders of WO₃, In_2O_3 and of the mixed composition possessed developed specific surfaces. The morphology of WO₃—In₂O₃ powders did not depend on the content of the indium oxide, In_2O_3 . The powders of WO₃—In₂O₃ had a uniform distribution of the granules by their sizes with the average size of the particles of 80...150 nm.

More appreciable changes were observed after annealing in the range of 800...900 °C. In that case a three-phase system was formed containing $In_2(WO_4)_3$ compound in addition to the initial oxides. Uniformity of the powder was low, and it contained large agglomerates with the sizes of 0.2–1.0 μ m.

The specific surface of the composition (annealing at 600 °C, 2 h) decreased with an increase of the content of the indium oxide from 44...47 m²/g for the sample containing 5 % wt of the indium oxide down to 12...13 m²/g for the samples containing 25.0...75.0 % wt of the indium oxide. At the same time pure tungsten oxide annealed in the same conditions had the specific surface of 23...25 m²/g.

The investigated powders were suitable for manufacturing of the sensitive elements of the gas sensors by the stencil printing method (by preparation of a paste from the powders of the oxide composition in the organic bindings).

2.2. Influence of the structure of WO_3 — In_2O_3 composition on the electric conductivity and the sensor response

In accordance with the obvious suppositions, the highest electroconductivity in the range of the annealing temperatures of 200....900 °C was demonstrated by the samples of In₂O₃, while the lowest one was demonstrated by the samples of WO₃. Mixed samples of WO₃-In₂O₃ demonstrated intermediate values of conductivity after annealing at 200-800 °C. The mixed samples, annealed in the range of 800–900 °C, were three-phase ones. Their electric conductivity was much lower, than that of the two-phase samples. This can be explained by an increase of the size of the crystalline particles of the initial oxides in the course of a high-temperature annealing, and also by appearance of a connection phase of $In_2(WO_4)_3$, possessing a very weak electric conductivity. The sample received by drying of the combined sols of the tungsten acid and the indium hyroxide had a much higher conductivity, than the sample of the same composition $(WO_3 (75 \% \text{ wt}) - In_2O_3 (25 \% \text{ wt}))$, prepared by mixing of the powders of the oxides. Since the samples were not gasproof, here we do not talk about true specific conductivity of the materials. But this fact illustrates well the influence of the morphology of the particles on the conductivity of the samples.

The sensitivity of the tungsten oxide, WO₃, to the gas mixes containing CO became visible at 120 °C, while that of the indium oxide, In_2O_3 , — at 130 °C. The gas sensitivity of WO₃— In_2O_3 composition was higher in comparison with the individual oxides in all the temperature range of measurements (150...242 °C). Fig. 2 presents the dependencies of the sensor responses of the WO₃— In_2O_3 composition samples to 3000 ppm CO on the content of In_2O_3 (% wt). For individual oxides the highest response to 3000 ppm CO was observed at 242 °C. The response of the tungsten oxide to 3000 ppm CO in the air was 100 %, while the response of the indium oxide was 52 %. When a mix of CO and nitrogen was used, the specified responses were 250 and 110 %, accordingly (fig. 2, b). Mixed WO₃— In_2O_3 compositions demonstrated much higher

gas response. The composition with the content of 25 % wt of In_2O_3 had sensitivity to 3000 ppm CO three times higher, than an individual WO₃ (fig. 2, *a*, *b*).

In fig. 2, *c* it is also possible to see, that the temperature of annealing of WO₃ samples influences the gas sensitivity very considerably, in particular, the response to 1.09 ppm NO₂ in the air was 9 times higher for the sample, annealed at 450 °C in comparison with the sample, annealed at 600 °C (this corresponds to variation of ACS from \approx 110 up to \approx 160 nm).

With an increase of the size of the crystalline particles the specific surface of a material decreased, and so did the number of the active centers of adsorption. In the combined composition of WO₃—In₂O₃ the growth of the crystalline particles in the course of a heat treatment slowed down, and the temperature factor of annealing was not determinative. During detection of 1.09 ppm NO₂ all the samples of WO₃—In₂O₃ composition demonstrated $S \gg 1000 \%$.

Besides a high specific surface, a major factor of high gas sensitivity of an oxide material is deficiency of its structure, that is, the kinds and concentration of the structural defects on the surface of the sensitive layer. Complication of the defective structure of the binary composition of WO₃-In₂O₃ received by the sol-gel method, in comparison with the initial oxides, is revealed in occurrence of the paramagnetic defects in the powders of the combined composition with various contents of In₂O₃ after annealing at rather low temperatures (450...600 °C, 2 h), which are fixed by the method of the electron paramagnetic resonance (EPR). In particular, unlike individual oxides of WO₃ and In_2O_3 , the spectra of the samples of WO₃-In₂O₃ composition contained EPR signals even at 298 K (for the sample with the content of 25 % wt of In_2O_3 the signals were with g = 2.0011, g = 4.3013). Appearance of new paramagnetic centers was the probable reason for variation of the coloring of the powders of the binary composition after annealing at 450...600 °C. For the tungsten oxide WO_3 a change of coloring was observed after annealing at over 800 °C, for In_2O_3 – over 1100 °C.

2.3. Sensors of nitrogen dioxide on the basis of WO_3 —In₂O₃ composition

The semiconductor layers from individual WO₃ and In₂O₃ in the composition of the gas sensors on Si substrate at the working temperature below 250 °C demonstrated certain sensitivity to various gases of the oxidizing and regenerative character, including CH₄, C₃H₈, CO, and NO₂.

Addition of 3.0 % wt of In_2O_3 to WO_3 led to an essential increase of the response to 4 ppm NO_2 (>3 × 10⁵ %) (fig. 3). This was a much higher response, than the one specified in [7] for WO_3 — In_2O_3 of a similar composition, prepared from the commercial powders. Besides, the area of high sensitivity was displaced to lower temperatures (smaller current of heating). The presented data were received as a result of the measurements done directly after annealing of the freshly made sensitive layers during 72 hours by current of 140 mA.

The highest sensitivity to the nitrogen dioxide was demonstrated by the sensors containing 3.0 % wt of In_2O_3 . With an increase of the content of the indium oxide the sensitivity and selectivity of the sensors to NO_2 decreased. Long time of restoration for these sensors can be reduced due to application of special operating modes, for example, pulse heating or short-term annealing at higher temperatures. Nevertheless, the sensors with 3.0 % wt of In_2O_3 also showed a high response to NO_2 at low working temperatures, and had a satisfactory response time and restoration time. At the content in the composition of 25.0, 50.0, 75.0 % wt of In_2O_3 the sensors demonstrated a lower sensitivity in relation to the nitrogen dioxide.

The composition of WO₃ + 3.0 % wt of In₂O₃ showed a very low response to 80 ppm CO and 20 ppm of C₃H₈ in all the range of the heat currents (11...131 mA, the highest response was S = 18 % at 131 mA for CO and 3 % for C₃H₈ at 111 mA).

A pronged annealing of the sensors on the basis of WO_3 — In_2O_3 composition with a content of In_2O_3 led to very strong decrease of the sensitivity to the nitrogen dioxide (fig. 4). Nevertheless, after a full stabilization of the parameters, the response remained high enough (more than 600 % to 11 ppm NO₂ in the air). By extrapolation of data, it is possible to conclude, that such sensors can confidently detect the presence of impurities of the nitrogen dioxide in the air at concentrations considerably less than 1 ppm (heat current of 51 mA). At higher temperatures (heating by currents of 111...131 mA) the sensors started to demonstrate sensitivity to the propane, carbon oxide and hydrogen.

At the working heat currents of 35...51 mA the investigated sensors of the nitrogen dioxide were selective in relation to the propane, carbon oxide and hydrogen. The given fact is important for a number of applications, for example, for the use of the sensors in the instruments for ecological monitoring of the air.

All the investigated sensors also were characterized by low power consumption (less than 29 mW at the heat current of 51 mA).

The received experimental data demonstrated, that the sensitive layers on the basis of pure WO_3 had small grain sizes and, accordingly, big area of the surface. The surface layer of the nanoparticles of the tungsten oxide had a non-stoichiometric structure containing the oxygen vacancies, which played the role of traps for the electrons [1].

In pure tungsten oxide the high sensitivity to NO₂ at low temperatures (less than 100 °C) is usually connected with desorption of the single-charge particles of O_2^- and replacement of them with NO₂ molecules. Such a replacement is the reason for an essential increase of the resistance [7, 8].

The balance of the adsorption-desorption of NO_2 is displaced with a change of the working temperature of the sensor. An increase of the working temperature of the sensor (increase of the heat current of the substrate from 35 up to 131 mA) leads to displacement of the balance of adsorption-desorption. Displacement of the balance considerably reduces the response to the nitrogen dioxide at the heat currents of 71 mA and over.

In [7] a conclusion was made that the sensitivity of the WO_3 —In₂O₃ sensors at 200 and 300 °C to NO_2 and CO was determined by the defects, generated by the inclusion of an indium impurity into the structure of WO_3 . In all the concentration range the authors of the present article found no signs of formation of solid solutions and compounds of the oxides of indium and tungsten up to 800 °C. Therefore, it is necessary to search for other reasons for an increase of the sensitivity of the mixed composition to the nitrogen dioxide and the carbon oxide.

The roentgenograms of the powders of WO_3 -In₂O₃ composition with the content of 5.0 % wt of In₂O₃ did not show

any displacement of the peaks from their normal positions. Therefore, it was impossible to talk about any appreciable dissolution of the indium oxide in the lattice of the tungsten oxide. Accordingly, there were grounds to connect the appearance of an extremely high sensitivity to the nitrogen dioxide with formation of a new energy level in the forbidden zone of WO_3 , connected with introduction of the indium atoms into the crystal structure of WO_3 , as that was done in [7].

The stabilizing annealing of the sensors was done at 400...600 °C, which corresponded to formation of a heterogeneous two-phase material containing cubic In2O3 and monoclinic WO₃. In this case the phase of connection of $In_2(WO_4)_3$ was not formed. Possibly, the detection mechanism could be connected with the division of the receptor (WO₃) and transforming (In_2O_3) sensor functions between the separate phases. Besides, an essential increase of the gas sensitivity can be connected with the difference in the specific surface of the pure tungsten oxide and the indium oxide, and the powders of WO₃-In₂O₃ composition at a small content of In₂O₃ (5 % wt), presence of the atoms of tungsten in a highly oxidized state $(W^{3+}-W^{5+})$, demonstrating the property of the specific adsorption of NO₂, and also mentioned above (by the spectra of the electron paramagnetic resonance) general complication of the defective structure of the binary composition.

The character of the concentration of the dependence of the response (dependence on the content of the indium oxide additive) of the two-electrode sensors was close to the dependence for all the types of gases. The greatest sensitivity was observed for the sensors on the basis of the tungsten oxide, containing a small additive of the indium oxide (3 % wt). The relatively low response for the sensors on the basis of WO₃—In₂O₃ with a high content of indium oxide (25, 50, 75 % wt) correlated with the data on the specific surface of the compositions. A sharp decrease of the specific surface of the powders of the composition was discovered at the content of the indium oxide of 25.0 % wt, and over.

As it was already mentioned, after a definitive stabilization of the parameters of the sensors, as a result of a prolonged high-temperature annealing a response to 4 ppm NO_2 decreased considerably in comparison with the initial one. According to the authors, the further decrease of the threshold of sensitivity, besides application of special operating modes, would be pertinent to connect with application of the substrates made from the microporous anodized aluminum oxide.

The time of restoration depended on the operating mode of the sensor and equaled to from 30 s up to 5 minutes and more during identification of the nitrogen dioxide in a constant mode of heating of the sensor. During identification of the gases-reducers this time did not exceed 20 s. For reduction of the time for restoration of the sensors during identification of the nitrogen dioxide it was recommended to use a pulse mode of heating.

Conclusion

The gas sensitivity of $WO_3 - In_2O_3$ composition considerably exceeds the sensitivity of the initial oxides. High sensitivity to nitrogen dioxide allows us to generate a sensitive element of the selective gas sensor of NO_2 with a low threshold of detection (ppb range) and with the working temperature less than 100 °C. In comparison with pure WO_3 and In_2O_3 the binary composition has a much higher sensitivity and selectivity to NO_2 and essentially lower working temperature. All the samples of $WO_3-In_2O_3$ composition (with 5.0–75.0 % wt of In_2O_3) demonstrated higher sensitivity to CO in comparison with the initial oxides. The greatest response to the carbon oxide was demonstrated by $WO_3-In_2O_3$ composition with 25.0 % wt of In_2O_3 (242 °C).

On the basis of the composition of $WO_3 + 3 \%$ wt of In_2O_3 with the use of Si substrates small-power sensors were manufactured capable to detect low concentrations of NO_2 (less than 1 ppm in the gas-air mixes), insensitive to the gasses-reducers (CO, C_3H_8 , H_2) and with the power consumption less than 30 mW at the heat current of 51 mA.

References

 Yamazoe N., Shimanoe K. New perspectives of gas sensor technology, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2009, vol. 138, pp. 100–107.
 Kannan S., Rieth L., Solzbacher F. NO_x sensitivity of

 In_2O_3 thin film layers with and without promoter layers at high temperatures, *Sens. Actuators B: Chem.* 2010, vol. 149, pp. 8–19.

3. Smith D. J., Veterlino J. F., Falconer R. S., Wittman E. L. Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for

sensing applications, Sens. Actuators B: Chem., 1993, vol. 135, pp. 364-368.

4. Kida T., Nishiyama A., Yuasa M., Shimanoe K., Yamazoe N. Higly sensitive NO₂ sensors using lamellar—structured WO₃ particles prepared by an acidification method, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2009, vol. 135, pp. 568–574.

5. Haiduk Yu. S., Lomonosov V. A., Savitskiy A. A. Fizikokhimicheskiye svoystva gazochuvstvitelnoy oksidnoy kompozitsii WO_3 -In₂O₃. poluchennoy zol-gel metodom, *Vestnik BGU. Seriya 2*, 2016, no. 3, pp. 36–44 (in Russian).

6. **Kljachko-Gurvich A. L.** Uproshhennyj metod opredelenija poverhnosti po adsorbcii vozduha, *Izv. AN SSSR. Ser. him.*, 1961, no 10, pp. 1884–1886 (in Russian).

7. Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correig X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2005, vol. 111–112, pp. 45–51.

8. Yamazoe N., Shimanoe K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors, *Sens. and Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 128, pp. 566–573.

УДК 621.382, 621.389

DOI: 10.17587/nmst.20.242-251

А. П. Бройко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Н. И. Алексеев, д-р. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.,

В. Е. Каленов, инженер, А. В. Корляков, д-р техн. наук, директор НОЦ "Нанотехнологии",

А. В. Лагош, электроник, В. В. Лучинин, д-р техн. наук, директор ИЦ ЦМИД,

И. К. Хмельницкий, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

ИПМК-АКТЮАТОР: МОДЕЛЬ, РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ

Поступила в редакцию 04.07.2017

Предложена электромеханическая модель актюатора на основе ионного полимер-металлического композита (ИПМК), в соответствии с которой подвижные ионы внутри полимерной мембраны перемещаются под действием электрического поля, создавая электроосмотический поток в материале и соответствующее движение актюатора. Эти физические эффекты рассматриваются в нестационарном режиме и моделируются в программном пакете "COMSOL Multiphysics". Анализируется механизм актюациии, даются рекомендации для проектирования микроробототехнических систем на основе актюаторов данного типа.

Ключевые слова: ИПМК-актюатор, ионообменная мембрана Nafion[®] 117, МФ-4СК, модель

Введение

Актюатор на основе ионного полимер-металлического композита (ИПМК-актюатор) представляет собой многослойную структуру, состоящую из ионообменной мембраны (Nafion[®] 117 или МФ-4СК) и нанесенных на нее с двух сторон металлических электродов.

ИПМК-актюаторы обладают следующими уникальными свойствами [1—3], [7—11]:

- возможность работы и в водной, и в воздушной среде;
- возможность реализовывать практически любой вид движения, варьируя конструкцией актюатора;

• высокая износостойкость и защищенность от воздействий внешней среды ввиду отсутствия вращающихся и скользящих частей.

Принцип работы ИПМК-актюатора основан на перераспределении ионов в ионообменных мембранах под действием электрического поля (рис. 1). При этом происходят следующие процессы [4, 5]:

- движение ионов одного знака в мембране под действием внешнего электрического поля приводит к появлению электроосмотического потока жидкости от анода к катоду;
- у одного из электродов создается избыточное давление жидкости;



Рис. 1. Принцип работы ИПМК-актюатора: *1* — контактные электроды; *2* — платиновые электроды; *3* — ионный полимер; *4* — платиновые частицы; *5* — ионный полимер; *6* — ионный полимер

Fig. 1. Principle of operation of an IPMC actuator: 1 - contact electrodes; 2 - platinum electrodes; 3 - ionic polymer; 4 - platinum particles; 5 - ionic polymer; 6 - ionic polymer

 разность давлений на электродах приводит к деформации мембраны и перемещению конца актюатора.

Постановка задачи

Цель работы — исследование и комплексный анализ процессов работы ИПМК-актюатора. Его основным параметром является зависимость амплитуды перемещения от управляющего напряжения в стационарном и нестационарном режимах работы [4—7]. Задача определения этого перемещения состоит из трех сопряженных задач:

1) распределение концентрации ионов в мембране (диффузионная задача);

2) распределение в мембране электрического потенциала;

3) изгиб консольной балки (задача о механическом движении ИПМК-актюатора).

При объединении задач 1 и 2 можно говорить об электродиффузионной модели.

Двухмерная модель ИПМК-актюатора для решения поставленной задачи показана на рис. 2. Приемлемость двухмерной постановки обусловлена малыми перемещениями актюатора в направлении *0Z* по сравнению с перемещениями в направлениях *0X* и *0Y*.

Описание процессов и математическая модель

В рамках электродиффузионной модели ионнообменную мембрану можно рассматривать как непрерывную гомогенную среду, в которой происходит диффузия точечных взаимодействующих частиц. Суммарный поток ионов, движущихся пассивно и независимо в такой гомогенной среде, пропорционален концентрации ионов, их подвижности и действующей на них силе. Таким образом, транспорт заряженных частиц в ионообменных мембранах можно описать потоком катионов, который формируется как результат процессов двух типов: миграции за счет приложенного внешнего электрического поля и диффузии:

$$j_{mig} = -z\mu FC\nabla\varphi;$$

$$j_{dif} = -D\nabla C,$$

где z — валентность иона; F — число Фарадея; D — коэффициент диффузии; C — концентрация катионов; μ — подвижность катионов; $\nabla \phi$ — распределение потенциала.

Для описания нестационарного транспорта катионов в ИПМК-актюаторе используется уравнение Нернста—Планка:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla (-D\nabla C - z\mu F C \nabla \phi) = 0.$$
(1)

Для описания диффузии используется система двух уравнений, одно из которых является уравнением Нернста—Планка, второе — уравнением Пуассона, описывающем распределение потенциала $\nabla \varphi$:

$$-\nabla^2 \varphi = \frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0},\tag{2}$$

где ρ_e — плотность заряда; ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 — электрическая постоянная.



Гис. 2. двухмерная модель и плук-актюатора: *1* — ионоооменная мембрана; 2 — металлизация *Fig. 2. Two-dimensional model of an IPMC actuator: 1 — ion-exchange membrane; 2 — metallization*

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 20, № 4, 2018 —

В рассматриваемом случае для решения уравнения (1) используется приближение постоянного поля — подход, основанный на предположении о линейности изменения электрического потенциала или постоянства напряженности поля по всей толщине мембраны ($\partial \varphi / \partial x = \text{const}$), что соответствует уравнению (2).

Краевые и начальные условия для решения дифференциальных уравнений (1) и (2) имеют вид:

$$C|_{t=0} = C_0; \quad \varphi|_{y=0} = V^-; \quad \varphi|_{y=h} = V^+;$$

$$\frac{\partial C}{\partial y}\Big|_{\substack{y=0\\y=h}} = 0; \quad \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{\substack{x=0\\x=l}} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x}\Big|_{\substack{x=0\\x=l}} = 0.$$

Таким образом, при решении электродиффузионной задачи можно считать, что в начальный момент времени концентрация катионов равна C_0 , к мембране приложен электрический потенциал φ и потока заряженных частиц через границы мембраны нет, т. е. диффузия частиц происходит исключительно внутри мембраны.

Задача 3 — задача об изгибе консольной балки — сводится к решению уравнения механического движения консоли из изотропного материала:

$$\rho \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} - \nabla (S \nabla r) = 0, \qquad (3)$$

где р — плотность материала мембраны; *S* — тензор упругости; *r* — перемещение.

Краевые и начальные условия для решения уравнения (3) выглядят следующим образом:

$$r|_{t=0} = 0; \quad r|_{x=0} = 0; \quad \frac{\partial r}{\partial x}\Big|_{x=1} = 0;$$
$$S_{yy}\frac{\partial r}{\partial y}\Big|_{y=h} = F_{V}w; \quad S_{yy}\frac{\partial r}{\partial y}\Big|_{y=0} = -F_{V}w,$$

где *F_V* — объемная сила; *w* — ширина мембраны.

Таким образом, при решении задачи о механическом движении ИПМК-актюатора можно рассматривать его как жестко закрепленную с одной стороны балку (консоль), на которую действует распределенная сила, вызванная объемными силами, возникающими вследствие перераспределения катионов под действием внешнего электрического поля.

Сопряжение электродиффузионной задачи с задачей о механическом движении ИПМК-актюатора осуществляется за счет введения объемной силы:

$$F_V = f(\rho_e) = \alpha \rho_e = \alpha F(C - C_0).$$

Значение и способ задания силы F_V обсуждаются в работах [4, 5].

Результаты моделирования и экспериментальных исследований

Вычисления проводили методом конечных элементов с помощью программного пакета "COMSOL Multiphysics". Параметры модели мембраны представлены ниже:

Ширина актюатора	5 мм
Длина актюатора	20 мм
Толщина полимерной мембраны	183 мкм
Толщина электрода	8 мкм
Проводимость электрода	8,9 · 10 ⁶ См/м
Валентность ионов	2
Коэффициент диффузии катионов	0,31 · 10 ⁻⁶ см ² /с
Начальная концентрация катионов	0,1 моль/л
Температура среды	293 K
Коэффициент пропорциональности	10 ⁻⁴ Н/Кл
Модуль Юнга полимера	249 МПа
Коэффициент Пуассона полимера	0,478
Плотность полимера	1978 кг/м ³
Эффективная диэлектрическая проницае-	
мость полимера	2 мФ/м

На рис. 3 представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных для модели с параметрами, приведенными выше. Видно, что они сходятся в пределах погрешности, не превышающей 7 %. Такой разброс экспериментальных данных обусловлен ошибкой, возникающей при пересчете напряжения на выходе лазера в перемещение актюатора.

Зависимость максимального смещения от амплитуды управляющего сигнала. При использовании ИПМК-актюаторов в движущихся (плавающих) микророботехнических устройствах, одним из важ-





Fig. 3. Time dependence of the actuator displacement (solid line – calculation data, points – experimental results): X – displacement of an end of the actuator; t – time



Puc. 4. Временные зависимости амплитуды перемещения актюатора под действием переменного сигнала частотой 1 Гц разных амплитуд: X — перемещение конца актюатора; t — время: 1 — U = 0.5sin(2\pi t); 2 - U = 1.5sin(2\pi t); 3 - U = 3sin(2\pi t) Fig. 4. Time dependences of the displacement amplitude of the acuator under the influence of a variable signal with the frequency of 1 Hz of different amplitudes: X — displacement of the end of the acuator; t time: 1 - U = 0.5sin(2\pi t); 2 - U = 1.5sin(2\pi t); 3 - U = 3sin(2\pi t)

ных показателей, напрямую влияющих на подвижность устройства в жидкой среде, является максимальное перемещение конца актюатора, который в таких устройствах выполняет роль плавника.

Для определения зависимости максимального перемещения от амплитуды управляющего напряжения была проведена серия численных экспериментов с амплитудами управляющего напряжения 0,5...3 В при фиксированной частоте 1 Гц (синусоидальный сигнал). В результате было получено семейство кривых, иллюстрирующих временную зависимость при сигналах с разными амплитудами (рис. 4).

Видно, что при первых двух-трех периодах сигнала амплитуда перемещения значительно выше (до 200 %), чем при последующих. Причиной этого может быть равномерное распределение ионов внутри мембраны в начальный момент времени. При этом в первые моменты эксперимента средний путь, который должны пройти катионы от их исходного положения до электрода, составляет половину высоты мембраны (l/2) при условии, что сумма времени задержки отклика актюатора (τ) и времени, необходимого на преодоление этого пути (t_S), будет не больше периода сигнала T_{IJ} :

$$\tau + t_S \le T_U,$$

где $T_U = 1/f$.

При изменении сигнала катионы вынуждены смещаться к противоположному электроду, при-

чем в этом случае их путь будет приблизительно равен *l*. Соответственно, не все катионы будут достигать электрода, вследствие чего изгиб будет уменьшаться. Можно предположить, что так будет продолжаться до тех пор, пока система не придет в стационарное состояние, при котором число катионов, достигающих электродов, будет постоянным. Если это предположение верно, то при низкой частоте сигнала (при большом периоде управляющего сигнала) такого поведения наблюдаться не будет: все катионы с самого начала будут успевать проходить путь *l*, т. е. будет выполняться условие

$$\tau + t_S \ll T_{U}$$

Для проверки данного предположения был проведен численный эксперимент с управляющем сигналом 1,5 В и частотой 0,1 Гц (рис. 5); время эксперимента составило 80 с (8 периодов сигнала).

Видно, что эксперимент подтвердил предположение о природе данного эффекта: при частоте 0,1 Гц и амплитуде сигнала 1,5 В эффект не наблюдается. Эту особенность необходимо учитывать при создании устройств, включающих в себя ИПМК-актюаторы.

Исходя из сказанного выше, необходимо рассматривать два значения перемещения актюатора:

 — максимальное перемещение конца актюатора во время первого периода (максимальная амплитуда отклонения);

 перемещение конца актюатора в установившемся режиме (средняя амплитуда отклонения).

Рис. 5. Временная зависимость амплитуды перемещения актюатора при синусоидальном сигнале амплитудой 1,5 В и частотой 0,1 Гц: X — перемещение конца актюатора; t — время

Fig. 5. Time dependence of the displacement amplitude of the actuator at a sinusoidal signal with the amplitude of 1.5 V and frequency of 0.1 Hz: X — displacement of the end of the actuator; t — time

На основе полученных данных были построены графические зависимости максимальной амплитуды отклонения и средней амплитуды отклонения от амплитуды управляющего сигнала (рис. 6).

Видно, что и максимальная, и средняя амплитуды отклонения монотонно возрастают с увеличением амплитуды управляющего сигнала. Характер зависимостей близок к линейному в рассматриваемом диапазоне напряжений при частоте сигнала 1 Гц. Это можно объяснить тем, что с увеличением разности потенциалов между электродами пропорционально возрастают силы взаимодействия между электродами и заряженными ионами.

Зависимость амплитуды отклонения от частоты сигнала. Для определения зависимости максимальноой амплитуды отклонения от частоты сигнала была проведена серия вычислительных экспериментов с различными частотами в диапазоне от 0,5...7 Гц при фиксированной амплитуде управляющего сигнала 3 В (рис. 7).

Видно, что максимальная и средняя амплитуды отклонения обратно пропорциональны частоте сигнала, что связано с инерционностью процесса переноса катионов. При уменьшении частоты наблюдается резкий рост амплитуд отклонения, а при увеличении частоты — уменьшение амплитуд отклонения (катионы не успевают мигрировать к электроду). Эту особенность необходимо учитывать при проектировании микроробототехнических устройств, так как при длительном воздействии управляющего сигнала (постоянного или квазипостоянного) возможно механическое разрушение электродов.

Рис. 6. Зависимости максимальной (1) и средней (2) амплитуд отклонения от амплитуды управляющего сигнала: X — перемещение конца актюатора; A — амплитуда управляющего сигнала Fig. 6. Dependences of the maximal (1) and average (2) deviation amplitudes on the amplitude of the control signal: X — displacement of the end of the actuator; A — amplitude of the control signal

Рис. 7. Зависимости максимальной и средней амплитуд отклонения от частоты синусоидального сигнала амплитудой 3В: X перемещение конца актюатора; f — частота; I — максимальное отклонение; 2 — средняя амплитуда смещения

Fig. 7. Dependences of the maximal and average deviation amplitudes on the frequency of the sinusoidal signal with the amplitude of 3V: X displacement of the end of the actuator; f — frequency; 1 — maximal deviation; 2 — average amplitude of displacement

Задержка отклонения относительно управляющего сигнала. При создании любого управляемого устройства необходимо знать, как быстро оно будет откликаться на управляющий сигнал. Для количественного описания этой характеристики можно использовать временную задержку отклонения по отношению к управляющему сигналу. В связи с этим решалась задача определения временной задержки отклонения относительно управляющего напряжения. Эту задержку можно определить по графическим зависимостям управляющего сигнала и отклонения от времени. Данный параметр должен зависеть от частоты ввиду инерционности процесса. Для решения этой задачи были использованы полученные ранее результаты с добавлением зависимостей входного напряжения от времени. На рис. 8 представлен пример определения задержки.

На рис. 9 представлена зависимость задержки от частоты сигнала.

Видно, что задержка обратно пропорциональна частоте сигнала, это вероятно, является следствием инерционности процесса: при высоких частотах ионы не успевают мигрировать от одного электрода к другому, поэтому они проделывают малый путь за время, близкое к периоду сигнала. Таким образом, для частот 0,5...7 Гц и амплитуд управляющего напряжения 0,5...3 В при увеличении частоты наблюдается уменьшение задержки и амплитуды отклонения.

На зависимости (рис. 10) амплитуды перемещения от времени (в колебательном режиме) выявле-

на область, в которой вследствие инерционности движения катионов в мембране наблюдается несимметричность значений амплитуды относительно положения равновесия. Выход на рабочий режим происходит после 10...15 периодов колебаний. Результаты моделирования показали наличие задержки реакции актюатора на ~1/5 периода относительно управляющего сигнала.

В ходе исследования механических характеристик актюаторов с помощью численного моделирования в пакете "Comsol Multiphysics[®]" были получены аппроксимационные зависимости, позволяющие рассчитать максимальное смещение актюа-

Рис. 8. Пример использования графического метода определения задержки по зависимости амплитуды отклонения и управляющего сигнала от времени: 1 — отклонение конца актюатора; 2 — управляющий сигнал

Fig. 8. An example of the use of a graphic method for definition of a delay by the dependence of the deviation amplitude and the control signal on time: 1 - deviation of the end of the actuator; 2 - control signal

Рис. 9. Зависимость задержки от частоты сигнала амплитудой 3 В: f — частота; t — задержка *Fig. 9. Dependence of a delay on the frequency of the signal with the*

amplitude of 3 V: f - frequency; t - delay

3,0 X 2,5 Ds 2.0 1.5 1.0 mm 0.5 0,0 -0.5 -1.0 -1.5 -2 (5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

Рис. 10. Временная зависимость перемещения актюатора (сплошная линия) под действием управляющего сигнала (штриховая линия): X — перемещение конца актюатора; t — время; Ds — управляющий сигнал

Fig. 10. Time dependence of the displacement of the actuator (solid line) under the influence of the control signal (dashed line): X—displacement of the end of the actuator; t—time; Ds—control signal

тора при различных значениях коэффициента диффузии и начальной концентрации катионов.

Заключение

Выполненный комплексный анализ ИПМК-актюаторов, включая моделирование и экспериментальные исследования, позволил получить оценки зависимости амплитуды отклонения от амплитуды и частоты управляющего сигнала, а также оценить инерционные свойства актюатора (задержку перемещения относительно сигнала). Обобщая результаты, важные для инженерного проектирования микроробототехнических устройств, использующих ИПМК-актюаторы, необходимо отметить следующее:

— в диапазоне напряжений 0,5...3 В при частоте 1 Гц с увеличением амплитуды управляющего напряжения амплитуда отклонения актюатора монотонно возрастает: 0,5 мм при 0,5 В и 5,8 мм при 3 В;

— в диапазоне частот 0,5...7 Гц при амплитуде управляющего сигнала 3 В с увеличением частоты амплитуда отклонения монотонно уменьшается: 16 мм при 0,5 Гц и 0,9 мм при 7 Гц (после частоты 2 Гц амплитуда отклонения уменьшается незначительно);

 задержка отклика актюатора уменьшается с ростом частоты: 220 мс при 0,5 Гц и 40 мс при 7 Гц.

Следует отметить высокую степень соответствия результатов экспериментальных исследований и расчетных результатов в рамках разработанной математической модели.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ (проект № 16-19-00107).

Список литературы

1. Каленов В. Е., Бройко А. П., Корляков А. В., Хмельницкий И. К. и др. Микродвижители для микроробототехники // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12 (161). С. 41—46.

2. Корляков А. В., Лучинин В. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. Верещагина Л. О., Каленов В. Е., Крот А. И., Рыжкова А. В. Актюаторы на основе ионных полимер-металлических композитов // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 5. С. 277–285.

3. Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П., Верещагина Л. О., Каленов В. Е., Крот А. И., Лагош А. В., Перцова А., Рыжкова А. В. Разработка микроактюаторов на основе электроактивных полимеров для биомиметических робототехнических систем // Биотехносфера. 2015. № 6 (42). С. 41-47.

4. **Pugal D.** Physics based model of ionic polymer-metal composite electromechanical and mechanoelectrical transduction. Reno: University of Nevada, 2012.

5. **Shahinpoor M.** (ed.). Ionic Polymer Metal Composites (IMPCs): Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles. Vol. 1. UK, Royal Society of Chemistry, 2015.

6. Бройко А. П., Ленчук О. С. Анализ теплового состояния микросенсора, созданного на основе тонкопленочных технологий // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 2 (151). С. 45—48.

7. Khmelnitskiy I., Vereschagina L., Kalyonov V., Krot A., Korlyakov A. Performance improvement of an ionic polymermetal composite actuator by using DMSO as solvent // Proceedings of the 2016 IEEE North West Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (2016 ElConRusNW), February 2–3, 2016. St. Petersburg, Russia. P. 58–61.

8. Broyko A. P., Kalyonov V. E., Khmelnitskiy I. K., Korlyakov A. V., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Vereschagina L. O. Physics-Based Modeling and Simulation of Ionic Polymer— Metal Composite Actuators // Science for the Future: сб. материалов Первой ежегодной российской национальной конференции по нанотехнологиям, наноматериалам и микросистемной технике. Новосибирский государственный технический университет. 2016. С. 199—202.

9. Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Khmelnitskiy I. K., Broyko A. P., Korlyakov A. V. The Electromechanical Model of Ionic Polymer-Metal Composite Actuator // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), February 1–3, 2017. Moscow and St. Petersburg, Russia. P. 883–886.

10. Lagosh A. V., Broyko A. P., Kalyonov V. E., Khmelnitskiy I. K., Luchinin V. V. Modeling of IPMC Actuator // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElCon-Rus), February 1–3, 2017. Moscow and St. Petersburg, Russia. P. 916–918.

11. Khmelnitskiy I. K., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC Actuator Electrodes // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElCon-Rus), February 1–3, 2017. Moscow and St.Petersburg, Russia. P. 892–895.

A. P. Broiko, Ph. D., Senior Researcher, broyko@mail.ru, N. I. Alekseyev, D. Sc., Leading Researcher,

V. E. Kalenov, Engineer, A. V. Korlyakov, D. Sc., Director of Nanotechnology,

A. V. Lagosh, Specialist in Electronics, V. V. Luchinin, D. Sc., Director of ITs TsMID,

I. K. Khmelnitsky, Ph. D., Senior Researcher,

St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V. I. Ulyanov (Lenin), St. Petersburg, Russian Federation

Corresponding author:

Broiko Anton P., Ph. D., Senior Researcher, St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V. I. Ulyanov (Lenin), St. Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: broyko@mail.ru

IPMC Actuator: Model, Simulation and Analysis of the Processes

Received on July 04, 2017 Accepted on August 07, 2017

The authors propose an electromechanical model of the actuator based on an ionic polymer-metal composite (IPMC), according to which the mobile ions inside a polymeric membrane move under the influence of the electric field, creating an electroosmotic flow in the material and corresponding movement of the actuator. These physical effects are considered in a non-stationary mode and modeled in COMSOL Multiphysics software package. The mechanism of the actuation is analyzed and recommendations are given for designing of the microrobot-technical systems on the basis of the actuators of the given type.

Keywords: IPMC actuator, Nafion[®] 117 nano-exchange membrane, MF-4SK, model

For citation:

Broiko A. P., Alekseyev N. I., Kalenov V. E., Korlyakov A. V., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Khmelnitsky I. K. IPMC Actuator: Model, Simulation and Analysis of the Processes, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 242–251.

DOI: 10.17587/nmst.20.242-251

Introduction

Actuator based on the ionic polymer-metal composite (IPMC actuator) is a multilayered structure from an ion-exchange membrane (Nafion[®] 117 or MF-4SK) and two metal electrodes deposited on it from two sides.

IPMC actuators have unique properties [1-3], [7-11]:

- Operability in the water and air environment;
- Possibility to realize practically any kind of movement by varying the design of the actuator;
- High wear resistance and protection from the environment due to absence of the rotating and sliding parts.

The principle of operation of IPMC actuator is based on a redistribution of the ions in the ion-exchange membranes under the influence of the electric field (fig. 1). At that, the following processes take place [4, 5]:

- movement of the ions of one sign in the membrane under the influence of the external electric field leads to appearance of an electroosmotic flow of a liquid from the anode to the cathode;
- a superfluous liquid pressure is created at one of the electrodes;
- the pressure difference on the electrodes leads to a deformation of the membrane and displacement of the end of the actuator.

Problem statement

The aim of the work is research and complex analysis of the processes of operation of an IPMC actuator. Its key parameter is dependence of the amplitude of displacement on the control voltage in the stationary and non-stationary operation modes. The problem of definition of this displacement consists of three interlinked problems:

1) Distribution of the concentration of the ions in the membrane (diffusion problem);

2) Distribution of the electric potential in the membrane;

3) Bend of the console beam (the problem of mechanical displacement of IPMC actuator).

In case of integration of problems 1 and 2 it is possible to talk about an electrodiffusion model.

A two-dimensional model of IPMC actuator for solving of the set task is presented in fig. 2. Acceptability of the two-dimensional version is due to the small displacements of the actuator in the direction of 0Z in comparison with the displacements in the directions of 0X and 0Y.

Description of the processes and a mathematical model

Within the framework of the electrodiffusion model the ion-exchange membrane may be considered as a continuous homogeneous environment, in which a diffusion of the dot interacting particles takes place. The total flow of the ions, moving passively and independently in such an environment, is proportional to the concentration of the ions, their mobility and the force exerting influence on them. Thus, the transport of the charged particles in the ion-exchange membranes can be described by a flow of the cations, which is formed as a result of the processes of two types: migration, due to the applied external electric field, and diffusion:

$$j_{mig} = -z\mu FC\nabla\varphi;$$

$$j_{dif} = -D\nabla C,$$

where *z* – valency of an ion; *F* – Faraday constant; *D* – diffusion coefficient; *C* – concentration of the cations; μ – mobility of the cations; $\nabla \phi$ – potential distribution.

For description of a non-stationary transport of the cations in IPMC actuator the Nernst-Planck equation is used:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla (-D\nabla C - z\mu F C \nabla \phi) = 0.$$
(1)

For description of the diffusion, a system of two equations is used, one of which is the Nernst-Planck equation, and the second is the Poisson equation describing the distribution potential of $\nabla \varphi$:

$$-\nabla^2 \varphi = \frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0},\tag{2}$$

where ρ_e — charge density; ϵ — relative dielectric permeability of the environment; ϵ_0 — electric constant.

In the considered case for solving of the equation (1) the approach of a constant field is used — the approach based on the assumption of linearity of the variation of the electric potential or constancy of the field intensity in all the thickness of the membrane $(\partial \varphi / \partial x = \text{const})$, which corresponds to the equation (2).

The edge and initial conditions for solving of the differential equations (1) and (2) look like the following:

$$C|_{t=0} = C_{0}; \quad \varphi|_{y=0} = V^{-}; \quad \varphi|_{y=h} = V^{+};$$

$$\frac{\partial C}{\partial y}\Big|_{\substack{y=0\\y=h}} = 0; \quad \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{\substack{x=0\\x=l}} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x}\Big|_{\substack{x=0\\x=l}} = 0.$$

Thus, during solving of the electrodiffusion problem it is possible to assume that in the initial moment of time the concentration of the cations is equal to C_0 , electric potential φ is applied to the membrane and there is no flow of the charged particles through the borders of the membrane, i.e. the diffusion of the particles occurs exclusively inside the membrane.

Problem 3 — the problem of a bend of the console beam boils down to solving of the equation of the mechanical movement of the console from the isotropic material:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} - \nabla (S \nabla \mathbf{r}) = 0, \qquad (3)$$

where ρ – density of the material of the membrane; *S* – tensor of elasticity; *r* – displacement.

The edge and initial conditions for solving of the equation (3) look like the following:

$$\begin{aligned} r|_{t=0} &= 0; \quad r|_{x=0} = 0; \quad \frac{\partial r}{\partial x}\Big|_{x=1} = 0; \\ S_{yy}\frac{\partial r}{\partial y}\Big|_{y=h} &= F_V w; \quad S_{yy}\frac{\partial r}{\partial y}\Big|_{y=0} = -F_V w, \end{aligned}$$

where F_V – volume force; w – width of the membrane.

Thus, for solving of the problem of the mechanical movement of IPMC actuator it is possible to consider it as a beam (console) with a rigidly fixed its one end, influenced by the distributed force caused by the volume forces, arising due to a redistribution of the cations under the influence of the external electric field.

Interface of the electrodiffusion problem with the problem of the mechanical movement of IPMC actuator is carried out due to introduction of the volume force:

$$F_V = f(\rho_e) = \alpha \rho_e = \alpha F(C - C_0).$$

The value and the method of setting the force F_V are discussed in [4, 5].

Results of modeling and experimental research

Calculations were done by the method of the finite elements by means of COMSOL Multiphysics software package. The parameters of the membrane model are presented below:

Width of the actuator	5 mm
Length of the actuator	20 mm
Thickness of a polymeric membrane	183 µm
Thickness of an electrode	8 µm
Conductivity of an electrode	8.9 • 10 ⁶ S/m
Valency of ions	2
Diffusion coefficient of the cations	$0.31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Initial concentration of the cations	0.1 mole/l
Temperature of the environment	293 K
Coefficient of proportionality	10 ⁻⁴ N/C
Young modulus of the polymer	249 MPa
Poisson ratio of the polymer	0.478
Polymer density	1978 kg/m ³
Effective dielectric permeability of the	
polymer	2 mF/m

Fig. 3 presents a comparison of the calculation data and the experimental data for the model with the parameters presented above. It is visible, that they converge within the limits of an error, which does not exceed 7 %. Such a spread of the experimental data is due to the error arising during recalculation of the laser output voltage in the displacement of the actuator.

Dependence of the maximal displacement on the amplitude of the control signal. When IPMC actuators are used in the moving (floating) micro-robot devices, one of the important indicators directly influencing the mobility of the device in a liquid environment is the maximal displacement of an end of the actuator, which plays the role of a fin in such devices.

For determination of the dependence of the maximal displacement on the amplitude of the control voltage a series of numerical experiments were carried out with the amplitudes of the control voltage of 0.5...3 V at the fixed frequency of 1 Hz (sinusoidal signal). As a result a family of the curves illustrating the time dependence at signals with different amplitudes (fig. 4) was received.

It is visible, that in the first two or three periods of the signal the displacement amplitude is considerably higher (up to 200 %), than in the subsequent ones. The reason for this can be a uniform distribution of the ions inside the membrane during the initial moment of time. At that, during the first moments of the experiment the average way, which the cations had to pass from their starting position to the electrode, equals to a half of the height of the membrane (l/2), provided that the sum of the time of delay of the actuator's response (τ)

and the time necessary to overcome this way (t_S) , is not more than the period of signal T_U :

$$t + t_S \le T_U,$$

where $T_U = 1/f$.

In case of a signal variation the cations are compelled to be displaced to the opposite electrode, and in this case their way will be approximately equal to *l*. Accordingly, not all the cations will reach the electrode, owing to what the bend will decrease. It is possible to assume, that this will last until the system comes to a stationary condition, at which the number of the cations, reaching the electrodes, will be constant. If this assumption is true, at a low signal frequency (at a big period of the control signal) such a behaviour will not be observed: from the very beginning all the cations will have enough time to pass the way *l*, i.e. the following condition will be satisfied:

$$\tau + t_S \ll T_U.$$

For verification of the given assumption a numerical experiment was done with the control signal of 1.5 V and frequency of 0.1 Hz (fig. 5); the experiment time was 80 s (8 signal periods).

It is visible, that the experiment confirmed the assumption about the nature of the given effect: at the frequency of 0.1 Hz and signal amplitude of 1.5 V the effect was not observed. This feature should be taken into account in the development of the devices incorporating IPMC actuators.

Proceeding from the above, it is necessary to consider two values of the actuator's displacement:

- The maximal displacement of the end of the actuator during the first period (the maximal amplitude of deviation);

- Displacement of the actuator's end in the established mode (average amplitude of deviation).

On the basis of the received data the graphic dependences were constructed of the maximal amplitude of deviation and the average amplitude of deviation on the amplitude of the control signal (fig. 6).

It is visible, that the maximal and average amplitudes of deviation monotonously increase with an increase of the amplitude of the control signal. The character of the dependences is close to the linear one in the considered range of voltages at the signal frequency of 1 Hz. This can be explained by the fact that with an increase of the potential difference between the electrodes the forces of interaction between the electrodes and the charged ions increase proportionally.

Dependence of the amplitude of deviation on the signal frequency. For definition of the dependence of the maximal amplitude of deviation on the signal frequency a series of computing experiments were done with various frequencies in the range from 0.5...7 Hz at the fixed amplitude of the control signal of 3 V (fig. 7).

It is visible, that the maximal and average amplitudes of deviation are inversely proportional to the signal frequency, which is connected with the lag effect of the cations transfer process. Reduction of the frequency causes a sharp growth of the amplitudes of deviation, while an increase of the frequency causes a decrease of the amplitudes of deviation (the cations have no sufficient time to migrate to the electrode). This feature should be considered in designing of the micro-robotic devices, because in case of a prolonged influence of the control signal (constant or quasiconstant) a mechanical destruction of the electrodes is probable.

Delay of deviation in relation to the control signal. During development of any control device it is necessary to know, how quickly it will respond to the control signal. For a quantitative description of this characteristic it is possible to use a time delay of deviation in relation to the control signal. In this connection the problem of definition of a time delay of deviation in relation to the control voltage was approached. This delay can be defined by the graphic dependences of the control signal and deviation on time. The given parameter should depend on the frequency because of the lag effect of the process. For solving of this problem the results received earlier with addition of the dependences of the input voltage on time were used. Fig. 8 presents an example of definition of a delay.

Fig. 9 presents dependence of a delay on the signal frequency.

It is visible, that a delay is inversely proportional to the signal frequency, which, probably, is a consequence of the lag effect of the process: at high frequencies the ions have no sufficient time to migrate from one electrode to the other one, therefore, they make a small way in the time close to the period of the signal. Thus, for the frequencies of 0.5...7 Hz and the amplitudes of the control voltage of 0.5...3 V in case of an increase of the frequency a reduction of the delay and of the amplitude of deviation are observed.

In the dependence (fig. 10) of the amplitude of displacement on time (in the oscillatory mode) an area was discovered, in which, owing to the lag effect of the movement of the cations in the membrane, an asymmetry of the values of the amplitude in relation to the balance position is observed. The operating mode occurs after 10...15 periods of fluctuations. Results of modeling demonstrated presence of a reaction delay of the actuator for $\sim 1/5$ of the period in relation to the control signal.

During research of the mechanical characteristics of the actuators by means of a numerical modeling in Comsol Multiphysics[®] package the approximation dependences were received, allowing us to calculate the maximal displacement of the actuator at various values of the diffusion coefficient and the initial concentration of the cations.

Conclusion

The implemented complex analysis of the IPMC actuators, including modeling and experimental research, allowed us to receive estimations of the dependence of the deviation amplitude on the amplitude and frequency of the control signal, and also to estimate the inertial properties of the actuator (a delay of displacement in relation to the signal). Generalizing the results, important for engineering designing of the micro-robot devices using IPMC actuators, it is necessary to underline the following:

— In the range of voltages of 0.5...3 V at the frequency of 1 Hz with an increase of the amplitude of the control voltage the deviation amplitude of an actuator monotonously increases: 0.5 mm at 0.5 V and 5.8 mm at 3 V;

— In the range of frequencies of 0.5...7 Hz at the amplitude of the control signal of 3 V with an increase of the frequency the deviation amplitude decreases monotonously: 16 mm at 0.5 Hz and 0.9 mm at 7 Hz (after the frequency of 2 Hz the amplitude of deviation decreases insignificantly); — The response delay of an actuator decreases with the growth of the frequency: 220 ms at 0.5 Hz and 40 ms at 7 Hz.

We should point out a high degree of correspondence of the results of the experimental research and the calculation results within the framework of the developed mathematical model.

The research was done within the framework of RNF grant (project number 16-19-00107).

References

1. Kalyonov V. E., Broyko A. P., Korlyakov A. V., Khmelnitskiy I. K. i dr. Mikrodvizhiteli dlya mikrorobototehniki, *Nanoi mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 12 (161), pp. 41–46 ((in Russian).

2. Korlyakov A. V., Luchinin B. V., Khmelnitsky I. K., Broyko A. P. Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Krot A. I., Ryizhkova A. V. Aktyuatoryi na osnove ionnyih polimer-metallicheskih kompozitov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2016, vol. 18, no. 5, pp. 277–285 (in Russian).

3. Korlyakov A. V., Khmelnitsky I. K., Broyko A. P., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Krot A. I., Lagosh A. V., Pertsova A., Ryizhkova A. V. Razrabotka mikroaktyuatorov na osnove elektroaktivnyih polimerov dlya biomimeticheskih robototehnicheskih system, *Biotehnosfera*, 2015, no. 6 (42), pp. 41–47 (in Russian).

4. **Pugal D.** *Physics based model of ionic polymer-metal composite electromechanical and mechanoelectrical transduction.* University of Nevada, Reno, 2012.

5. Shahinpoor M. (ed.). *Ionic Polymer Metal Composites* (*IMPCs*): Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles, vol. 1. Royal Society of Chemistry, UK, 2015.

6. Broyko A. P., Lenchuk O. S. Analiz teplovogo sostojanija mikrosensora, sozdannogo na osnove tonkoplenochnyh tehnologij, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 2 (151), pp. 45–48 (in Russian).

7. Khmelnitskiy I., Vereschagina L., Kalyonov V., Krot A., Korlyakov. A. Performance improvement of an ionic polymermetal composite actuator by using DMSO as solvent, *Proc. of the* 2016 IEEE North West Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (2016 ElConRusNW), February 2–3, 2016. St. Petersburg, Russia, 2016, pp. 58–61.

8. Broyko A. P., Kalyonov V. E., Khmelnitskiy I. K., Korlyakov A. V., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Vereschagina L. O. Physics-Based Modeling and simulation of Ionic Polymer—Metal Composite Actuators, *Science for the Future: Pervaya ezhegodnaya rossijskaya natsional'naya konferentsiya po nanotekhnologiyam, nanomaterialam i mikrosistemnoj tekhnike*, Novosibirskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, 2016, pp. 199–202.

9. Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Khmelnitskiy I. K., Broyko A. P., Korlyakov A. V. The Electromechanical Model of Ionic Polymer-Metal Composite Actuator, *Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus)*, February 1–3, 2017. Moscow and St. Petersburg, Russia, 2017, pp. 883–886.

10. Lagosh A. V., Broyko A. P., Kalyonov V. E., Khmelnitskiy I. K., Luchinin V. V. Modeling of IPMC Actuator, *Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus)*, February 1–3, 2017. Moscow and St. Petersburg, Russia, 2017, pp. 916–918.

11. Khmelnitskiy I. K., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC Actuator Electrodes, *Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus)*, February 1–3, 2017, Moscow and St. Petersburg, Russia, 2017, pp. 892–895.

УДК 621.38

Камалджит Сингх, ISRO Satellite Centre, Бангалор, Н. Синха, науч. сотр. каф. аэрокосмической инженерии, ИИТ, Maдpac, kamaljs@isac.gov.in, ae16s018@ mail.iitm.ac.in

МЕТОДОЛОГИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ МЭМС-ДАТЧИКОВ ВЛАЖНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА

Поступила в редакцию 04.12.2017

МЭМС-датчики влажности для исследования атмосферы часто допускают ошибки измерения в жестких условиях окружающей среды. Это требует принятия надлежащих мер для уменьшения числа ошибок, возникших при многократном тестировании, и обеспечения повторяемости результатов. В данной работе предложена методика испытаний, которая может привести к повышению производительности датчика с точки зрения линейности и повторяемости результатов измерений. Процесс изготовления датчика разделен на разные этапы и проводится подробный анализ схемы последовательности испытаний. Это обеспечивает минимизацию ошибок, подтвержденную данными радиозондов при полетах на воздушном шаре.

Ключевые слова: МЭМС, датчик влажности, характеристика, повторяемость

Введение

Радиозонд на воздушном шаре прогнозирует поведение атмосферы в ее верхних слоях на высоте около 30 км, обеспечивая данные о давлении, влажности, температуре и скорости ветра. Точное прогнозирование атмосферы является необходимым условием для определения погодных условий с высокой точностью [1].

Традиционные методы, используемые для этой цели, несколько громоздки, дорогостоящи и склонны к ошибкам, однако теперь МЭМС-(микроэлектромеханические системы) датчики, используемые для прогнозирования атмосферных условий, имеют небольшой размер и обеспечивают хорошую повторяемость результатов измерений. МЭМС это технология создания миниатюрных механических устройств или систем резистивного, либо емкостного типа.

Влажность воздуха является одним из основных параметров атмосферы, который широко используется в метеорологии, сельском хозяйстве и производстве [2]. Обычные датчики влажности стоят дорого и громоздки, но МЭМС-датчики влажности на основе кремния совместимы со стандартной технологией изготовления КМОП ИС и относительно дешевы за счет серийного производства. Эти датчики основаны на изменении диэлектрической проницаемости за счет проникновения влаги, приводящей к изменению емкости. Емкостные датчики влажности, в основе которых лежат полиимидные диэлектрические слои, являются предпочтительными вследствие низкого энергопотребления, линейного отклика и низкого температурного коэффициента. Полиимидный тип гигроскопического материала, имея высокие чувствительность, термическую стабильность, сопротивление к большинству химикатов, совместим со стандартной технологией изготовления КМОП ИС. Датчик влажности на емкостной основе может быть реализован путем укладки электродов горизонтально или вертикально. Вертикальная структура дает лучшие результаты с точки зрения номинальной емкости и чувствительности. Эта структура включает два металлических слоя, и емкость регулируется толщиной полиимида и перфорацией в верхнем электроде [3].

Данная статья основана на детальном экспериментальном исследовании, проведенном в целях анализа поведения датчика влажности, применяемого для атмосферных исследований, и методики тестирования для улучшения линейности и уменьшения повторяемости ошибок датчика. Экспериментальные данные собраны по результатам летных испытаний датчиков влажности на борту радиозондового воздушного шара. Данные собирали в разные временные интервалы и на разных высотах для анализа поведения датчика и определения погрешности измерений, большей требуемого значения.

Структура сенсора

Датчик состоит из вертикального конденсатора (металл — диэлектрик — металл), структуры со встроенным титановым микронагревателем, как показано на рис. 1 (см. третью сторону обложки). Чувствительный слой состоит из полиимида, который изменяет диэлектрическую проницаемость в зависимости от содержания влаги. Микронагреватель встроен в датчик влажности для ускорения времени отклика и подготовки к следующему измерению [3]. Нагревательные элементы под датчиком инициализируются для удаления поглощенной и замороженной влаги. Относительную диэлектрическую проницаемость полиимидной плен-

ки можно описать с помощью эмпирического уравнения Лооэнги [4]:

$$\varepsilon_{S} = [\gamma(\varepsilon_{w}^{1/3} - \varepsilon_{p}^{1/3}) + \varepsilon_{p}^{1/3}]^{3}$$

где γ — объем воды в пленке; ε_p диэлектрическая проницаемость полиимида; є_w — диэлектрическая постоянная воды.

Датчик изготовлен в соответствии со стандартным технологическим процессом КМОП, и для металлизации использованы методы распыления и испарения [4]. Аналитические расчеты предсказывают номинальную емкость 22-24 пФ при общем выходе годных >80 % с использованием разработанного процесса [5]. Диапазон измерения относительной влажности разработанных датчиков составляет от 5 до 95 % и время отклика менее 5 с. Датчик обеспечивает точность, линейность, повторяемость и гистерезис <5 % в любых условиях.

Рис. 2. Изображение пластины Fig. 2. Mapping of the wafer

Кремниевая пластина с МЭМС-датчиками влажности на основе полиимида показана на рис. 2.

Основная проблема датчика — это ошибки при повторном измерении и для их минимизации должны использоваться другие варианты, помимо стандартной коррекции сигналов и калибровки. Критическим аспектом, ответственным за ошибку измерений, является нелинейное поведение полиимидного слоя при уровне влажности 85 %, когда происходит внезапное нелинейное увеличение выходного напряжения.

Методология тестирования

Калибровка и температурная компенсация (от 0 до 50 °C) приборов осуществляются с помощью коммерческой ИС. На рис. 3 (см. третью сторону обложки) показана реакция датчика до и после компенсации при различной температуре окружающей среды.

Испытания показывают, что датчики имеют дрейф более 15 % в реальных условиях. Это свидетельствует о том, что компенсация, осуществляемая на земле, не обеспечивается условиями эксплуатации. Был проведен подробный анализ причин дрейфа показаний, на основе которого сделан вывод о том, что основным источником этого явления является полиимид. Проведены различные тесты для полиимида, такие как в работе [6]: высокотемпературное хранение, температурный цикл, высокотемпературная эксплуатация.

В ходе каждого испытания полиимид подвергался спеканию и регидратации. Температура спекания 80 °C сопровождается регидратацией на 70 % при комнатной температуре, которая выбрана для стабилизации полиимида. После проведения указанных температурных испытаний, более чем 50 % устройств показывают погрешность >5 %. Процент ошибок значительно увеличивается после цикла стабилизации, как показано на рис. 4. На следующем этапе снова проводятся испытания с более длительной продолжительностью и большим числом температурных циклов по сравнению с предыдущими. После этих испытаний повторяется цикл спекания и регидратации, называемый циклом стабилизации. Цикл стабилизации помогает полиимиду выдержать воздействие высокой температуры.

Устройства, которые проходят с ошибкой <5 %, выбираются для дальнейших испытаний, позволяющих получить выход годных >50 % и соответствующих требуемым характеристикам при высокой влажности.

Стабилизационные процедуры

В связи с повышенной погрешностью повторяется стабилизационный цикл для увеличения про-

Fig. 4. Initial error plot (a) and error enhancement after first stabilization cycle (b)

центного выхода устройств после первоначальных испытаний. Выполняются различные стабилизационные процедуры, исследуются их характеристики. Проводятся следующие тесты: высокая температура хранения, температурный цикл, высокая температура работы при относительной влажности от 20 до 90 % с временем выдержки 30 мин. После каждого испытания проводится спекание и регидратация. Отмечается, что длительные спекание и регидрация не обеспечивают желаемого снижения погрешности, поэтому план испытаний пересматривается и выполняется один и тот же стабилизационный цикл дважды, что значительно снижает погрешность за счет правильной насыщенности полиимида, как показано на рис. 5.

Обсуждение

В работе подробно рассматривается методика снижения существующих ошибок МЭМС-датчиков влажности на основе полиимида для атмосферных измерений. Поведение полиимидных сенсоров нелинейно при определенных уровнях относительной влажности, что приводит к большой

Рис. 5. Уменьшение ошибки в связи с предложенным циклом стабилизации

Fig. 5. Error reduction due the proposed stabilization cycle

повторяющейся погрешности измерений. Отсутствие средств моделирования, способных предсказать реакцию при определенных условиях окружающей среды, ставит ограничение на корректировку показаний с помощью компенсационной электроники. Экспериментально испытано несколько устройств на земле в условиях, близких к поведению в атмосфере. Тем не менее наблюдаемый дрейф показаний намного выше указанных значений. Внедрение предлагаемого стабилизационного цикла повышает

производительность устройства, приводя к значительному уменьшению дрейфового значения ошибки. Полетные испытания указывают на эффективность датчиков после использования предложенного метода стабилизации. Предлагаемая методика может варьироваться в зависимости от производства и выбора полиимида. Авторы считают, что такой анализ приведет к гораздо лучшей точности, как правило, связанной с применением полиимидного датчика влажности, изготовленного с использованием технологии MEMS.

Авторы благодарят различных специалистов DOS, особенно Ш. Сатянараяна, который поддержал эту работу, и заместителя директора и директора за их постоянную заботу.

Список литературы

1. **Madou M.** Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization. NY: CRC Press, 2002.

2. Dokmeci D., Najafi K. A high sensitivity polyimide capacitive humidity relative humidity sensor for monitoring anodically bonded hermetic micro packages // Journal of Micro-Electromechanical Systems. 2001. Vol. 10. P. 197–204.

3. **Kamaljeet Singh, Nirmal A. V., Sharma S. V.**, Investigation of drift phenomena observed in Platinum thin film based temperature sensor for metrological applications // 2nd National Conference on Recent Developments in Electronics (NCRDE 2017). Delhi, February 17–18, 2017.

4. Baliga B. N., Kamaljeet Singh, Kavitha V., Navneet Verma, Nayak M. M., Nagachenchaiah K., Lakshmeesha V. K. Liquid Level Sensing using Planar Inter-digitated Electrodes Employing CMOS Process // Sensors & Transducers. 2015. Vol. 186, N. 3. P. 79–84.

5. Baliga B. N., Tiwari D. N., Kamaljeet Singh, Sanjay Verma, Nagachenchaiah K. Effect of Polyimide Variation and its Curing Temperature on CMOS Based Capacitive Humidity Sensor and Characterization of Integrated Heater // Sensors & Transducers. 2009. Vol. 103, N. 4. P. 144–154.

6. **Kamaljeet Singh, Nirmal A. V.** Reliability Aspects in RF-MEMS Circuits for Space Applications // Journal of Engineering And Technology Research. 2016. Vol. 4, N. 6. P. 1–11.

Kamaljeet Singh, ISRO Satellite Centre, Bangalore **Sinha N.**, Research Scholar, Dept of aerospace engineering, IIT Madras, kamaljs@isac.gov.in, ae16s018@mail.iitm.ac.in

Corresponding author: Kamaljeet Singh, Ph. D., Systems Engineering Group, ISRO Satellite Centre, Bangalore, e-mail: kamaljs@isac.gov.in

Methodology for Overcoming Repatability Errors in Polyimide Based Mems Humidity Sensor

Received on December 04, 2017 Accepted on December 18, 2017

MEMS based humidity sensors for atmospheric studies are prone to repeatability errors at stringent environmental conditions. This needs a proper methodology to be adopted overcoming the errors encountered in multiple testing and ensuring repeatability of the results. This article proposes characterization procedure and deduces the methodology that can result in better performance of the sensor in terms of linearity and repeatability. The characterization of the sensor process is segregated into different stages and detailed analysis is carried out before charting out the test sequence. This results in the minimization of the errors which is further corroborated with the flight data.

Keywords: MEMS, humidity sensor, characterization, repeatability

For citation:

Kamaljeet Singh, Sinha N. Methodology for Overcoming Repatability Errors in Polyimide Based Mems Humidity Sensor, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 252–256.

Introduction

Balloon based radiosonde predicts the atmospheric behaviour in upper atmosphere within an altitude of around 30 km providing the data of pressure, humidity, temperature and wind velocity. Accurate atmospheric prediction is pre-requisite for predicting the weather conditions with high accuracy [1]. Traditional techniques employed for the same are bulkier, costlier and are prone to errors so now a days MEMS (microelectro mechanical system) based sensors are employed to predict the atmospheric conditions which are having small size and repeatable. MEMS is a method to create miniaturized mechanical devices or systems and are primarily either resistive types or capacitive type. Humidity is one of the basic atmospheric parameter and are widely used in application related to meteorology, agriculture and manufacturing areas [2]. Conventional humidity sensors are expensive and bulkier but MEMS based silicon humidity sensors are compatible to standard CMOS IC processing and are relatively cheaper due to batch fabrication. These sensors are based on the permittivity variation due to humidity sensing resulting in capacitance change. Capacitive based humidity sensors, which are based on polyimide dielectric layer, are preferred due to low power consumption, linear output response and low temperature coefficient. Polyimide is a type of hygroscopic material having the inherent advantages of high sensitivity, high thermal stability, high resistance to most chemicals and compatibility with the standard IC fabrication technology. Capacitive based humidity sensor can be realized by laying the electrodes horizontally or vertically. The vertical structure gives better results in terms of nominal capacitance and sensitivity. This structure involves two metal layers and capacitance is governed by the thickness of the polyimide and the perforation in the top electrode [3].

This article is based on the detailed experimental study carried out to analyze the behaviour of humidity sensor employed for atmospheric studies and purposes test methodology to improve the linearity and repeatability errors encountered in the sensor. Experimental data is collected from the flight trials of the humidity sensors on board the radiosonde balloon for carrying out the atmospheric studies. The data is collected at various time intervals and at various heights to analyze the behaviour which shows repeatability error more than the specified value. The article is segregated into various sections such as sensor structure, testing methodology, error analysis and proposed plan.

Sensor Structure

The sensor consists of vertical capacitor (metal insulator metal) structure with an inbuilt titanium microheater as shown in Fig. 1 see the 3rd side of cover. The sensing layer consists of a polyimide which changes its dielectric constant with moisture content. Micro heater is incorporated in the humidity sensor to improve the response time [3]. The heater elements underneath the sensor are initialized to remove the absorbed and frozen moisture from the sensor. The relative dielectric constant of the polyimide film can be described using Looyenga's empirical equation [4]

$$\varepsilon_{S} = [\gamma(\varepsilon_{w}^{1/3} - \varepsilon_{p}^{1/3}) + \varepsilon_{p}^{1/3}]^{3},$$

where γ is the fractional volume of water in the film, ε_p the dielectric constant of polyimide and ε_w is the dielectric constant of water.

The structure is fabricated with the standard CMOS process and both sputtering and evaporation techniques are used for metallization [4]. The analytical calculations predict the nominal capacitance to be 22...24 pF with the overall yield of > 80 % using the developed process [5]. The main parameters of the sensors are range, resolution, accuracy and response time. Range of the developed sensor is from 5 to 95 % and response time of less than 5 s is achieved. Accuracy of the sensor encompasses linearity, repeatability and hysteresis which should be <5 % in all conditions.

Fig. 2 shows mapping of the wafer.

The main concern in the RH sensor device is the repeatability error for which methodology to be charted out to minimize the effect of the sensor variation apart from the corrections in the signal conditioning. The critical aspects responsible for the repeatability error are the non-linear behaviour of polyimide sensing layer at the humidity level of 85 % where there is a sudden increase in output which is highly non-linear.

Testing Methodology

Calibration and temperature compensation (0 to 50 °C) of the devices are carried out with the commercial available IC. The graph on fig. 3, see the 3^{rd} side of cover, shows the response of the devices before and after compensation at ambient temperature.

The trials show that the sensors drift more than 15% in actual conditions which indicates that the compensation carried out at ground is far from actual conditions which needs to be analyzed. To overcome this phenomena, a detailed cause analysis is carried out which indicated polyimide benhaviour reponsibler for this phenomena and various tests are charted out such as [6]: high temperature storage, temperature cycling, high temperature operation.

Each test is followed by the baking and rehydration before proceeding with next testing. Baking temperature of 80 °C is followed by room temperature re hydration at 70 % which is selected for polyimide stabilization. After carrying out the above plan more than 50 % devices shows error of >5 % as shown in fig. 4. Error percentage is considerably increased with the stabilization cycle. Next stage is again repeating the environmental tests with longer duration and more temperature cycles compared to the earlier one. These tests are followed again by the baking and rehydration cycle termed as stabilization cycle. The stabilization cycle helps the polyimide to tolerate the elongated exposure to high temperature and high humidity

The devices are segregated and those devices passing with the error <5 % is chosen for further trials for which yield is achieved around >50 % meeting the desired specifications.

Stabilization Procedure

Due to the above phenomena of increased error the stabilization cycle is revisited to increase the pass percentage of the devices after initial tests. Various stabilization treatments are given to the devices and their performances are examined. The following tests such as: high temperature storage, temperature cycling, high temperature operation with humidity cycling from 20 to 90 % RH with 30 min dwell time is provided to the devices. After every test baking and rehydration is carried out. The same stabilization cycle along with baking and re-hydration is performed twice to ensure polyimide saturation. It is noted that prolong baking and rehydration is not having desired error reduction so the plan is revisited and same cycle twice is carried out which reduced the error considerably due to proper saturation of the polyimide as shown in Fig. 5.

Discussions

The article details the methodology to overcome the inherent errors in polyimide based MEMS humidity sensors for atmospheric applications. Polyimide sensing behavior is nonlinear at certain relative humidity levels resulting in huge error which is non-repeatable. Further lack of simulation tools which can predict the response at certain environmental conditions put constraint to correct the performance with the compensation electronics. Authors collected the data from multiple trials and replicating at ground to predict the device behavior. Multiple devices are experimentally tested at ground with the conditions co-relating with the atmospheric behavior. It is observed that the error occurring after compensation is primarily due to polyimide behavior for which stabilization cycle to be provided. Still the drifts observed are far above the specified values. Introduction of the proposed stabilization cycle improves the device performance resulting in the considerable improvement in the drift value. Flight trials indicate the sensors performance at par with the imported one after the introduction of the proposed plan. The proposed plan is specific to the process and may vary with the foundry and the selection of the polyimide. Authors believe that this analysis will result in much better accuracy generally associated with the polyimide based humidity sensor using MEMS technology.

Authors thank various people in DOS particularly Sh Satyanarayan who supported this activity and specially Deputy Director and Directors for all the encouragement.

References

1. **Madou M.** Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization, NY, CRC Press, 2002.

2. Dokmeci D., Najafi K. A high sensitivity polyimide capacitive humidity relative humidity sensor for monitoring anodically bonded hermetic micro packages, *Journal of Micro-Electromechanical Systems*, 2001, vol. 10, pp. 197–204.

3. Kamaljeet Singh, Nirmal A. V., Sharma S. V., Investigation of drift phenomena observed in Platinum thin film based temperature sensor for metrological applications, *2nd National Conference on Recent Developments in Electronics (NCRDE 2017)*, Delhi, February 17–18, 2017.

4. Baliga B. N., Kamaljeet Singh, Kavitha V., Navneet Verma, Nayak M. M., Nagachenchaiah K., Lakshmeesha V. K. Liquid Level Sensing using Planar Inter-digitated Electrodes Employing CMOS Process, *Sensors & Transducers*, 2015, vol. 186, no. 3, pp. 79–84.

5. Baliga B. N., Tiwari D. N., Kamaljeet Singh, Sanjay Verma, Nagachenchaiah K. Effect of Polyimide Variation and its Curing Temperature on CMOS Based Capacitive Humidity Sensor and Characterization of Integrated Heater, *Sensors & Transducers*, 2009, vol. 103, no. 4, pp.144-154.

6. **Kamaljeet Singh, Nirmal A. V.** Reliability Aspects in RF-MEMS Circuits for Space Applications, *Journal of Engineering and Technology Research*, 2016, vol. 4, no. 6, pp. 1–11.

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 Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.02.2018. Подписано в печать 26.03.2018. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0418. 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**

Рисунки к статье Камалджит Сингха, Н. Синха

«МЕТОДОЛОГИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ МЭМС-ДАТЧИКОВ ВЛАЖНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА»

Kamaljeet Singh, N. Sinha

«METHODOLOGY FOR OVERCOMING REPATABILITY ERRORS IN POLYIMIDE BASED MEMS HUMIDITY SENSOR»

 Рис. 1. Вид сверху (а) и поперечное сечение (b) датчика влажности [5]
 Fig. 1. Top (a) and cross section view (b) of the humidity sensor [5]

Рис. 3. Зависимость выходного напряжения датчика от относительной влажности воздуха при разной температуре: *a* – перед компенсацией; *b* – после компенсации

Fig. 3. Sensor performance: a – before compensation; b – after compensation

Рисунки к статье А. В. Сударева, В. Г. Конакова

«ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫСОКОЭКОНОМИЧНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ЭНЕРГЕТИКИ – ОСВОЕНИЕ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

A. V. Sudarev, V. G. Konakov

«PROSPECTS FOR HIGHLY EFFICIENT ECOLOGICALLY CLEAN POWER ENGINEERING DEPEND ON MASTERING OF THE ADDITIVE TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF THE GAS TURBINE ENGINES FROM HIGH-TEMPERATURE STRUCTURAL CERAMIC MATERIALS»

Рис. 1. Существующие конструкционные решения. Блок высокого давления неохлаждаемого КГТД мощностью 2,5 МВт, *T* = 1623 К (1350 °C), Мингазпром, Россия [4-6], из ККМ изготовлены: *а* – сопловые лопатки; *b* – элементы рабочих лопаток; *c* – входная улитка; *d* – облицовка газоходов

Fig. 1. The existing design solutions. The unit of a high pressure of an uncooled CGTE with capacity of 2.5 MW, T=1623 K (1350 °C), Mingazprom, Russia [4–6], the following parts are made from CCM: a - nozzle blades; b - elements of the working blades; c - input snail; d - facing of the gas flues

Рис. 2. Сравнение: эффективности (КПД ŋ) (*a*) и экологичности (эмиссия NO_x) (*b*) металлических ГТД и КГТД: *1* – Solar Turbine, Centaur 50S, без ВП; *2* – Kawasaki, CGT-302 с металлическим ВП; *3* – Центр Бойко, КГТД-2,5 с керамическим ВП (◆ – простой цикл (без ВП), ■ – цикл с ВП)

Fig. 2. Comparison of the efficiency (coefficient of efficiency η) and ecological compatibility (emission of NOx) (b) of the metal GTE and CGTE: 1 – Solar Turbine, Centaur 50S, without VP; 2 – Kawasaki, CGT-302 with a metal VP; 3 – Boyko Center, CGTE-2.5 with a ceramic VP (\blacklozenge – simple cycle (without VP), \blacksquare – cycle with VP)