



УДК 544.6.076

DOI: 10.22184/NanoRus.2019.12.89.591.595

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ НА КОЭФФИЦИЕНТ НЕЛИНЕЙНЫХ ИСКАЖЕНИЙ ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

## STUDYING ELECTROMIGRATION AND TOTAL HARMONIC DISTORTION IN PLANAR ELECTROCHEMICAL TRANSDUCERS

ЖЕВНЕНКО ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ<sup>1,2,3</sup>

DmitryZhev@yandex.ru

ZHEVNENKO DMITRY A.<sup>1,2,3</sup>

DmitryZhev@yandex.ru

ГОРНЕВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ<sup>2,3</sup>GORNEV EVGENY S.<sup>2,3</sup>КУЗЬМЕНКО ВАЛЕНТИН ОЛЕГОВИЧ<sup>3</sup>KUZMENKO VALENTIN O.<sup>3</sup>ДУДКИН ПАВЕЛ ВАЛЕНТИНОВИЧ<sup>1,3</sup>DUDKIN PAVEL V.<sup>1,3</sup>ЖАБИН СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ<sup>3</sup>ZHABIN SERGEY N.<sup>3</sup>КРИШТОП ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА<sup>1</sup>KRISHTOP TATIANA V.<sup>1</sup>КРИШТОП ВЛАДИМИР ГРИГОРЬЕВИЧ<sup>1,4</sup>KRISHTOP VLADIMIR G.<sup>1,4</sup><sup>1</sup>ООО «Сейсмотроника»

Россия, г. Москва, Долгопрудненское ш., 3

<sup>2</sup>АО «НИИМЭ»

124460, г. Москва, г. Зеленоград,

1-й Западный проезд, 12, стр. 1

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

141701, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

<sup>4</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН

142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

<sup>1</sup>Seismotronics LLC

3 Dolgoprudnenskoye Highway, Dolgoprudny, 141700

<sup>2</sup>Molecular Electronics Research Institute JSC bld. 1, 12 1st Zapadny Lane, Zelenograd, Moscow, 124460, Russia<sup>3</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, 141701, Russia

<sup>4</sup>Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of RAS

6 Ac. Ossipyana St., Chernogolovka, 142432, Russia

Исследовано влияние электромиграции на основные характеристики планарных электрохимических систем различных геометрий. Смоделированы процессы переноса в электрохимическом преобразователе, вычислены ВАХ, АЧХ и КНИ системы, получены количественные оценки величины несимметричного электромиграционного потока и его влияние на коэффициент нелинейности системы.

**Ключевые слова:** планарный электрохимический преобразователь; электромиграция; нелинейные эффекты; передаточная функция; диффузионный перенос.

The paper highlights electromigration influence on main characteristics of planar electrochemical systems with different parameters. The transporting processes have been simulated, current–voltage characteristic, transfer function and THD have been calculated, and quantitative estimates of the magnitude of the asymmetric electromigration flow and its effect on the nonlinearity coefficient of the system have been obtained.

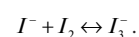
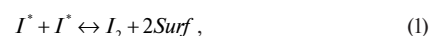
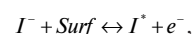
**Keywords:** planar electrochemical transducer; electromigration; nonlinear effects; transfer function; diffusion transfer.

Электрохимические преобразователи (ЭХП) преобразуют внешние механические сигналы в электрический ток посредством механизмов электрохимического ионного переноса. ЭХП имеют преимущество перед МЭМС и пьезодатчиками в инфразвуковом и субгерцевом диапазонах [1, 2] по чувствительности и уровню собственных шумов. Микроэлектронная технология производства ЭХП очень перспективна [3].

ЭХП — это набор электродов, погруженный в раствор трехкомпонентного электролита (рис. 1). Электролит представляет собой раствор KI на водной основе с небольшой добавкой избытка I<sub>2</sub>. В водном растворе йодид калия растворяется,

создавая положительные K<sup>+</sup>- и отрицательные I<sup>-</sup>-ионы, а дополнительный йод образует избыток ионов I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

На электроды подается опорное напряжение, инициируя обратимую электрохимическую реакцию [1, 2]:



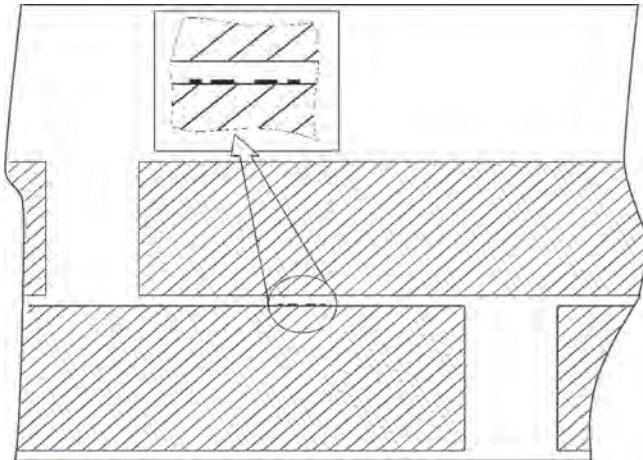


Рис. 1. Пример структуры электродов в планарном МЭП

В результате электрохимической реакции в областях возле электродов возникает неравновесная концентрация ионов и под действием диффузии в системе устанавливается стационарное распределение концентрации и постоянный «фоновый» электрический ток. Электромиграция в системе сильно подавлена за счет экранирования основных ионов избытком ионов фонового электролита (калия).

Канал ограничен снаружи гибкими мембранами. В результате внешнего механического воздействия электролит приходит в движение под действием сил инерции. В канале с электродами появляется конвективный поток электролита, который увеличивает или уменьшает поток на электрод ионов, участвующих в электрохимической реакции, и в результате изменяется выходной ток с электродов. Таким образом, на фоне постоянного «фонового» тока, обусловленного преимущественно диффузией, возникает дополнительный переменный ток, обусловленный конвективным переносом ионов. Причем этот дополнительный ток будет пропорционален амплитуде внешнего механического сигнала, который вызвал возмущение механической системы.

Движение ионов внутри МЭП осуществляется тремя основными процессами переноса: диффузией, электромиграцией и механической конвекцией жидкости в объеме электролита. Электромиграция и диффузия определяют распределение ионов в механически покоящемся преобразователе, а конвекция обеспечивает дополнительный перенос ионов между электродами. Традиционно принято считать, что электромиграционный поток в трехкомпонентном электролите пренебрежимо мал и практически не влияет на характеристики системы благодаря

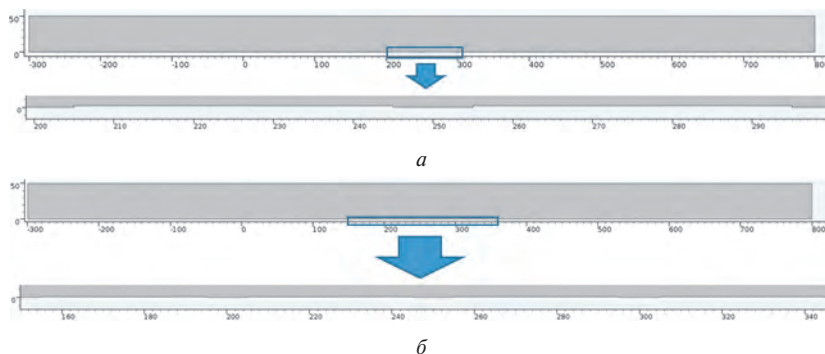


Рис. 2. Схемы моделируемых структур

экранированию за счет избытка ионов фонового компонента [см., напр., 1, 2].

За счет асимметричного направления электромиграционного потока электромиграция обеспечивает заметный вклад в нелинейности системы. В настоящее время динамический диапазон электрохимических преобразователей уже достигает 165 Дб [3] и для высокоточных датчиков влияние электромиграции даже порядка 0,1–1% будет существенным. Изучение нелинейностей имеет важное значение для разработки приборов на основе ЭХП [4, 5]. Влияние электромиграции качественно обсуждалось в работе [6].

Мы рассматривали планарную электрохимическую ячейку (ЭЯ) из двух электродов (рис. 2а), а также ЭХП с четырьмя электродами, состоящий из двух электрохимических ячеек, включенных навстречу друг другу (рис. 2б). Мы рассчитали количественный вклад процесса электромиграции в ионный перенос и вычислили вклад электромиграции в коэффициент нелинейности ЭЯ и четырехэлектродного ЭХП.

Для моделирования физических процессов в планарных структурах мы использовали подход, основанный на согласованном решении уравнения Навье — Стокса для описания механического движения жидкости и уравнения конвективной диффузии для описания электрохимических процессов [7, 8]. Уравнение для конвективного переноса:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_i) + u \cdot \nabla c_i = R_i, \quad (1)$$

где  $t$  — время;  $i$  — индекс соответствующего типа ионов;  $c_i$  — концентрация;  $D_i$  — коэффициент диффузии;  $z_i$  — заряд иона;  $F$  — постоянная Фарадея;  $u_{m,i}$  — скорость в направлении  $m$ ;  $\phi_i$  — электрический потенциал в электролите;  $R_i$  — изменение концентрации в объеме от времени.

Слагаемое  $\nabla \cdot (-z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_i)$  описывает электромиграцию ионов, слагаемое  $-D_i \nabla c_i$  описывает диффузионный перенос,  $u \cdot \nabla c_i$  описывает механическое перемещение электролита.

В качестве граничного условия для электронного обмена на электродах используется уравнение Батлера — Фолмера [9]:

$$i_{loc} = i_0 \left( C_R \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - C_0 \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right), \quad (2)$$

где  $i_{loc}$  — локальная плотность тока на поверхности электрода;  $C_R$  — безразмерная концентрация для ионов, участвующих в прямой реакции;  $C_0$  — безразмерная концентрация для ионов, участвующих в обратной реакции;  $i_0 = 500 \text{ А/м}^2$  — значение предельной плотности тока на поверхности электрода для данного типа электрохимической системы;  $\alpha_{a,c}$  — эффективность реакции на электроде;  $\eta = \Phi_{ref} - \Phi_1 - E_{eq}$  — эффективный потенциал между электродом и электролитом ( $\Phi_{ref} = 0,3 \text{ В}$  — потенциал между электродами;  $\Phi_1$  — потенциал электролита на границе двойного слоя;  $E_{eq} = 0,564 \text{ В}$  — равновесный потенциал;  $T = 293,15 \text{ К}$  — температура системы;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

В качестве начальных условий принимается: напряжение 600 мВ между анодами и катодами; начальные концентрации ионов указаны в табл. 1; электролит в моделируемом объеме

В качестве начальных условий принимается: напряжение 600 мВ между анодами и катодами; начальные концентрации ионов указаны в табл. 1; электролит в моделируемом объеме

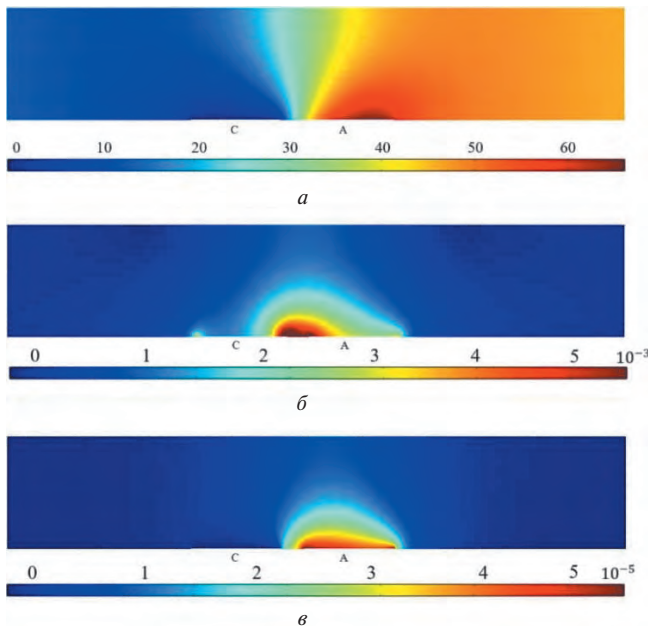


Рис. 3. Основные распределения в ЭЯ: а) распределение концентрации (моль/м³), б) модуль полного потока (моль/м²·с); в) модуль электромиграционного потока (моль/м²·с)

электронейтрален; температура системы постоянна и равна 293,15 К; плотность электролита равна 1473 (кг/м³); динамическая вязкость 0,0014 (Па·с).

В результате моделирования были вычислены все распределения физических величин в системе: поле скоростей, концентрация, градиент концентрации, а также основные потоки ионов. На рис. 3, 4 представлены распределения, связанные с процессом электромиграции.

На рис. 3в и рис. 4в представлен модуль электромиграционного потока  $I_3^-$ . Как видно из рисунка, над катодом практически нет электромиграционного потока  $I_3^-$ , поскольку в его структуру входит произведение концентрации на градиент электрического поля и концентрация ионов  $I_3^-$  стремится к 0 в этой области. Для ионов  $I_3^+$ , наоборот, основной электромиграционный поток будет сосредоточен в области вблизи катодов.

Выберем поверхность, расположенную вплотную к границе электрода (рис. 5). Проинтегрируем электромиграционный и диффузионный потоки через эту поверхность в отсутствие внешнего сигнала, чтобы сравнить их абсолютные значения. Результаты сравнения приведены в табл. 2.

В четырехэлектродном ЭХП суммарный фоновый ток выше на 35% за счет наличия пары катодов, а доля электромиграционного потока в полном потоке уменьшается (с 1,03% до 0,72%).

Варируя напряжение между электродами, мы рассчитали амплитуды выходных сигналов и построили ВАХ систем (рис. 6). Для каждого значения частоты входящего сигнала мы рассчитали амплитуду выходного сигнала после установления всех процессов и построили передаточные функции наших систем (рис. 7). Вклад электромиграции в полный поток составляет порядка одного процента, что не может качественно сказаться на форме характеристик или свойствах прибора.

Обедненная межкатодная область в четырехэлектродной системе сильно влияет на характер распределения потоков, в результате спад характеристики с ростом частоты

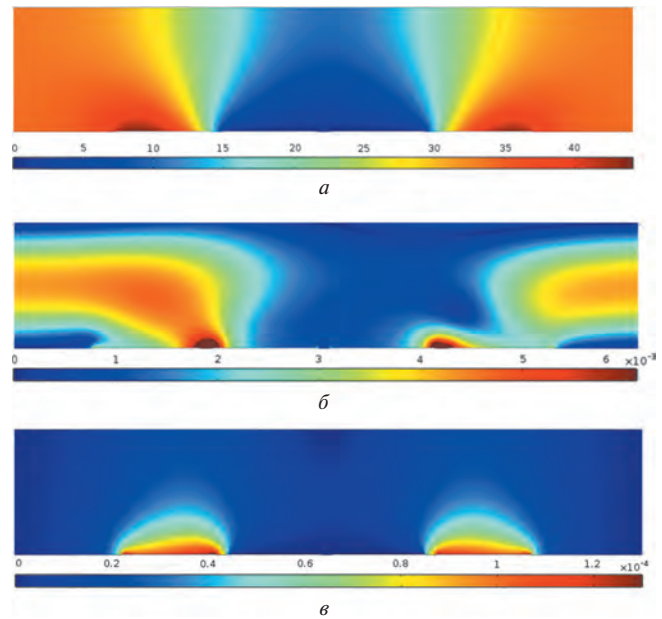


Рис. 4. Основные распределения в четырехэлектродном ЭХП: а) распределение концентрации (моль/м³); б) модуль полного потока (моль/м²·с); в) модуль электромиграционного потока (моль/м²·с)

Таблица 1. Начальные условия для всех типов ионов электролита

	Концентрация, моль/м³	Коэффициент диффузии, м²/с
$I_3^+$	3960	2,6e-9
$I_3^-$	40	2,0e-9
$K^+$	4000	2,8e-9

Таблица 2. Структура потока ионов на поверхность одного анода для установившихся в покое потоков

	Одна электрохимическая ячейка	Две электрохимические ячейки
Электромиграционный поток (Моль/м²·с)	0,0105E-7	0,0050E-7
Диффузионный поток (Моль/м²·с)	-1,0339E-7	-0,6975E-7
Полный поток (Моль/м²·с)	-1,0234E-7	-0,6925E-7

Таблица 3. Электромиграционный вклад в основные гармоники потока ионов на электрод

Номер гармоники	Частота, Гц	Одна пара, моль/м·с	Две пары, моль/м·с
0	0	5,01E-10	2,21E-10
1	3	4,28E-10	2,57E-11
2	6	8,26E-11	2,06E-12
3	9	5,80E-12	6,00E-14
4	12	7,43E-13	8,59E-13

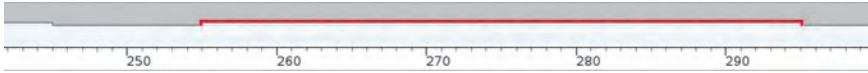


Рис. 5. Выделенная для интегрирования приповерхностная область анода

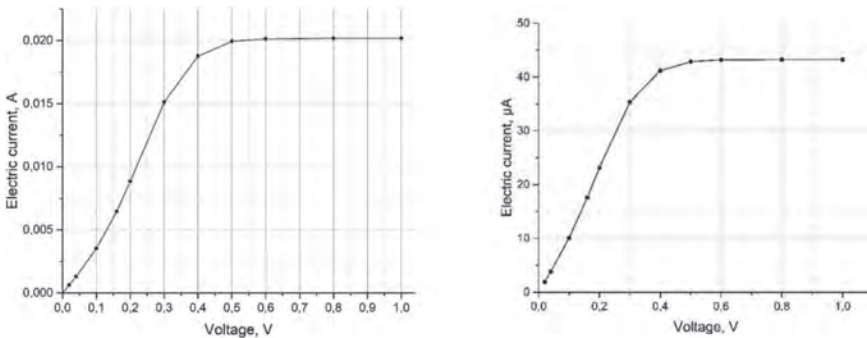


Рис. 6. ВАХ, снятые с катодов в двух- (слева) и четырех- (справа) электродной системе

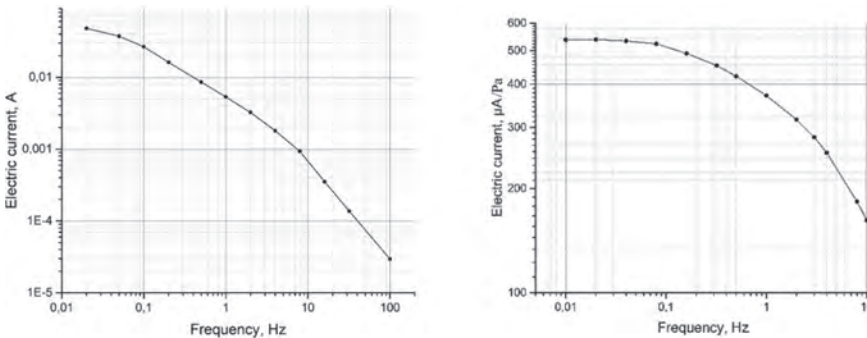


Рис. 7. АЧХ, снятые с катодов в двух- (слева) и четырех- (справа) электродной системе

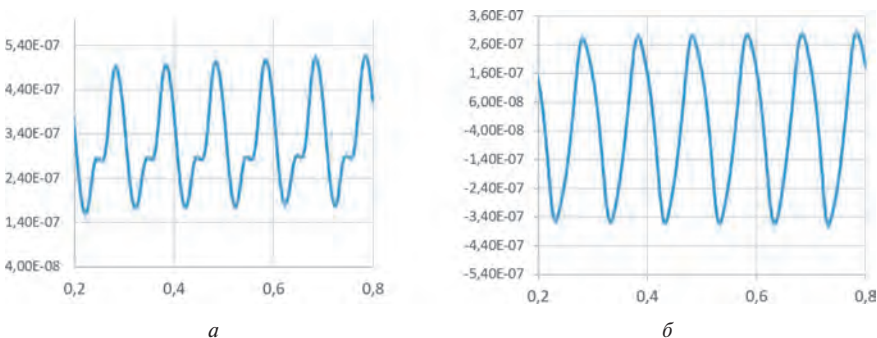


Рис. 8. Нелинейные искажения сигнала. а) поток ионов на анод в промежутке от 0,2 с до 0,8 с при высокой амплитуде. б) разность сигналов с двух катодов четырехэлектродной системы при такой же амплитуде потока жидкости

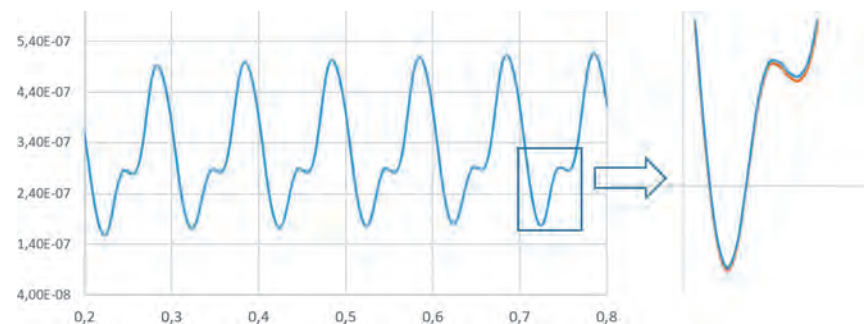


Рис. 9. Различие в форме сигнала при наличии и отсутствии электромиграционного потока (синий и оранжевый соответственно)

значительно слабее (рис. 7). Кроме того, четырехэлектродная система значительно быстрее выходит на рабочий режим после включения опорного напряжения на электродах.

При подаче гармонического механического сигнала на частоте  $\omega$  регистрируемый выходной ток в самом общем виде может быть разложен на отдельные гармоники:

$$i = i_{фон} + i_{сигн} e^{i\omega t} + \sum_{k=2}^{\infty} i_k e^{ik\omega t} + шум, \quad (3)$$

где  $i_{фон}$  — это фоновый ток,  $i_{сигн}$  — интересующий нас отклик на механический сигнал,  $i_k$  — нелинейные гармоники в спектре выходного сигнала. Для оценки уровня нелинейности системы используется коэффициент нелинейности:

$$K = \frac{\sqrt{\sum_{k=2}^{\infty} i_k^2}}{i_{сигн}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $i_k$  — амплитуда  $k$ -й гармоники.

Для примера приведем на рис. 8А форму выходного сигнала при высокой амплитуде колебательного потока жидкости (при близкой к предельной амплитуде входного механического сигнала), когда одна пара электродов работает в сильно нелинейном режиме и искажения видны невооруженным взглядом. За счет симметрии системы в четырехэлектродном преобразователе в результате вычитания токов с двух пар электродов происходит значительное уменьшение нелинейности сигнала (рис. 8б).

Электромиграция может вносить дополнительный вклад в нелинейности системы. На рис. 9 показано различие формы сигналов при наличии и отсутствии электромиграционного потока в системе.

На рис. 10 показан спектр сигнала на частоте 3 Гц с одинаковой амплитудой по давлению 2 Па для оценки влияния электромиграции на гармоники выходного сигнала.

Серый — при наличии электромиграционных потоков в системе, оранжевый — при отсутствии

Для определения относительного вклада электромиграции нами был рассчитан КНИ для электрохимической ячейки и для четырехэлектродного преобразователя.

Мы исследовали планарные ЭЯ и четырехэлектродный ЭХП. Мы рассчитали основные процессы и распределения



внутри наших планарных структур. Мы получили количественные оценки потоков ионов в системе и описали их влияние на характеристики системы при наличии внешнего механического сигнала. Мы рассчитали передаточные функции и вольтамперные характеристики двух- и четырехэлектродного преобразователя. Мы вычислили электромиграционный поток в системах и рассчитали вклад электромиграции в КНИ системы. В итоге выяснили, что вклад электромиграции в КНИ системы составляет около половины процента от общего значения КНИ и желательно учитывать этот вклад.

Таблица 4. Сравнение влияния электромиграции на КНИ систем

	ЭЯ	ЭХП
КНИ полный, %	20,3669	2,4729
КНИ без электромиграции, %	20,3524	2,4619
Вклад электромиграции в процентах, %	0,071	0,448

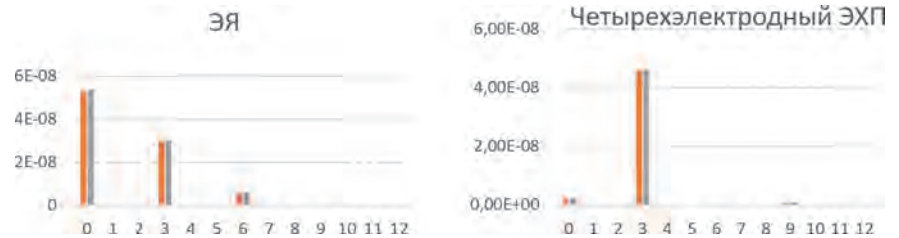


Рис. 10. Спектр выходного сигнала

**ЛИТЕРАТУРА**

- Shabalina A.S., Zaitsev D.L., Egorov E.V., Egorov I.V., Antonov A.N., Bugaev A.S., Agafonov V.M., Krishtop V.G. *Modern measuring instruments based on molecular electronic transducers* // Achievements of Modern Radioelectronics, №9. 2014. P. 33–42.
- Bugaev A.S., Agafonov V.M., Antonov A.N., Belotelov K.S., Dudkin P.V., Egorov E.V., Egorov I.V., Krishtop T.V., Neeshpara A.V., Popov V.G., Shabalina A.S., Vergeles S.S., Uskov V.V., Zaytsev D.L., Zhevnenko D.A., Zhabin S.N., Krishtop V.G. *Molecular electronic transducers for measuring instruments* // Journal of Communications Technology and Electronics (Radiotekhnika i Elektronika). Vol. 63. № 11. 2018.
- Krishtop V.G., Agafonov V.M. and Bugaev A.S. *Technological Principles of Motion Parameter Transducers Based on Mass and Charge Transport in Electrochemical Microsystems* // Russian Journal of Electrochemistry. Vol. 48. № 7. 2012. P. 746–755.
- Agafonov V.M., Bugaev A.S., Oryol A.A. *Nonlinear Effects in Molecular-Electronic Cell of a Planar Type* // Nano- and Microsystems Technology, № 5. 2009, P. 32.
- Agafonov V.M., Antonov A.N., Zaitsev D.L. *Intrinsic noise and nonlinearity of diminutive angular molecular-electronics transducers* // Sensors & Systems, № 1. 2010. P. 7–12.
- Agafonov V., Egorov E. *Influence of the electrical field on the vibrating signal conversion in electrochemical (MET) motion sensor* // International Journal of Electrochemical Science, №3. 2016. P. 2205–2218.
- Zhevnenko D.A. *et al. Mass and charge transfer modeling in planar electrochemical transducers* // Electronic Engineering, Series 3. Microelectronics. Vol. 164. № 4. 2016. P. 31–37.
- Zhevnenko D.A., Vergeles S.S., Krishtop T.V., Tereshonok D.V., Gornev E.S., Krishtop V.G. *The simulation model of planar electrochemical transducer* // Proc. SPIE 10224, ICMNE-2016, 102241I, 2016.
- Sun Z., Agafonov V., Egorov E. *The influence of the boundary condition on anodes for solution of convection–diffusion equation with the application to a four-electrode electrochemical cell* // Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 661. № 1. 2011. P. 157–161.