

ПЛАНАРНАЯ СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СТРУКТУР Ni/P(VDF-TrFE)/Ni ДЛЯ ПЬЕЗО- И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦ

А.Н. Белов¹, Н.В. Востров², Г.Н. Пестов¹, А.В. Солнышкин²

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт
электронной техники»

124498, Россия, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, 1

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

a.solnyshkin@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.637

Аннотация: В настоящей работе описано формирование пленочных структур на основе полярного сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) с помощью процесса покапельного локального нанесения на металлизированные подложки. Сформированные образцы представляли собой кроссбар структуры массива микроостровков сегнетоэлектрика P(VDF-TrFE), металлизированных никелевыми дорожками с использованием комбинированного метода 2D печати. Рассмотрен ряд растворителей для полимера с различными вязкостью и дипольным моментом и показано их влияние на геометрию и проявление полярных свойств напечатанных слоев. Метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика определены значения пьезоэлектрического модуля d_{33} на наномасштабном уровне, которые соответствуют аналогичные значения для пленок P(VDF-TrFE), полученных стандартным методом кристаллизации из раствора. На основе амплитудных значений пирозэлектрического тока I_{\max} , регистрируемого динамическим методом, определена величина пирозэлектрического коэффициента p , варьирующаяся в пределах от $2 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ Кл/(м²·К), что сравнимо с величиной пирокоэффициента пленок P(VDF-TrFE), полученных стандартным методом. Наибольшие значения d_{33} и p соответствуют структурам, полученным из растворов с содержанием в исходном растворителе более 20% пропиленкарбоната, молекулы которого обладают большим (4,9 Д) дипольным моментом.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический полимер, 2D-печать, пьезоэлектрический эффект, пирозэлектрический эффект, пьезосиловая микроскопия.

1. Введение

Матричные структуры с системой межсоединений типа кроссбар являются перспективными для ряда технических решений. К ним относятся, устройства оптической коммутации [1], системы адресации оптических сетей [2], массивы электрохимических датчиков [3], а также сверхплотные среды памяти [4]. Последние наиболее часто упоминаются в современной научной литературе. Это связано с бурным развитием памяти и нейроморфных сетей на основе мемристоров. Кроме того, структуры кроссбар перспективны для создания сенсорных матриц, в частности на основе материалов, обладающих спонтанной поляризацией. Это справедливо как для пьезоэлектрических применений, например, в медицинской технике [5,6], гидроакустике [7], так и для

пироэлектрических для создания неохлаждаемых тепловизионных устройств [8].

Для пьезо- и пироэлектрически активных структур функциональные полимерные материалы получают все большее распространение [5]. Наиболее интересными материалами в этой группе являются сегнетоэлектрические полимеры на основе поливинилиденфторида (PVDF). В частности сополимер поливинилиденфторид - трифторэтилен P(VDF-TrFE) имеет некоторые преимущества по сравнению с чистым полимером, так как сополимер характеризуется высокой кристалличностью и более высокими значениями пьезоэлектрического и пироэлектрического отклика. [9,10].

Кроме того, этот материал является технологичным и его пленки могут быть сформированы различными методами такими как кристаллизация из раствора [5] и расплава [11], золь-гель центрифугирование (sol-gel spin coating) [12], золь-гель покрытие методом погружения (sol-gel dip coating) [13], Ленгмюра – Блоджетт [14] и т.п. Вышеупомянутые методы эффективно используются для изготовления различных устройств [15-17], однако там, где требуется локализация отдельных элементов, необходимо использование процесса фотолитографии. Сложность состоит в том, что органические растворители, используемые для обработки фоторезистивной маски, пагубно отражаются на слое полимера. Таким образом, поиск новых технологий локализации функциональных слоев, характеризующихся небольшими финансовыми затратами определяет перспективность применения аддитивных технологий в этой области.

Большой интерес в последние годы представляют процессы формирования локализованных слоев с использованием аддитивных технологий [17]. Так, в работах [18] предлагается печать локализованных слоев P(VDF-TrFE), а также композитов на его основе методом печати наплавлением (FDM). Подобный метод изначально предназначен для трехмерной печати и его разрешение невелико. В работе [19] авторы использовали струйную печать, однако полимеры имеют свойство кристаллизоваться на стенках микроканалов печатающей головки, что часто приводит к выходу последней из строя. Использование электрогидродинамической печати [20] лишено этого недостатка, а также обеспечивает дополнительную локализацию слоев, так как этот метод в силу своей природы позволяет наносить материал только на проводящую поверхность.

В настоящей работе предлагается комбинированный метод печати массивов пьезо-и локальных областей сегнетоэлектрических пленок P(VDF-TrFE), металлизированных с двух сторон.

2. Эксперимент

Для нанесения функциональных слоев применяли многофункциональную систему 2D печати, разработанную нами ранее [21]. В качестве исходных подложек использовали кремниевые пластины, имеющие форму квадрата со стороной 15 мм. На их поверхности, методом термического окисления, была сформирована пленка оксида толщиной 300 нм.

Для осаждения металлических контактов и межсоединений использовали метод химической металлизации. Вначале пластину обрабатывали в сенсibilизаторе, представляющего собой 10 масс.% водный раствор хлорида олова с добавлением 20 г/л соляной кислоты, затем с использованием 2D печати локально наносили активатор – 1% водный раствор хлорида палладия. Осаждение никеля проводили из водного раствора следующего состава: хлорид никеля шестиводный – 30 г/л; гипофосфит натрия одноводный – 10 г/л; хлорид аммония безводный – 50 г/л; цитрат натрия 5,5-водный 100 г/л. Температура процесса составляла 55°C, длительность – 100 с.

Для приготовления прекурсоров для печати пьезоэлектрических полимерных слоев использовали стандартные материалы для их нанесения методом кристаллизации. Основой являлись порошки содержащие 70% поливинилиденфторида (дифторэтилена) и 30% трифторэтилена (PVDF-TrFE). В качестве растворителя применяли смесь диметилсульфоксида и ацетона. Для корректировки вязкости прекурсора изменяли концентрацию полимера в исходном растворителе, а также добавляли триацетин и пропиленкарбонат. Раствор перемешивали в течение 2 часов при температуре 50°C.

Топография поверхности пленочных структур исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью NtegraPrima (NT-MDT, Россия). Для исследования пьезоэлектрических свойств на локальном наномасштабном уровне использовался метод силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) – измерялся модуль d_{33} островка сополимера P(VDF-TrFE), нанесенного на электропроводящую дорожку.

Пьезоэлектрический отклик регистрировался с использованием динамического метода исследования пьезоэффекта при воздействии на образцы периодически модулированного теплового потока. В качестве источника излучения использовался лазерный модуль CLM-1845IR-980 ($\lambda = 980$ нм). Мощность лазерного излучения составляла 220 мВт. Модулированный импульсами прямоугольной формы тепловой поток частично поглощался верхним электродом, что приводило к изменению температуры образца, обуславливавшему пьезоэлектрический эффект.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено схематическое представление процесса покапельного нанесения локальной полимерной пленки. Капля линзообразной формы (1) образуется на поверхности стеклянного сопла с внешней стороны покрытого электропроводящей пленкой. При прецизионной подаче прекурсора форма капли преобразуется в полусферическую с размерами, определяемыми радиусом сопла (2).

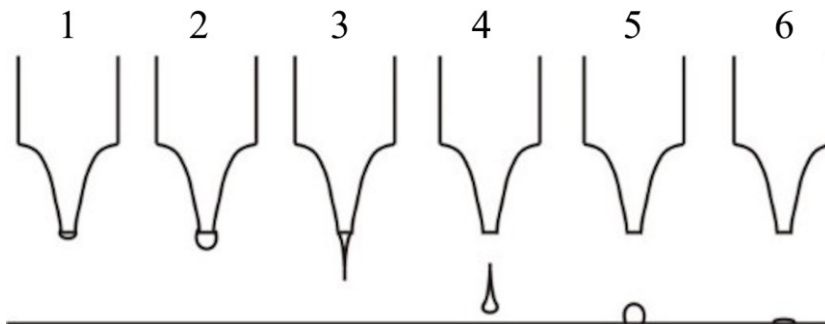


Рис. 1. Схематическое представление процесса покапельного нанесения локальной полимерной пленки.

В момент приложения электрического поля между соплом и подложкой подвижные ионы прекурсора скапливаются на поверхности капли тем самым придавая ей коническую форму (конус Тейлора) (3). В случае если под действием электрического поля силы отталкивания превышают силы поверхностного натяжения раствора прекурсора капля отделяется и движется к заземленной подложке (4). При достижении подложки капля раствора растекается, приобретая конечный латеральный размер (5). Под действием температуры растворитель испаряется и полимер кристаллизуется на подложке (6). На рис. 2 представлен АСМ-профиль поперечных сечений полимерных островков, полученных при разных концентрациях раствора. Видно, что при повышении концентрации полимера диаметр напечатанного островка уменьшается, что связано, в свою очередь с увеличением вязкости раствора. Известно, что этот параметр определяется также вязкостью растворителя и температурой. При этом дипольный момент растворителя влияет на образование различных кристаллических фаз полимерных пленок. В Таблице 1 представлен ряд органических растворителей P(VDF-TrFE), их температура кипения, вязкость и дипольный момент. Эти параметры определяют геометрию и пьезо-, пироэлектрическую активность локализованных полимерных слоев.

Первые три представителя этой группы являются наиболее распространенными в технологии формирования полимерных пленок P(VDF-TrFE) и являются активными растворителями. Последние четыре вещества относятся к неактивным растворителям и используются в

качестве вспомогательных в смесях с активными. Так, в исходном растворе ацетон является соразстворителем, который при определенном нагреве может значительно повысить предельную растворимость P(VDF-TrFE) в диметилсульфоксиде. Кроме этого, установлено, что локализованные слои P(VDF-TrFE) осаждаются на подложку более однородно.

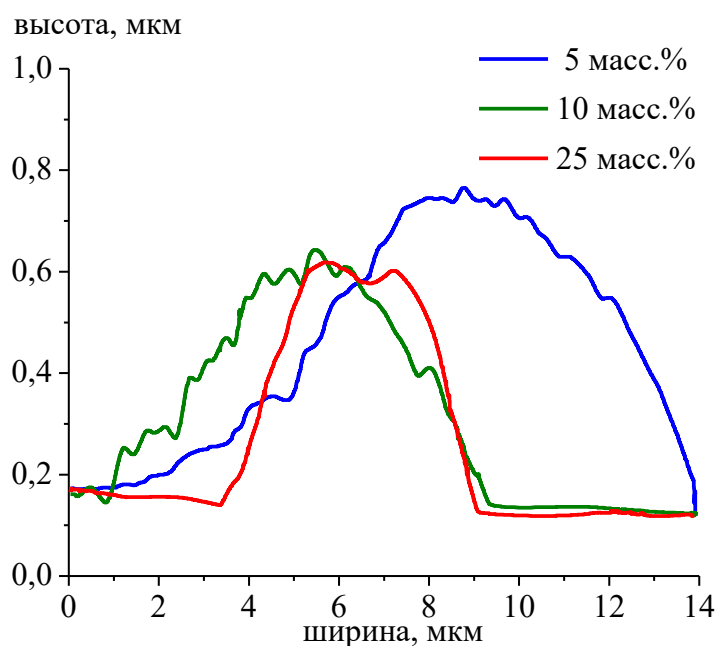


Рис. 2. Профили поперечного сечения островков P(VDF-TrFE), напечатанных из прекурсоров разной концентрации.

Таблица 1. Основные свойства растворителей для P(VDF-TrFE).

Растворитель	Температура кипения, °С	Вязкость, Па·с	Дипольный момент, Д
Диметилсульфоксид	189	1,99	3,96
Тetraгидрофуран	66	0,48	1,75
Диметилформамид	153	0,92	3,86
Ацетон	56	0,29	2,91
Диметилфталат	258	10	2,8
Пропиленкарбонат	245	2,4	4,9
Триацетин	259	23	2,73

Реологический анализ показал ньютоновское поведение полученных растворов вне зависимости от концентрации P(VDF-TrFE), а также используемых растворителей. Вязкость растворов не зависит от скорости сдвига. На рис. 3 представлены минимальные размеры напечатанных островков в зависимости от вязкости используемых растворов. Из рис. 3 следует, что использование более вязких растворителей, а также изменение

температуры прекурсора оказывает незначительное влияние на вязкость раствора и как следствие – на формообразование напечатанных локализованных слоев. Также из представленных зависимостей видно, что при достижении концентрации раствора 25 масс.% уменьшения размеров осажденных островков не происходит. Кроме того, установлено, что при повышении концентрации раствора повышается вероятность кристаллизации раствора в сопле, что приводит к выходу из строя печатающей головки.

Как было отмечено выше, дипольный момент растворителя влияет на кристаллическую фазу осаждаемых полимерных слоев: при его уменьшении в пленках преобладает неполярная α -фаза, при увеличении – β -фаза, при которой эффективно проявляются пьезо- и пироэлектрические свойства. Данные Таблицы 1 свидетельствуют о том, что самое большое значение дипольного момента из представленных растворителей – у полипропиленкарбоната.

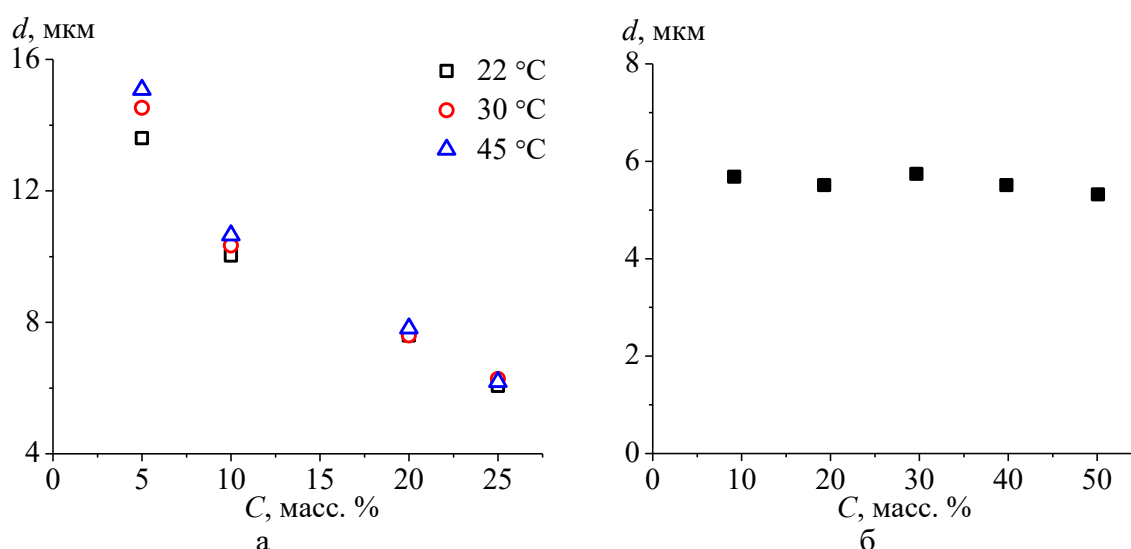


Рис. 3. Зависимости латерального разрешения процесса $2D$ печати локализованных слоев P(VDF-TrFE) от концентрации раствора прекурсора при различных температурах (а) и от содержания триацетина в основном растворителе при концентрации полимера 25 масс.%.

С использованием комбинированного метода печати была сформирована кроссбар-матрица, содержащая островки P(VDF-TrFE) и металлизированная никелевыми дорожками. АСМ-изображение ее фрагмента без верхнего слоя металлизации представлен на рис. 4. На такой структуре проводили исследование модуля d_{33} . Для исследования пироэлектрического отклика формировали верхний слой металлизации.

Полученные локализованные слои P(VDF-TrFE) обладали макроскопической преимущественно направленной поляризацией на

микро- и макроскопическом уровне, поскольку в результате указанного выше способа кристаллизация ламеллярные кристаллиты сегнетоэлектрической β -фазы сополимера ориентируются приложенным электрическим полем. Это проявляется в наличии пьезоэлектрических и пьезоэлектрических откликов, что свидетельствует об униполярности исследуемых структур. На рис. 5 представлены зависимости пьезо- и пьезоэлектрических свойств напечатанных слоев P(VDF-TrFE) от состава растворителя.

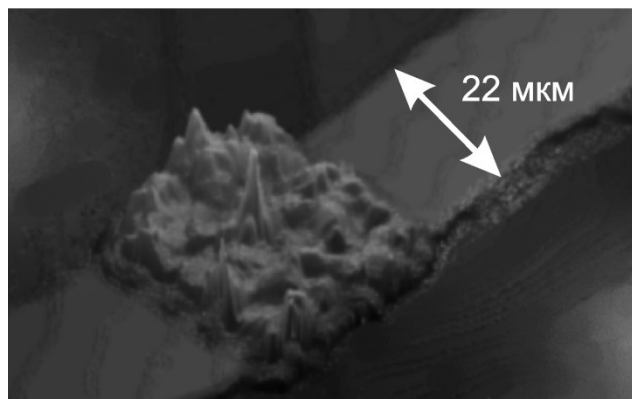


Рис. 4. АСМ изображение островка P(VDF-TrFE) на никелевой дорожке, сформированные методом 2D печати.

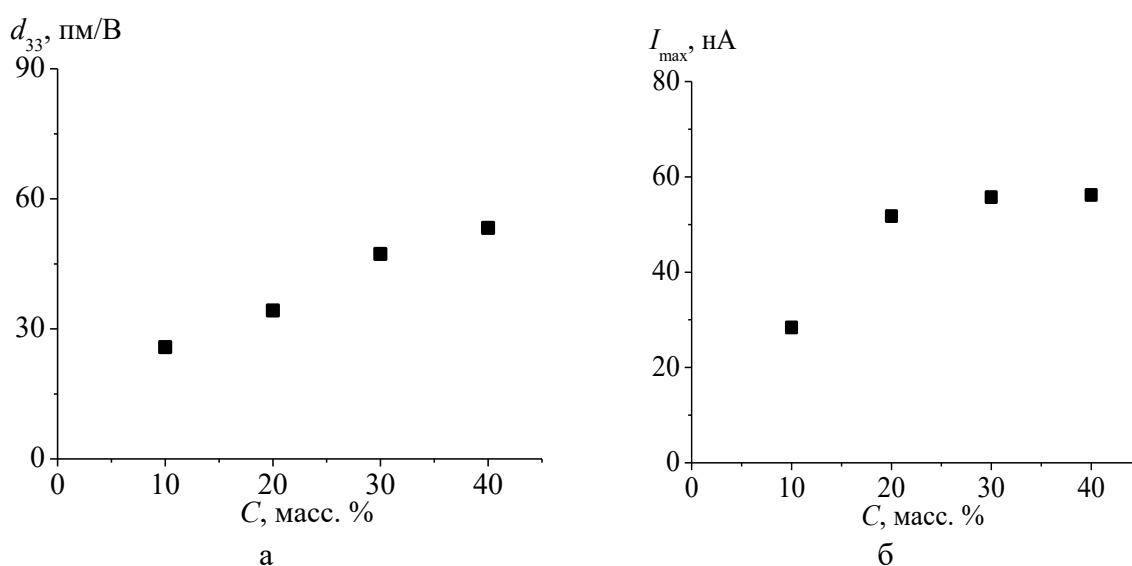


Рис. 5. Зависимости пьезоэлектрического модуля d_{33} (а), регистрируемого на локальном уровне, и максимального тока пьезоэлектрического отклика I_{max} (б) структур на основе P(VDF-TrFE) от содержания пропиленкарбоната в исходном растворителе.

Как видно из представленных на рис. 5 зависимостей, увеличение содержания в растворителе пропиленкарбоната приводит к росту пьезо- и пьезоэлектрической активности пленочных структур P(VDF-TrFE). Такое поведение можно связать со следующими факторами: вследствие

большого дипольного момента молекул пропиленкарбоната последние увеличивают эффективность действия приложенного электрического поля (в процессе нанесения раствора на подложку), что проявляется в увеличении доли полярной β -фазы, и оказывают значительное ориентирующее действие на полярные молекулы сополимера P(VDF-TrFE). Это, в конечном итоге, приводит к росту поляризации структуры в целом, т.е. униполярности. Необходимо отметить, что значения пьезоэлектрического модуля d_{33} , определяемого на наномасштабном уровне для исследуемых структур, соответствуют и даже превосходят аналогичные значения для пленок P(VDF-TrFE), полученных стандартным методом кристаллизации из раствора [5, 22, 23].

На основе амплитудных значений пироэлектрического тока I_{\max} (см. рис. 4 б), регистрируемого на частоте 1000 Гц, рассчитаны значения пироэлектрического коэффициента p согласно соотношению [5]

$$p = \frac{2I_{\max}c_1d}{W}, \quad (1)$$

где c_1 – теплоемкость единицы объема вещества, d – толщина пироэлектрически активного слоя, W – мощность поглощенного излучения. Значения пироэлектрического коэффициента варьируются в пределах $(2-4) \cdot 10^{-5}$ Кл/(м²·К). Они находятся в хорошем соответствии с величинами пирокоэффициента для пленок P(VDF-TrFE), полученных методом кристаллизации из раствора [5, 24]. Наибольшие значения пироэлектрического коэффициента соответствуют структурам, полученным из растворов с содержанием прекурсора пропиленкарбоната более 20% в исходном растворителе.

4. Заключение

Продемонстрированный комбинированный метод печати 2D структур весьма эффективен для создания пьезо- и пироэлектрически активных матриц на основе сегнетоэлектрических полимеров. Показано, что при повышении концентрации полимера в исходном растворе, диаметр напечатанного островка уменьшается, что связано, в свою очередь с увеличением вязкости раствора. Установлено, что вязкость и дипольный момент растворителя определяют геометрию и пьезоэлектрическую и пироэлектрическую активность локализованных полимерных слоев. Сформированные в процессе выполнения работы структуры характеризуются высокими значениями пьезоэлектрического модуля d_{33} и пироэлектрического коэффициента, которые сравнимы и даже превосходят аналогичные величины для пленочных образцов P(VDF-TrFE), полученных стандартными методами кристаллизации из раствора или

расплава. Наибольшие значения указанных параметров соответствуют структурам, полученным из растворов с содержанием в исходном растворителе пропиленкарбоната с массовой долей более 20%, поскольку его молекулы обладают наивысшим дипольным моментом из использованных в работе прекурсоров. Это свидетельствует о росте эффективности действия приложенного электрического поля в процессе нанесения подобного раствора на подложку, что проявляется в увеличении доли полярной фазы полимера и облегчении процесса поляризации формируемой пленочной структуры на основе сегнетоэлектрических полимеров.

Совершенствуя в дальнейшем описанный выше метод создания полярных полимерных слоев, можно формировать наноразмерные пьезоэлектрически активные структуры, что является практически важным для создания микроэлектромеханических систем, а также наноразмерные ячейки с переключаемой поляризацией для сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти FeRAM.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00224, <https://www.rscf.ru/project/23-22-00224/>).

Библиографический список:

1. **Zouraraki, O.** 2x2 bismuth-oxide-fiber based crossbar switch for all-optical switching architectures / O. Zouraraki, P. Bakopoulos, K. Vyrsoinos, H. Avramopoulos // *Optical Network Design and Modeling. ONDM 2007*. In: *Lecture Notes in Computer Science*. – 2007. – V. 4534. – P. 21-28. DOI: 10.1007/978-3-540-72731-6_3.
2. **Wu, Y.** Optical crossbar elements used for switching networks / Y. Wu, L. Liu, Z. Wang // *Applied Optics*. – 1994. – V. 33. – I. 2. – P. 175-178. DOI: 10.1364/AO.33.000175.
3. **Kätelhön, E.** Nanocavity crossbar arrays for parallel electrochemical sensing on a chip / E. Kätelhön, D. Mayer, M. Banzet et al. // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2014. – V. 5. – P. 1137-1143. DOI: 10.3762/bjnano.5.124.
4. **Kim, H.** 4K-memristor analog-grade passive crossbar circuit / H. Kim, M.R. Mahmoodi, H Nili, D.B. Strukov // *Nature Communications*. – 2021. –V. 12. – Art. № 5198. – 11 p. DOI: 10.1038/s41467-021-25455-0.
5. **Solnyshkin, A.V.** Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate / A.V. Solnyshkin, I. M. Morsakov, A. A. Bogomolov et al. // *Applied Physics A*. – 2015. – V. 121. – I. 1. – P. 311-316. DOI: 10.1007/s00339-015-9446-z.
6. **Badano, L.P.** The clinical benefits of adding a third dimension to assess the left ventricle with echocardiography / L.P. Badano // *Scientifica*. – 2014. –V. 2014. – Art. № 897431 – 18 p. DOI: 10.1155/2014/897431.
7. **Hurrell, A.** A two-dimensional hydrophone array using piezoelectric PVDF / A. Hurrell, F. Duck // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. – 2000. – V. 47. – I. 6. – P. 1345-1353. DOI: 10.1109/58.883523.
8. **Hammes, P.C.A.** A pyroelectric matrix sensor using PVDF on silicon containing FET readout circuitry / P.C.A. Hammes, P.P.L. Regtien, P.M. Sarro // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 1993. –V. 37-38. – P. 290-295. DOI: 10.1016/0924-4247(93)80049-M.
9. **Furukawa, T.** Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers / T. Furukawa // *Phase Transitions*. – 1989. – V.18. – I. 3-4. – P. 143-211. DOI: 10.1080/01411598908206863.
10. **Nalwa, H.S.** Recent development in ferroelectric polymers / H.S. Nalwa // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 1991. – V. 31. – I. 4. – P. 341-432. DOI: 10.1080/15321799108021957.
11. **Belov, A.N.** Electrical characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocrystals embedded

- in porous alumina matrix / A. N. Belov, I. L. Kislova, D. V. Loktev et al. // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2018. – V. 8. – I. 1. – Art. № 1820001. – 5 p. DOI: 10.1142/S2010135X18200011.
12. **Roopaa, T.S.** Development and characterization of PVDF thin films for pressure sensors / T.S. Roopaa, H.N. Narasimha Murthy, V.V. Praveen Kumar, M. Krishna // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – V. 5. – I. 10. – Part 1. – P. 21082-21090. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.503.
13. **Aryanti, P.** Preparation of polypropylene/PVDF composite membrane by dip-coating method / P. Aryanti, G. Trilaksono, A. Hotmaida et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – V.1115. – Art. № 012028. – 9 p. DOI: 10.1088/1757-899X/1115/1/012028.
14. **He, S.** Large-area atomic-smooth polyvinylidene fluoride Langmuir-Blodgett film exhibiting significantly improved ferroelectric and piezoelectric responses / S. He, M. Guo, Z. Dan et al. // *Science Bulletin*. – 2021. – V. 66. – I. 11. – P. 1080-1090. DOI: 10.1016/j.scib.2021.02.004.
15. **Naber, R.C.G.** High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors / R.C.G. Naber, C. Tanase, P.W.M. Blom et al. // *Nature Materials*. – 2005. – V. 4. – P. 243-248. DOI: 10.1038/nmat1329.
16. **Xu, H.** Fabrication and properties of solution processed all polymer thin-film ferroelectric device / H. Xu, X. Fang, X. Liu et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 120. – I. 3. – P. 1510-1513. DOI: 10.1002/app.33291.
17. **Hon, K.K.M.** Direct writing technology-advances and developments / K.K.M. Hon, L. Li, I.M. Hutchings // *CIRP Annals*. – 2008. – V. 57. – I. 2. – P. 601-620. DOI: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
18. **Востров, Н.В.** Исследование физических свойств тонких пленок ПВДФ, изготовленных методом 4D-печати / Н.В. Востров, А.В. Солнышкин, И.М. Морсаков и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 561-571. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.561.
19. **Haque, R.I.** Inkjet printing of high molecular weight PVDF-TrFE for flexible electronics / R.I. Haque, R. Vié, M. Germainy et al. // *Flexible and Printed Electronics*. – 2016. – V. 1. – № 1. – Art. № 015001. – 12 p. DOI 10.1088/2058-8585/1/1/015001.
20. **He, L.** Electrohydrodynamic pulling consolidated high-efficiency 3D Printing to architect unusual self-polarized β -PVDF arrays for advanced piezoelectric sensing / L. He, J. Lu, C. Han et al. // *Small*. – 2022. – V. 18. – I. 15. – Art. № 2200114. – 10 p. DOI: 10.1002/sml.202200114.
21. **Demidov, Y.A.** 2D-printing features of metal, semiconductor and insulator local layers on substrate / Y.A. Demidov, G.N. Pestov, I.V. Sagunova et al. // 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 27-30 January 2020, St. Petersburg and Moscow: proceedings. – St. Petersburg, Moscow, IEEE, 2020. – P. 2127-2130. DOI: 10.1109/EIConRus49466.2020.9039339.
22. **Omote, K.** Temperature dependence of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of «single crystalline» films of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer / K. Omote, H. Ohigashi, K. Koga. // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 81. – I. 6. – P. 2760-2769. DOI: 10.1063/1.364300.
23. **Hu, X.** Enhanced piezoelectric coefficient of PVDF-TrFE films via in situ polarization / X. Hu, M. You, N. Yi et al. // *Frontiers in Energy Research*. – 2021. – V. 9. – Art. № 621540. – 7 p. DOI: 10.3389/fenrg.2021.621540.
24. **Solnyshkin, A.V.** Pyroelectric effect and piezoelectric properties of composites based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and deuterated triglycine sulfate / A.V. Solnyshkin, I.M. Morsakov, A.I. Zavjalov et al. // *Ferroelectrics*. – 2023. – V. 612. – I. 1. – P. 137-143. DOI: 10.1080/00150193.2023.2211299.

References:

1. Zouraraki O., Bakopoulos P., Vyrsoinos K., Avramopoulos H. 2x2 bismuth-oxide-fiber based crossbar switch for all-optical switching architectures, *Optical Network Design and Modeling, ONDM 2007, Lecture Notes in Computer Science*, 2007, vol. 4534, pp. 21-28. DOI: 10.1007/978-3-540-72731-6_3.
2. Wu Y., Liu L., Wang Z. Optical crossbar elements used for switching networks, *Applied Optics*, 1994, vol. 33, issue 3, pp. 175-178. DOI: 10.1364/AO.33.000175.
3. Kätelhön E., Mayer D., Banzet M. et al. Nanocavity crossbar arrays for parallel electrochemical sensing on a chip, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, vol. 5, pp. 1137-1143. DOI: 10.3762/bjnano.5.124.
4. Kim H., Mahmoodi M.R., Nili H., Strukov D.B. 4K-memristor analog-grade passive crossbar circuit, *Nature Communications*, 2021, vol. 12, art. no. 5198, 11 p. DOI: 10.1038/s41467-021-25455-0.
5. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Bogomolov A.A. et al. Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium

- lead zirconate titanate, *Applied Physics A*, 2015, vol. 121, issue 1, pp. 311-316. DOI: 10.1007/s00339-015-9446-Z.
6. Badano L.P. The clinical benefits of adding a third dimension to assess the left ventricle with echocardiography, *Scientifica*, 2014, vol. 2014, art. no. 897431, 18 p. DOI: 10.1155/2014/897431.
7. Hurrell A., Duck F. A two-dimensional hydrophone array using piezoelectric PVDF, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 2000, vol. 47, issue 6, pp. 1345-1353. DOI: 10.1109/58.883523.
8. Hammes P.C.A., Regtien P.P.L., Sarro P.M. A pyroelectric matrix sensor using PVDF on silicon containing FET readout circuitry, *Sensors and Actuators A: Physical*, 1993, vol. 37-38, pp. 290-295. DOI: 10.1016/0924-4247(93)80049-M.
9. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers, *Phase Transitions*, 1989, vol. 18, issue 3-4, pp. 143-211. DOI: 10.1080/01411598908206863.
10. Nalwa H.S. Recent development in ferroelectric polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 1991, vol. 31, issue 4, pp. 341-432. DOI: 10.1080/15321799108021957.
11. Belov A.N., Kislova I.L., Loktev D.V. et al. Electrical characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocrystals embedded in porous alumina matrix, *Journal of Advanced Dielectrics*, 2018, vol. 8, issue 1, art. no. 1820001, 5 p. DOI: 10.1142/S2010135X18200011.
12. Roopaa T.S., Narasimha Murthy H.N., Praveen Kumar V.V., Krishna M. Development and Characterization of PVDF Thin Films for pressure sensors, *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, issue 10, part 1, pp. 21082-21090. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.503.
13. Aryanti P., Trilaksono G., Hotmaida A. et al. Preparation of Polypropylene/PVDF Composite Membrane by Dip-Coating Method, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1115, art. no. 012028, 9 p. DOI: 10.1088/1757-899X/1115/1/012028
14. He S., Guo M., Dan Z. et al. Large-area atomic-smooth polyvinylidene fluoride Langmuir-Blodgett film exhibiting significantly improved ferroelectric and piezoelectric responses, *Science Bulletin*, 2021, vol. 66, issue 11, pp. 1080-1090. DOI: 10.1016/j.scib.2021.02.004.
15. Naber R.C.G., Tanase C., Blom P.W.M. et al. High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors, *Nature Materials*, 2005, vol. 4, pp. 243-248. DOI: 10.1038/nmat1329.
16. Xu H., Fang X., Liu X. et al. Fabrication and properties of solution processed all polymer thin-film ferroelectric device, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 120. issue 3, pp. 1510-1513. DOI: 10.1002/app.33291.
17. Hon K.K.B., Li L., Hutchings I.M. Direct writing technology-advances and developments, *CIRP Annals*, 2008, vol. 57, issue 2, pp. 601-620. DOI: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
18. Vostrov N.V., Solnyshkin A.V., Morsakov I.M. et al. Issledovanie fizicheskikh svoystv tonkikh plenok PVDF, izgotovlennykh metodom 4D-pechati [Investigation of the physical properties of PVDF thin films obtained by 4D printing g], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 561-571. (In Russian) DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.561.
19. Haque R.I., Vié R., Germainy M. et al. Inkjet printing of high molecular weight PVDF-TrFE for flexible electronics, *Flexible and Printed Electronics*, 2016, vol. 1, no. 1, art. no. 015001, 12 p. DOI 10.1088/2058-8585/1/1/015001
20. He L., Lu J., Han C. et al. Electrohydrodynamic pulling consolidated high-efficiency 3D printing to architect unusual self-polarized β -PVDF arrays for advanced piezoelectric sensing, *Small*, 2022, V. 18, issue 15, art. no. 2200114, 10 p. DOI: 10.1002/smll.202200114.
21. Demidov Y.A., Pestov G.N., Sagunova I.V. et al. 2D-printing Features of Metal, Semiconductor and Insulator Local Layers on Substrate, *2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus)*, 27-30 January 2020, St. Petersburg and Moscow: proceedings, St. Petersburg, Moscow, IEEE, 2020, pp. 2127-2130. DOI: 10.1109/EIconRus49466.2020.9039339.
22. Omote K., Ohigashi H., Koga K. Temperature dependence of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of «single crystalline» films of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer, *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 81, issue 6, pp. 2760-2769. DOI: 10.1063/1.364300.
23. Hu X., You M., Yi N. et al. Enhanced piezoelectric coefficient of PVDF-TrFE films via in situ polarization, *Frontiers in Energy Research*, 2021, vol. 9, art. no. 621540, 7 p. DOI: 10.3389/fenrg.2021.621540.
24. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Zavjalov A.I. et al. Pyroelectric effect and piezoelectric properties of composites based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and deuterated triglycine sulfate, *Ferroelectrics*, 2023, vol. 612, issue 1, pp. 137-143. DOI: 10.1080/00150193.2023.2211299.

**PLANAR JET PRINTING OF LOCALIZED Ni/P(VDF-TrFE)/Ni STRUCTURES FOR
PIEZO- AND PYROELECTRIC MATRIXES**

A.N. Belov¹, N.V. Vostrov², G.N. Pestov¹, A.V. Solnyshkin²

¹*National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, Russia*

²*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.637

Abstract: This paper describes manufacturing the film structures based on a polar copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) P(VDF-TrFE) using the process of drop-by-drop local deposition on metallized substrates. The produced samples were a crossbar structures of arrays of ferroelectric P(VDF-TrFE) microislands metallized with nickel stripes using a combined 2D printing method. For the polymer layer deposition, a number of solvents with different viscosities and dipole moments of molecules were considered, and their influence on the geometry and the polar properties of printed layers was shown. Using the piezoelectric force microscopy, the value of the piezoelectric modulus of d_{33} at the nanoscale level was determined. This d_{33} modulus is similar to values of d_{33} for P(VDF-TrFE) films produced by the standard solvent cast method. On the base of amplitude of the pyroelectric current in the dynamic method, the value of the pyroelectric coefficient (p) was determined, varying from $2 \cdot 10^{-5}$ to $4 \cdot 10^{-5}$ C/(m²·K). These values are comparable to the pyroelectric coefficient of films P (VDF-TrFE) produced by the standard method. The highest values of d_{33} and p correspond to structures produced from solutions containing more than 20% of propylene carbonate in the initial solvent, the molecules of which have a large (4,9 D) dipole moment.

Keywords: ferroelectric polymer, 2D printing, piezoelectric effect, pyroelectric effect, piezoelectric force microscopy.

*Белов Алексей Николаевич – д.т.н., профессор института интегральной электроники, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
Востров Никита Владимирович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»*

*Пестов Григорий Николаевич – ассистент института интегральной электроники, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
Солнышкин Александр Валентинович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»*

Alexey N. Belov – Dr. Sc., Professor, Integrated Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology

Nikita V. Vostrov – Junior Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University

Grigory N. Pestov – assistant, Integrated Electronics and Microsystems Institute, National Research University of Electronic Technology

Alexander V. Solnyshkin – Dr. Sc., Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2023; после рецензирования/revised: 02.10.2023; принята/accepted: 10.10.2023.