KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS

ALFREDAS BRUNIUS

# PJEZOELEKTRINĖS KOMPOZITINĖS MEDŽIAGOS KŪRIMAS, TYRIMAS IR TAIKYMAS BIOMEDICINOJE

Daktaro disertacijos santrauka Technologijos mokslai, mechanikos inžinerija (T 009)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2014–2018 m. Kauno technologijos universiteto Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete.

### Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Arvydas PALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija – T 009).

# Mokslinis konsultantas:

Doc. dr. Asta GUOBIENĖ (Kauno technologijos universitetas, Medžiagų mokslo institutas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Redagavo: Aurelija Gražina Rukšaitė (Leidykla "Technologija")

# Mechanikos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

prof. habil. dr. Vytautas OSTAŠEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija – T 009) – **pirmininkas**;

prof. dr. Vytautas BUČINSKAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija – T 009);

prof. dr. Vytautas JŪRĖNAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija – T 009);

prof. dr. Arkadiusz MYSTKOWSKI (Balstogės technikos universitetas, Lenkija, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija – T 009).

Disertacija bus ginama viešame Mechanikos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. birželio 14 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva. Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas <u>doktorantura@ktu.lt</u>.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. gegužės 14 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <u>http://ktu.edu</u> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas) ir Vytauto didžiojo universiteto žemės ūkio akademijos bibliotekoje (Studentų g. 11, Akademija, 53361 Kauno raj.).

# ĮVADAS

Mikroelektrinių mechaninių sistemų (MEMS) evoliucija prasidėjo silicio ėsdinimu ir polimero apdirbimu. Per pastaruosius dešimtmečius jutikliai, pasižymintys skirtingomis jutiminėmis savybėmis, buvo kuriami dėl didėjančio pramonės automatizavimo, lazerinių technologijų plėtros, medicinoje vis plačiau technologijų. Siekiant sukurti kokybiškas ir naudoiamu patikimas mikroelektromechanines sistemas, būtina tobulinti gamybos procesa, taikant naujas gamybos technologijas, panaudojant naujas ir efektyvesnes medžiagas. MEMS gali būti sudaryta iš vieno ar keliu mikroelementu, tačiau pagrindiniai pažangių sistemų reikalavimai yra jautrumas, didelė raiška ir patikimumas. Intensyvios investicijos ir moksliniai tyrimai leidžia sukurti vis modernesnes MEMS ir mikrooptoelektrines mechanines sistemas (MOEMS).

Gaminant mikrostruktūras, naudojamos ivairios medžiagos, kurias naudojant reikalingos specifinės gamybos technologijos. Todėl. gaminant mikroelektromechaninę sistemą, reikia pasirinkti veiksmingą medžiagą ir gamybos technologija, kuri išlaikytų medžiagos savybes, tokias kaip jautrumas, paviršiaus morfologija, optinės ir mechaninės savybės. Daugumos medžiagų savybės yra žinomos makrolygmeniu, tačiau ne visos medžiagu savybės žinomos mikrometriniu lygiu. Todėl tikslinga ištirti medžiagu, naudojamu ar galimu panaudoti gaminant mikroelektromechanines sistemas, savybes bei panaudojimo galimybes. Šiuo metu tradicinės medžiagos nebeužtikrina visų reikalingų savybių, keliamų aukštųjų technologijų mikrosistemų gamybai. Kuriant ir tobulinant mikroelektromechanines sistemas, vis dažniau ieškoma netradicinių medžiagu, pasižyminčiu išskirtinėmis savybėmis, vadinamųju kompozitinių (mikro- / nanokompozitinių) medžiagų. Kompozitinės medžiagos savybės kuriamos pagal mikrosistemos reikalavimus, keičiant formą, storį ar įterpiant periodine struktūra. Taikant skirtingas sintezes bei terpes, atsiranda galimybė suformuoti aktyvius elementus, pasižyminčius pjezoelektrinėmis savybėmis. pasižymintys pjezoelektriniu efektu, gali keisti Elementai. periodinės mikrostruktūros geometrinius parametrus sužadinus elementą įtampa arba, elementa veikiant mechaniškai, generuojamas elektrinis signalas.

Pagrindinis šio tyrimo tikslas yra sukurti mikrokompozitinę medžiagą funkciniam elementui su pjezoelektriniu poveikiu mikrometriniu lygmeniu ir pritaikyti biomedicininiam jutikliui. Darbe atlikti pagrindiniai tyrimai ir įgytos žinios apie prisitaikančias daugiafunkcines kompozitines medžiagas, sintezės procesą, periodinės mikrostruktūros įspausdinimo technologijas, formavimo principus ir taikymą biomedicinoje. Vienas iš svarbiausių kompozitinės medžiagos pasirinkimo kriterijų – nedidelė gamybos savikaina, kad funkcinė medžiaga, naudojama mikroelektromechaniniuose jutikliuose, būtų konkurencinga rinkoje.

# Tyrimo tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis šio tyrimo tikslas – sukurti ir ištirti lankstų pjezoelektrinį kompozitą, kuris pasižymėtų pjezoelektriniu efektu mikrometriniu lygiu ir būtų tinkamas naudoti kaip funkcinis elementas biomedicininiuose jutikliuose.

- 1. Atlikti mokslinės literatūros, susijusios su pjezoelektrinėmis medžiagomis ir jų panaudojimu biomedicinoje, analizę.
- 2. Susintetinti pjezoelektrinę kompozitinę medžiagą panaudojant polimerus ir pjezoelektrinės medžiagos nanodaleles.
- 3. Ištirti susintetintos medžiagos chemines, mechanines ir elektrines savybes.
- 4. Pateikti susintetintos kompozitinės medžiagos taikymo biomedicininiuose jutikliuose pavyzdį.

# Tyrimų metodai

Tiriant susintetintą kompozicinę medžiagą, taikomi eksperimentiniai ir teoriniai tyrimo metodai. Gaminant kompozitinę medžiagą naudojama pjezoelektrinė keramika, švino cirkonio titanato (PZT) nanodalelės ir polivinilbutiralis (PVB).

Kompozicinės medžiagos morfologiniu, cheminių, mechaniniu ir pjezoelektriniu savybiu analizei atlikti buvo naudojama iranga: skenuojamasis elektroninis mikroskopas (SEM) "Quanta 200 FEG", atominių jėgų mikroskopai (AJM) "NT-206" ir "JPK Nano Wizard 3", optoelektroninė holografinė metrologinė sistema PRISM, rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras "Quantax XFlash 4030" ("Bruker"), funkcinis generatorius "AGILENT 33220A", itampos stiprintuvas "HOPower VPA3100MN", osciloskopas "PICO 3424", LK-G82 serijos lazerinis trikampio poslinkio jutiklis su valdymo bloku LK-G3001PV, Furjė transformacijos infraraudonuju spinduliu spektrometras "Vertex 70" ir individualiai pagamintas aukštos itampos poliarizacijos irenginys.

Matematiniam modeliavimui atlikti buvo naudojama "COMSOL Multiphysics" programa, aukštos įtampos poliarizacijos įrenginys, pagamintas Medžiagų mokslų instituto mokslininkų (KTU).

Eksperimentiniai tyrimai buvo atliekami Kauno technologijos universiteto Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete ir Medžiagų mokslų institute.

# Mokslinis naujumas

- 1. Pasiūlyta nauja pjezoelektrinė kompozitinė medžiaga, leidžianti užtikrinti pjezoelektrines savybes mikrometriniu lygmeniu.
- 2. Užtikrinant pjezoelektrinių elementų funkcionalumą, polinimo procesu orientuojamos pjezoelektrinio elemento kryptinės deformacijos.
- 3. Nustatytas efektyvus suformuotos kompozitinės medžiagos sluoksnis, leidžiantis užtikrinti gaunamą elektrinį signalą veikiant mechaniškai.

4. Sukurta pjezoelektrinė medžiaga, pasižyminti elastingumu ir galimybėmis ją formuoti įvairių geometrinių formų ir konfigūracijų.

### Praktinė vertė

- 1. Naujos medžiagos su galimybe veikti mikrometriniu lygiu leidžia sukurti naujo tipo jutiklius.
- 2. Sukurta pjezoelektrinė medžiaga su orientuota kryptine deformacija leidžia platesnį panaudojimą jutiminėse sistemose.
- 3. Generuojamą elektrinį signalą galima reguliuoti keičiant pjezoelektrinio kompozito sluoksnio storį.
- 4. Sukurtos pjezoelektrinės kompozitinės medžiagos elastingumo savybės leidžia formuoti įvairių geometrinių formų jutiklių funkcinius elementus.

### Ginamieji teiginiai

- 1. Susintetintos švino cirkonio titanato 80 proc. koncentracijos sudėtis su polivinilbutiralio polimeru užtikrina kompozitinės medžiagos pjezoelektrines savybes mikrometriniu lygmeniu.
- 2. Pjezoelektrinės kompozitinės medžiagos polinimas pagerina pjezoelektrines savybes, palyginti su nepolintais elementais, ir įgalina orientuoti pjezoelektrinio elemento kryptines deformacijas.
- 3. Mažinant sukurtos pjezoelektrinės medžiagos sluoksnį, reakcija į mechaninį signalą stiprėja.

# Disertacijos apimtis ir struktūra

Darbą sudaro įvadas, keturi skyriai, išvados, 123 šaltinių literatūros sąrašas ir autoriaus publikacijų sąrašas. Disertacijos apimtis yra 89 puslapių, 52 paveikslai ir 13 lentelių.

#### Disertacijos aprobavimas

Eksperimentiniai tyrimai atlikti Kauno technologijos universitete: Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete ir Medžiagų mokslo institute. Dalis rezultatų gauti ir panaudoti vykdant Lietuvos mokslų tarybos finansuojamą mokslininkų grupės projektą "Naujo tipo mikrorezonatoriaus mikroelektromechaninėms sistemoms kūrimas ir tyrimas" (Nr. MIP-081/2015).

Disertacijoje nagrinėjamos temos rezultatai buvo pristatyti 3 tarptautinėse konferencijose. Pagrindiniai darbo rezultatai paskelbti 4 publikacijose ISI duomenų bazėje su citavimo indeksu.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Mikroelektromechaninių sistemų technologijų vystymas padeda tobulinti įvairias stebėjimo sistemas, naudojamas medicinoje ir kitose srityse. Modernūs jutikliai leidžia greičiau ir efektyviau nustatyti ligos simptomus, dažniau ar nuolat stebėti būklę ligoninėje ir neretais atvejais netgi namuose. Technologinis progresas leidžia mikroelektromechanines sistemas naudoti molekuliniu lygmeniu kaip molekulių zondą ar netgi visiškai automatizuotą MEMS, kai sistema, gavusi signalą, jį konvertuoja ir perduoda bevieliu ryšiu stebėti ar net aktyvina atitinkamą valdiklį (Xie, Wang, 2017). Technologinis progresas labai aktualus biomedicinoje, kur sukuriami vis modernesni jutikliai, ir jų pritaikymas apima vis daugiau sričių. Tobulinant ir atrandant naujų gamybos būdų, jutikliai biomedicinoje tampa vis tikslesni, patikimi ir leidžia atpiginti MEMS gamybą. Mikroelektromechaninės sistemos dažnu atveju keičia didelių gabaritų stebėjimo įrenginius ir tai leidžia efektyviau, tiksliau, greičiau ir dažnai netgi be specialisto pagalbos atlikti reikiamus medicininius tyrimus (Lin, Makarov, Schmidt, 2017; Zhao ir kt., 2007).

Jutiklis yra prietaisas, kuris, veikiant fizikiniam reiškiniui (temperatūrai, poslinkiui, jėgai ir kt.), reaguoja ir sukuria proporcingą išėjimo signalą (elektrinį, mechaninį, magnetinį ir t. t.). Tiksliau jutiklis yra įrenginys, kuris reaguoja į fizikinio reiškinio pasikeitimą. Kita vertus, keitiklis yra prietaisas, kuris paverčia vieną energijos formą į kitą energijos formą. Jutikliai ir yra keitikliai, kai jie suvokia vienos rūšies energiją, ir išvesties energija pateikiama kitokia forma. Pavyzdžiui, termoelementas reaguoja į temperatūros pokyčius (šiluminę energiją) ir sukuria proporcingą elektrinį signalą. Todėl termoelementą galima vadinti jutikliu ir (arba) davikliu (Wang, Xu-dong, Wolfbeis, Otto, 2016).

Jutikliai gali būti klasifikuojami pagal įvairius parametrus ar naudojimo sritis, bet yra dvi pagrindinės jutiklių kategorijos: aktyvūs ir pasyvūs jutikliai. Aktyvūs jutikliai tokie, kuriems reikalingas išorinis maitinimo šaltinis. O pasyvūs geba generuoti savo veikimui reikalingą energiją, jiems nėra reikalingas papildomas maitinimas (Hnatushenko, Vasyliev, 2016). Vienas populiariausių jutiklių klasifikavimų yra pagal jų naudojimo sritis (čia pateikiamos tik bazinės jutiklių kategorijos):

Linijiniai / sukimosi (poslinkio) jutikliai – holo efekto jutiklis, giroskopas, interferometras, elektrinis tachografas;

Pagreičio jutikliai – seisminis akselerometras, pjezoelektrinis pagreičio jutiklis;

Jėgos, sukimo momento ir slėgio jutikliai – deformacijos matuoklis, dinamometrai, pjezoelektrinės apkrovos elementai, lytėjimo jutiklis, ultragarso įtempimo jutiklis;

Srauto jutikliai – Pitot vamzdelis, diafragmos plokštė, srauto antgalis, Venturio vamzdžiai, turbinos srauto matuoklis, elektromagnetinis srauto matuoklis;

Temperatūros jutikliai – termoelementai, termodiodai, termotranzistoriai, RTD temperatūros atsparumo jutiklis, infraraudonųjų spindulių termografinis jutiklis;

Atstumo jutikliai – induktyviniai, holo efekto, fotoelementas;

Šviesos jutikliai – fotorezistoriai, fotodiodai, fototranzistoriai, fotolaidininkai;

Išmaniųjų medžiagų jutikliai – optinio pluošto (deformacijos, lygio, jėgos, temperatūros jutikliai), pjezoelektriniai (greitėjimo, deformacijos, jėgos jutikliai);

Mikro- ir nanojutikliai – mikro CCD vaizdo jutiklis, mikroultragarsinis, mikrotaktinis (Hyo Seung ir kt., 2016).

Kuriant mikroelektromechanines sistemas, vis dažniau naudojamos išmaniosios medžiagos kaip jutiklių funkciniai elementai. Vienos populiariausių išmaniųjų medžiagų yra: pjezoelektrinės, formą įsimenančios medžiagos, elektrostrikcinės, magnetostrikcinės, elektroreologiniai skysčiai, magnetoreologiniai skysčiai, polielektrolitiniai geliai, piroelektrinės, fotostruktūrinės medžiagos, fotoelektrinės medžiagos, magnetinės optinės medžiagos ir superlaidžiosios medžiagos (Gabbert, Tzou, 2001).

Paskutinį dešimtmetį minimalizuojant įvairias sistemas, vis dažniau naudojamos pjezoelektrinės medžiagos, kurios dėl savo savybių leidžia jas panaudoti mikroelektromechaninėse sistemose ne tik kaip jutiklį, bet ir kaip pavarą. Viena populiariausių ir svarbiausių sričių, kur naudojamos MEMS, yra medicina, kur panaudojimas galimas nuo sveikatos būklės stebėjimo iki įvairių ligų diagnozės ar net gydymo (Duan, Wang, Quek, 2010; Sharma, 2015).

Viena populiariausių pjezoelektrinių medžiagų yra švino cirkonio titanatas (PZT), ji vertinama dėl savo gerų pjezoelektrinių savybių, nebrangios ir nesudėtingos gamybos. Tačiau, be visų gerų savybių, yra keletas trūkumų, tokių kaip ilgaamžiškumo problemos ir keramikos trupėjimas nuo apkrovų. Sprendžiant minėtas problemas, tikslinga tobulinti PZT keramiką gaminant kompozitine medžiaga, panaudojant PZT keramikos nanomiltelius ir polivinilbutirali (PVB). Pagaminus šiu dvieiu medžiagu kompozita atitinkamomis proporcijomis, būtų gauta lanksti pjezoelektrinė kompozitinė medžiaga, tai išsprestų medžiagos ilgaamžiškumo problema ir trupėjima veikiant apkrovoms (Maiwa, 2016; Galassi, Roncari, Capiani, Costa, 2000; Fukada, 2000).

# 2. MEDŽIAGOS, METODINĖ ĮRANGA IR METODOLOGIJA

Yra nemažai pjezoelektrinių medžiagų, tačiau švino cirkonio titanatas (PZT) pasižymi aukštesnėmis pjezoelektrinėmis savybėmis, palyginti su kitomis medžiagomis, tokiomis kaip bario titanatas (BaTiO<sub>3</sub>), cinko oksidas (ZnO), kvarcas (SiO<sub>2</sub>), ličio tantalatas (LiTaO<sub>3</sub>), ličio nibios (LiNbO<sub>3</sub>). PZT keramiką sąlyginai nesudėtinga susintetinti chemijos laboratorijoje. Paprastai PZT keramika išreiškiama chemine formule [Pb ( $Zr_x$ ,  $Ti_{1-x}$ ) O<sub>3</sub>], kur *x* galima keisti, taip gaunant skirtingų savybių keramiką. Tyrimui atlikti buvo parinkta *x*=0,52 ir atitinkamai cheminė formulė yra Pb ( $Zr_{0.52}$ ,  $Ti_{0.48}$ ) O<sub>3</sub>. Tokia koncentracija buvo

parinkta išanalizavus mokslinę literatūrą, kur atlikti tyrimai su skirtingomis cirkonio ir titano koncentracijomis. Ši koncentracija pasižymi plačiu dielektriniu lauku nuo -2000 kV/cm iki 2000 kV/cm, esant poliarizacijai atitinkamai nuo -  $80 \ \mu\text{C/cm}^2$  iki  $80 \ \mu\text{C/cm}^2$ , bei aukštu dielektriniu koeficientu, siekiančiu iki 1600 kintant temperatūrai. Naudojant švino cirkonio ir titano prekursorius ir pagalbines medžiagas, buvo susintetinta PZT keramika, išfiltruota, išdžiovinta ir galiausiai atkaitinta 1000 °C temperatūroje 9 valandas. Gauta masė sumalta iki nanodalelių dydžio. Susintetinti milteliai buvo patikrinti automatiniu rentgeno spindulių difraktometru "D8 Discover". Gaminant kompozitinę medžiagą, buvo panaudota aukščiau aprašyta PZT, pjezoelektrinės keramikos nanodalelės ir polimeras – polivinilbutiralis (PVB) atitinkamomis proporcijomis, gaunant skirtingų koncentracijų kompozitinę medžiagą. Tolimesniems tyrimams atlikti PZT kompozitinė medžiaga turi būti uždedama ant pagrindo ir tam pasirinktas šilkografijos metodas.

Šilkografijos technika leidžia formuoti pasirinkto sluoksnio storį ir suformuoti norimą vaizdą. Šis metodas patogus tuo, kad formuojamo sluoksnio storis vienodas visame formuojamame paviršiuje. Norint suformuoti skirtingo storio sluoksnius, reikia naudoti skirtingus tinklelius. Šilkografijos technologijos principas gana paprastas: norimas perteikti atvaizdas iš kompiuterio specialiu įrenginiu pateikiamas ant skaidrios fotojuostos. Toliau vaizdas eksponavimo būdu yra perkeliamas ant rėmo, aptraukto šilko tinkleliu, padengto šviesai jautriu fotopolimeru. Apšviestos fotopolimero vietos sukietėja, o neapšviestos yra išplaunamos. Taip gaunama forma, kurią jau galima naudoti spaudai (Suikkola ir kt., 2016). Eksperimentams atlikti buvo naudojami 3 tipų tinkleliai, kurių parametrai pateikti **1 lentelėje**.

| Tinklelio | Atstumas    | Siūlo   | Atviras       | Tinklelio  | Teorinė                                 |
|-----------|-------------|---------|---------------|------------|---|
| tipas     | tarp siūlų, | storis, | plotas, proc. | storis, µm | medžiagos                               |
|           | μm          | μm      |               |            | išeiga, cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> |
| 32/70     | 245         | 70      | 60.5          | 108        | 65                                      |
| 48/70     | 130         | 70      | 42.3          | 107        | 46                                      |
| 140/34    | 30          | 34      | 22            | 52         | 11                                      |

1 lentelė. Tinklelių parametrai

Suformuotame sluoksnyje papildomai galima formuoti periodinę mikrostruktūrą. Formuojama karšto įspaudimo metodu, naudojant 2 µm periodo nikelio gardelės matricą. Tam buvo panaudotas originalios konstrukcijos terminio įspaudimo įrenginys **1 pav**. Bandinys kartu su spaudu dedamas tarp dviejų nerūdijančio plieno plokštelių (1). Virš jų dedama aliuminio plokštelė ir kartu su nerūdijančio plieno plokštelėmis bei bandiniu ir matrica uždaromi užsukant korpusą (3) ant pagrindo (2). Plokštelės suspaudžiamos užsukant šerdį su sriegiu (4).



1 pav. Terminio spaudimo įrenginys: 1– plieninės plokštelės; 2 – pagrindas;
 3 – korpusas; 4– šerdis su sriegiu; 5 – aliuminio plokštelė

Visa ši sistema dedama į kaitinimo krosnį ir kaitinama pasirinktoje temperatūroje. Dėl aliuminio šiluminio plėtimosi jį kaitinant aliuminio plokštelė pradeda deformuotis ir spausti nerūdijančio plieno plokšteles, tarp kurių bandinys kartu su matrica. Išlaikius sistemą nustatytą laiką krosnyje, krosnis išjungiama ir laukiama, kol ji atvės iki kambario temperatūros, ir tik tada sistema išimama. Išardžius sistemą, bandinys išimamas su suformuota periodine mikrostruktūra (Worgull, 2009).

Siekiant pagerinti PZT kompozitinės medžiagos pjezoelektrines savybes, bandiniai buvo polinami (poliarizuojami). Polinimas buvo atliekamas originalios konstrukcijos savo jėgomis pagamintame įrenginyje. Polinant bandinys buvo dedamas į laikiklį, prijungtą prie aukštos įtampos generatoriaus. Bandiniai laikiklyje veikiami 5kV įtampos elektrinio lauko ir laikomi jame 30 minučių. Polinimo proceso schema pavaizduota **2 pav.** (Ugwu, 2016).



**2 pav.** Polinimo schema: a) dvipolių padėtis prieš polinimą, b) dvipolių padėtis veikiant aukštai įtampai, c) dvipolių padėtis atjungus aukštą įtampą

PZT kompozitinės medžiagos cheminei, mechaninei ir morfologinei analizei atlikti buvo naudojami: automatiniu rentgeno spindulių difraktometras "D8 Discovery", energijos dispersijos spektroskopas "Quantax", Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometras "Vertex 70", skenuojamasis elektroninis mikroskopas "Quanta 200FEG", atominių jėgų mikroskopas "NT-206" ir "JPK Nano Wizard 3".



**3 pav.** Pjezoelektrinio efekto eksperimentinių stendų schemos: a) periodinio virpinimo bandymų stendas, b) vienetinių mechaninių impulsu bandymo stendas, c) atvirkštinio pjezoelektrinio efekto bandymo stendas

Automatinis rentgeno spindulių difraktometras naudojamas kokybinei ir kiekybinei cheminių junginių analizei atlikti, Ab-initio cheminių junginių kristalų struktūrai nustatyti ir patikslinti; medžiagų mikrostruktūros analizei (kristalitų dydžiams, mikroįtempiams; kristališkumo laipsniui nustatyti), mikrodifrakciniams matavimams atlikti. Energijos dispersijos spektroskopu nustatoma cheminė sudėtis ir sudaromas elementų pasiskirstymo žemėlapis. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometru charakterizuojamos molekulės ir mišiniai, identifikuojami vibraciniai spektrai. Skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu atvaizduojamas paviršius pasirinktu masteliu. Atominių jėgų mikroskopas naudojamas įvairių medžiagų paviršiaus morfologijos tyrimui ir lokalių mechaninių savybių vertinimui atlikti nano-, mikroskalėje.

Pjezoelektrinių savybių analizė buvo atliekama matuojant generuojamą elektrinį signalą bandinį virpinant periodiškai ir žadinant vienetiniais mechaniniais impulsais. Tiriant atvirkštinį pjezoelektrinį efektą, buvo naudojama optoelektroninė holografinė metrologinė sistema PRISM, o bandinys buvo žadinamas elektriniu impulsu. Visų trijų stendų schemos pateiktos **3 pav.** 

Eksperimentų principas visų trijų panašus. Bandinys įtvirtinamas į laikiklį, kaip pavaizduota visose trijose schemose. Atitinkamai pagal eksperimento pobūdį bandinys virpinamas periodiškai, veikiamas vienetiniu mechaniniu impulsu arba žadinamas elektriniais impulsais. Pirmais dviem atvejais rezultatas fiksuojamas osciloskopu, kuris matuoja ir perduoda signalą į kompiuterį, ir programinė įranga konvertuoja į grafikus. Kiek kitaip eksperimentai atvirkštiniam pjezoelektriniam efektui tirti – bandinys žadinamas elektriniais impulsais ir, panaudojant optoelektroninę holografinę metrologinę sistemą PRISM, nuskaitomas ir perduodamas į kompiuterį galutinis rezultatas.

### 3. FUNKCINIO ELEMENTO CHEMINIŲ, MECHANINIŲ IR ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Prieš gaminant PZT kompozitinę medžiagą, buvo susintetinta PZT keramika, patikrinta cheminė sudėtis ir patvirtinta, kad susintetinta keramika atitinka cheminę formulę. Vienas efektyviausių cheminės sudėties analizės metodų yra rentgeno spindulių difrakcija (XRD). Susintetintų PZT miltelių XRD spektras po galutinio atkaitinimo pateiktas **4 pav.** 



4 pav. PZT nanomiltelių rentgeno spindulių difrakcijos spektras

PZT keramika kristalizavosi į tetragonines struktūras (a = b = 4,006 Å, c = 4,128 Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  laipsnių) su orbitinėmis grupėmis P = 4 mm (necentriškai simetriškomis) ir (0 0 1), (1 0 0), (1 0 1),(1 1 0), (1 1 1), (0 0 2), (2 0 0), (1 0 2), (2 1 0), (1 1 2), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0), (1 0 3) ir (3 2 0) kristalo grafinėmis plokščių orientacijomis. XRD patvirtino PZT nanomiltelių struktūrą atitinkančių Pb (Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>) O<sub>3</sub> cheminę formulę su  $R_{f}$ =0,31 faktoriumi.



**5 pav.** PZT kompozitinės medžiagos SEM vaizdai su koncentracijomis: (a) 40 proc.; (b) 60 proc.; (c) 80 proc.

Gautus PZT miltelius maišant su polivinilbutiraliu skirtingomis proporcijomis atitinkamomis sąlygomis, gaunama skirtingų koncentracijų PZT kompozitinė medžiaga. Šilkografijos būdu pagaminami 3 skirtingų koncentracijų (40 proc., 60 proc. ir 80 proc.) bandiniai tolimesniems eksperimentams atlikti, tiriant, kokios koncentracijos PZT kompozitinė medžiaga tinkamiausia jutikliams gaminti. Pirmiausia buvo atlikta paviršiaus analizė, užfiksavus vaizdus skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu. Skenuojamojo elektroninio mikroskopo vaizdai, padidinti 10 000 kartų, pateikti **5 pav.** Bandinio su 40 proc. PZT koncentracija **5a pav.** paviršiuje matomos struktūros, kurių dydžiai apie 10  $\mu$ m, o 60 proc. koncentracijos bandiniuose **5b pav.** turi tinklinę struktūrą su atsivėrusiomis tuštumomis. 80 proc. koncentracijos PZT kompozito struktūra mikrogranulinė, turinti tinklines jungtis, su vietomis atsiveriančiomis tuštumomis iki 7  $\mu$ m dydžio.

Iš duomenų ir vaizdų, pateiktų **2 lentelėje**, galima teigti, kad, didėjant PZT koncentracijai, paviršius išgaunamas tolygesnis, ir tai daro tiesioginę įtaką paviršiaus morfologijai.

**2 lentelė.** Skirtingų koncentracijų PZT kompozitinių medžiagų atominių jėgų mikroskopo vaizdai ir pagrindiniai parametrai

| 40 proc. PZT  | 20  |
|---|---|
| $Z_{mean} = 32,5 \text{ nm}$  | 10  |
| $R_a = 8,89 \text{ nm}$   | 7, un   |
| $R_q = 12,31 \text{ nm}$  | 0   |
| 60 proc. PZT  | 20  |
| $Z_{mean} = 1559,89 \text{ nm}$   | 10  |
| $R_a = 424,22 \text{ nm}$   | Y, um   |
| $R_q = 562,66 \text{ nm}$   | 0   |
| 80 proc. PZT<br>$Z_{mean} = 1073,63 \text{ nm}$<br>$R_a = 360,97 \text{ nm}$<br>$R_q = 436,77 \text{ nm}$ | 20<br>10<br>7, um<br>0<br>20<br>10<br>20<br>10<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>2 |

PZT kompozitinės medžiagos cheminė sudėtis išanalizuota naudojant energijos dispersijos spektroskopą. Charakteringos visų cheminių elementų rentgeno spindulių fotonų energijos yra skirtingos, todėl pagal išmatuotą fotonų energiją ir jų intensyvumą galima nustatyti, kiek ir kokių elementų yra bandinyje. Rezultatai fiksuojami, kai energija kinta nuo 1,5 iki 5 eV ir fiksuojamas intensyvumas tam tikrame taške, taško pozicija nusako, koks tai elementas. Gauti rezultatai pateikti **3 lentelėje**. Cirkonis sudėtyje fiksuojamas, kai intensyvumas yra ties 2,04236 keV energija, titanas – esant intensyvumui 4,50486 keV ir švinas – kai intensyvumas pasiekia 10,5515 keV. Iš rezultatų matyti, kad intensyvumas didėja proporcingai didinant PZT koncentraciją kompozitinėje medžiagoje.

| Koncentracija,<br>proc. | Pb 10,5515 keV | Zr 2,04236 keV | Ti 4,50486 keV |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 40                      | 34,49          | 244,44         | 107,73         |
| 60                      | 48,62          | 359,21         | 143,94         |
| 80                      | 108,05         | 609,85         | 256,81         |

3 lentelė. Energijos dispersijos spektroskopo rezultatai

Tolimesni eksperimentai buvo atliekami analizuojant rišamąją medžiagą polivinilbutiralį (PVB) ir jos įtaką PZT kompozitinės medžiagos cheminei sudėčiai. Polimerų analizei atlikti patikimiausias metodas yra Furjė transformacijos infraraudonosios srities spektroskopija (FTIR). Tipinio FTIR absorbcijos sritis yra 4000–500 cm<sup>-1</sup>, o cheminės jungtys gali būti identifikuojamos pagal absorbcijos spektrų poziciją ir intensyvumą. **6 pav.** pateikti du spektrai palyginimo tikslu; vienas spektras gryno PVB, o antrasis – PZT kompozitinės medžiagos (80 proc. PZT ir 20 proc. PVB).



6 pav. PVB ir PZT kompozitinės medžiagos FTIR spektrai



**4 lentelė.** Paviršiaus morfologiniai parametrai po terminio įspaudimo proceso į skirtingų koncentracijų elementus

Alifatiniai įtempiai C-H ryšio matomi 680 cm<sup>-1</sup> ir 1010 cm<sup>-1</sup> absorbcijos pozicijose. C-O-C įtempiai matomi 1150 cm<sup>-1</sup> absorbcijos srityje, artimi butiralio žiedui. C-H<sub>2</sub> ryšiai charakteringi net 3 vietose: 1280 cm<sup>-1</sup>, 2880 cm<sup>-1</sup> ir 2980 cm<sup>-1</sup>. 1380 cm<sup>-1</sup> pozicijoje aiški C-H<sub>3</sub> grupės smailė, o C-O absorbcijos ryšys išreikštas 1720 cm<sup>-1</sup> padėtyje. O-H tempimo ryšys ištemptas diapazone tarp

3400 cm<sup>-1</sup> ir 3600 cm<sup>-1</sup>padėčių. Visi šie ryšiai charakterizuoja PVB polimerą. Lyginant spektrus matoma, kad absorbcijos smailių pozicijos sutampa, išskyrus vieną smailę PZT kompozitinės medžiagos spektre, kur matoma absorbcija ties 2400 cm<sup>-1</sup>, rodanti M-O, kur M nurodo esant metalo sudėtyje. Tai gali būti Ti-O arba Pb-O ryšys. Analizė aiškiai rodo, kad, maišant PZT keramiką ir PVB polimerą, tarp medžiagų jokia cheminė reakcija neįvyksta, ir kiekviena medžiaga išlaiko savo chemines savybes, pasikeičia tik mechaninės savybės, tokios kaip elastingumas.

Išanalizavus kompozitinės medžiagos morfologines ir chemines savybes, gaminamas funkcinis elementas, suformuojant periodinę mikrostruktūrą terminio įspaudimo būdu **4 lentelė**.

Palyginus gautus rezultatus po terminio įspaudimo matoma, kad, didėjant PZT koncentracijai kompozitinėje medžiagoje, įspaudas atkartojamas kokybiškiau ir elementas su 80 proc. koncentracija matricą atkartoja geriausiai, t. y. periodas mažiausiai nukrypęs nuo šablono ir įspaudo gylis išlaikomas tolygiai, palyginti su mažesnės koncentracijos elementais.

Toliau šiame skyriuje analizuojamos pjezoelektrinės savybės ir lyginami generuojami elektriniai potencialai skirtingoms PZT kompozitinės medžiagos koncentracijoms. **7 pav.** pateikti rezultatai elementus virpinant periodiškai ir matuojant jų elektrinį potencialą.



**7 pav.** Generuojamas elektrinis potencialas periodiškai virpinant PZT kompozito elementus esant koncentracijoms: a) 40 proc.; b) 60 proc. ir c) 80 proc.

PZT kompozitinė medžiaga šilkografijos būdu dedama ant pagrindo, taip pagaminant gembės tipo bandinius, kurių matmenys: ilgis – 20 mm, plotis 6 mm, ir storis – 0,1 mm. Bandiniai virpinami periodiškai 0,007 g akceleracija ir 52 Hz dažniu, bei naudojant 500 Hz žemo dažnio filtrą. Bandinys su 40 proc. PZT koncentracija kompozitinėje medžiagoje generuoja iki 50  $\mu$ V **7a pav.**, o 60 proc. koncentracijos bandinys generuoja tik 40  $\mu$ V **7b pav**. Ir geriausią rezultatą generuoja bandinys su 80 proc. PZT ir siekia iki 80  $\mu$ V **7c pav**.

Pagal visus ištirtus parametrus geriausi rezultatai pasiekti naudojant 80 proc. PZT koncentracijos kompozitinę medžiagą, todėl tolimesniems eksperimentams atlikti naudojama tik šios koncentracijos medžiaga.



5 lentelė. Skirtingo storio sluoksnių elementų žemėlapiai ir SEM vaizdai

Formuojant PZT kompozitinės medžiagos sluoksnius ant pagrindo šilkografijos būdu ir naudojant skirtingo tankumo šilko tinklelius, galima suformuoti skirtingo storio sluoksnius. Atliekant eksperimentus buvo naudojami 3 skirtingi tinkleliai, kuriais buvo suformuoti 70  $\mu$ m, 60  $\mu$ m ir 25  $\mu$ m sluoksniai ant 50  $\mu$ m storio vario folijos pagrindo, atitinkamai naudojant tinklelius 32/70, 48/70 ir 140/34. Suformavus bandinius, po 2 kiekvieno storio papildomai polinami, taip pagerinant jų pjezoelektrines savybes. Polinimo procesas nedarė įtakos paviršiaus morfologijai ar elementų išsidėstymui, todėl rezultatai pateikiami tik polintų bandinių.

**6 lentelė.** Morfologiniai parametrai ir 3D vaizdai, gauti naudojant atominių jėgų mikroskopą

| Bandinys 1<br>Tinklelis: 32/70<br>$Z_{mean} = 54 \text{ nm}$<br>$R_a = 21 \pm 1 \text{ nm}$<br>$R_q = 29 \pm 1 \text{ nm}$        | 20<br>10<br>Y,um<br>0<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20 |
|---|---|
| Bandinys 2<br>Tinklelis: 48/70<br>$Z_{mean} = 396 \text{ nm}$<br>$R_a = 156 \pm 0.5 \text{ nm}$<br>$R_q = 189 \pm 0.5 \text{ nm}$ | 9.9<br>5.0<br>7 Jun<br>0  |
| Bandinys 3<br>Tinklelis:140/34<br>$Z_{mean} = 457 \text{ nm}$<br>$R_a = 112 \pm 0.5 \text{ nm}$<br>$R_q = 149 \pm 0.5 \text{ nm}$ | 20<br>10<br>10<br>10<br>10<br>10<br>Xum<br>0<br>0                           |

8 pav. AJM histerezės skirtingų storių bandiniams: a) 70 μm, b) 60 μm, c) 25 μm

**5 lentelėje** pateikti skenuojamojo elektroninio mikroskopo vaizdai, didinti 10 000 kartų, ir medžiagų pasiskirstymo žemėlapiai skirtingų storių bandinių. SEM vaizduose matomi 1 ir 2 bandinio paviršiai tolygiai išsibarsčiusiomis granulinėmis struktūromis, kur grūdelių dydis apie 1 μm. 3 bandinio paviršiaus susiformavusi 3 dimensijų struktūra su periodinėmis ertmėmis, kurių dydis apie 7 μm. Analizuojant elementų išsidėstymo žemėlapius matoma, kad pagrindiniai elementai paviršiuje yra anglis (C) ir cirkonis (Zr). Abu šie dominuojantys elementai yra geri laidininkai ir neslopins pjezoelektrinių savybių.

Morfologinė analizė atlikta su atominių jėgų mikroskopu ir 3D vaizdai bei morfologiniai parametrai pateikti **6 lentelėje**. 1 bandinio paviršius pakankamai glotnus, šiurkštumas siekia tik  $R_q = 29$  nm. 2 ir 3 bandinio paviršiai šiek tiek grubesni, jų šiurkštumas atitinkamai  $R_q = 189$  nm ir  $R_q = 149$  nm. Taigi galima teigti, kad, naudojant skirtingus tinklelius, galima ne tik formuoti skirtingo storio sluoksnius, bet ir pasiekti skirtingą paviršiaus šiurkštumą.



8 Pav. AJM histerezės skirtingų storių bandiniams: a) 70 μm, b) 60 μm, c) 25 μm

**8 pav.** pateiktos histerezės, gautos atliekant matavimus atominių jėgų mikroskopu. Jose galima išmatuoti adhezijos jėgas ir apskaičiuoti paviršiaus standumą, žinant kampą  $\varphi$ . Šie parametrai labai svarbūs parenkant tinkamus darbo režimus. Paviršiaus standumas apskaičiuojamas naudojant formulę:

$$k_s = \tan \varphi$$
 (1)

| / lentele. Histerezes parametra | 1 |
|---------------------------------|---|
|---------------------------------|---|

| Sluoksnio storis, µm | Adhezijos jėga, nN | Paviršiaus standumas, N/m |
|----------------------|--------------------|---------------------------|
| 70                   | 634                | 8,14                      |
| 60                   | 615                | 9,51                      |
| 25                   | 607                | 11,43                     |

Iš **7 lentelės** duomenų matoma, kad adhezijos jėga tiesiogiai priklauso nuo medžiagos sluoksnio storio ir mažėja sluoksniui plonėjant. Paviršiaus standumas,

atvirkščiai – didėja esant plonesniam sluoksniui. Galima teigti, kad, norint naują medžiagą naudoti dalelėms pritraukti, tikslinga rinktis storesnį sluoksnį. Taip pat paviršiaus standumas labai svarbus renkantis darbo režimus, ypač mikrosistemose.

Tolimesni tyrimai vertinant pjezoelektrines savybes atlikti analizuojant polintus ir nepolintus bandinius. Bandinių matmenys (ilgis – 5 mm, plotis – 1,5 mm) buvo sumažinti, palyginti su prieš tai atliktais eksperimentais. Bandinių storiai priklauso nuo PZT kompozito sluoksnio storio, kai pagrindas naudojamas 50 µm storio vario folija. Kiekvieno iš trijų skirtingo storio sluoksnių polinti ir nepolinti elementai buvo veikiami vieno mechaninio impulso ir generuojamas elektrinis impulsas pamatuotas. Specialiai sumontuotame stove įtvirtintas kiekvienas bandinys atskirai buvo paveiktas 5N jėgos mechaninio impulso. Rezultatai pateikti **9 pav.**, kur kiekviename grafike viena iš kreivių atvaizduoja nepolinto bandinio rezultatą, o kita kreivė – polinto.



**9 pav.** Bandinių su skirtingu aktyvios medžiagos sluoksniu generuojamas elektrinis potencialas (—polintas, ••• nepolintas): a) 70  $\mu$ m sluoksnis,  $\Delta$  = 1,428 mV; b) 60  $\mu$ m sluoksnis,  $\Delta$  = 1,48 mV; c) 25  $\mu$ m sluoksnis,  $\Delta$  = 3,42 mV

Nepolinti elementai generavo nuo 0,2 mV iki 1 mV elektrinį potencialą, o polintų elementų rezultatai buvo daugiau nei 3 kartus geresni: generavo nuo 1,42 mV iki 3,42 mV. Rezultatai akivaizdžiai parodė, kad polinimas būtinas, norint pagerinti pjezoelektrines savybes. Svarbiausia, kad polinimo procesas nepaveikia jokių kitų parametrų – nei paviršiaus morfologijos, nei cheminės

sudėties. Galima teigti, kad polinimas tiesiog orientuoja visus dvipolius PZT kompozitinėje medžiagoje viena kryptimi.

Eksperimentai buvo atliekami ir matuojant atvirkštinį pjezoelektrinį efektą. Eksperimentui atlikti buvo naudojamas 25 µm storio polintas bandinys. Analizuojant buvo naudojama optoelektroninė holografinė metrologinė sistema PRISM. Žadinant elementą 100 V įtampa, 100 nm poslinkio amplitudė buvo generuojama esant 184 Hz dažniui. Optoelektroninės holografinės metrologinės sistemos PRISM veikiant minėtiems parametrams sugeneruotas vaizdas pateiktas **10 pav**.



10 pav. Optoelektroninės holografinės metrologinės sistemos PRISM sugeneruotas vaizdas, bandinį žadinant elektriniu impulsu

Siekiant palyginti eksperimentinį, teorinį ir eksperimentinį matematinio modeliavimo savųjų svyravimų dažnį, apskaičiuoti teorinis ir matematinio modelio savųjų svyravimų dažniai. Eksperimentinis virpesių grafikas sugeneruotas naudojant PicoScope osciloskopą. Teorinis savųjų svyravimų dažnis apskaičiuojamas naudojant 2, 3 ir 4 formules.

$$\omega_d = \omega_n \sqrt{1 - \xi^2},\tag{2}$$

čia:  $\omega_d$  – slopinamas savųjų svyravimų dažnis,  $\omega_n$  – savųjų svyravimų dažnis,  $\xi$  – slopinimo koeficientas;

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\pi}{\delta}\right)^2}},\tag{3}$$

čia:  $\delta$  – logaritminis slopimas;

$$\delta = \frac{1}{n} ln \frac{x(t)}{x(t+nT)},\tag{4}$$

21

čia: n – periodų skaičius, x(t) – amplitudė laike t, x(t + nT) – amplitudė laike t + nT, T – periodas.

Reikšmės panaudotos iš virpesių amplitudės grafiko bandinį sužadinus vienetiniu mechaniniu impulsu **11 pav**.



11 pav. Virpesių amplitudės grafikas, bandinį žadinant vienu mechaniniu impulsu

Savųjų svyravimų dažnis, lygus 186 Hz, buvo apskaičiuotas duomenis naudojant iš eksperimentinių rezultatų grafiko. Matuojamame intervale amplitudė buvo 150 µm periodo pradžioje ir sumažėjo iki 60 µm po periodo. Teorinis savųjų svyravimų dažnis apskaičiuotas naudojant aukščiau pateiktas formules ir yra lygus 187 Hz.

Mikrogembinės (masė–spyruoklė) lenkimo vibracijų sistemos schema pateikta **12 pav**. Tokia konfigūracija aprašoma Timošenko modelyje.



12 pav. Mikrogembinė lenkimo vibracijų schema

Atsižvelgiant į sąlyginai trumpą siją (ilgis 5mm, plotis1,5 mm, storis 0,1 mm), šlyties efektas tampa labiau aktualus, ir atsiranda papildoma kampinė deformacija. Tokio modelio rezonansinį dažnį galima apskaičiuoti naudojant formulę (5).

$$\omega_{b,e}^{sh} = 11,832 \sqrt{\frac{EGI_y A(GAl^2 + 3\kappa EI_y)}{ml(140\kappa^2 E^2 I_y^2 + 77\kappa EGI_y Al^2 + 11G^2 A^2 l^4)}},(5)$$

čia: E – elastingumo modulis, G – šlyties elastingumo modulis,  $I_y$  – inercijos momentas y ašyje, A – pjūvio zona,  $\kappa$  – skerspjūvio koeficientas, kuris lygus 5/6 stačiakampio formos atžvilgiu, l – mikrogembės ilgis.

Timošenko modelis leidžia teoriškai apskaičiuoti pirmąjį vibracijos modą. Rezultatai buvo palyginti su matematinio modeliu **13 pav.**, kur atvaizduota pirmojo vibracijos modo simuliacija. Rezultatai visais atvejais gauti labai artimi vieni kitiems.



13 pav. Pirmasis kompozitinio elemento vibracijos modas, sumodeliuotas naudojant "COMSOL Multiphysics" aplinką

"COMSOL Multiphysics" modelyje pirmasis virpesių modas buvo pasiektas 187,9 Hz. Atsižvelgiant į tai, kad savųjų svyravimų dažniai yra artimi visais atvejais, galima konstatuoti, kad Jungo modulis PZT kompozitinei medžiagai buvo nustatytas teisingai ir yra 3,9 GPa. Atsižvelgiant į sąlyginai mažą Jungo modulį, PZT kompozitinę medžiagą tikslinga naudoti gaminant mikrosistemas, kurios gali būti valdomos žemų dažnių impulsais. Lyginant PZT keramikos ir naujos PZT kompozitinės medžiagos rezonansinius dažnius, matoma, kad kompozitinėje medžiagoje jis sumažėja 2,3 karto (nuo 439,4 iki 187,9 Hz).

#### 4. TAIKYMO BIOMEDICINOJE PERSPEKTYVOS

Periodinės mikrostruktūros, pasižyminčios paviršiaus plazminio rezonanso efektu, gali būti plačiai taikomos biomedicinoje. Periodinės mikrostruktūros įspaudimas PZT kompozitinėje medžiagoje leidžia naudoti tokią platformą molekuliniu lygmeniu, analizuojant cheminę sudėtį, identifikuojant tiriamas molekules ar jų junginius. Siekiant išvengti neigiamo poveikio, tarp jutiklio medžiagos ir tiriamos terpės įspausta PZT kompozito gardelė padengiama sidabro nanodalelėmis, jas užgarinant. Tyrimai rodo, kad sidabro danga sustiprina paviršiaus plazminį rezonansą (PPR) ir pagerina optinį signalą. Viename jutiklyje kombinuojant pjezoelektrinę medžiagą, kuri dar pasižymi PPR efektu, labai prasiplečia panaudojimo galimybės gaminant mikroelektromechanines sistemas. **14 pav.** pateikti matavimai palyginant PZT kompozito gardelės ir PZT kompozito gardelės su sidabro danga difrakcijos efektyvumą.



14 pav. Periodinės mikrostruktūros su sidabro danga ir be difrakcijos efektyvumas



15 pav. Kraujo hemopoezes vystymosi schema (Calvi, Link, 2015)

Vienas iš galimų jutiklio pritaikymų yra kraujo hemopoezės analizė. Kraujo hemopoezė **15 pav.** – tai kaulų čiulpuose gaminamų kamieninių ląstelių diferenciacija. Pirmiausia kamieninės ląstelės diferencijuojamos į meloidines ir limfoidines ląsteles. Šios savo ruoštu į blastus. Galutinė hemopoezės stadija – į kraujotaką patenkantys smulkiausi kraujo fiziniai elementai. Žmogaus kūne kraujas cirkuliuodamas visiškai atsinaujina kas 100 dienų. Atsiradus sutrikimams

kraujo sistemoje, dalis blastų nustoja diferencijuotis, taip sukeldami įvairias ligas (tokias kaip leukemija, mielogeninė leukemija ir kt.). Tokiu atveju labai aktualu yra ankstyva tokio sutrikimo diagnozė. Ankstyvoje stadijoje gydymas yra efektyvesnis ir gali padėti išvengti skaudžių padarinių.

Tokio tipo jutiklio konstrukcija pakankamai paprasta, PZT kompozitinės medžiagos periodinė gardelė, padengta sidabru, dedama į pratekamą kanalą **16 pav**. Periodinė gardelė su 20  $\mu$ m periodu pritraukia kraujyje nediferencijuotus blastus, kurių dydis apie 20  $\mu$ m, o diferencijuoti blastai praslysta pro gardelę ir netrukdomai teka kanalu.



16 pav. Jutiklio veikimo principinė schema

PPR signalas yra atspindėtos šviesos intensyvumas, matuojamas detektoriumi. Ivykus PPR, fiksuojamas aiškus atspindėtosios šviesos intensyvumo pokytis. Tiriant kraujo dalelių saveikas, PPR pokyčių fiksuojami, kai kraujui leidžiama sąveikauti su jutiklio paviršiumi. Atliekant daugelio biologiškai veiklių medžiagų analizę, viena iš sąveikaujančių medžiagų yra kovalentiškai prijungiama prie jutiklio paviršiaus 16 pav. Tiriamas mėginys, kuriame vra analitė, saveikaujanti su imobilizuotaja medžiaga, vra dedamas i pratekamąją gardelę. Tada jutiklio paviršius apšviečiamas lazerio spinduliu ir registruojamas PPR signalas. Šis signalas matuojamas nepertraukiamai visa laika ir atspindimas kreivėje, kuri vadinama sensograma 17 pav. Sensorgramos duomenis galima taikyti analičių koncentracijoms nustatyti.



17 pav. Būdinga PPR jutiklio sensograma

Regeneracija po atlikto matavimo atliekama žadinant jutiklį elektriniu impulsu, taip keičiant gardelės periodą ir išlaisvinant pritrauktus blastus. Tokiu būdu jutiklis greitai paruošiamas pakartotinei analizei. Atsižvelgiant į tai, kad jutiklis yra mikrodydžio, analizei atlikti pakanka tik lašo kraujo. Nesudėtinga ir nebrangi jutiklio gamyba sudaro galimybes tokius periodinius stebėjimus atlikti namų sąlygomis.

Dar vienas pavyzdys – tai viskozimetrinis jutiklis. Dažnai konstrukcijose naudojami magnetai, kurie reikalingi gembės konstrukcijai sužadinti ir jai virpinti. Pakeitus gembės konstrukciją ir papildant nauja PZT kompozitinės medžiagos periodine gardele, galima atsisakyti magnetų jutiklio konstrukcijoje. Gembė virpinama PZT kompozitinį elementą žadinant elektriniais impulsais. Rezultatus galima fiksuoti lazeriu ir detektoriumi matuojant PPR. Tačiau šioje konstrukcijoje galima atsisakyti rezultatų fiksavimo lazeriu, detektoriumi pakeičiant juos papildomu PZT kompozitinės medžiagos elementu. Tokiu atveju jutiklis ir pavara montuojami ant vienos gembės ir pavara generuoja virpesius, o jutiklis registruoja amplitudės pokyčius **18 pav**.



18 pav. Patobulinto viskozimetrinio jutiklio schema

Eksperimentai atlikti gembės tipo jutiklį įdėjus į indą su fiziologiniu tirpalu be gliukozės ir atskirai į fiziologinį tirpalą su gliukoze. Rezultatai užfiksuoti optoelektronine holografine metrologine sistema PRISM ir pateikti **19 pav**. Iš rezultatų matomas ryškus amplitudės pokytis jutiklio rodmenis fiksuojant skirtinguose skysčiuose.



**19 pav.** Optoelektroninė holografinė metrologinė sistema PRISM hologramos:
a) – skystyje be gliukozės; b) – skystyje su gliukoze

Taigi, gaminant tokį jutiklį, vietoje osciloskopo ir kompiuterio būtų montuojamas keitiklis ir LCD ekranas rezultatams atvaizduoti. Taigi toks jutiklis tampa nebrangus, paprastas ir patikimas.

# IŠVADOS

- Mokslinėje literatūroje pateikiamas pakankamas kiekis nanokompozitinių 1. medžiagu, kurios pasižymi išskirtinėmis optinėmis, mechaninėmis, kitomis savybėmis. Tačiau elektrinėmis ir informacijos apie piezoelektrinėmis savybėmis pasižyminčias lanksčias keramikas, ypač pasižyminčias pjezoelektriniu efektu mikrometriniu lygiu, yra labai mažai. Pjezoelektrinės medžiagos gali būti labai plačiai panaudojamos, pritaikant jas įvairioms jutiminėms sistemoms. Pjezoelektrinės keramikos labai perspektyvios medžiagos kuriant mikrosistemas, tačiau jos turi ir trūkumų, tokių kaip trapumas, sudėtingas apdirbimas, ypač mikrolygiu, bei ilgaamžiškumo problema. Atsižvelgiant į tai, tikslinga sukurti nauja pjezoelektrine kompozitine medžiaga, pasižyminčia pjezoelektriniu efektu mikrometriniu lygmeniu, kuri būtu lanksti, ilgaamžė ir lengvai apdirbama.
- Tyrimui ir plėtojimui atlikti pasirinktas polivinilo butiralis (PVB) ir PZT 2. 52/48 pjezoelektrinė keramika. PZT keramika susintetinta chemijos laboratorijoje, jos autentiškumas patvirtintas rentgeno difrakcijos analizės būdu. Toliau PZT nanodalelės sumaišvtos su polivinilo butiraliu atitinkamomis proporcijomis ir gautas kompozitas suformuotas ant pagrindo šilkografijos būdu. Šilkografijos technologija vra nebrangi ir lengvai pritaikoma įvairiems paviršiams. Rezultatai 80 proc. rodo. kad koncentracijos PZT kompozitinė medžiaga pasižymi aukštesnėmis morfologinėmis, mechaninėmis ir pjezoelektrinėmis savybėmis, palyginti su mažesnių koncentracijų. Naujos medžiagos savybės leidžia suformuoti mikroperiodinę gardelę, kurios periodas 2 µm, o gylis 0,35 µm. Polimero analizė kompozite parodė, kad cheminė reakcija, maišant PZT keramika su PVB polimeru, nejvyko ir nepakeitė jokių PZT keramikos cheminių savybių.
- 3. 80 proc. PZT kompozitinė medžiaga pasižymi geriausiais rezultatai ir gali generuoti iki 80 μV elektrinį potencialą. Medžiagos skirtingų storių sluoksniai suformuoti naudojant skirtingus tinklelius šilkografijoje. Morfologinė analizė parodė, kad bandinys su 25 μm sluoksniu yra vientisas ir lygus. Polinimo procesas leido pagerinti pjezoelektrines savybes ir sugeneravo 2,42 mV elektrinį potencialą. 80 proc. koncentracija, sluoksnio storis 25 μm ir polinimo procesas leido pagerinti PZT kompozitinės medžiagos generuojamą elektrinį potencialą 42 kartus, palyginti su rezultatais, gautais pirmųjų bandymų metu.
- 4. Naujos PZT kompozitinės medžiagos pritaikymo biomedicinoje pavyzdžiai rodo, kad medžiaga tinkama kuriant naujas mikroelektromechanines sistemas, mikrojutiklius, mikropavaras ar leidžia tobulinti esamas mikrosistemas, jas dar labiau sumažinant ir supaprastinant. Dažniausiai, panaudojus naują PZT kompozitinę medžiagą, galima įprastus jutiklius sumažinti iki mikrodydžių. Į PZT kompozitinę medžiagą įmaišius sidabro nanodalelių ir suformavus periodinę gardelę, gaunamas mikrooptoelektrinės

mechaninės sistemos jutiklis, pasižymintis paviršiaus plazminio rezonanso efektu, kurio efektyvumą galima reguliuoti dėl medžiagos pjezoelektrinių savybių. Taip pat nauja medžiaga pasižymi savybėmis, kurios leidžia ją naudoti vienoje sistemoje kaip jutiklį ir kaip virpesių generatorių. Eksperimentai parodė, kad, tokią sistemą virpinant 1,6 kHz dažniu, platformos amplitudė skystyje su gliukoze sumažėjo apie 30 proc., palyginti su rezultatais virpinant fiziologiniame skystyje be gliukozės.

# LITERATŪROS SĄRAŠAS

- 1. Lin G., Makarov D., Schmidt O. G., "Magnetic sensing platform technologies for biomedical applications", *Lab Chip*" (2017), Vol. 17 (11), p. 1884-1912
- 2. Wang, Xu-dong, Wolfbeis, Otto S., "Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors" *Analytical Chemistry*, Vol. 88 (1), p. 203-227, (2016)
- 3. Hnatushenko, V. Vasyliev, V. Remote sensing image fusion using ICA and optimized wavelet transform. *ISPRS International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*. (2016). XLI-B7. 653-659. 10.5194
- 4. Hyo Seung Han., Junwoo Park., Tien Dat Nguyen "A highly sensitive dual mode tactile and proximity sensor using Carbon Micro coils for robotic applications," *IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA)*, Stockholm, (2016), p. 97-102. ICRA.2016.7487121
- 5. Gabbert U. and H. S. Tzou (eds.), Smart Structures and Structronic Systems, IUTAM Symposium on Smart Structures and Structronic Systems, London, (2001).
- Suikkola, J., Bjorninen T., Mosallaei M., Kankkunen T., Iso-Ketola P., Ukkonen L., Vanhala J., Mantysalo M., "Screen-Printing Fabrication and Characterization of Stretchable Electronics" *Scientific Reports* Vol. 6, (2016).
- 7. Worgull, M., "Hot Embossing Technique" Hot embossing p. 227-245. (2009).
- Zhao Y., Li S., Davidson A., Yang B., Wang Q., Lin Q., "A MEMS viscometric sensor for continuous glucose monitoring" *Journal of Micromechanics and Microengineering* Vol. 17(12), p. 25-28, (2007).
- Xie X.D., Wang Q., A study on a high efficient cylinder composite piezoelectric energy harvester, *Composite Structures*, Vol. 161, (2017), p. 237-245, ISSN 0263-8223
- 10. Ugwu E.I., Limbi L. W., Onyekachi K., Sambo J. E., Analysis of the Influence of Dielectric Polarization on the Study of Electronic Orientation of Electromagnetic Field Propagating Through Oxide Based Thin Film. *Advances in Materials.* Vol. 5(3), (2016), p. 13-17.
- 11. Sharma A., Olszewski O.Z., Torres J., Mathewson A., Houlihan R., Fabrication, Simulation and Characterization of MEMS Piezoelectric

Vibration Energy Harvester for Low Frequency, *Procedia Engineering*, Vol. 120, (2015), p. 645-650, ISSN 1877-7058.

- 12. Maiwa H., Piezoelectric Energy Harvesting, Piezoelectric Materials Toshio Ogawa, Intech (2016). P. 130-142.
- Galassi C., Roncari E., Capiani C., Costa A. (2000) Influence of Processing Parameters on the Properties of PZT Materials. Piezoelectric Materials: Advances in Science, Technology and Applications. *NATO Science Series* (Series 3. High Technology), vol 76. Springer, Dordrecht, ISBN978-0-7923-6213-5.
- Duan W.H.; Wang Q.; Quek S.T. Applications of Piezoelectric Materials in Structural Health Monitoring and Repair: Selected Research Examples. *Materials* (2010), Vol. 3, p. 5169-5194.
- Fukada, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control.* vol. 47(6). p. 1277-1290, (2000).
- 16. Calvi L.M., Link D.C., The hematopoietic stem cell niche in homeostasis and disease. Blood, Vol. 126(22), p. 2443-2451, (2015).

# PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS DISERTACIJOS TEMA

# Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės "ISI Web of Science" leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

- Janušas, Giedrius; Ponelytė, Sigita; <u>Brunius, Alfredas</u>; Guobienė, Asta; Prosyčevas, Igoris; Vilkauskas, Andrius; Palevičius, Arvydas. Periodical microstructures based on novel piezoelectric material for biomedical applications // Sensors. Basel: MDPI AG. ISSN 1424-8220. 2015, vol. 15 (12), p. 31699-31708. [Academic Search Research & Development; Academic Search Complete; Academic Search Elite; Directory of Open Access Journals; Academic Search Alumni Edition; MEDLINE; Science Citation Index Expanded (Web of Science); Academic Search Premier] [Cite index: 2,033 (2015, In Cites JCR SCIE)] [Cite Score: 2,21, SNIP: 1,643, SJR: 0,647 (2015, Scopus JM)].
- Janušas, Giedrius; Ponelytė, Sigita; <u>Brunius, Alfredas</u>; Guobienė, Asta; Vilkauskas, Andrius; Palevičius, Arvydas. Influence of PZT coating thickness and electrical pole alignment on micro-resonator properties // Sensors. Basel: MDPI AG. ISSN 1424-8220. eISSN 1424-8220. 2016, vol. 16, (11), article 1893, p. 1-9. [Academic Search Complete; Scopus; MEDLINE; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [Cite index: 2,677 (2016, In Cites JCR SCIE)] [Cite Score: 2,78, SNIP: 1,614, SJR: 0,623 (2016, Scopus JM)].
- 3. <u>Brunius, Alfredas</u>; Rayappan, Christopher; Palevičius, Arvydas; Janušas, Giedrius; Pilkauskas, Kęstutis; Janušas, Tomas. Design and analysis of viscometric sensor with embedded microstructure for biomedical applications

// Mechanika. Kaunas: KTU. ISSN 1392-1207. eISSN 2029-6983. 2018, Vol. 24 (1), p. 115-120. [Academic Search Complete; Scopus; INSPEC; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [Cite index: 0,529 (2017, In Cites JCR SCIE)] [Cite Score: 0,51, SNIP: 0,594, SJR: 0,186 (2017, Scopus JM)].

 Janušas, Giedrius; Palevičius, Arvydas; Čekas, Elingas; <u>Brunius, Alfredas</u>. Development and analysis of electro-optical microresonator with low range natural frequency // Microsystem Technologies. Berlin: Springer. ISSN 0946-7076. eISSN 1432-1858. 2017, Vol. 23, iss. 10, p. 4487-4493. DOI: 10.1007/s00542-016-3233-4. [Scopus; SpringerLink; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [Cite. index: 1,581 (2017, In Cites JCR SCIE)] [Cite Score: 1,34, SNIP: 0,803, SJR: 0,346 (2017, Scopus JM)].

# Konferencijų pranešimai

- Brunius, Alfredas; Palevičius, Arvydas; Janušas, Giedrius; Guobienė, Asta; Prosyčevas, Igoris. Novel piezoelectric effect based material for periodical microstructure formation // Mechanika 2015: proceedings of the 20th international scientific conference, 23, 24 April 2015, Kaunas University of Technology, Lithuania / Kaunas University of Technology, Lithuanian Academy of Science, IFTOMM National Committee of Lithuania, Baltic Association of Mechanical Engineering. Kaunas: ISSN 1822-2951. 2015, p. 67-71.
- Janušas, Giedrius; Palevičius, Arvydas; Čekas, Elingas; <u>Brunius, Alfredas</u>; Baucė, Jokūbas. Development and analysis of new type microresonator with electro-optic feedback // Proceedings of SPIE: Optical modelling and design IV: Brussels, Belgium, April 03, 2016. Bellingham, WA: SPIE. ISSN 0277-786X. 2016, vol. 9889, article 98891N, p. 1-8.
- Janušas, Giedrius; Guobienė, Asta; Palevičius, Arvydas; <u>Brunius, Alfredas;</u> Čekas, Elingas; Baltrušaitis, Valentinas; Šakalys, Rokas. Influence of binding material of PZT coating on microresonator's electrical and mechanical properties // Proceedings of SPIE: Smart sensors, actuators and MEMS VIII. Bellingham, WA: SPIE. ISSN 0277-786X. 2017, Vol. 10246, Article 102461E, p. 1-7.

### INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Alfredas Brunius gimęs 1981 vasario 13d. Radviliškyje.

2007 metais Kauno technologijos universitete, Mechanikos fakultete įgijo mechanikos inžinerijos bakalauro laipsnį.

2009 metais Kauno technologijos universitete, Tarptautinių studijų centre įgijo mechanikos inžinerijos magistro laipsnį.

2014-2018 metais Kauno technologijos universitete studijavo mechanikos inžinerijos mokslo kryptie doktorantūroje.

El. paštas: alfredas.brunius@gmail.com

### "RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PIEZOELECTRIC COMPOSITE MATERIAL FOR BIOMEDICAL APPLICATION"

#### ABSTRACT

The evolution of micro electro mechanical systems (MEMS) started with silicon etching and polymer processing (Nathanson, Newell et al. 1967). In the last decades, sensors based on various sensing principles have been developed due to the growing interest in laser technologies, robotics, measurement and mostly in medical application. In order to create high quality MEMS and upgrade production process it is necessary to improve microsystems fabrication technology including new and more effective materials. MEMS can be composed from several micro elements, but however main quality requirements of advanced systems are sensitivity, high resolution and reliability. Till nowadays, the intensive investments in MEMS and micro opto electro mechanical systems (MOEMS) achieved many successful projects of various micro elements that satisfy the requirements of produced systems.

Every microstructure fabrication material needs specific production technology. Therefore, to produce microsystem have to be chosen effective material and specific technology according to materials properties like sensitivity, surface morphology, optical and mechanical properties. Lots of mechanical properties are known to be scale dependent. Therefore, the properties of microscale (nanoscale) structures have to be investigated. Nowadays the traditional single materials are not able to perform necessary functions and satisfy all the requirements producing high tech microsystems. An innovative and interesting field designing microsystems is related with creation of novel active elements based on novel materials with exclusive properties so called composite (nanocomposite) materials. Properties of composite material can be adjusted by system requirements changing shape, thickness, imprinting various periodical microstructure.

This research meets many problems such as high sensitivity, accuracy of measurements and huge number of analytes to monitor. The main motivation of this research is to create composite material for active element with piezoelectric effect in micrometric level for biomedical application. In thesis major investigations, research experience and achieved knowledge about adaptive multifunction composite materials, properties and synthesis process, periodical micro-structures imprint technology, formation principles and application for biomedicine. There is an important point of chosen composite material and technological process were selected to be low cost that the sensing element for microsystem would be competitive in a market.

In dissertation thesis part of the experimental results were funded by a Grant "Development and analysis of new type micro resonator for micro electromechanical systems" (No. MIP-081/2015) from the Research Council of Lithuania and by the Lithuanian state studies foundation.

The aim of thesis is to create and investigate elastic PZT composite material which ensure piezoelectric effect in micro metric level of functional element for biomedical application.

The objectives

- 1. To analyze scientific literature publications related to piezoelectric materials and their usage for biomedical sensing.
- 2. To synthesize piezoelectric composite material applying polymers and piezoelectric material nano particles.
- 3. To investigate chemical, mechanical and electrical characteristics of synthesized piezoelectric composite material.
- 4. To present synthesized piezoelectric composite material example of application in biomedical sensing.

There have been made a lot of investigations related with new materials and functional elements for sensing systems and various micro devices. Thus, lots of tasks still have to be solved or improved, such as sensitive gap, speed, accuracy of analytical measurements, optical response, surface morphology, longevity and other parameters which effects systems work.

The novelty of this work is based on composite material synthesis with piezoelectric effect in micrometric level:

Ensuring the functionality of piezoelectric elements orientating piezoelectric directional deformation by applying polarization process.

Identified effective layer thickness of formed composite material which ensures electrical signal while mechanical force is applied.

Created piezoelectric material with elastic properties and ability to form various geometric shapes and configurations.

Statements to defend

Synthesized lead zirconium titanate mixed with polyvinyl butyral polymer, when PZT concentration in composite material is 80% ensures piezoelectric effect in micrometric level.

Polarization of piezoelectric composite material improves piezoelectric properties comparing to not polarized elements and enables directional deformations of piezoelectric element.

Created piezoelectric composite material reaction to mechanical signal rises for the thinner layer.

Practical value of the research

Novel materials with ability to operate in micro metric level allows to create new type sensors.

Created novel material with orientated directional deformation expands usage for sensing technologies.

Generated electrical potential can be controlled by applying different layer thickness of composite material.

Elastic properties of created piezoelectric composite material allows to form various geometrical forms of functional elements for sensors.

The doctoral dissertation "Research and development of piezoelectric composite material for biomedical application" consists of the introduction, 4 chapters with conclusions, general conclusion, list of references of 123 sources and list of authors scientific publications. The dissertation consists of 88 pages, 13 tables and 52 figures.

A brief research backgrounds and actualities presented in introduction. Defended statements and actuality of related investigation are given. Scientific novelty and practical value presented together with objectives to accomplish the aim. Approval of the work by presenting authors reports, publications and successful accomplished scientific project presented, too.

In a first chapter literature analysis presented by which main aim of dissertation and tasks to accomplish the aim was formulated. It presents a brief review of scientific researches, investigations and problems related with dissertation tasks.

The second chapter presents materials for synthesis, synthesis method, screen printing and thermal embossing methods. Analytical equipment reviews together with analysis methods for morphology, chemical, mechanical and piezoelectric properties are presented, too.

Experimental results presented in third chapter. Analysis of novel piezoelectric composite material with different concentrations and layer thickness introduced. Discussion of investigation results related to morphology, chemical, mechanical and piezoelectric properties are given. Polarization influence to novel piezoelectric composite material is submitted.

Fourth chapter presents perspective application of PZT composite material. Sensors with surface plasmon resonant effect for blood cell hematopoiesis and viscometric sensor for glucose analysis are presented. These active elements applied in biomedicine as sensing components to monitor the analytes was given. Elements with piezoelectric effect have showed perspective results with controllable parameters in micrometric level.

General conclusion state results, received during research of piezoelectric composite material accomplishing the aim and tasks of dissertation thesis. Authors scientific publications and literature references given at the end of the work.

UDK 620.1+537.226.86](043.3)

SL344. 2019-04-23, 2,25 leidyb. apsk. l. Tiražas 50 egz. Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas Spausdino leidyklos "Technologija" spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas