

СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕКОРДНЫМИ ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ, РЕЛАКСОРНЫМИ, МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ, КРУПНОМАСШТАБНЫХ, ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛЯ НУЖД ПЬЕЗОТЕХНИКИ, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, А. В. Павленко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
ООО «Пьезооксид», ООО «Норма»
г. Ростов-на-Дону

Актуальность. На современном этапе развития пьезотехнической отрасли, принимая во внимание ужесточение требований к активным материалам, актуальной представляется разработка и использование на практике комбинационного подхода к созданию мультифункциональных наноструктурированных сред (учитывающих их сложное иерархическое строение), включающего их параметрический, модулярный и микроструктурный (мультифрактальный – в силу пространственной неоднородности объектов) дизайн, и создание экологически безопасной технологии конструирования материалов с рекордными пьезодиэлектрическими, релаксорными, магнитными параметрами и их сочетаниями. Поскольку большого разнообразия свойств невозможно достигнуть в пределах монообъектов, в последние годы осуществляется переход к гетерогенным мультифункциональными структурам (композитам, статистическим смесям (с хаотической динамикой), веществам, сочетающим сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические, сегнетоэластичные, магнитные и др. свойства), в том числе, наноструктурированным, повышающим их диэлектрические и магнитные отклики. Наибольший интерес среди таких материалов представляют так называемые сегнето(магнито)- релаксоры, применяемые в высоковольтных актюаторах лазерных адаптивных систем, компенсаторах вибрации оборудования, приборах точного позиционирования объектов (микролитография, туннельные растровые микроскопы), спинтронике, обладающие ультравысокими пьезоэлектрическими, упругими и магнитными свойствами.

Существующие аналоги. В мировой практике известны подобные материалы, описанные в (Фесенко Е.Г. и др. Авт. Св-во

СССР № 457320; 2. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. ТУ; 3. Nanao // Europ. Patent Applic. EP 1 580 180 A1. 2005). Однако для указанных применений эти материалы обладают недостаточно высокими значениями диэлектрической проницаемости (ϵ_{ij}), коэффициентов электромеханической связи (K_p), температуры Кюри (T_K), пьезомодулей d_{ij} , к тому же они получены дорогостоящим методом горячего прессования (одновременное приложение к заготовке из пресс- порошка высоких температур и давления).

Цель работы. Создание материалов с ультравысокими $\epsilon_{ij} > 5000$, $d_{ij} \approx (1000?3000)$ пм/В, $K_p \geq 0.70$, $T_K > 1000K$, не реализуемыми в известных прототипах, а также их эко-дизайн, включающий создание широкомасштабного, доступного, экологически чистого и энергосберегающего («экономного») синтеза не содержащих токсичных элементов объектов, защиту работников, связанных с пьезотехнологиями, а также экологически эффективное управление промышленным производством, в том числе, рисками оказания вредного воздействия на окружающую среду при создании, применении и утилизации пьезопродуктов, что отвечает требованиям современной законодательной базы (*Директива 2002/95/ЕС Европейского парламента с пересмотром от 27 января 2003 года об использовании опасных материалов в электронике и электронных приборах*).

Объекты исследования и методы их получения. Для достижения поставленной цели были изготовлены следующие объекты: многокомпонентные твердые растворы состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{0,02}A'_{\alpha_2})Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}P_3$, при $\alpha_1=0,02?0,12$ с шагом 0,02; тройная сис-

тема $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$, где $x=0.05\div0.07$ (I разрез), $x=0.05\div0.50$ (II разрез), $x=0.05\div0.30$ (III разрез), $x=0.05\div0.30$ (IV разрез), $x=0.05\div0.20$ (IV разрез), $x=0.05\div0.20$ (VI разрез), $y=0.025\div0.150$ (VII разрез); BiFeO_3 и твердые растворы бинарных систем состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (где $\text{Re}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, $x = 0.05\div0.20$, $\Delta x = 0.05$). Синтез всех твердых растворов осуществлён методом твердофазных реакций с элементами колумбитного (разрабатываемого в проекте) путём одноили двукратных обжигов, с подпрессовкой заготовок (условия которой определяются в ходе выполнения работы), спекание - по обычной керамической технологии при температурах (1270÷1540)К (в зависимости от состава) в специальных высокотемпературных печах (NABERTHRM LH-15/14/C290, SNOL 30/1300, с диапазоном рабочих температур до 1920К).

Методы исследования образцов. Рентгенофазовый и прецизионный рентгеноструктурный анализы осуществлялись по стандартной методике (дифрактометр ДРОН-7; дифрактометр высокого разрешения Ultima IV фирмы Rigaku (Япония); многофункциональный рентгеновский фотоэлектронный микроскоп ESCALAB250 фирмы Thermo Electron VG Scientific (Англия, 2008 г.); установка для получения спектров Мессбауэра на основе криогенной рефрижераторной системы CCS-850). Исследование микроструктуры (зеренного и доменного) осуществлялось в обычном и поляризованном свете (инвертированный высокоточный микроскоп Leica DMI 5000M, электронный микроскоп-микроанализатор "Comebax-Micro", электронный сканирующий микроскоп "Hitachi TM-1000"; зондовый микроскоп Multimode V компании Veeco (США) Nanoscope V). Измерения пьезоэлектрических, диэлектрических и упругих характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$, где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части, соответственно) проводились в температурном диапазоне от 10К до 1000К в диапазоне частот измерительного поля от 0.001 Гц до 40 МГц (специально разработанная установка (автор Андрюшин К.П.) с использованием прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B и уникального программ-

ного комплекса, разработанного также Андрюшиным К.П.; универсальный измерительный мост Novocontrol ALPHA High Resolution Dielectric Analyzer, оборудованный системой Novocontrol QUATRO cryosystem). Измерения обратных статических пьезомодулей d_{33} производились на предварительно поляризованных пьезоэлементах в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Для измерения деформации ξ_3 , индуцированной приложенным к пьезоэлементу электрическим полем E_3 использовали специально сконструированный стенд (автор Андрюшин К.П.). Петли диэлектрического гистерезиса были получены на неполяризованных образцах при помощи осциллографического метода на разработанном стенде (автор Андрюшин К.П.). Измерения магнитодиэлектрических спектров проводились на специально сконструированном стенде (автор Андрюшин К.П.) в интервале от 300К до 630К и от 20Гц до 2 МГц с катушками индуктивности, создающими постоянное магнитное поле величиной в 0.6 Тл. Теплофизические параметры исследованных материалов измерялись на оборудовании ДНЦ и института физики РАН (Дагестан, г. Махачкала).

Экспериментальные результаты. Обсуждение. Рентгенографически установлено образование беспримесных продуктов, принадлежащих морфотропной области с сосуществующими тетрагональной, ромбоэдрической, моноклинной и псевдокубической фазами (последняя - это фаза с нечеткой симметрией) и обладающих высокими значениями экспериментальной и относительной плотностей, соответствующими предельно достижимым по обычной керамической технологии (~95%), что свидетельствует о высоком качестве керамик, а также однородной микроструктурой (рисунок 1) и экстремальными пьезодиэлектрическими свойствами.

На рисунке 2. показаны диэлектрические спектры материалов в широком термочастотном диапазоне. Показано, что для фазовых переходов как в низко-, так и в высокотемпературной области характерен сдвиг $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ в область более высоких температур, его уменьшение и размытие при увеличении частоты измерительного поля, что позволяет отнести исследованные материалы к сегнетоэлектрикам - релаксорам.

СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С РЕКОРДНЫМИ ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ, РЕЛАКСОРНЫМИ, МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ, КРУПНОМАСШТАБНЫХ, ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ
ПОЛУЧЕНИЯ ДЛЯ НУЖД ПЬЕЗОТЕХНИКИ, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

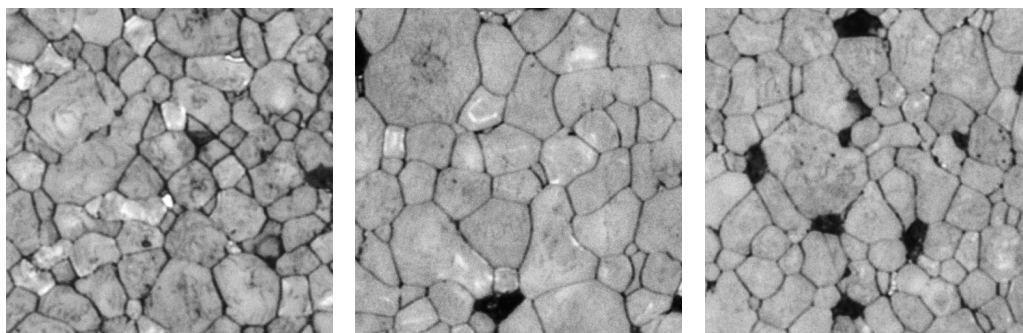


Рисунок 1 – Микроструктура образцов изученной керамики. (Увеличение:- 1600х)
(Масштаб: 1.6мм- 1мкм)

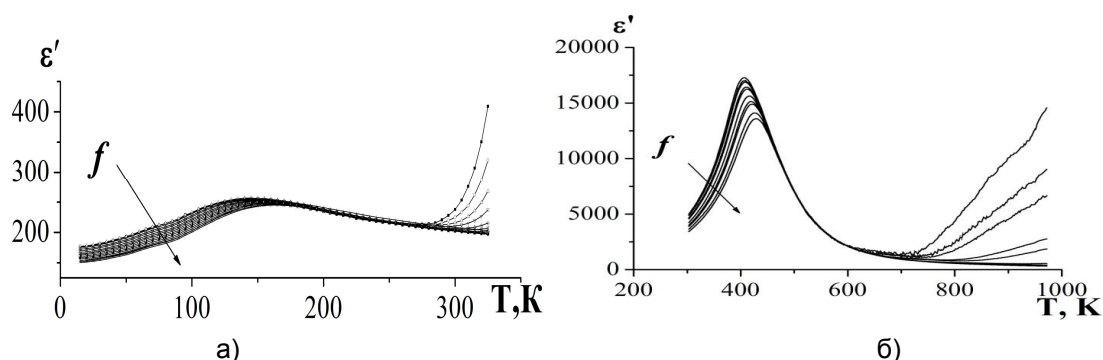


Рисунок 2 – Диэлектрические спектры исследованных твердых растворов в различных температурных интервалах а) $T=(10\div 325)\text{K}$; б) $T=(300\div 1000)\text{K}$

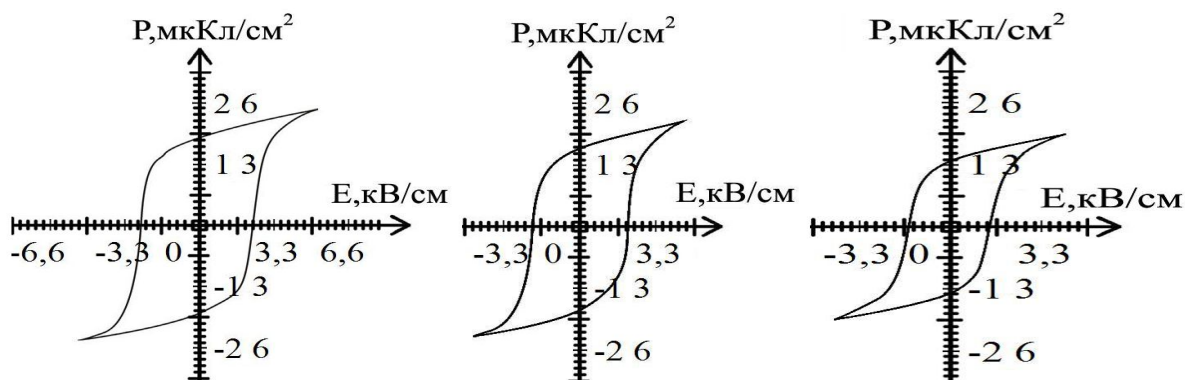


Рисунок 3 – Петли диэлектрического гистерезиса исследованных твердых растворов

Таблица 1 – Пьезодиэлектрические параметры выбранных твердых растворов, перспективных для создания целевых пьезокерамических материалов

$T_k, ^\circ\text{C}$ ($f=1\text{МГц}$)	K_p	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$ d_{31} $, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	$\gamma_{11}^E \cdot 10^{-11}$, Н/м ²	V_1^E , км/с	$\text{tg}\delta$, % $\cdot 10^2$ ($E = 50 \text{ В/см}$)	$ g_{31} $, мВ·м/Н	Q_M	$K_p \cdot \sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$
320	0,70	2700	235	540	0,551	2,681	1,7	9,9	75	36,16
290	0,66	2700	216	498	0,571	2,741	1,58	9,0	80	34,29
145	0,65	3020	238	547	0,587	2,792	1,26	8,8	69	35,73
210	0,64	3800	263	605	0,619	2,869	2,37	7,9	29	39,45
190	0,63	4300	251	577	0,613	2,879	2,16	6,6	56	41,31
160	0,63	3100	238	547	0,584	2,813	1,07	8,5	56	35,29

На рисунке 3 приведены петли диэлектрического гистерезиса изученных твердых растворов. Полученная керамика обладает малыми значениями поляризационных характеристик, что говорит о повышенной сегнетомягкости образцов.

В таблице приведены пьезодиэлектрические параметры наиболее перспективных составов, подтверждающие преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом - прототипом, а именно, повышение $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и $d_{33}^{обр.}$ до значений $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 2700 \div 4300$, $d_{33}^{обр.} = (650 \div 900)$ пм/В (при $E = 1$ кВ/см) и $d_{33}^{обр.} = (1100 \div 3000)$ пм/В (при $E = (5 \div 7)$ кВ/см), при сохранении высоких $K_p = 0.60 \div 0.70$.

Указанные параметры нового multifunctional материала, сочетающего сегнетоэлектрические, пьезодиэлектрические, релаксорные свойства, позволяют использовать его в более высоковольтных режимах из-за реализации при высоких полях значений $d_{33}^{обр.}$, равных $(1100 \div 3000)$ пм/В. Это открывает возможность применений такого материала в приборах управления (электрическим полем) лазерным лучом, а также в качестве приводов деформируемых лазерных резонаторов.

Высокие T_K материала позволяют его применять и в топливно-распределительных системах бензиновых и дизельных двигателей. Из вышесказанного следует, что достигаемый технический результат определяется новой совокупностью существенных признаков (новым качественно-количественным составом компонентов), следовательно, этот пьезоэлектрический керамический материал соответствует критерию патентоспособности «изобретательский уровень». Разрабатываемый пьезоэлектрический керамический материал не вызывает затруднений при изготовлении, предполагает использование основных (доступных и дешевых) материалов (реагентов) и стандартного оборудования, что свидетельствует о соответствии заявляемого технического решения критерию патентоспособности «промышленная применимость». На полученный материал и родственные ему поданы в Роспатент заявки на изобретения (№№ 2010108373/03, 2010108374/03). Созданы также multifunctional материалы, не содержащие токсичных элементов, материалы, сочетающие сегнетоэлектрические и магнитные свойства, на основе $BiFeO_3$ и экономически безопасная технология их получения с высокими эксплуатационными температурами (заявка на изобретение оформляется).

Экономическая эффективность. Возможная цена 1 кг синтезированного порошка от 2000 руб. до 5000 руб. в зависимости от состава. Цена одного пьезоэлемента ~ 500-2500 руб., датчика – до ~ 20000 руб. в зависимости от его функционального применения. Цена измерительно-диагностических приборов с пьезоэлементами из многокомпонентной релаксорной керамики ~ 70000-200000 руб. в зависимости от его назначения и насыщения сервисными режимами. Все цены значительно ниже аналогичной зарубежной продукции.

План коммерциализации полученных результатов до конца 2010 года.

Сентябрь: 1. Разработка керамического материала с $\epsilon_{ij} > 5000$, $d_{ij} \approx (1000 \div 3000)$ пм/В, $K_p \geq 0.70$, $T_K > 1000$ К, технологического процесса его получения, изготовление пьезоэлементов необходимой топологии, датчиков параметров объектов. 2. Масштабирование производства материалов и датчиков.

Октябрь: 1. Исследование рынков спроса материалов и датчиков на их основе для различных пьезотехнических применений. 2. Расширение потребительской сферы.

Ноябрь: 1. Привлечение инвесторов. 2. Вывод релаксорных материалов и датчиков на их основе на рынок и начало активных продаж. **Декабрь:** 1. Переход всего технико-технологического процесса на промышленный уровень. 2. Создание интернет-сайта с характеристикой выпускаемой продукции, указанием адресов для размещения заказов.

Реализация результатов проекта будет осуществлена через: опытное производство НИИ физики ЮФУ, ОАО "Элпа" (г. Зеленоград), ФГУП РЯЦ-ВНИИЭФ (г. Саров), ООО "Базальт", ООО "Пьезооксид", ООО "Норма", смежные ООО, например, "Донские измерительные приборы" (г. Ростов-на-Дону), рекламу на созданном в рамках проекта интернет-сайте, Международные выставки-ярмарки инновационной научно-технической продукции, Международные и национальные симпозиумы и конференции.

Всего по тематике проекта Андрюшиным К.П. опубликовано 80 работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Килесса В.В. Диэлектрическое «поведение» и электромагнитический гистерезис бесвинцовых сегнетокерамик в сильных смещающих полях. // Экология промышленного производства. 2008. №4. С. 33-38.
2. Вербенко И.А., Андрюшин К.П. Зависимости электроупругих и дисперсионных свойств бесвинцового сегнетокерамического материала. // ПОЛЗУНОВСКИЙ АЛЬМАНАХ №2 2010

СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕКОРДНЫМИ ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ, РЕЛАКСОРНЫМИ, МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ, КРУПНОМАСШТАБНЫХ, ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛЯ НУЖД ПЬЕЗОТЕХНИКИ, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

цовых экологически чистых керамик от состава и методов их получения. // Экология промышленного производства. 2008. №3. С. 30-34.

3. Андрияшин К.П., Вербенко И.А. и др. Корреляционные связи состав (химическая композиция) – структура (фазовая диаграмма) – свойства (диэлектрические, пьезоэлектрические, механические) в многокомпонентной системе на основе ниобатов натрия-калия. // Экология промышленного производства. 2008. №1. С. 51-59.

4. Вербенко И.А., Андрияшин К.П. и др. Зависимости электроупругих и дисперсионных свойств бесвинцовых экологически чистых керамик от состава и методов их получения. // Экология промышленного производства. 2008. №3. С. 30-34.

5. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Андрияшин К.П. Получение и диэлектрические свойства бесвинцовых керамик состава $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. № 6. С. 762-768.

6. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., К.П. Андрияшин, Киллеса В.В. Деформационные, поляризационные и реверсивные свойства бесвинцовых керамик на основе ниобатов щелочных металлов. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. № 7. С. 877-886.

7. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Андрияшин К.П. Получение и диэлектрические свойства бесвинцовых керамик состава $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. № 6. С. 762-768.

8. Андрияшин К.П., Вербенко И.А. и др. Диэлектрическое поведение под воздействием внешних электрических полей керамических сегнетоэлектриков-релаксоров на основе многокомпонентной системы PZN-PMN-PNN-PT легированной Ва // Изв. РАН. Сер. Физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1227-1229.

9. Андрияшин К.П., Вербенко И.А. и др. Поляризационные характеристики релаксорных керамик многокомпонентной системы с участием $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$, PbTiO_3 // Изв. РАН. Сер. Физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1227-1229.

10. Андрияшин К.П., Вербенко И.А. и др. Деформационные, поляризационные и реверсивные свойства бесвинцовых керамик на основе ниобатов щелочных металлов. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. № 7. С. 877-886.

11. Андрияшин К.П., Вербенко И.А., и др. Корреляции реверсивной нелинейности, электромеханического гистерезиса и структурных характеристик твёрдых растворов многокомпонентной системы, содержащей сегнетоэлектрики-релаксоры. // Конструкции из композиционных материалов. 2009. №4. С.81-92.

12. Reznichenko L.A., Andrushin K.P., Verbenko I.A., et al. Lead-free long ago // Piezoceramic Materials and Devices, January, 2010. PP. 1-69. (Монография).

13. Reznichenko L.A., Andrushin K.P., Kravchenko O.Yu., Verbenko I.A., Shilkina L.A., and S.I. Dudkina et al Lead-Free Ceramic of Third Millennium // Piezoceramic Materials and Devices, January, 2011. P. 49. (Монография) (в печати).

14. Andryushina I. N., Andryushin K.P. et al. Dielectric Spectroscopy of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Solid Solutions ($0.495 \leq x \leq 0.51$) in a Temperature Range of 100–300 K at Frequencies from 10^{-2} to $2 \cdot 10^7$ Hz. // ISSN 1062-8738, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2010, Vol. 74. № 8. PP. 1127-1129.

15. Андрияшин К.П. Св-ва о Гос. рег. программы для ЭВМ №№ 2010610882, 2010610883.

16. Андрияшин К.П. и др. Заявки на выдачу патентов на изобретение №№ 2010108373/03, 2010108374/03 (2010 г.)