

Sergeev Dmitri Andreevich – e-mail: sergeeva_pgu@mail.ru; the department of automation and remote control; postgraduate student.

Skotnikov Valery Vladimirovich – e-mail: sko_val@mail.ru; the department of instrumentation; postgraduate student.

Petrin Vladimir Alexeevich – e-mail: vlad.petrin@mail.ru; the department of instrumentation; postgraduate student.

Chernetcov Michael Andreevich – e-mail: sektor_forever@rambler.ru; phone: +79875083807; postgraduate student.

УДК 531.768

**А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв, А.Е. Панич, С.Н. Свирская, Е.И. Кретьова,
Е.С. Медведева**

ПУТИ ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ЦТС-19

Исследованы различные способы управления свойствами пьезокерамического материала на основе системы цирконата-титаната свинца – ЦТС-19. Рассмотрены различные варианты легирования состава с целью повышения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств при сохранении рабочего температурного диапазона, и в качестве легирующей добавки выбраны катионы бария. Измерены и рассчитаны все электрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики. Полученные данные позволяют провести компьютерное моделирование пьезоэлементов любой формы и размера, изготовленных из модифицированного материала для последующего применения в приборостроении. Проведены исследования в области стабильности полученного материала при циклическом воздействии повышенных температур. Построены графики зависимости относительной диэлектрической проницаемости и пьезомодуля d_{33} от максимальной температуры, достигаемой в процессе циклирования. Проведён сравнительный анализ свойств, получаемых на модифицированном материале с требованиями отраслевого стандарта к ЦТС-19. Новый материал обладает улучшенными свойствами по сравнению с ЦТС-19, а также стабильностью в температурном диапазоне до 200 °С.

Керамические каркасы; пьезофазы цирконата-титаната свинца; пьезокерамические материалы; энергосбережение; оптимизация свойств; система ЦТС; ЦТС-19.

**A.Y. Malykhin, A.V. Skrylev, A.E. Panich, S.N. Svirskaya, E.I. Kretova,
E.S. Medvedeva**

THE WAYS OF OPTIMIZATION PIEZOELECTRIC MATERIAL PZT-19

Different ways to control the properties of the piezoceramic material based on solid solution system of zirconate-titanate of lead – PZT-19 were explored. Various embodiments of doping to improve the dielectric and piezoelectric properties while maintaining the operating temperature and as a dopant selected barium cations. Measured and calculated all electrical, piezoelectric and elastic characteristics. The data obtained allow a computer simulation of piezoelectric elements of any shape and size, made of modified material for subsequent application in instrument. Conducted research on the stability of the resulting material under cyclic exposure to elevated temperatures. The graphs of the relative permittivity and the piezoelectric coefficient d_{33} of the maximum temperature reached during cycling. A comparative analysis of the properties obtained on a modified material with the requirements of the industry standard for PZT-19. The new material has improved properties in comparison with PZT-19, and the stability in the temperature range up to 200 °C.

Ceramic frames; piezophase zirconate-titanate lead; piezoceramic substances; an energy conservation; optimisation of properties; system PZT; PZT-19.

История развития и изучения пьезокерамических материалов насчитывает около 70 лет. В 1944 г. советский учёный Б.М. Вул впервые обнаружил сегнето-электрические свойства титаната бария. Практически одновременно эти свойства титаната бария были обнаружены американскими и японскими исследователями. Можно выделить три основных этапа развития истории пьезокерамического материаловедения:

1. Открытие пьезоэлектрических свойств в кристаллах. Поиск новых составов, обладающих этими свойствами.
2. Прогрессивное развитие и переход к промышленным объёмам, распространение центров производства по всему миру. На данном этапе уже изучено большинство существующих составов, разработаны различные технологии получения пьезокерамики.
3. Оптимизация технологий материалов и достижение пьезоэлектрических свойств, максимально близких к теоретическим, которые определяются природой материала.

Третий этап продолжается и по сей день: современные технологии, методы и приёмы позволяют добиваться близких к теоретически рассчитанным свойствам. Однако проблемы оптимизации свойств, совершенствования технологий производства и энергосбережения не теряют своей актуальности.

Среди множества существующих пьезокерамических материалов особое место занимают материалы системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) [1]. Одной из самых важных причин популярности данной системы являются высокие электрофизические параметры материалов и возможность изменения их свойств в нужном направлении с помощью широкого спектра модифицирующих добавок. Одним из старейших, но, тем не менее значимых в истории пьезокерамического материаловедения является материал ЦТС-19. Он высокотехнологичен, характеризуется небольшим перечнем исходных компонентов при средних значениях диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик, достаточно широким диапазоном рабочих температур (до 150 °С).

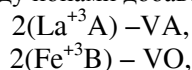
В связи с этим материал является перспективным и широко используется в различных областях: промышленность, приборостроение, и т.д.

Стремительно растущие потребности рынка пьезокерамических материалов диктуют спрос на высокостабильные материалы с повышенными значениями относительной диэлектрической проницаемости. На основе этих тенденций можно сформулировать цель исследования: *повышение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств при сохранении рабочего температурного диапазона*. Выполнение поставленной цели возможно несколькими путями:

- ◆ путём варьирования качественного и количественного состава;
- ◆ путём изменения микроструктуры, а именно, размера зёрен и пор и их взаимной ориентации.

Литературные данные свидетельствуют, что при введении в систему ЦТС ионов, заряд которых больше заряда замещаемых ионов, у керамических образцов, как правило, наблюдается уменьшение коэрцитивного поля E_c , механической добротности Q_M , снижение температуры Кюри, увеличение диэлектрической проницаемости, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и удельного объёмного сопротивления ρ_v . При обратной замене наблюдается увеличение параметров E_c и Q_M , а также уменьшение $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и ρ . В соответствии с этим по характеру изменения параметров E_c , Q_M , модификаторы первого типа определены как «сегнетомягкие», а второго – как «сегнетожесткие».

Различное влияние модификаторов первого и второго типа связано с появлением неравновесных дефектов в различных подрешётках структуры перовскита: в первом случае происходит рост вакансий в позиции А, а во втором – растёт число кислородных вакансий. Результатом введения модифицирующих добавок является образование дипольных пар между ионами добавок и вакансиями, например:



где (La^{+3}A) и (Fe^{+3}B) – ионы лантана и железа в подрешетках А и Б соответственно.

Для «изовалентного» замещения применяются процессы, например, замены ионов Pb^{2+} на ионы Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , а также замены ионов Ti^{4+} на Sn^{4+} или Zr^{4+} .

В соответствии с литературными данными[1] считается, что при замещении катионов подрешётки А катионами равного заряда не происходит образование дополнительных катионных или анионных вакансий, если указанные процессы протекают в равновесных условиях. Однако этот вывод противоречит основам термодинамики и химии твёрдого тела. Очевидно, что при образовании твёрдого раствора энтропия системы увеличивается, а изменение энтальпии может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Однако, если процесс образования твёрдого раствора протекает самопроизвольно при выбранных условиях синтеза, химический потенциал у продукта реакции должен быть ниже химического потенциала исходной фазы и, следовательно, концентрация равновесных дефектов в ней меньше, чем у прекурсора. Кроме указанного фактора, эффект легирования в данном случае также связан с индивидуальными характеристиками вводимых ионов (радиус, электронная конфигурация, поляризующее действие и т.д.).

В настоящей работе «изовалентное» легирование в позиции А выполнено катионом, имеющим больший ионный радиус. В качестве легирующего катиона был выбран катион бария, имеющий радиус ($134 \cdot 10^{-12}$ м) [2] больший, чем радиус иона свинца ($120 \cdot 10^{-12}$ м) [3].

В ходе работы были получены экспериментальные партии материала ЦТС-19 и ЦТС-19Б – легированного ионами бария. Для получения порошков пьезофаз использовался классический метод твёрдофазных реакций[4]. В качестве прекурсоров синтеза применялись оксиды и карбонаты элементов, входящих в состав целевой фазы: PbO , SrCO_3 (марки Ч.Д.А.), TiO_2 (марки О.С.Ч.), ZrO_2 (марки ЦРО-1). В качестве легирующей добавки использовали карбонат бария марки Ч.Д.А., вводимый в систему на этапе приготовления шихты для синтеза в количестве 0,1 мол. %. Соответствие образцов сырья заявленному качеству (входной контроль) осуществлялось методами ДТА, ТГА, а их фазовый состав оценивался с помощью дифракционных методов анализа (РФА и РСА). Рассчитанные массы порошков реагентов, с учётом корректировки, определённой на этапе входного контроля, взвешивались на аналитических весах с точностью 0,0005 г.

Помол и смешение порошков осуществляли в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 60 минут. В качестве помольных тел использовали шары, изготовленные из оксида циркония, дающие незначительный намол по сравнению с массой реагентов. Полученный порошок сушили и просеивали, после чего выполняли синтез в течение 6 часов при температуре 950 °С. Продукт синтеза подвергали помолу на планетарной мельнице в течение 60 минут. Удельная поверхность полученного после помола порошка составила около 6000 см²/г, а средний размер частиц лежит в диапазоне 1–5 мкм. Измерение удельной поверхности проводили на анализаторе удельной поверхности ПСХ-12 и на лазерном приборе для измерения размера частиц ANALYSETTE 22. Фазовый состав порошка определяли методом РФА. Контроль параметров осуществляли на пьезокерамических элементах цилиндрической формы диаметром 20 мм и высотой 10 мм.

В синтезированный и помолотый порошок вводили связку в виде 3 % раствора ПВС и прессовали заготовки. Образцы помещали в закрывающиеся корундовые тигли и обжигали в течение 2 часов при температуре 1230 °С. Спечённую керамику разрезали на заготовки высотой 1,5 мм, которые шлифовали по высоте и диаметру до требуемого размера. На поверхность обработанных заготовок методом вжигания серебряносодержащей пасты наносились серебряные электроды. Образцы поляризовали на воздухе при температуре 380°С полем 1,6–1,7 кВ/мм. Электрофизические параметры керамических пьезоматериалов на образцах стандартных размеров определялись согласно ОСТ 110444-87.

Ниже представлена диаграмма (рис. 1), наглядно демонстрирующая различия между свойствами материала ЦТС-19 и ЦТС-19Б.

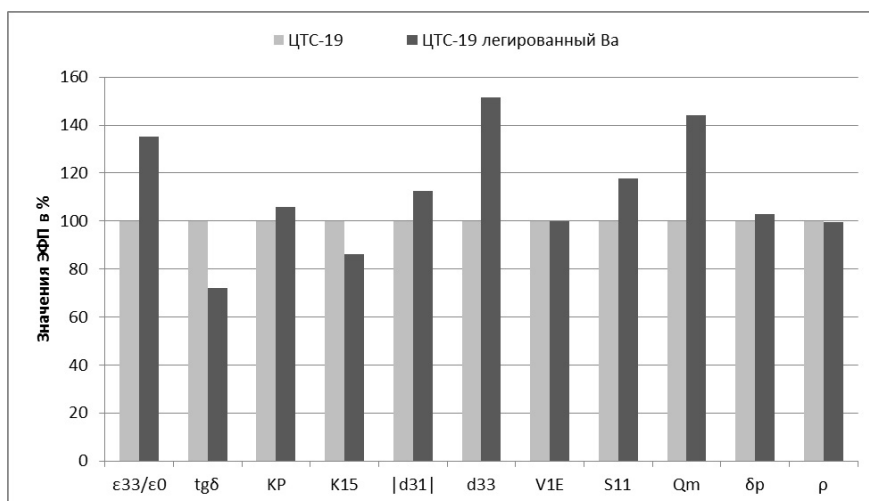


Рис. 1. Сравнительная диаграмма ЭФП материалов ЦТС-19 и ЦТС-19Б

Данные диаграммы наглядно показывают что электрофизические параметры материала ЦТС-19, легированного катионами бария в значительной степени превосходят по ряду параметров (относительная диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, коэффициент электромеханической связи, пьезомодули d_{31} и d_{33} , упругая податливость и механическая добротность) свойства ЦТС-19. Повышение относительной диэлектрической проницаемости, продольного и поперечного пьезомодулей объясняется увеличением мобильности доменных стенок. Так как на упругую податливость S_{11}^E оказывает перемещение стенок доменов на 90° под действием механических напряжений, то она тоже возрастает. При этом легирование сопровождается снижением коэффициента электромеханической связи сдвиговой моды колебаний K_{15} . Таким образом, введение ионов бария в систему позволило увеличить значение относительной диэлектрической проницаемости более чем на 30 %, а значение пьезомодуля d_{33} – более чем на 50 %. Одновременно наблюдается падение тангенса угла диэлектрических потерь, что также свидетельствует об улучшении качества материала ЦТС-19Б по сравнению с ЦТС-19. Таким образом, цель добиться улучшенных пьезоэлектрических характеристик выполнена. Вторая часть исследования заключается в оценке изменения основных характеристик при воздействии температуры. Данные зависимости были получены экспериментальным путём: для этого пьезокерамические элементы подвергали циклическому воздействию повышенной температуры. Максимальная температура циклирования варьировалась от 100

до 270 °С. Выдержка при максимальной температуре – 30 минут, количество циклов нагрева для каждой температурной точки равнялось 5. После циклического воздействия образец выдерживался 24 часа при комнатной температуре. Результаты представлены на рис. 2.

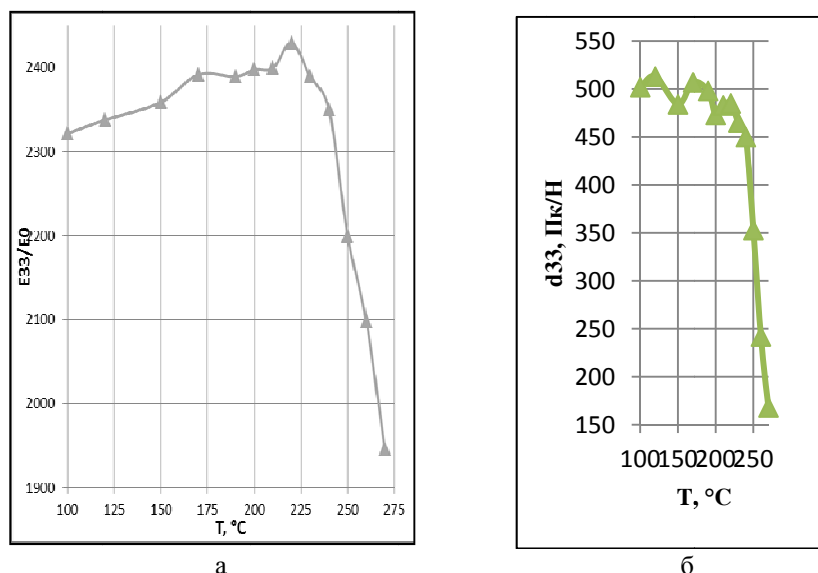


Рис. 2. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (а) и пьезомодуля d_{33} (б) от максимальной температуры, достигаемой в процессе циклирования

Как видно из графиков, пьезоэлектрические свойства материала ЦТС-19Б остаются стабильными до температуры 220 °С. Это свидетельствует о достижении высокой температурной стабильности материала. При дальнейшем повышении температуры наблюдается значительное падение пьезоэлектрических характеристик.

Для правильного и адекватного моделирования пьезокерамических элементов необходимо обладать полным набором независимых диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик. Ниже приведены измеренные и вычисленные характеристики материала ЦТС-19Б:

Температура Кюри – не менее 230 °С

Относительная диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 - 2142-2348$$

$$\varepsilon_{11}^T / \varepsilon_0 - 1770-1983$$

Тангенс угла диэлектрических потерь – не более $2,02 \cdot 10^{-2}$

КЭМС планарной моды колебаний – 0,53–0,56

КЭМС сдвиговой моды колебаний – 0,62–0,65

КЭМС моды растяжения-сжатия по длине – 0,48–0,51

K_{31} – 0,30–0,32

Пьезомодули, 10^{-12} , Кл/Н:

$|d_{31}|$ – 164–179

d_{33} – 480–520

d_{15} – 512–546

Скорость звука, 10^3 , м/с:

$$V_1^E - 2,95-2,96$$

$$V_4^D - 2,25-2,40$$

$$V_3^D - 3,16-3,24$$

Механическая добротность (планарная мода) – 72–75

Планарный коэффициент Пуассона – 0,36

Плотность, 10^3 кг/м³ – 7,28

Упругая податливость, 10^{-13} , м²/Н:

$$S_{11}^E - 159..162$$

$$S_{11}^D - 145..147$$

$$S_{33}^E - 175..179$$

$$S_{33}^D - 131..137$$

$$S_{44}^D - 237..270$$

$$S_{12}^E - -58,3..-57,2$$

$$S_{12}^D - -74,4..-71,5$$

$$S_{13}^D - -50,2..-46,5$$

Удельная прочность при статическом сжатии Н/мм², 10^6 – 334 – 489

Выводы. В процессе работы по оптимизации свойств пьезокерамического материала ЦТС-19 были изучены различные способы управления составом. С целью повышения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств при сохранении рабочего температурного диапазона были рассмотрены различные варианты легирования состава, и в качестве легирующей добавки выбраны катионы бария. Измерены и рассчитаны все независимые диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики. Полученный материал обладает улучшенными свойствами, а также стабильностью в температурном диапазоне до 200 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Нестеров А.А., Панич А.А.* Современные проблемы материаловедения пьезокерамических материалов. – Ростов-на-Дону : Изд-во ЮФУ, 2010. – 226 с.
2. *Кнунянц И.Л.* (гл. ред.). Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
3. *Зефирова Н.С.* (гл. ред.). Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. – М.: Советская энциклопедия, 1995. – 639 с.
4. *Третьяков Ю.Д.* Твёрдофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.А. Зори.

Малыхин Анатолий Юрьевич – Южный федеральный университет; e-mail: anatoliy.malykhin@gmail.com; 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10, к. 103; тел.: 89185987349; кафедра информационных и измерительных технологий; аспирант.

Скрылёв Александр Владимирович – e-mail: ua6008sw1@gmail.com; тел.: 89604551144; кафедра информационных и измерительных технологий; аспирант.

Свирская Светлана Николаевна – e-mail: swirskaya_49@mail.ru; тел.: 89043420889; кафедра общей и неорганической химии; к.х.н.; доцент.

Кретьева Екатерина Ивановна – e-mail: kittenkate13@mail.ru; тел.: 89889452011; кафедра неорганической химии; студент.

Медведева Екатерина Сергеевна – e-mail: swirskaya_49@mail.ru; тел.: 89044488399; кафедра неорганической химии; к.х.н.; младший научный сотрудник.

Панич Анатолий Евгеньевич – НКТЬ «Пьезоприбор» ЮФУ; e-mail: piezo@sfedu.ru; 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10; тел.: 89185552873; д.т.н.; профессор; академик РИА; старший научный сотрудник; начальник отдела нано- и микро- технологий.

Malykhin Anatoliy Yurievich – Southern Federal University; e-mail: anatoliy.malykhin@gmail.com; 10, Milchakova street, of. 103, Rostov-on-Don, 344090, Russia; phone: +79185987349; the department of information and measurement technologies; postgraduate student.

Skrylev Alexandr Vladimirovich – e-mail: ua6008swl@gmail.com; phone: +79604551144; the department of information and measurement technologies; postgraduate student.

Swirskaya Svetlana Nikolaevna – e-mail: swirskaya_49@mail.ru; phone: +79043420889; the department of general and inorganic chemistry; cand. of chem. sc.; associate professor.

Kretova Ekaterina Ivanovna – e-mail: kickenkate13@mail.ru; phone: +79889452011; the department of general and inorganic chemistry; student.

Medvedeva Ekaterina Sergeevna – e-mail: swirskaya_49@mail.ru; phone: +79044488399; the department of general and inorganic chemistry; cand. of chem. sc.; junior researcher.

Panich Anatoliy Evgenievich – Scientific and Technical Design Bureau “Piezopribor” Southern Federal University; e-mail: piezo@sfd.edu.ru; 10, Milchakova street, Rostov-on-Don, 344090, Russia; phone: +79185552873; dr. of eng. sc.; professor; member of Russian engineering academy; chief of the state micro- and nanotechnologies.

УДК 539.217.5:546.28

Т.В. Семенистая, В.В. Петров, А.А. Ладыгина

**ЭНЕРГОЭФЕКТИВНЫЕ ДАТЧИКИ ГАЗА НА ОСНОВЕ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Получены пленки металлсодержащего полиакрилонитрила (ПАН) в разных температурно-временных режимах термообработки с разными модифицирующими добавками (Ag, Co, Cu) методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме по разработанной технологии. Показано, что пленки ИК-пиролизованного ПАН обладают газочувствительными свойствами и применяются в качестве чувствительного слоя энергоэффективных датчиков газов резистивного типа. Установлено, что использование разных температурно-временных режимов при формировании материала пленок металлсодержащего ПАН дает возможность управлять свойствами полученных материалов в широком диапазоне за счет изменения их структуры и состава, что открывает перспективу создания мультисенсорного устройства с чувствительным слоем на основе органического полимерного полупроводника. Выявлено, что одним из основных достоинств датчиков на основе пленок электропроводящих полисопряженных полимеров является возможность их функционирования при комнатной температуре по сравнению с неорганическими полупроводниками, а также возможность определения малых (на уровне ppm) концентраций анализируемых газов. Определены газочувствительные характеристики полученных образцов нанокomпозитных пленок. Разработаны энергоэффективные датчики Cl_2 , CO, NO_2 , NH_3 и представлены их газочувствительные характеристики.

ИК-пиролизированный ПАН; ИК-отжиг; электропроводящие органические полимеры; нанокomпозитные материалы; датчик; Cl_2 ; CO; NO_2 ; NH_3 .

T.V. Semenistaya, V.V. Petrov, A.A. Ladigina

**POWER-EFFICIENT GAS SENSORS BASED ON NANOCOMPOSITE
MATERIALS METAL-CONTAINING POLYACRYLONITRIL**

The metal-containing (Ag, Co, Cu) polyacrylonitril (PAN) films have been fabricated using IR-pyrolysis under low vacuum conditions in different temperature and time modes according to the designed process. It is shown that gas-sensing IR-pyrolyzed PAN films can be applied as a sensitive layer of power-effective gas sensors of resistive type. It is established that different tem-