

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ СИСТЕМ

Стенограма доповіді на засіданні
Президії НАН України 16 листопада 2022 року



БЛОУС

Анатолій Григорович — академік НАН України, завідувач відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

У доповіді наведено найважливіші результати фундаментальних та прикладних досліджень, проведених в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, які спрямовані на створення функціональних матеріалів, зокрема високочастотних надвисокочастотних діелектриків, сегнетоелектриків-напівпровідників, НВЧ-феритів та іонних провідників. На їх основі розробляються різноманітні елементи для застосування у пристроях сучасної електроніки, спеціалізованих нагрівальних засобах та твердотільних акумуляторах.

Шановний Анатолію Глібовичу!

Шановні члени Президії НАН України!

Сьогодні до вашої уваги пропонується інформація про функціональні матеріали спеціального призначення на основі оксидних систем. Дослідження з цього напрямку виконуються в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Ми розглянемо чотири типи матеріалів: 1) високочастотні надвисокочастотні діелектрики; 2) сегнетоелектрики-напівпровідники; 3) надвисокочастотні ферити; 4) іонні провідники. Розробки, що стосуються перших трьох типів таких матеріалів, тією чи іншою мірою доведені до практичного застосування, тоді як четвертий напрям — іонні провідники — перебуває ще на стадії, так би мовити, академічного дослідження.

Високочастотні НВЧ-діелектрики. Ці матеріали є основою для створення дуже важливої елементної бази для систем радіолокації та сучасного зв'язку. На рис. 1 наведено ключову для діелектриків характеристику — комплексну залежність діелектричної проникності від частоти. Діелектрична проникність є комплексною величиною. Існує багато різних механізмів поляризації, і значна зміна діелектричної проникності з частотою вказує на те, що якийсь механізм поляризації був вимкнений.

Як видно з рис. 1, в області 10^{16} Гц вимикається механізм оптичної поляризації, а в області 10^{14} Гц — механізм ГЧ-поляризації, який пов'язаний з коливаннями кристалічної ґратки. З огляду на використання цих матеріалів у системах зв'язку нас цікавить область частот від 10^8 до 10^{11} Гц.

Увесь цей частотний діапазон розділений між різними споживачами. Звідси випливає, що для практичного використання в комунікаційних і радіолокаційних системах потрібні різні види діелектричних матеріалів, однак їх об'єднує те, що в діапазоні надвисоких частот вони повинні задовольняти одночасно кілька вимог.

По-перше, це висока діелектрична проникність (20–100), оскільки цей параметр уможливує мікромініатюризацію виробів.

По-друге, висока термостабільність електрофізичних властивостей ($T_{К\epsilon} = \Delta\epsilon/\epsilon \cdot \Delta T = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), що забезпечує стабільність роботи радіолокаційних і комунікаційних систем у широкому температурному інтервалі.

По-третє, низькі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \sim 10^{-3} - 10^{-4}$), або, як іноді говорять, висока добротність, що гарантує необхідну чутливість систем.

Забезпечення низьких діелектричних втрат в НВЧ-діапазоні означає, що в матеріалі мають бути присутні тільки два механізми поляризації — оптичний та інфрачервоний. Проте оптична поляризація, на жаль, дає дуже незначний внесок у діелектричну проникність, якого недостатньо для практичного використання. Тому ми змушені залучати ГЧ-поляризацію.

Однак у разі інфрачервоної поляризації наявність «м'якої моди» зумовлює зміну діелектричної проникності з температурою за законом Кюрі–Вейса

$$\epsilon_{\text{UHF}} = \epsilon_L + C/(T - \Theta),$$

де ϵ_L — діелектричний внесок, який слабо залежить від температури; C — константа; Θ — температура Кюрі–Вейса. Така залежність призводить до значної температурної нестабільності властивостей, а це означає, що такі матеріали стають нецікавими для наших цілей.

Отже, навіть на такому, дещо спрощеному прикладі стає зрозумілим, що розроблення ді-

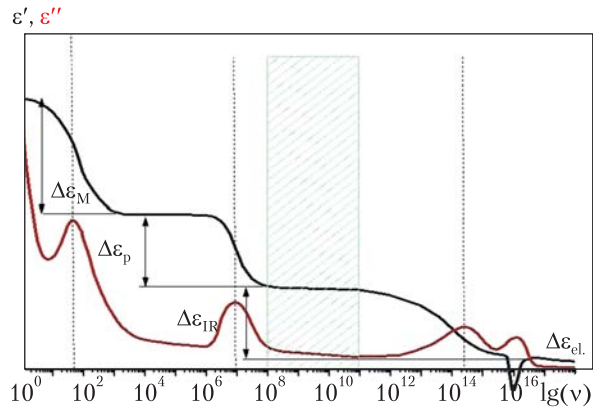


Рис. 1. Залежність діелектричної проникності від частоти. Тангенс діелектричних втрат дорівнює відношенню уявної та дійсної частин діелектричної проникності $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$

електричних матеріалів, характеристики яких відповідали б трьом переліченим вище вимогам (а в реальності таких вимог більше), є дуже непростю науковою і науково-технологічною проблемою.

Ми використовували різні підходи для того, щоб досягти бажаного результату. Коротко зупинюся лише на деяких із них.

Перший підхід. На рис. 2 показано структуру калій-вольфрамової бронзи $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$), яка характеризується відносно високою діелектричною проникністю (~80). Це означає, що в такому матеріалі є значний внесок ГЧ-поляризації і, як правило, є гармонічні моди коливань, які роблять основний внесок у поляризацію. Ми показали, що часткове гетеровалентне заміщення в катіонних підґратках дозволяє досить істотно змінити спектр коливань — з'являється ангармонічна складова, характер залежності якої від температури є протилежним порівняно з гармонічною складовою, що й забезпечує достатню термостабільність властивостей.

Другий підхід. Коли ми починали ці дослідження, було загальновідомо, що такі матеріали мають бути строго стехіометричними. Вважалося, що поява додаткової фази повинна призводити до додаткового розсіяння електромагнітної енергії, що було недопустимо. Незважаючи на такі усталені уявлення, ми розро-

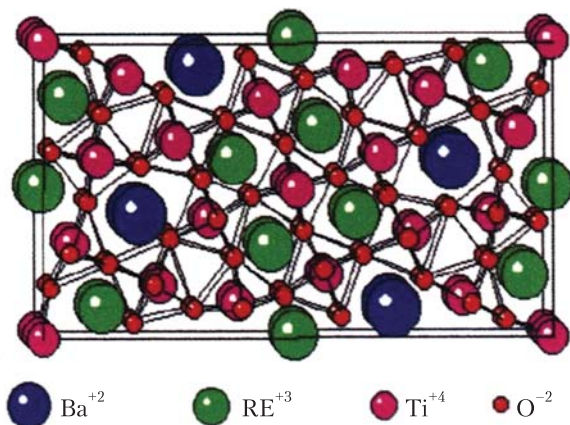
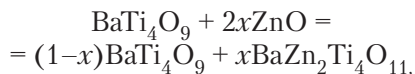


Рис. 2. Структура калій-вольфрамової бронзи $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ ($Ln = La-Gd$). Кисневі октаедри з'єднуються своїми вершинами, утворюючи п'яти-, чотири- та трикутні структурні канали

били цілу серію багатофазних систем, які продемонстрували прекрасні властивості. Наведу лише один приклад.

Якщо до тетратитанату барію (добре відомий діелектрик) додати оксид цинку, утворюється двофазна система, що складається з тетратитанату та ще однієї, раніше невідомої фази:



яка виявляє унікальні властивості. Унікальність цих характеристик полягає в тому, що на відміну від базового матеріалу тетратитанату барію, який має негативний температурний коефіцієнт діелектричної проникності, тобто виконується закон Кюрі–Вейса, нова фаза демонструє позитивний температурний коефіцієнт діелектричної проникності. Тому в цій двофазній системі $BaTi_4O_9-ZnO$ спостерігається ефект об'ємної термокомпенсації ϵ , що зумовлює підвищення температурної стабільності електрофізичних властивостей. Більше того, ця нова фаза має набагато вищу добротність порівняно з основною фазою тетратитанату барію. Отже, попередні погляди на необхідність стехіометричності таких матеріалів виявилися безпідставними.

Третій підхід. Візьмемо структуру перовскіту $Ba_3CoNb_2O_9$, в якій кобальт і ніобій утворю-

ють складну катіонну підґратку, тобто в одних і тих самих кристалографічних положеннях знаходяться іони і кобальту, і ніобію. Катіони Co і Nb розміщені всередині кисневих октаедрів і розподілені статистично. Крім того, було добре відомо, що для отримання діелектричних матеріалів з потрібними нам властивостями завжди краще працювати з упорядкованими системами, оскільки саме впорядкованість і забезпечує високу добротність.

Ми ж привнесли в систему невеличку нестехіометрію, тобто трошки недодали кобальту, — $Ba_3(Co_{0,93}Nb_2)O_{8,93}$. В такому разі, як показали результати досліджень, іони кобальту та ніобію починають упорядковуватися, що й приводить до значного підвищення добротності.

З використанням таких підходів ми створили серію нових діелектричних матеріалів і виготовили з них найрізноманітніші резонансні елементи. На основі діелектричних резонаторів було розроблено смугові фільтри, твердотільні генератори для використання у сучасних системах зв'язку та електронних пристроях.

У цих роботах нашими партнерами були промислові підприємства ЗАТ «Фазотрон-Україна», НВП «Геліос», НДІ «Оріон», ТОВ «Радіонікс», НВП «Сінко», ПрАТ «Міррад», ТОВ «Мікрохвиля» (м. Київ); НВК «Іскра» (м. Запоріжжя), Державна акціонерна холдингова компанія «Топаз» (м. Донецьк), ДП «Оризон-Навігація» (м. Сміла).

Сегнетоелектрики-напівпровідники. На відміну від попереднього класу матеріалів, це так звані нелінійні діелектрики. Я продемонструю деякі їхні цікаві залежності на прикладі титанату барію. Відомо, що титанат барію $Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$ — це сегнетоелектрик з точкою фазового переходу близько $120^\circ C$ і шириною забороненої зони близько 4 еВ. Проте якщо іони Ba частково замінити іонами рідкісноземельних металів



то для того, щоб виконувалася умова електронейтральності, іони Ti^{4+} частково мають перейти в Ti^{3+} . В цьому випадку матеріал набуває напівпровідникових властивостей, зберігаючи при цьому свої сегнетоелектричні властивості.

Напівпровідникова фаза утворюється внаслідок спікання за температури 1350 °С. При охолодженні на повітрі, десь до температури близько 1100 °С ця напівпровідникова фаза починає взаємодіяти з киснем, причому окиснюється кожна границя зерна. Отже, всередині зерна залишається напівпровідник, а на поверхні утворюється діелектрик, і електрону, для того щоб перейти з однієї частини зерна в іншу, потрібно подолати потенціальний бар'єр (рис. 3а). Але, поки матеріал є сегнетоелектриком, у ньому спостерігається дуже висока спонтанна поляризація, яка «пригнічує» цей потенціальний бар'єр (рис. 3б). Тому в цьому температурному діапазоні матеріал 2 поводить себе подібно до напівпровідників 3 (рис. 3б). Проте чим ближче до точки фазового переходу, тим швидше зменшується поляризація, доки не досягає 0 (рис. 3в), потенціальний бар'єр зростає (рис. 3а) і, відповідно, збільшується питомий опір (рис. 3б). Це і є ефект виникнення позитивного температурного коефіцієнта опору (ПТКО).

Отже, ефект ПТКО виникає, коли виконуються такі дві умови:

1) має відбуватися фазовий перехід, наприклад від сегнетоелектричної до параелектричної фази;

2) кожне зерно в полікристалічному матеріалі повинне мати напівпровідникові властивості, тоді як границі зерен — діелектричні властивості.

Ефект ПТКО є надзвичайно цікавим для багатьох практичних сфер використання. Ми дуже детально дослідили процеси, які відбуваються в таких матеріалах у разі утворення напівпровідникової фази, а також діелектричні фази, які з'являються на границях зерен. Більше того, ці результати ми отримали з прямих експериментів, використовуючи трансмісійну електронну мікроскопію та інші методи досліджень. Це дозволило нам керувати властивостями цих матеріалів, і, як наслідок, ми розробили на їх основі цікавий самоконтрольований ПТКО-нагрівний елемент. Його особливості полягають у тому, що, по-перше, це — керамічний нагрівач, а отже, він не іскрить і є безпечним навіть для дуже легкозаймистих сумішей;

Рис. 3. Ефект позитивного температурного коефіцієнта опору:

a — діелектрична проникність;

b — питомий опір матеріалів;

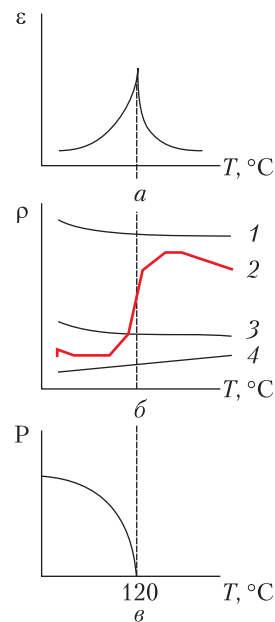
1 — діелектрик;

2 — матеріал з ефектом позитивного температурного коефіцієнта опору;

3 — напівпровідник;

4 — метал;

v — спонтанна поляризація



по-друге, він може автоматично підтримувати задану температуру незалежно від температури навколишнього середовища чи напруги живлення, причому саме в цій температурній точці він споживає мінімум енергії; по-третє, він не потребує використання електронних схем керування. Фахівці Харківського конструкторського бюро двигунобудування використали наші нагрівні елементи у спеціальних пристроях, які дають змогу легко запускати дизельний двигун за низьких температур, навіть у разі застосування літнього палива.

Надвисокочастотні ферити — це надзвичайно важливі для радіолокації матеріали. Ще за радянських часів на теренах СРСР було лише два підприємства, які могли виробляти такі ферити, — лєнінградське підприємство «Домен» і дослідне виробництво при нашому Інституті загальної та неорганічної хімії. Ми і тепер продовжуємо розвивати цей напрям. Особливістю наших розробок була і є методика синтезу феритів осадженням їх з водних розчинів, що забезпечує однорідність частинок на молекулярному рівні і, відповідно, поліпшені робочі характеристики матеріалів.

На рис. 4 наведено схему синтезу наночастинок гексафериту барію М-типу осадженням

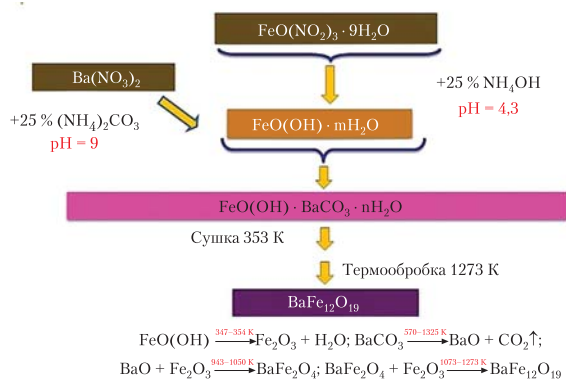


Рис. 4. Схема синтезу наночастинок гексафериту барію М-типу осадженням їх з водних розчинів



Рис. 5. Резонатори з високочастотних НВЧ-діелектриків (зліва) і феромагнітних матеріалів НВЧ-діапазону (справа)

їх з водних розчинів. Спочатку утворюється аморфний осад, який не має магнітних властивостей, оскільки вони з'являються лише у частинок у кристалічному вигляді. Тому осад слід висушити і піддати термообробці. Проте під час прожарювання за високої температури (близько 1000 °С) частинки «зварюються» одна з одною, а нам потрібно отримати слабоагломеровані наночастинок. Що ж можна з цим зробити?

Ще до початку наших досліджень було відомо, що під час осадження наночастинок розміщуються не хаотично, а утворюють різноманітні впорядковані системи, які відповідають фрактальним структурам. Ми зрозуміли, що можемо впливати на порядок розташування наночастинок в осаді, і нам вдалося підібрати такі умови осадження гексафериту барію, за яких наночастинок формують тривірневу систему порядку. І якщо нагрівати такий впорядкований осад, частинки не злипаються одна з одною, а залишаються слабоагломерованими.

На превеликий жаль, з об'єктивних причин, не залежних від нашого бажання, ми втратили це унікальне виробництво, але, на мою думку, Україні сьогодні не обійтися без таких матеріалів стратегічного значення. У разі виникнення інтересу з боку держави до виробництва власних НВЧ-феритів ми готові поділитися своїми знаннями, багаторічним досвідом і напрацьованими технологіями.

Високодобротні діелектричні резонатори, про які я згадував вище (рис. 5), зроблено з немагнітних матеріалів, а тому основним їх недоліком є неможливість керувати резонансною частотою за допомогою змінення зовнішніх електричних чи магнітних полів. У резонаторах, створених на основі феромагнітних матеріалів НВЧ-діапазону, магнітним полем можна впливати на резонансну частоту, але ферити мають низьку добротність. Наша ідея була дуже простою і полягала в тому, щоб поєднати в одному композиційному резонаторі переваги обох матеріалів.

Ідея й справді була простою, але як її втілити? В принципі тонка плівка феромагнітного матеріалу не мала б давати значного внеску у змінення резонансної частоти. Втім, ми продовжили дослідження і показали, що в області 11 ГГц є можливість змінювати резонансну частоту порядку 70 МГц. Цього було цілком достатньо, оскільки частотні діапазони, в яких працюють деякі користувачі, є навіть меншими. Таким шляхом ми і дійшли до розроблення композиційних резонансних елементів на основі багатофазного високоякісного діелектричного матеріалу та феромагнітної плівки. Такі елементи характеризуються одночасно відносно високою добротністю та здатністю до керування резонансною частотою за допомогою зовнішнього магнітного поля.

Однак є ще один цікавий момент, який стосується функціонування системи бездротового зв'язку. Зазвичай сигнал від генератора надходить на антену, яка передає цю інформацію до приймача. Проте невелика частина сигналу відбивається від антени і повертається на генератор, що в принципі неприпустимо, а тому, щоб запобігти цьому, використовують спеці-

альний пристрій, який називається феритовий вентиль — він пропускає сигнал від генератора до антени і не пропускає у зворотному напрямку. Як правило, згасання сигналу при цьому становить 20–25 дБ. Коли ми помістили у хвилевід наш композитний резонатор, який у постійному магнітному полі працює так само, як і феритовий вентиль, не дозволяючи відбитому від антени сигналу повертатися до генератора, виявилось, що згасання становить 34 дБ, що є дуже позитивним результатом.

Виникає питання, чому ж тонка феритова плівка так поліпшує властивості матеріалу? Моделювання показало, що діелектричний резонатор підвищує ефективність взаємодії електромагнітного поля хвилеводної моди з феритовою плівкою, посилює ефект необоротності і збільшує величину ізоляції. Як видно з рис. 6, діелектричний резонатор концентрує магнітне поле всередині резонатора. Магнітне поле у феритовій плівці в 12 разів перевищує поле в решті хвилеводу. Це й дозволяє досягти дуже сильної необоротності електрофізичних властивостей. Так, використовуючи композитний діелектричний резонатор, ми отримуємо характеристики незворотності електрофізичних властивостей вищі, ніж у відомих феритових вентилів.

Іонні провідники. Питання енергетики сьогодні є одним з найважливіших у всіх країнах. З розвитком відновлюваної енергетики постає проблема зберігання виробленої електрики. Найкращими системами зберігання на сьогодні є літій-іонні акумулятори і суперконденсатори. В них зараз використовують рідкі електроліти, які мають цілу низку недоліків, тому фахівці вважають, що наступне покоління таких систем буде твердотільним. За цим напрямом ми працюємо над розробленням літійпровідних матеріалів на основі оксидних систем, які б могли замінити рідкі електроліти. Найбільш перспективними в цьому плані є три оксидні системи: розроблена нами перовскітна структура, гранатова структура, яку вперше розробили німецькі колеги, і створена американськими дослідниками структура NASICON.

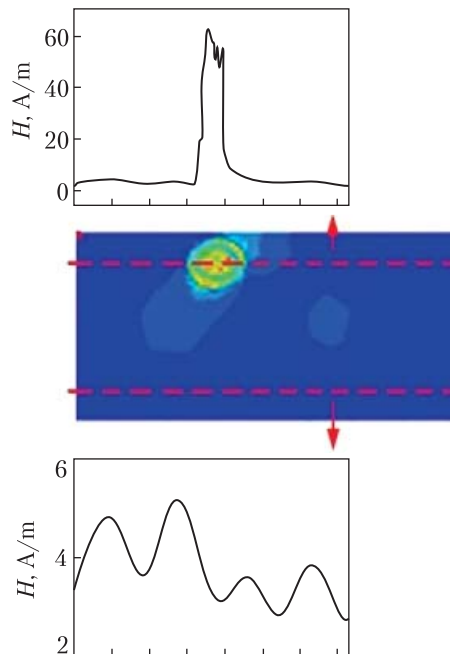


Рис. 6. Діелектричний резонатор підвищує ефективність взаємодії електромагнітного поля хвилеводної моди з феритовою плівкою, концентруючи магнітне поле всередині резонатора

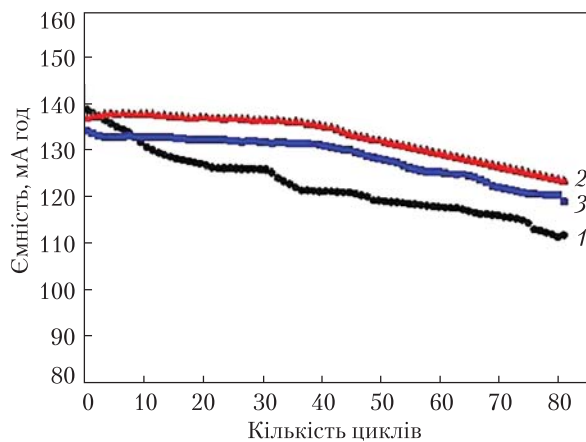


Рис. 7. Змінення питомої зарядно-розрядної ємності лабораторних елементів під час тривалого циклювання: 1 — комірка порівняння з рідким електролітом; 2 — елемент з композитним електролітом LATP/LiPF₆ завтовшки 0,8 мм; 3 — елемент з композитним електролітом LATP/LiPF₆ завтовшки 1,6 мм

У перовскіті кисневі октаедри з'єднані так, що утворюють структурні канали вздовж осей x , y і z , в яких і розміщуються іони підґратки А. Нам вдалося помістити в ці канали одночасно іони рідкісноземельних металів, іони літїю, яких з кристалографічної точки зору там взагалі не повинно бути, а також залишити частину положень вільними, що забезпечило надзвичайно високу літїєву провідність. І при цьому вся ця структура є стабільною.

На основі цих літїйпровідних матеріалів ми разом з колегами з інших наукових установ створили експериментальні зразки твердотільних елементів. Як твердий електроліт використовували пористу (із закритими порами) літїєву кераміку, поверхня якої з обох боків була просочена рідким електролітом. На рис. 7 наведено порівняння такої важливої характеристики, як змінення питомої зарядно-розрядної ємності лабораторних елементів під час тривалого циклювання, нашого композитного електроліту LATP/LiPF₆ з рідким електролі-

том. Як можна бачити, твердотільні електроліти мають дещо нижчу початкову ємність, ніж рідкий електроліт, однак у процесі циклювання їхня ємність знижується меншою мірою.

Отримані результати дають надію на практичну перспективність цих робіт, тому ми разом з членом-кореспондентом Ю.А. Малетїним, професором В.З. Барсуковим та доктором наук В.Г. Хоменком запланували дослідження, спрямовані на створення твердотільних суперконденсаторів і гібридних систем на їх основі. Що з цього вийде, побачимо. У світі зараз активно розробляють цю тематику, але проривних результатів поки що не досягнуто.

На завершення зазначу, що за напрямом створення і дослідження функціональних матеріалів спеціального призначення на основі оксидних систем ми виконали 18 проєктів з міжнародним фінансуванням.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

Anatolii G. Belous

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7808-3828>

FUNCTIONAL MATERIALS FOR SPECIAL PURPOSES BASED ON OXIDE SYSTEMS

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, November 16, 2022

The report presents the most important results of fundamental and applied research conducted at the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, which are aimed at creating functional materials, in particular, high-quality ultrahigh-frequency dielectrics, ferroelectric semiconductors, microwave ferrites, and ionic conductors. On their basis, various elements for use in modern electronic devices, specialized heating devices and solid-state batteries are developed.