

Пьезо-, пиро- и ферроэлектрические материалы для печатной электроники

Термин «печатная электроника» уже получил широкое распространение в повседневной жизни. Однако многие не имеют полного представления о том, что скрывается за этим понятием.

**Джош Голдберг
(Josh Goldberg)**

Введение

Печатная электроника (ПЭ) представляет собой платформу, позволяющую сократить расходы на изготовление электронных устройств, интегрируя их в систему или продавая в виде отдельных изделий — батарейных модулей, дисплеев, датчиков и т. д. Так, производители печатных электролюминесцентных дисплеев пытаются привлечь внимание потребителей к возможности самостоятельно интегрировать эти устройства в соответствующие приложения. Интегрированные в упаковку RFID-метки информируют покупателей о составе продукции, содержании в ней витаминов, а также о коммерческих предложениях в отношении подобных товаров. Поскольку упаковка одноразовая, содержащиеся в ней электронные устройства должны иметь невысокую стоимость.

Снижению стоимости таких устройств способствует несколько факторов, в том числе недорогие подложки из полиэтилентерефталата, бумаги или ткани.

Для того чтобы уменьшить стоимость печатной электроники, выполняется полностью аддитивный процесс печати, то есть материал осаждается лишь в те места подложки, где это технически целесообразно. Причем не применяется маскирование, когда материал удаляется, например, после травления. В результате не только сокращаются трудозатраты и расход материалов, но и создаются условия для изготовления устройств по технологии «с рулона на рулон». Ускорение производственных процессов обеспечивает значительную экономию средств, а также возможность реализовать универсальные свойства недорогих подложек.

Еще одна возможность сократить производственные издержки состоит в новых способах использования хорошо известных материалов. На протяжении десятков лет отдельные полимеры применяются в корпусах батарей, изоляционных пленок, герметиков и в качестве добавок к краскам. Некоторые из этих материалов востребованы не только в традиционных приложениях, но и на рынках новых технологий. К таким материалам относятся пьезо-, пиро- и ферроэлектрики.

Пьезоэлектрические материалы

Для того чтобы понять принцип действия пьезоэлектрика, следует разобраться в том, что собой представляет пьезоэффект. Он основан на взаимосвязи между механической деформацией и электрическим напряжением. При механическом напряжении (как правило, при сжатии) происходит поляризация диэлектрика, в результате которой возникает электрическое напряжение. Существует и обратный пьезоэлектрический эффект — механическая деформация появляется под действием электрического поля.

Впервые пьезоэлектрический эффект был продемонстрирован в экспериментах братьев Жака и Пьера Кюри в 1880 году, опыты проводились на основе научного труда Рене-Жюста Аюи (Rene Just Haüy) и Антуана Цезаря Беккереля (Antoine Cesar Becquerel). Эксперименты Кюри позволили обнаружить пьезоэффект в кварце и сегнетовой соли.



В следующем году Габриель Липпман (Gabriel Lippmann) на основе теоремы об обратимости физических явлений доказал существование обратного пьезоэлектрического эффекта, который был подтвержден экспериментами братьев Кюри. В течение двух последующих десятилетий материалы с пьезоэлектрическими свойствами изучались, но не применялись на практике. В 1910 году Вольдемар Фохт (Woldemar Voigt) опубликовал работу "Textbook on Crystal Physics", в которой описаны 20 из 32 классов встречающихся в природе кристаллов с пьезоэлектрическими свойствами.

Практическое применение пьезоэлектриков началось в Первую мировую войну. Французский ученый Поль Ланжевен (Paul Langevin), ученик Пьера Кюри, создал для подводной лодки ультразвуковое локационное устройство на основе пьезоэлектрического эффекта. Эти устройства значительно облегчили изучение материалов благодаря более точным измерениям вязкости и упругости жидкостей. Дальнейшие исследования с помощью ультразвука позволили определять более безопасные материалы для строительства, не содержащие трещин и воздушных пузырьков.

Во время Второй мировой войны несколько стран провели независимые исследования пьезоэлектрических материалов, в результате которых были получены синтетические вещества, в том числе ЦТС (цирконат-титанат свинца) — основной пьезоэлектрический материал, до сих пор имеющий широкое применение. После войны на пути исследования пьезоэлектрических материалов в США возникли препятствия из-за патентных законов и ограничений на свободный обмен информацией. Однако Япония, в которой такие ограничения отсутствовали, продолжала вести исследования и лидировала в них на протяжении ряда лет. Благодаря этой деятельности появились многие пьезоэлектрические устройства, к ним, в частности, относятся поджигающие электроды для газовых горелок и первые пульты дистанционного управления телевизорами.

В 1969 году было установлено, что у такого синтетического полимера, как поливинилиденфторид (ПВДФ, фторопласт), имеются ярко выраженные пьезо-, пиро- и ферроэлектрические свойства. Он имеет широкое распространение в виде добавки для красок, обеспечения электрической изоляции проводов, защиты поверхности химической посуды, в материалах для авиакосмической промышленности, наушниках и батареях. ПВДФ — один из немногих материалов, обладающих выраженным обратным пьезоэлектрическим эффектом. Другими словами, его объем уменьшается под воздействием приложенного электрического поля. Пленка из фторопласта применяется в печатной электронике благодаря возможности его использования в сольвентных композициях и особенно в чернилах.

Как правило, пьезоэлектрические материалы употребляются в печатных датчиках (главным образом, в датчиках вибраций). Наибольшее применение пьезоэлектрические материалы нашли в механизме струйных



Рис. 1. Взаимосвязь между пьезо- и пироэлектрическими материалами

принтеров. Электрический сигнал, поданный на пьезоэлектрический кристалл, приводит к возникновению волны сжатия, под действием которой чернила поступают в печатающую головку. Таким образом, роль этих материалов преимущественно сводится к реализации собственно процесса печати.

Пироэлектрические материалы

Пироэлектрики составляют подгруппу пьезоэлектрических материалов. Другими словами, пироэлектрики обладают свойствами пьезоэлектриков, но обратное не всегда верно. Из 20 встречающихся в природе классов кристаллов только 10 имеют пироэлектрические свойства. Эти материалы генерируют на некоторое время напряжение при нагреве или охлаждении. Не следует путать пироэлектрики с термоэлектрическими материалами, создающими долговременное напряжение при изменении температуры. Взаимосвязь между пьезо- и пироэлектриками иллюстрируется на рис. 1.

Первое упоминание о пироэлектриках появилось в записях греческого философа Теофраста, датированных 314 годом до н.э. Ученый заметил, что в отличие от других нагретых камней теплые кристаллы лингуриона (более известного как турмалин) притягивают к себе соломинки. В 1707 году Иоганн Георг Шмидт, который изучал свойства турмалина, определил, что кристаллы притягивают только нагретые, а не холодные частицы пепла. В результате исследований в 1747 году турмалин стали называть lapidem electricum, то есть электрическим камнем. Интерес к зависимости электрических свойств некоторых кристаллов от температуры побудил братьев Кюри начать изучение этой группы материалов, а затем — к открытию явления пьезоэлектричества.

Некоторые распространенные пироэлектрические вещества (к ним относятся турмалин, ЦТС и ПВДФ) находят применение, например, в тепловых датчиках. Исследования показали, что расчетное значение эффективности выработки электроэнергии с помощью этих материалов составляет 50% или выше. Кроме того, пироэлектрические материалы можно использовать в термоядерной реакции, в ходе которой дейтерий превращается в гелий-3. Несмотря на то, что такой метод синтеза недостаточно эффективен, возможность создать «нейтронный генератор» с помощью этих материалов указывает на перспективу их востребованности в других областях исследований.

Недорогие печатные датчики температуры, созданные на основе ПВДФ, можно использовать для контроля температуры продукции во время ее поставки, срока годности пищевых изделий или для мониторинга условий хранения химических реактивов. В настоящее время ведется активная работа по выводу датчиков этого типа на рынок.

Ферроэлектрические материалы

Ферроэлектрики (сегнетоэлектрики) составляют очень малую подгруппу пироэлектрических материалов. Другими словами, ферроэлектрики также обладают свойствами пиро- и пьезоэлектриков. Хотя приставка «ферро», как правило, указывает на наличие в веществе железа, в данном случае это не так. Ферроэлектрические материалы обладают спонтанной поляризацией, которая изменяется на противоположную под воздействием внешнего электрического поля. Когда ферроэлектрики были открыты в 1920 году ученым Дж. Валасеком, считалось, что эти вещества

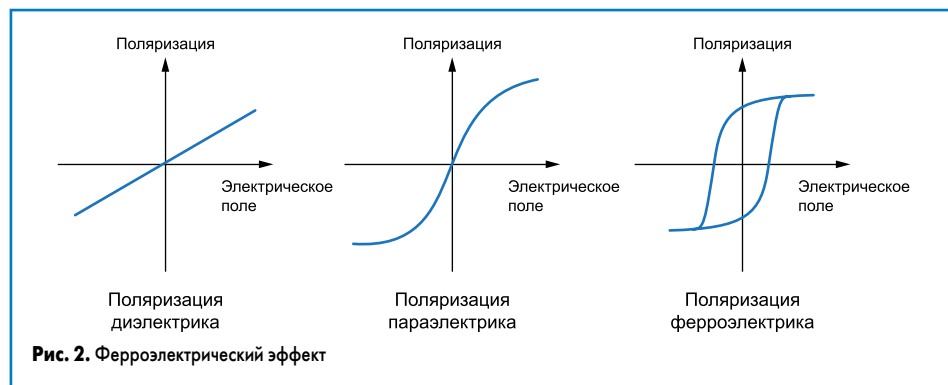


Рис. 2. Ферроэлектрический эффект

составляли подгруппу ферромагнетиков (материалов с неизменным магнитным моментом). В настоящее время ферроэлектрики относятся к новой группе материалов, а приставка «ферро» сохранилась по традиции.

Понять природу ферроэлектричества можно, если рассмотреть поляризацию нескольких типов. К первому из них относится поляризация диэлектриков, которая прямо пропорциональна приложенному электрическому полю (рис. 2). При поляризации параэлектриков зависимость между приложенным электрическим полем и поляризацией не носит линейного характера. Наконец, поляризация ферроэлектриков имеет ряд особенностей. Во-первых, эти материалы поляризуются даже в отсутствие приложенного поля. При смене вектора напряженности внешнего электрического поля так же изменяется направление поляризации, что приводит к возникновению петли гистерезиса. Наконец, при повышении температуры данных материалов петля гистерезиса сужается, а при достижении температуры Кюри — смыкается, и материал становится параэлектриком.

В настоящее время полным ходом идет поиск новых ферроэлектриков помимо ЦТС, титаната бария, титаната свинца и ПВДФ, которые уже широко применяются в современных устройствах. Одной из основных областей употребления ферроэлектриков

являются печатные электронные устройства для перезаписываемой памяти. Как правило, ПВДФ используется в комбинации с другим полимером. ПВДФ образует жесткие кристаллические структуры, тогда как сополимер способствует образованию гибких соединений между этими структурами. Условно говоря, если принять поляризацию отдельных участков пленки ПВДФ под воздействием приложенного электрического поля за «1», а исходную поляризацию — за «0», можно создать печатное запоминающее устройство на основе двоичного кода.

Универсальность

Свойства ферро-, пиро- и пьезоэлектриков позволяют использовать эти материалы в многофункциональных устройствах. Один из примеров — массив ферроэлектрических конденсаторов в инфракрасных (ИК) камерах. Такой массив делает ИК-камеры достаточно чувствительными, чтобы обнаруживать изменение температуры на 1/1 000 000 °С. Кроме того, конденсаторы применяются в датчиках температуры и вибраций или в печатных датчиках для товаров. Ферроэлектрические материалы распространены в таких устройствах, как подарочные карты, игрушки и RFID-метки, данные с которых считываются с помощью смартфонов или сканеров.

Универсальные характеристики этих материалов позволяют задействовать их в фотоэлектрических элементах и солнечных панелях, других устройствах по сбору энергии. Вибрации, вызываемые ветром, или изменения температуры побуждают устройства по сбору энергии вырабатывать электрический ток для питания, например, датчиковой сети. Пьезоэлектрические материалы, присутствующие в покрытии детских игровых площадок, тоже вырабатывают электричество, которое можно использовать для освещения этих площадок в сумерки.

Выводы

Ферро-, пиро- и пьезоэлектрики изучаются и применяются уже более ста лет. Относительно невысокая стоимость, удобство эксплуатации и универсальные характеристики позволяют использовать эти материалы в разных электронных устройствах. На примере рассмотренной в статье группы материалов хорошо видно, как они будут задействованы в печатной электронике следующего поколения. По мере дальнейших исследований и успешного совершенствования методов осаждения можно ожидать более широкого распространения этих универсальных материалов в стандартных и одноразовых электронных устройствах.