

Измерения температурных зависимостей ёмкости объёмных и планарных конденсаторных структур на основе ВТО и BST различного состава

А. С. Антонова, И. Л. Мыльников, А. П. Буровихин, А. И. Дедык, Ю. В. Павлова
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
mylnikov.il@gmail.com

Аннотация. Исследованы температурные зависимости ёмкости и тангенса угла диэлектрических потерь конденсаторных структур на основе керамики и плёнок титанатов бария – стронция. Измерения проводились в диапазоне температур (293–413) К и частот (100 Нз – 1 МГц). Обнаружено различное поведение температурного гистерезиса в пара- и в сегнетофазах для керамических и плёночных элементов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, конденсаторные структуры, гистерезисные явления

I. ВВЕДЕНИЕ

Объёмные и планарные конденсаторы на основе титаната бария BaTiO_3 (ВТО) и твёрдых растворов титанатов бария – стронция $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) являются наиболее широко применяемыми в технике сегнетоэлектрическими элементами, в которых используются материалы со структурой перовскита [1, 2]. Однако эти материалы обладают одним общим недостатком – невоспроизводимостью свойств после предварительного воздействия электрического поля [1, 3, 4] и температуры [5, 6]. Наличие диэлектрического гистерезиса и высоких потерь ограничивают применение твердых растворов титаната бария – стронция как в технике СВЧ [1], так и в качестве элементов управления температурой с помощью электрокалорического эффекта [6]. Для снижения потерь при сохранении достаточной управляемости обычно используют примеси Mg и Mn [7]. В связи с этим особое значение приобретают исследования влияния температуры и электрического поля на диэлектрические характеристики конденсаторных структур из этих материалов.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Температурные зависимости ёмкости были измерены для плоских конденсаторов, изготовленных из сегнетоэлектрической керамики в виде дисков диаметром 5–6 мм, а также для планарных конденсаторов на основе плёнок. В таблице приведены составы исследованных образцов. При изготовлении объёмных конденсаторов на полированные керамические диски толщиной 0,5 мм и диаметром 5–6 мм методом термического испарения наносились электроды из меди. Плёнки для планарных конденсаторов наносились методом ВЧ магнетронного распыления и имели толщину 0,5–1 мкм, ширина зазора составляла ~ 10 мкм. Измерение дифференциальной ёмкости структур выполнялось на частоте 1 МГц с помощью автоматизированной установки на базе измерителя R, L, C – E7-12 (для объёмных керамических образцов) и

измерителем Agilent E4980A (для планарных структур). Погрешность измерения ёмкости структур была не более 0.02 пФ, относительная погрешность определения диэлектрической проницаемости была не более 0.2 %. Амплитуда измерительного поля для моста E7-12 составляла 2.5 В/см^{-1} . Для Agilent E4980A погрешность измерения ёмкости не превышала 0.05 %, а амплитуда измерительного сигнала – 1 В. Напряжение смещения изменялось в пределах (0–900) В.

ТАБЛИЦА I ПАРАМЕТРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Обозначение	X (вес.%)	Тип материала диэлектрика
ВТО	1	Объёмная керамика
BST+Mg	55 + 12% Mg_2TiO_4	Объёмная керамика
BST	50	Объёмная керамика
BST	60	Объёмная керамика
BST	70	Объёмная керамика
ВТО+Mg	1 + 2% Mg_2TiO_4	Керамическая плёнка
BST	70	Керамическая плёнка

**Во время проведения экспериментов осуществлялся компьютерный контроль за процессом измерения и поддержания температуры. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла не более 0.5 К в интервале температур 78–400 К, скорость изменения температуры изменялась в пределах (0.025–0.5) К/с^{-1} .

Температурные зависимости дифференциальной ёмкости (С) объёмных керамических конденсаторов измерялись при десяти значениях смещающего напряжения в диапазоне (0–900) В. Температурный цикл измерений состоял в охлаждении образцов от 290 К до 140 К и в последующем нагревании до 290 К со скоростями (0.025–0.5) К/с . На рис. 1 представлены зависимости С(Т) для образца BST с добавкой 12 вес. % ортотитаната магния в отсутствие электрического поля и при напряжении 900 В. На температурных зависимостях ёмкости наблюдался гистерезис вблизи температуры максимума в области сегнетофазы. Максимальные значения диэлектрической проницаемости для этих образцов составляли $\epsilon_m(0) = 6700$, $\epsilon_m(900) = 1900$. При увеличении напряжения смещения значения ёмкости уменьшались (рис. 1), а температуры максимумов смещались вправо по температурной оси. Из экспериментальной зависимости рис. 1 может быть определена величина $\Delta T_m = |T_{m1} - T_{m2}|$, которая является одним из важных параметров температурного гистерезиса. Под температурным гистерезисом мы будем понимать не только смещение температуры максимумов ёмкости при охлаждении T_{m1} и нагревании T_{m2} , но и

относительное изменение максимальных значений емкости при охлаждении и нагревании, которое может быть рассчитано из выражения $\Delta C_m/C_{m1} = (C_{m1} - C_{m2})/C_{m1}$. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что параметры температурного гистерезиса зависят от скорости охлаждения (нагрева) образцов. В отсутствие напряжения смещения значения емкости на кривой $C(T)$ при охлаждении были всегда больше, чем при нагреве. Температура максимума при охлаждении со скоростью 0.1 К/с составляла $T_{m1} = 217$ К, при нагреве $T_{m2} = 215$ К, гистерезис составлял $\Delta T_m = 2$ К. При увеличении скорости изменения температуры до 0.4 К/с гистерезис ΔT_m возрастал до 27 К. Электрическое поле не оказывало существенного влияния на величину гистерезиса и на разность температур максимумов при охлаждении и нагревании образцов.

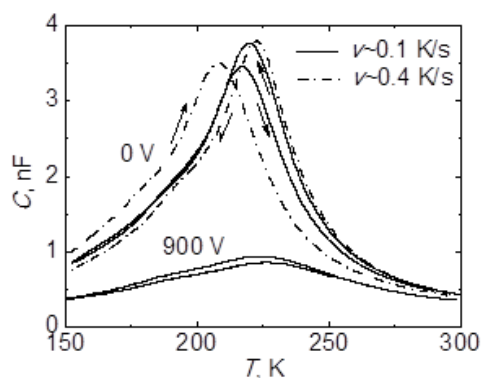


Рис. 1. Температурные зависимости емкости структур на основе керамики (BST + Mg) при различных скоростях изменения температуры

При увеличении напряжения смещения значения емкости уменьшались, а температура максимума смещалась вправо по температурной оси. Такое смещение температуры максимума зависимости ёмкости от напряжения и температуры является обычным для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом второго рода [1, 8, 9].

В отличие от объёмных конденсаторных структур планарные конденсаторы (ВТО + Mg) и BST (при $x = 0.7$) демонстрировали температурный гистерезис в области парафазы. На рис. 2 приведена температурная зависимость ёмкости конденсатора на основе плёнки ВТО с 2 вес. % ортотитаната магния при скорости изменения температуры 0.02 К/с (рис. 2).

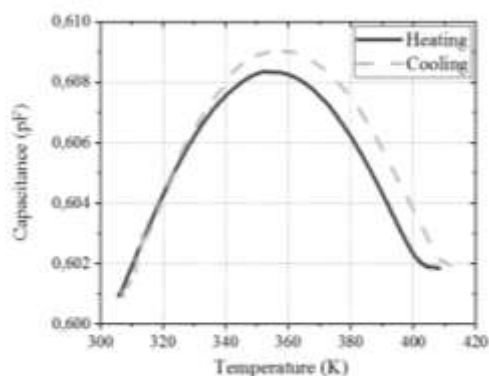


Рис. 2. Температурная зависимость емкости планарного конденсатора на основе сегнетоэлектрической плёнки ВТО, легированной Mg

III. ВЫВОДЫ

По нашему мнению, обнаруженное явление температурного гистерезиса в структурах на основе керамики BST с магниевой добавкой связано с большой степенью неоднородности образцов этой керамики. Дополнительно проведенный микрорентгено-структурный анализ показал, что основная фаза BST состоит из двух перовскитных фаз с параметрами элементарной ячейки в диапазонах 3.935–3.941 Å и 3.954–3.966 Å. Для сравнения заметим, что чистая керамика BST, указанного состава имеет параметр ячейки 3.9513 Å.

Наличие микрон неоднородностей этого соединения может приводить к нескольким причинам появления температурного гистерезиса: 1) образование механических напряжений и освобождение от механических напряжений при последовательных циклах охлаждения и нагревания образцов; 2) появление внутренних электрических полей дефектов на границах неоднородностей, уменьшающих диэлектрическую проницаемость в области существования полей; 3) экранирование свободными носителями зарядов поляризованных областей кристаллов.

Наиболее вероятной причиной гистерезиса в параэлектрической фазе для плёночных конденсаторов является наличие механических напряжений в слоистой структуре подложка/плёнка/металлические электроды.

Проведенные исследования показали, что емкость исследованных объёмных и планарных сегнетоэлектрических конденсаторов на основе ВТО и BST зависит от скорости изменения температуры. Этот эффект обусловлен зависимостью температурного гистерезиса от скорости нагрева (охлаждения). При этом с увеличением скорости изменения температуры значения температурного гистерезиса возрастают.

Для планарных конденсаторных структур температурный гистерезис наблюдается в основном в параэлектрической фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. / Под ред. О.Г. Вендика М.: Сов. радио, 1979. 272 с.
- [2] Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J., Rossetti G.A. Jr., Rödel J. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives // Applied Physics Reviews. 2017. Vol. 4. № 4. P. 041305.
- [3] Гольцман Б.М., Леманов В.В., Дедык А.И., Карманенко С.Ф., Тер-Мартirosyan Л.Т. Диэлектрические свойства планарных структур на основе сегнетоэлектрических пленок Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ // ПЖТФ. 1997. Т. 23. № 15. С. 46-52.
- [4] Дедык А.И., Канарейкин А.Д., Ненашева Е.А., Павлова Ю.В., Карманенко С.Ф. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики керамических материалов на основе титаната бария-стронция // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 9. С. 59-64.
- [5] Yoon K.H., Lee J.C., Park J., Song C.M., Seo Y.G. Electrical properties of Mg doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films // Jap. J. Appl. Phys. 2001. Vol. 40. № 12. P. 5497.
- [6] Старков А.С., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Еськов А.В., Семикин Д., Hagberg J. Электрокалорический отклик сегнетоэлектрика на воздействие периодического электрического поля // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1422.
- [7] Su B., Button T.W. Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics // J.Appl.Phys. 2004. Vol. 95. P. 1382-1384.
- [8] Лайнс М., Гласс А., Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М: Изд. Мир. 1981. 736 с.
- [9] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Изд. «Наука». 1971. 474 с.