

**Дедык А.И.^{1,2}, Семёнов А.А.¹, Павлова Ю.В.^{1,2}, Медведева А.А.¹,
Пахомов О.В.², Мыльников И.Л.^{1,2}, Богачёв Ю.В.¹**

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

Электропроводность высокоомной керамики на основе BSTO с примесями магния и марганца

Представлены результаты исследований вольт-амперных характеристик объёмных керамических структур на основе твёрдого раствора титаната бария – стронция с различной концентрацией легирующей добавки магния и керамических структур из титаната бария, легированного марганцем. Характерной особенностью ВАХ керамики, легированной магнием, является наличие участка с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП). Предложено объяснение ОДП для образцов в параэлектрической фазе с точки зрения изменения поляризации при воздействии на образец электрического поля или при изменении температуры образца.

Электропроводность керамических образцов на основе титаната бария при высоких напряжённостях полей определяется эмиссией Шоттки. Добавка марганца повышает сопротивление образцов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, керамика, электропроводность, отрицательная дифференциальная проводимость

Сегнетоэлектрические материалы на основе твёрдых растворов титаната бария – стронция (BSTO) привлекают внимание как разработчиков СВЧ-микроэлектронных устройств [1], так и активных переключающих СВЧ-устройств ускорительной техники [2]. Высокий уровень мощности в управляющих элементах не позволяет использовать тонкие сегнетоэлектрические плёнки, а требует применения объёмной керамики. Несмотря на высокий коэффициент управляемости твёрдого раствора BSTO керамика на его основе имеет повышенную для применений в области СВЧ диэлектрическую проницаемость, сравнительно высокие диэлектрические потери и диэлектрический гистерезис [3]. Синтез гетерофазных систем, включающих сегнетоэлектрик BSTO и такие материалы, как оксид магния и диоксид марганца может снизить диэлектрическую проницаемость, интегральные потери и гистерезис композитного материала при сохранении управляемости диэлектрической проницаемостью.

Токи утечки и механизмы транспорта носителей заряда являются важным аспектом применения, легированных магнием (Mg) и марганцем (Mn), керамических сегнетоэлектриков (СЭ), прежде всего в мощных СВЧ – устройствах. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование электропроводности керамики BSTO с различным содержанием магния и марганца.

В настоящей работе представлены результаты исследований вольт-амперных характеристик (ВАХ) плоскопараллельных структур $\text{Me}/\text{СЭ}/\text{Me}$ на основе керамики BSTO (55 вес.% BaTiO_3 , 45 вес.% SrTiO_3) с Mg-содержащей добавкой в количестве (6 - 60) вес.% по отношению к содержанию твёрдого раствора, а также на структур основе керамики ВТО (BaTiO_3) при изменении концентрации Mn от 0 до 10 вес.%. Образцы представляли собой диски диаметром 5 – 10 мм, толщиной 0,1 – 1 мм, металлические электроды из меди с подслоем хрома наносились методом термического вакуумного испарения. Измерения ВАХ проводились при комнатной температуре ($T = 283 \text{ K}$).

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики образцов BSTO с 12, 30 и 60 вес.% Mg. При 12 и 30 вес.% Mg ВАХ нелинейны и имеют участки с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП). Полностью линейной ВАХ становится при 60 вес.% Mg.

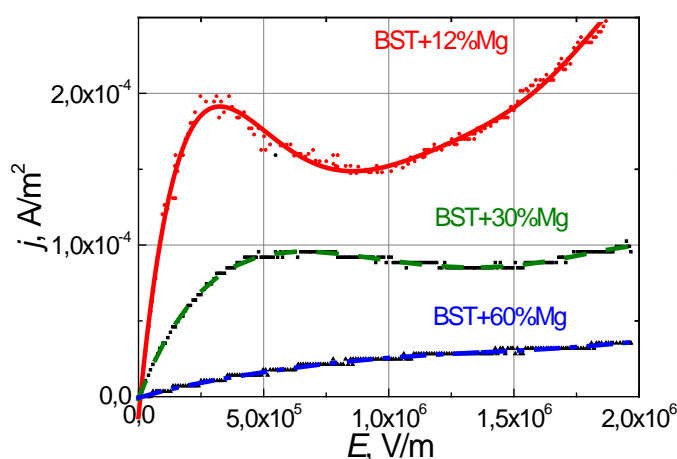


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов BSTO с 12, 30 и 60 вес.% Mg.

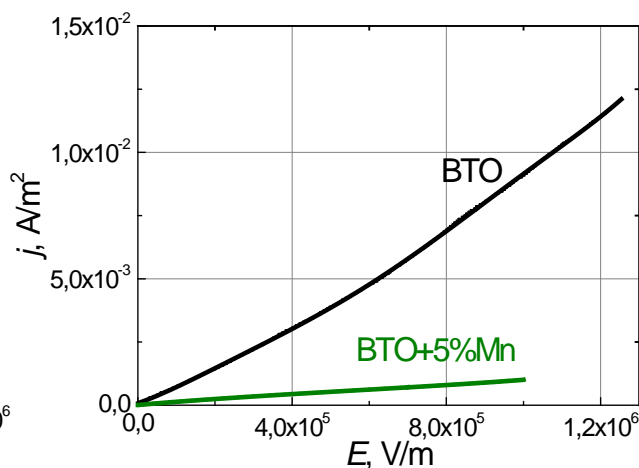


Рис. 2. ВАХ керамических образцов ВТО без Mn и с 5 вес.% Mn.

Рассмотрим более подробно ВАХ образца с 12 вес.% Mg, т.к. при такой концентрации магния, образцы ещё сохраняли достаточную для практического использования управляемость. Линейные участки ВАХ, соответствующие омической проводимости, наблюдались в слабых полях $E \leq 2 \cdot 10^5 \text{ В/м}$. В полях $E \sim (2 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6) \text{ В/м}$ на характеристиках наблюдался участок ОДП, а в полях $E \geq 10^6 \text{ В/м}$ наблюдался экспоненциальный рост тока сквозной проводимости, который вначале соответствовал эмиссии Шоттки, а затем эффекту Френкеля – Пула. По зависимости омического сопротивления этих образцов от толщины была определена их удельная электропроводность, которая при 300 К составляет $\sigma = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

На рис. 2 приведены ВАХ керамических образцов ВТО без Mn и с 5 вес.% Mn. Следует отметить, что по характеру зависимостей плотности тока (j) от напряжённости поля (E) ВАХ этих образцов существенно отличаются от ВАХ керамики BSTO с магниесодержащими добавками прежде всего тем, что на них нет участка ОДП. ВАХ керамического образца ВТО без примесей имеет два участка: участок омической проводимости (до $E \sim 1,5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$) и участок, соответствующий эмиссии Шоттки при $E \geq 1,5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$. Для образца ВТО с 5 вес.% Mn характеристика сохраняется линейной до напряжённостей полей $E = 10^5 \text{ В/м}$. При этом сопротивление образца ВТО, легированного Mn несколько выше сопротивления нелегированного ВТО и составляет $\sim 10^{10} \text{ Ом}$.

В связи с установленным феноменом ОДП представляется интересным провести анализ механизмов ОДП в керамике BSTO с 12 вес. % Mg. ОДП в сегнетоэлектрических образцах обсуждается в литературе с различных точек зрения: 1) с позиций межзонного туннелирования вырожденных основных носителей заряда в валентную зону так называемого нарушенного слоя на границе раздела с металлом [4, 5]; 2) в рамках модели заполнения ловушек [6]; 3) с точки зрения модели диффузионного тока [7]. В [8] предложен механизм образования ОДП, основанный на предположении изменения заряда спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической плёнке в процессе проведения измерений ВАХ.

В настоящей работе мы исследовали ВАХ сегнетоэлектрической керамики, находящейся в параэлектрической фазе, и предприняли попытку объяснения ОДП с точки зрения изменения поляризации при воздействии электрического поля на образец или при изменении температуры образца. Изменение поляризации (P) во времени эквивалентно наличию тока $j = \partial P / \partial t$. Поляризацию естественно рассматривать как функцию двух независимых переменных – напряжённости поля (E) и температуры (T). Тогда плотность тока j можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$j = \frac{\partial P}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = j_p + j_{\text{пир}}$$

Первое слагаемое есть плотность тока j_p , связанного с изменением поляризации под действием напряжённости поля, будем называть поляризационным током, а второе слагаемое есть плотность пирозлектрического тока $j_{\text{пир}}$. В приведённом выражении $\partial E / \partial t$ и $\partial T / \partial t$ – скорости изменения напряжённости поля и температуры. Для обработки экспериментальных результатов нами применялась методика, которая позволяет по совокупности температурно-полевых зависимостей емкости рассчитать температурно-полевые зависимости поляризации исследованного материала [9]. Для образца керамики BSTO с 12 вес. % Mg были получены зависимости поляризации от напряжённости поля при различных температурах, а также зависимости поляризации от температуры при различных напряжённости полей. Из полученных таким образом зависимостей $P(T, E)$ рассчитывались производные поляризации по напряжённости поля $\partial P / \partial E$ и по температуре $\partial P / \partial T$. На рис. 3 и рис. 4 приведены расчетные зависимости тока поляризации j_p от напряжённости поля и пиротока $j_{\text{пир}}$ для скорости изменения напряжённости поля $\partial E / \partial t = 6 \cdot 10^4$ В/(м·с) и скорости изменения температуры $\partial T / \partial t = 0,4$ К/с. Приведённая скорость изменения напряжённости поля соответствует экспериментальному значению скорости изменения напряжения 33 В/с.

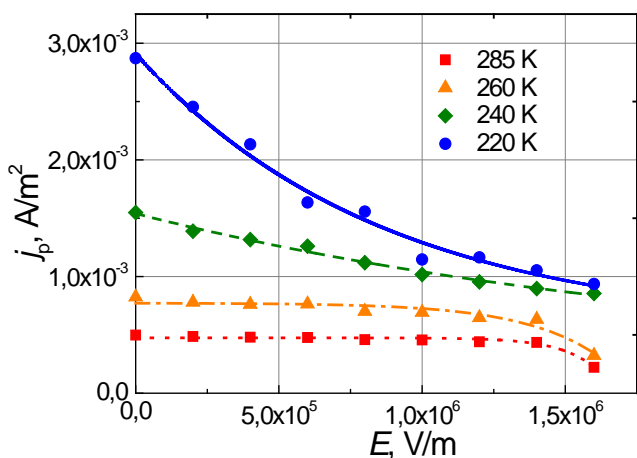


Рис. 3. Зависимости тока поляризации от напряжённости поля для $\partial E / \partial t = 6 \cdot 10^4$ В/(м·с).

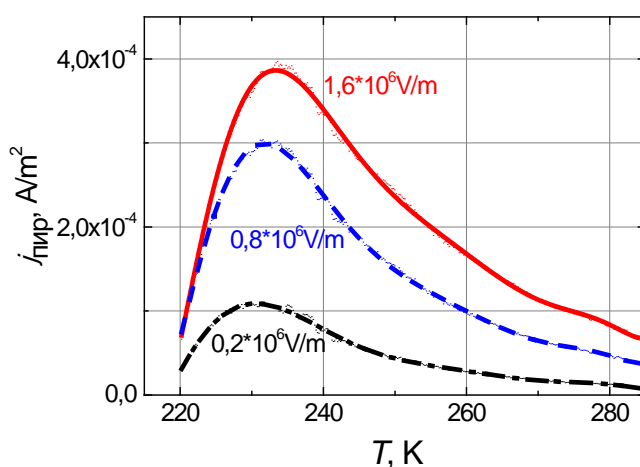


Рис. 4. Зависимости пиротока от температуры для скорости изменения температуры $\partial T / \partial t = 0,4$ К/с.

Сравнение расчётных зависимостей, представленных на рис. 3 и рис. 4 показывает, что пироэлектрический ток $j_{\text{пир}}$ имеет одинаковый порядок с экспериментально наблюдаемыми токами (рис. 1), а поляризационный ток j_p при определённых значениях температуры и скорости измерения ВАХ может превышать экспериментально наблюдаемые токи утечки. Таким образом, явление ОДП, наблюдавшееся в образцах, легированных магнием, может быть связано с влиянием поляризационного тока. Вклад поляризационного тока в электропроводность сегнетоэлектрических структур следует учитывать при работе вблизи температуры сегнетоэлектрического перехода даже при небольших скоростях изменения напряжённости электрического поля.

Библиографический список

1. Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ/ О.Г. Вендик и др.// – Москва: Советское радио – 1979. – С.272.
2. Nenasheva E.A. Low loss microwave ceramics for high power tunable devices / Nenasheva E.A., Kartenko N.F., Gaidamaka I.M., Trubitsyna O.M., Redozubov S.S., Dedyk A.I., Kanareykin A.D. // -J. of Eur Cer. Soc. – 2010. Vol. 30. – pp. 395 400.
3. Dedyk, A. I. Influence of Mg and Mn doping on the RF-microwave dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ films / Dedyk A.I., Karmanenko S.F., Melkov A.A., Pavlovskaya M.V., Sakharov V.I., Serenkov I.T. // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 286. – pp. 267-278
4. Maity A.K. Negative differential resistance in ferroelectric lead zirconate titanate thin films: Influence of interband tunneling on leakage current / Maity A.K., Lee J.Y., Sen A. and Maiti H.S. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol.43. – pp.7155.
5. Tagantsev A.K. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films / Tagantsev A.K., Gerra G. //J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – pp. 051607.
6. Alkoy E.M. Electrical properties and leakage current behavior of un-doped and Ti-doped lead zirconate thin films synthesized by sol–gel method/ Alkoi E.M., Shiosaki T.// Thin. Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – pp.4002.
7. Davber M. Physics of thin-film ferroelectric oxides / Davber M., Rabe K.M., Scott J.F. // Rev. Mod. Phys. – 2005. – Vol. 77. – pp.1083.
8. Подгорный Ю.В. Влияние изменения спонтанной поляризации на вольт-амперные характеристики сегнетоэлектрических плёнок / Подгорный Ю.В., Лавров П.П., Воротилов К.А., Сигов А.С. // ФТТ – 2015. – том 57. – вып.3. – с.465 – 468.
9. Дедык А.И. Определение коэффициентов разложения Ландау – Гинзбурга по температурным зависимостям ёмкости конденсаторных структур / Дедык А.И., Семикин Д.А., Павлова Ю.В. // Изв. СПбГЭТУ ЛЭТИ – 2010. – Вып. 1. – С. 17.