

**Мыльников И.Л.¹, Павлова Ю.В.¹, Дедык А.И.¹,
Пахомов О.В.², Буровихин А.П.¹, Белявский П.Ю.¹**

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Оценка влияния приэлектродных слоев на свойства сегнетоэлектрических конденсаторных структур

*Предложена методика оценки удельной электропроводности, сопротивления
контакта и толщины приэлектродных слоёв плоскопараллельных конденсаторных
структур на основе сегнетоэлектриков*

Ключевые слова: плоскопараллельные конденсаторные структуры, керамика, диэлектрическая проницаемость, удельное сопротивление, сопротивление контакта.

Плоскопараллельные конденсаторные структуры на основе керамики или монокристаллов титаната стронция (STO), а также на основе керамики титанатов бария – стронция (BSTO) относятся к наиболее широко применяемым в технике нелинейным электронным компонентам. Для снижения уровня потерь ($\tan\delta$) в таких структурах обычно используют примеси Mg и Mn. Лучшие результаты по снижению $\tan\delta$ ($\sim 10^{-3}$) при сохранении нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от напряженности поля (E) получены для легирования Mg [1]. При этом электропроводность и контактные явления могут играть определяющую роль для практического использования плоскопараллельных структур металл/сегнетоэлектрик/металл (Me/CЭ/Me).

Целью настоящей работы является оценка значения электропроводности и влияния поверхностных слоёв на электропроводность и диэлектрический гистерезис объёмных структур металл/сегнетоэлектрик/металл.

В качестве объектов исследования использовались пластины керамики $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ с 25 вес. % магнийсодержащей добавки (BSTOM), и пластины монокристаллического титаната стронция SrTiO_3 . Толщина керамических образцов изменялась от 0.1 мм до 0.7 мм, а толщина пластин монокристалла от 0.06 мм до 0.46 мм. На полированные пластины наносились электроды из меди (Cu) или золота (Au) методом термического вакуумного распыления, таким образом. были исследованы структуры Cu/BSTOM/Cu, Au/BSTOM/Au и Cu/STO/Cu.

Для оценки влияния приэлектродных слоев на свойства структур Cu/BSTOM/Cu были проведены измерения ВАХ образцов различной толщины (рис. 1). Нелинейный характер ВАХ таких структур обсуждался в [2]. Однако, на всех ВАХ при малых напряжённостях полей ($< 10^5$ В/м) наблюдались участки, соответствующие линейной зависимости тока от напряжения, по которым определялась статическая электропроводность образцов $G = I/U$.

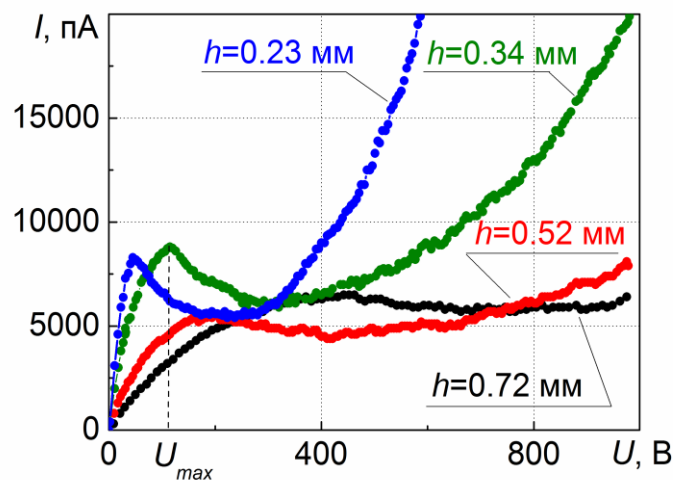


Рис. 1. ВАХ структур Cu/BSTOM/Cu с различной толщиной (h) сегнетокерамики.

Граничное напряжение, отделяющее окончание линейного и начало нелинейного участка ВАХ, уменьшалось при переходе к более тонким структурам. На ВАХ структур Cu/STO/Cu также наблюдались линейные и нелинейные участки, хотя характер нелинейности был несколько иным.

На рис. 2 приведены значения проводимости единицы площади (S) структур разной толщины, определенные из начальных участков ВАХ. Совокупность экспериментальных точек хорошо соответствует линейной зависимости как для структур Cu/BSTOM/Cu (кривая 1), так и для Cu/STO/Cu (кривая 2). Полагая, что в области малых напряжений

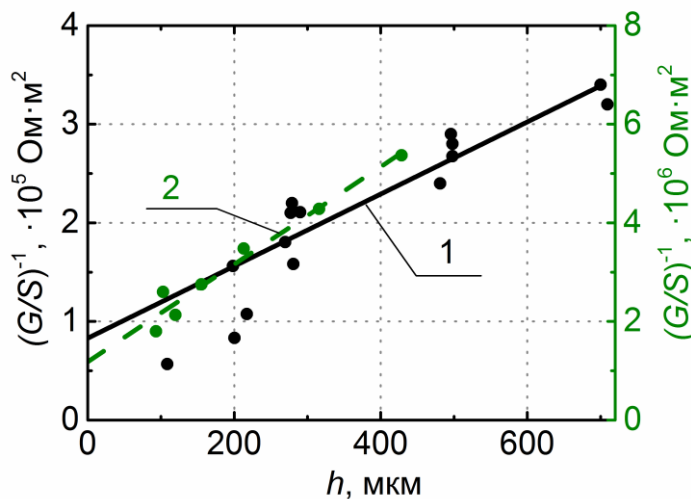


Рис. 2. Проводимость единицы площади структур для структур Cu/BSTOM/Cu (1) и Cu/STO/Cu (2)

электрическое поле в плоскопараллельных пластинах однородно и образец может быть представлен эквивалентной схемой двух последовательных сопротивлений, а именно – сопротивлением объема образца и сопротивлением контактной области, получим выражение для проводимости структуры:

$$\left(\frac{G}{S}\right)^{-1} = \frac{h}{\sigma} + R_k \quad (1)$$

где G – измеряемая проводимость образца, h/σ – проводимость объема образца, R_k – сопротивление единицы площади контакта, S – площадь контакта, h – толщина образца.

Расчет удельной электропроводности керамики BSTOM и монокристалла STO по результатам измерений, полученным при $T = 300$ К, дает следующие значения:

$$\begin{aligned} \sigma &= (3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} && \text{для керамики BSTOM;} \\ \sigma &= (10 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} && \text{для монокристалла STO.} \end{aligned}$$

Сопротивление единицы площади контактов при тех же условиях составляет:

$$\begin{aligned} R_{ks} &\approx 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2 && \text{для образцов на основе керамики BSTOM;} \\ R_{ks} &\approx 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2 && \text{для образцов на основе монокристаллического STO.} \end{aligned}$$

Отношения падения напряжения контактных областях (U_k) к полному напряжению, приложенному к структурам Cu/BSTOM/Cu, для образцов различных толщин приведены в таблице 1.

Таблица 1.

h , мм	U_k/U
0.7	24%
0.5	28%
0.3	41%
0.2	54%
0.1	81%

При уменьшении толщины падение напряжения на контактных областях становилось примерно равным падению напряжения на объеме керамики BSTOM, и при $h \leq 0.3$ мм проводимость структуры в основном определялась контактными областями.

Вольт-фарадные характеристики плоскопараллельных конденсаторных структур с различной толщиной пластин подтверждают существование приэлектродных слоев. Рис. 3 а, б иллюстрируют изменение емкости $C_{уд}$, приходящейся на единицу площади электрода, при изменении толщины образцов для структур Cu/BSTOM/Cu и Au/BSTOM/Au. Зависимость 1 соответствует экспериментальным данным, полученным до приложения напряжения смещения, зависимость 2 – после воздействия $U = 1000$ В.

Наличие приэлектродных слоев в структуре Cu/BSTOM/Cu подтверждается экспериментальными результатами, приведенными на рис. 3а [3]. Линейная зависимость обратной удельной емкости $C_{уд}^{-1}$ от толщины h позволяет представить $C_{уд}^{-1}$ в виде:

$$\frac{1}{C_{уд}} = \frac{h}{\varepsilon \varepsilon_0} + \frac{h_n}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, ε_n – диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя, h_n – толщина поверхностного слоя. Слагаемое

$\frac{h_n}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon} \right)$ характеризует наличие поверхностного слоя, и его значение может быть

определено путем экстраполяции полученных экспериментальных зависимостей до пересечения с осью ординат. Как следует из рис. 3а, поверхностный слой не увеличивается после приложения напряжения смещения. То, что кривые 1 и 2 проходят через начало координат на рис. 3б указывает на отсутствие приэлектродного слоя в структурах Au/BSTOM/Au.

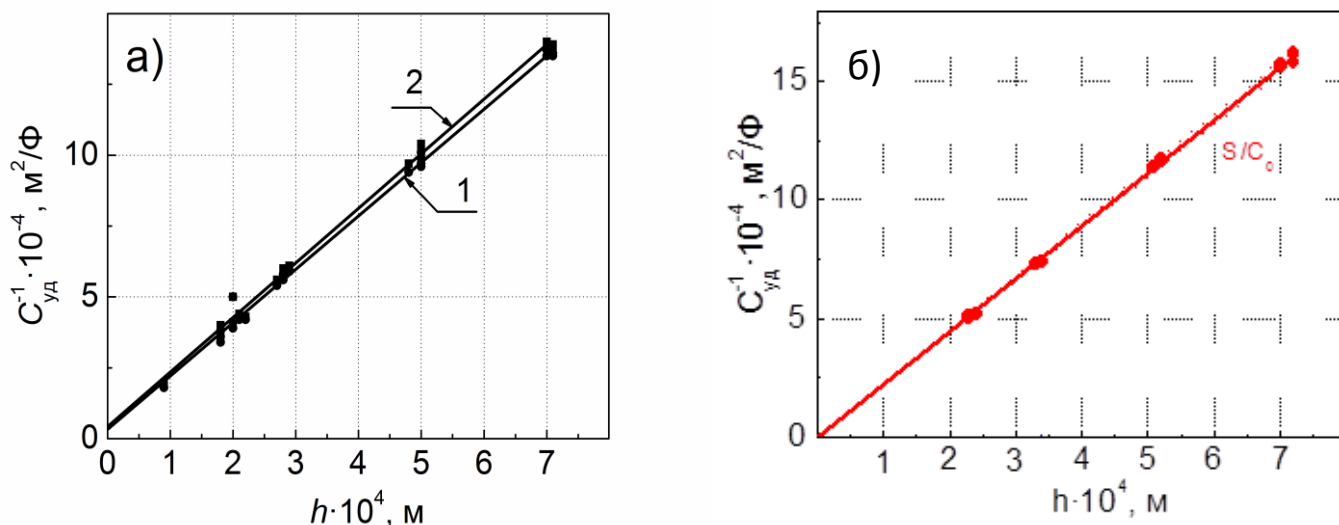


Рис. 3. Зависимости обратной удельной емкости от толщины для структур Cu/BSTOM/Cu (а) и Au/BSTOM/Au (б). Зависимость 1 – до приложения поля смещения, 2 – после приложения поля.

Изменение емкости $C_{уд}$, приходящейся на единицу площади электрода, при изменении толщины кристаллической пластины титаната стронция иллюстрирует рис. 4. Зависимость 1 соответствует экспериментальным данным, полученным до приложения напряжения смещения, зависимость 2 – после воздействия $U = U_{\text{max}} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ В/м}$. То, что кривая 1 проходит через начало координат, указывает на отсутствие поверхностного

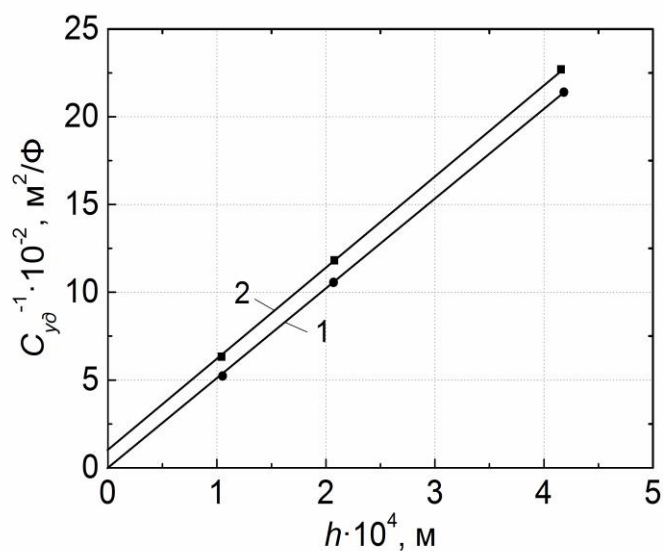


Рис. 4. Зависимость обратной удельной емкости от толщины кристаллических пластин титаната стронция. Зависимость 1 – до приложения поля смещения, 2 – после приложения поля $2.5 \cdot 10^5 \text{ В/м}$

слоя вблизи электродов до приложения напряжения смещения. Пересечение оси ординат кривой 2 подтверждает предположение об образовании поверхностного слоя у конденсаторов после приложения напряжения смещения. В предположении однородного поверхностного слоя при $\varepsilon = 2 \cdot 10^3$, толщина поверхностного слоя составляет $2.2 \cdot 10^{-6}$ м. Измерения ёмкости структур Cu/STO/Cu проводились при $T = 4.2$ К, т.к. нелинейные свойства титаната стронция проявляются при низких температурах. Поэтому оценки толщины поверхностного слоя по ВАХ и по ёмкостным измерениям отличаются на порядок.

Таким образом, измерения ВАХ объёмных структур различной толщины при $T = 300$ К позволили определить удельную электропроводность керамики $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ (+25 вес. % комплексной магнийсодержащей добавки) – $\sigma = (3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и монокристаллического SrTiO_3 – $\sigma = (10 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Оценка толщины поверхностного слоя для структур Cu/BSTOM/Cu даёт значение (200-300)·мкм как по измерениям ВАХ, так и по измерениям ёмкости до и после воздействия напряжения смещения при $T = 300$ К. При использовании золотых электродов вкладом поверхностных слоёв можно пренебречь.

Для структур на основе монокристаллического титаната стронция Cu/STO/Cu толщина поверхностного слоя при 300 К составляет ~ 100 мкм, а при 4.2 К составляет ~ 2·мкм.

Предложенная методика совместных измерений ВАХ и ёмкости образцов различной толщины может быть использована для любых плоскопараллельных структур на основе нелинейных диэлектриков, а при соответствующей модификации может быть применима для планарных конденсаторных структур.

Библиографический список

1. A.I. Dedyk, E.A. Nenasheva, A.D. Kanareykin, Ju.V. Pavlova, O.V. Sinjukova, S.F. Karmanenko Tunability and leakage currents of (Ba,Sr)TiO₃ ferroelectric ceramics with various additives // Journal of Electroceramics. – 2006. – V. 17. – Is. 2. – P. 433-437.
2. А.И. Дедык, А.Д. Канарейкин, Е.А. Ненашева, Ю.В. Павлова, С.Ф. Карманенко. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики керамических материалов на основе титаната бария – стронция // ЖТФ. – 2006. – Т.76. – Вып. 9. – С.59-64
3. Ю. В. Павлова, Е. А. Ненашева, С. Ф. Карманенко, А. И. Дедык. Влияние приэлектродных слоев на свойства структур металл/сегнетоэлектрик/металл на основе керамики титаната бария-стронция // Материалы IV Международной научно-технической конференции, INTERMATIC-2006, МИРЭА, Москва, 24 - 28 октября 2006 г. С. 132–134.