

Влияние режимов спекания и легирования марганцем на электрофизические свойства сегнетокерамики на основе титаната бария

А.С. Анохин^{1,2}, А.В. Еськов², А.П. Буровихин¹, А.Ю. Герасимов², Герасимов С.Ю.²,
П.В. Курганский², С.И. Соловьев²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Аннотация: в работе исследованы два аспекта изготовления сегнетоэлектрической керамики титаната бария. Показано, как температура спекания титаната бария влияет на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери, обнаружено, что данная зависимость имеет немонотонный характер и демонстрирует максимум. Так же показано, что легирование керамики титаната бария марганцем приводит к плавному снижению диэлектрической проницаемости. При этом, легирование титаната бария марганцем приводит к повышению удельного сопротивления керамики, однако, зависимость удельного сопротивления от дозы легирования так же немонотонна и демонстрирует максимум при содержании марганца, равном 1 мол.%.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, титанат бария, пироэлектрики

1. Введение

Сегнетоэлектрики являются одним из перспективных классов активных диэлектриков. Интерес к сегнетоэлектрическим материалам обусловлен широкими возможностями их применения в микроэлектронике СВЧ, сенсорике и в ряде других областей [1,2]. Титанат бария входит в число наиболее исследованных сегнетоэлектриков наряду с титанатом свинца, титанатом стронция (виртуальным сегнетоэлектриком) и рядом других. Среди основных преимуществ титаната бария можно отметить высокую величину диэлектрической проницаемости, в том числе в СВЧ диапазоне, высокие значения пирокоэффициентов вблизи фазовых переходов. Тем не менее, титанат бария обладает и рядом недостатков, в частности, он демонстрирует сравнительно низкую величину удельного сопротивления, а высокие величины диэлектрической проницаемости и пирокоэффициентов достигаются лишь в сравнительно узких температурных диапазонах. В последние десятилетия активно исследуются различные технологические методы улучшения эксплуатационных характеристик титаната бария. В основном, исследователи прибегают к созданию твердых растворов на основе титаната бария, таких как титанат-станнат бария, титанат бария-стронция, титанат-цирконат бария [3]. Существенно меньшее число работ посвящено исследованию влияния технологии изготовления керамики и пленок титаната бария на микроструктуру материала и его электрофизические свойства [4,5]. В данной работе рассматриваются оба способа влияния на электрофизические свойства керамики на основе титаната бария. В работе экспериментально исследовалось, каким образом режимы спекания керамики и легирование марганцем влияют на ее электрофизические свойства.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Керамические образцы титаната бария были изготовлены традиционным методом высокотемпературного синтеза, в качестве сырья при этом использовались барий

углекислый и оксид титана (>0.995%). Исходные компоненты смешивались и отжигались при температуре 1200 °С в течение 2-х часов, после чего были повторно измельчены, перемешаны с пластификатором (метилцеллюлоза) и спрессованы при давлении 100 МПа. В случае легирования марганцем на этапе смешивания в шихту добавлялся оксид марганца в соотношении 1 мол.% и 2 мол.%, при этом стехиометрия материала рассчитывалась исходя из того, что ионы марганца заменяют ионы титана. Полученные таким образом сырые заготовки спекались при различных температурах, обозначение образцов и режимы спекания приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначение изготовленных образцов

Обозначение	Стехиометрический состав	Режим синтеза	
ВТО 1250x2	BaTiO ₃	1250 °С, 2 часа.	
ВТО 1300x2		1300 °С, 2 часа.	
ВТО 1325x1		1325 °С, 1 час.	
ВТО 1350x1		1350 °С, 1 час.	
ВТО 1350x2		1350 °С, 2 часа.	
ВТО 1350x3		1350 °С, 3 часа.	
ВТО 1375x1		1375 °С, 1 час.	
ВТО 1400x1		1400 °С, 1 час.	
ВТО-Mn1		BaMn _{0,01} Ti _{0,99} O ₃	1350 °С, 1 час.
ВТО-Mn2		BaMn _{0,02} Ti _{0,98} O ₃	

Изготовленные образцы утонялись до толщины 500 мкм и полировались с обеих сторон, на их поверхностях с помощью серебро-палладиевой пасты, вжигаемой при температуре 840 °С, были изготовлены электроды толщиной ~2 мкм.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь измерялись с помощью прецизионного измерителя иммитанса Agilent E4980A, термостабилизация образцов в ходе измерений осуществлялась с помощью термостата Julabo 32 ME, измерения проводились в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц, амплитуда измерительного сигнала составляла 1 В. Полученные зависимости нелегированного титаната бария приведены на рисунке 1. На рисунке 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь, измеренные при различных частотах и соответствующие образцу ВТО 1350x1, продемонстрировавшему наибольшие значения диэлектрической проницаемости среди всех изготовленных образцов.

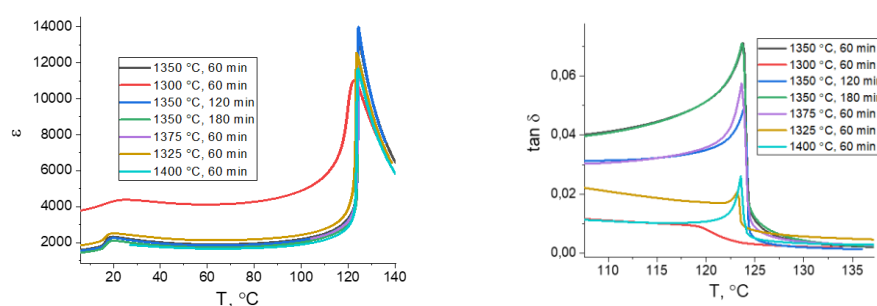


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамических образцов титаната бария, синтезированных в различных режимах

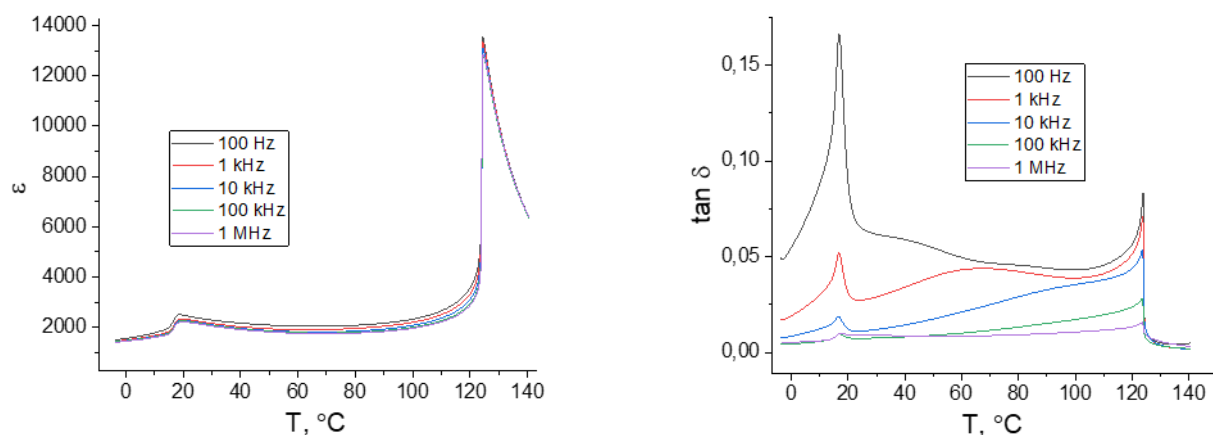


Рисунок 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образца ВТО 1350x1 для разных частот.

Из приведенных данных следует, что повышение длительности и температуры спекания поначалу приводит к росту диэлектрической проницаемости и более выраженному характеру фазового перехода, что следует из характера изменения тангенса угла потерь. В дальнейшем увеличение длительности и температуры синтеза приводит к некоторому уменьшению как ϵ , так и $\tan \delta$. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что различий в фазовом составе образцов не наблюдается, за исключением образцов ВТО 1250-2 и ВТО 1300-2, следовательно различие в электрофизических свойствах вероятнее всего объясняется различием в микроструктуре образцов, а именно – различием средних размеров зерна. Данный результат качественно согласуется с литературными данными, однако количественного совпадения не наблюдается. Это обстоятельство по всей видимости связано с различием всевозможных параметров технологического процесса, как правило, не учитывающихся в математических моделях, в том числе распределение размера частиц порошка на этапе изготовления сырых заготовок, скорость нагрева и охлаждения в ходе синтеза.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и потерь образца ВМТО-1 показана на рисунке 3, в сравнении с титанатом бария данный материал обладает несколько сниженной диэлектрической проницаемостью, при этом дисперсия диэлектрической проницаемости более существенна. Сравнение диэлектрической проницаемости и потерь образцов ВТО 1350x1, ВМТО-1 и ВМТО-2 показано на рисунке 4. Очевидным образом, повышение дозы марганца значительным образом снижает величину диэлектрической проницаемости в районе перехода Рm3m-R4mm, однако при отдалении от фазового перехода диэлектрические проницаемости образцов сопоставимы.

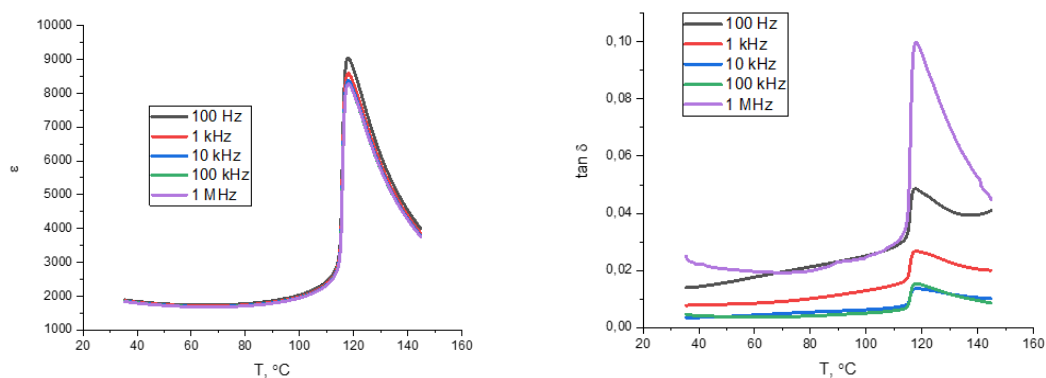


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образца ВМТО-1 для разных частот.

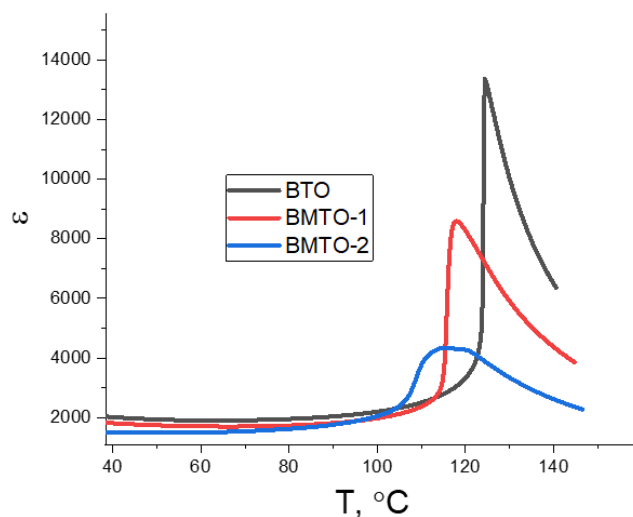


Рисунок 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов ВТО, ВМТО-1 и ВМТО-2.

На рисунке 5 приведено сравнение полевых зависимостей удельного сопротивления образцов ВТО 1350x1, ВМТО-1 и ВМТО-2, измеренных при 120 °С. Из приведенных зависимостей следует, что замещение 1 мол.% титана марганцем приводит к увеличению удельного сопротивления образцов более чем на порядок, дальнейшее повышение дозы легирования напротив несколько снижает величину сопротивления, что может является следствием появления избыточного числа носителей заряда вследствие неизоэлектронного замещения титана.

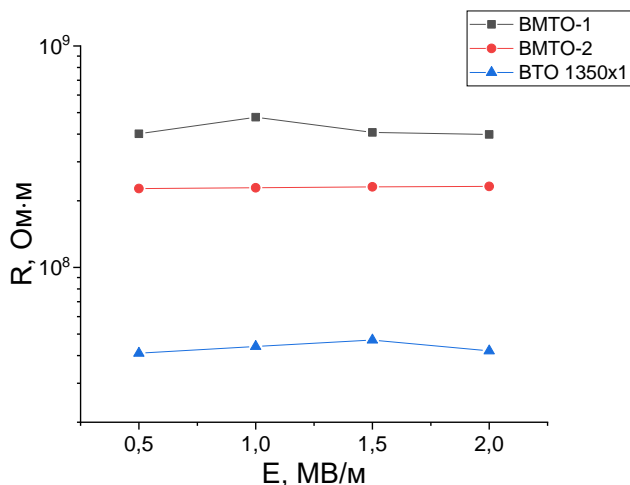


Рисунок 5. Полевые зависимости удельного сопротивления образцов ВТО 1350x1, ВМТО-1 и ВМТО-2 при температуре 120 °С.

3. Заключение

По итогам данной работы можно сделать ряд выводов. Во-первых, при изготовлении керамики на основе титаната бария по указанному технологическому маршруту существует вполне определенный, оптимальный с точки зрения достижения максимальной диэлектрической проницаемости режим синтеза, в приведенном случае это спекание при температуре 1350 °С в течение 1 часа. Весьма вероятным представляется предположение, что оптимальный режим может отличаться в зависимости от скорости нагрева и охлаждения образцов в процессе синтеза (в данной работе соблюдалась фиксированная скорость, равная 5 К/мин.), а также в зависимости от размера частиц порошка в процессе изготовления сырых заготовок. Тем не менее, качественно должна иметь место аналогичная зависимость диэлектрическая проницаемость – температура синтеза. Во-вторых, из полученных данных следует, что использование марганца в качестве легирующей добавки позволяет существенно снизить величину токов утечки, однако при этом дисперсия диэлектрической проницаемости и потерь становится более существенной, следовательно использование доз легирования выше 1 мол.% является нецелесообразным в случае использования данного материала в компонентах СВЧ микроэлектроники.

Список литературы

1. Вендик О. Г. (ред.). Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. – Сов. радио, 1979.
2. Tombak A. et al. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications //IEEE Microwave and wireless components letters. – 2002. – Т. 12. – №. 1. – С. 3-5.
3. Acosta M. et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives //Applied Physics Reviews. – 2017. – Т. 4. – №. 4. – С. 041305.
4. Funsueb N., Limpichaipanit A., Ngamjarurojana A. Electrical properties and microstructure of phase combination in BaTiO₃-based Ceramics //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1144. – №. 1. – С. 012133.
5. Tan Y. et al. Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-9.