

## Измерения температурных зависимостей ёмкости конденсаторных структур на основе ВТО и BST в режиме «охлаждение – нагрев»

И.Л. Мыльников, А.П. Буровихин, А.И. Дедык, А.А. Семенов, Ю.В. Павлова, П.Ю. Белявский, А.С. Антонова, А.А. Ершов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

**Аннотация:** проведено исследование влияния скорости изменения температуры в режиме «охлаждение – нагрев» на температурный гистерезис керамических конденсаторов на основе титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) и твёрдых растворов титанатов бария – стронция ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ ). Содержание бария в исследованных составах варьировалось в пределах  $x = 0,4 - 1$ . Также исследован температурный гистерезис твердых растворов BST с добавлением ионов Mg и Mn. Результаты измерений температурных зависимостей ёмкости в диапазоне частот (100 Гц – 1 МГц) показали, что все исследованные керамические образцы обладают свойствами релаксоров. Показано, что при проведении термических циклов «охлаждение – нагрев» с большими скоростями изменения температуры следует использовать керамические составы с содержанием Sr  $\sim 0,3$ . Обсуждаются возможные механизмы температурного гистерезиса.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, керамические образцы, температурный гистерезис, релаксоры.

### 1. Введение

Сегнетоэлектрические конденсаторные структуры являются важными функциональными элементами для различных приложений СВЧ электроники и микроэлектроники [1-3], таких как: фазовращатели, устройства хранения энергии, динамически активные запоминающие устройства, устройства охлаждения на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ), микроэлектромеханические системы (MEMS) и пирозлектрические датчики. Титанат бария (ВТО –  $\text{BaTiO}_3$ ) и твёрдые растворы титанатов бария и стронция (BST –  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ ) были первыми сегнетокерамическими бессвинцовыми материалами со структурой перовскита ( $\text{ABO}_3$ ) широко изученными из-за их высокой диэлектрической проницаемости, управляемости электрическим полем и более высокого коэффициента электромеханической связи.

Легирование ВТО и BST ионами различных металлов (Mn, Mg, Ca, La) позволяет использовать эти материалы в качестве мультиферроиков [4] и как основу для создания метаматериалов [5]. Примеси Mg и Mn [6] позволяют управлять диэлектрическими характеристиками ВТО и BST. Для BST, легированного Mg получены лучшие результаты по снижению тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$ ) при сохранении нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности поля [7].

Несмотря на достигнутые результаты [4,6,7], не удастся избежать гистерезисных явлений при циклических режимах работы конденсаторов «охлаждение – нагрев». Данная особенность усложняет создание элементов управления температурой с помощью ЭКЭ, а также активных элементов СВЧ микроэлектроники на основе ВТО и BST. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние скорости изменения температуры в цикле «охлаждение – нагрев» на температурные зависимости ёмкости  $C(T)$  конденсаторных структур.

## 2. Методика измерений и эксперимент

Температурные зависимости ёмкости были измерены для плоских конденсаторов, изготовленных из сегнетоэлектрической керамики ВТО и BST различного состава. В таблице 1 приведены составы исследованных образцов и их диэлектрические характеристики:  $T_{m1}$  – температуры максимумов зависимостей  $C(T)$  в режиме охлаждения;  $C_{m1}$  – максимальное значение ёмкости при  $T_{m1}$ ;  $\epsilon$  – относительные диэлектрические проницаемости при  $T_{m1}$  и при 300 К;  $\text{tg}\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь;  $k_y$  – коэффициент управляемости. При изготовлении объёмных конденсаторов на полированные керамические диски толщиной  $\sim 0,5$  мм и диаметром 5-10 мм методом термического испарения наносились электроды из меди. Измерение дифференциальной ёмкости структур выполнялось на частоте 1 МГц с помощью автоматизированной установки на базе измерителя LCR – Agilent E4980A. Погрешность измерения ёмкости не превышала 0,05 %, а амплитуда измерительного сигнала – 1 В. При измерениях управляемости  $k_y$  объёмных структур напряжение смещения изменялось в пределах от 0 до  $U_m = 900$  В.

Таблица 1. Параметры исследованных конденсаторных структур

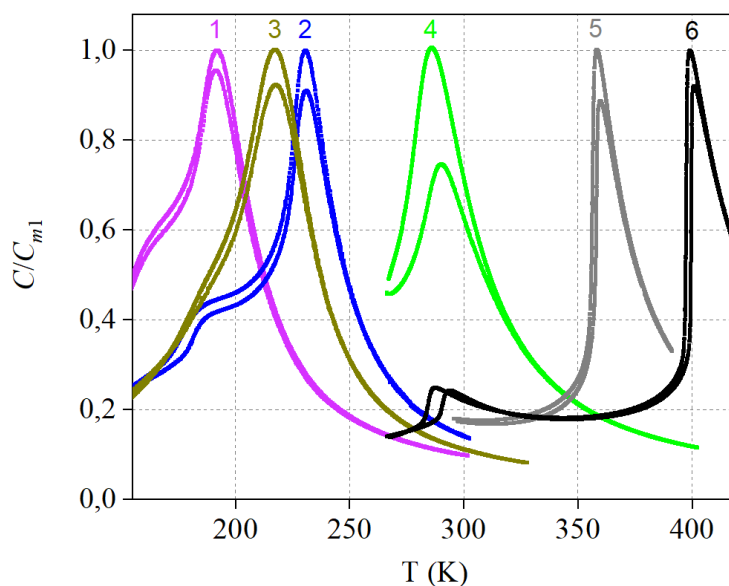
Состав объёмных структур	$T_m$ , К	$C_{m1}$ , нФ	$\epsilon_m$	$\epsilon$ (298 К)	$\text{tg}\delta$ (298 К, 1 МГц)	$k_y = C_0/C(U_m)$
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$	192	5,79	7070	680	0,0008	1,03
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	231	7,29	8890	1260	0,0008	1,05
$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$	271	5,20	7420	1060	0,006	1,19
$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$	298	5,33	6020	5550	0,0300	3,56
$\text{Ba}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{TiO}_3$	358	14,7	9600	1710	0,0225	1,4
$\text{BaTiO}_3$	399	11,8	8000	1800	0,03	1,8
$\text{Ba}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{TiO}_3$ +12%Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	217	3,44	6880	800	--	1,14
$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ +5%Mn	286	0,36	2400	1820	0,015	1,7

Во время проведения экспериментов осуществлялся компьютерный контроль за процессом измерения и поддержания температуры. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла не более 0,001 К в интервале температур 78 К – 400 К, скорость изменения температуры изменялась в пределах (0,02 – 0,5) К/с.

Температурный цикл измерений состоял в охлаждении образцов от начальной температуры 300 К или 400 К до конечной температуры 140 К или 250 К (в зависимости от значения температуры фазового перехода образца конкретного состава) и в последующем нагревании снова до начальной температуры.

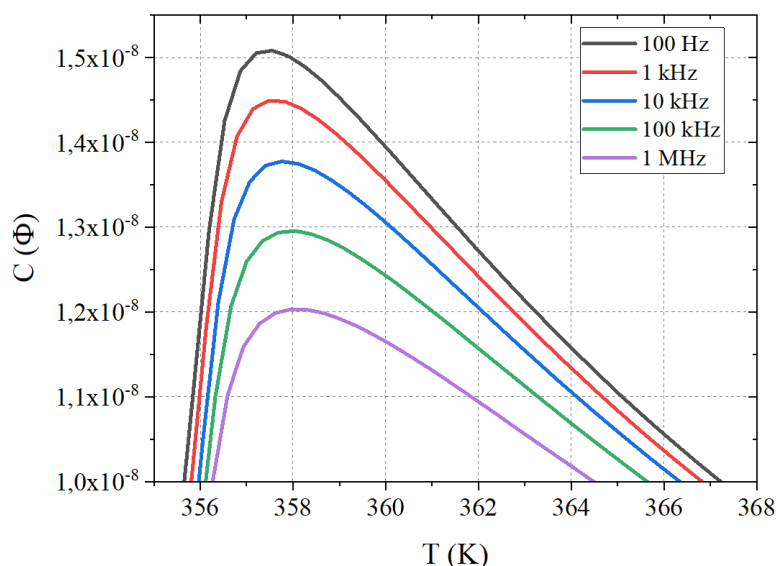
На рис. 1 представлены зависимости дифференциальной ёмкости  $C(T)$  для образцов ВТО, нескольких составов BST и двух составов BST с добавками Mg и Mn, приведённых в таблице 1. При увеличении содержания Sr в твёрдом растворе BST, а также при добавлении легирующих примесей, ширина перехода увеличивалась по сравнению с ВТО и переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу смещался в низкотемпературную область. Скорости изменения температуры для всех образцов составляли (0,02 – 0,025) К/с. На всех зависимостях  $C(T)$  наблюдался температурный гистерезис вблизи температуры максимума ёмкости как в области сегнетофазы, так и в области парафазы. Под температурным гистерезисом будем

понимать смещение температуры максимумов ёмкости при охлаждении и нагревании -  $\Delta T_m = (T_{m1} - T_{m2})$ , а также относительное уменьшение максимальных значений ёмкости при охлаждении ( $C_{m1}$ ) и нагревании ( $C_{m2}$ ) -  $(\Delta C_m / C_{m1}) = (C_{m1} - C_{m2}) / C_{m1}$ . При этом в области сегнетофазы температурный гистерезис был всегда больше, чем в области парафазы, что характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [8]. Следует заметить, что температурный гистерезис для образцов BST с добавками Mg и Mn был существенно больше, чем для BST (рис. 1) без добавок. Для всех составов BST и для ВТО температура максимумов при охлаждении ( $T_{m1}$ ) была больше, чем при нагревании ( $T_{m2}$ ) и значения ёмкости при охлаждении также больше, чем при нагревании.



**Рисунок 1.** Температурные зависимости нормированной ёмкости объёмных керамических конденсаторных структур различного состава: (1 –  $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ , 2 –  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ , 3 –  $Ba_{0,55}Sr_{0,45}TiO_3 + 12\%Mg_2TiO_4$ , 4 –  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3 + 5\%Mn$ , 5 –  $Ba_{0,87}Sr_{0,13}TiO_3$ , 6 –  $BaTiO_3$ ).

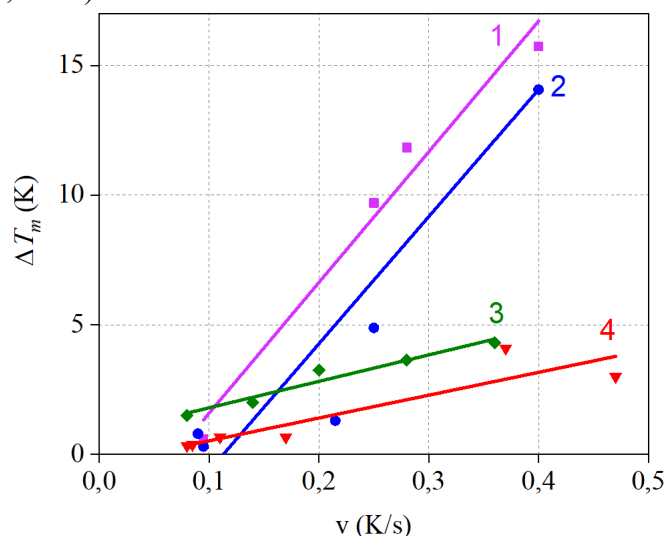
Более детальное исследование температурных зависимостей ёмкости структур BST в режиме «охлаждение-нагрев» выявило наличие частотной дисперсии ёмкости (диэлектрической проницаемости) в области фазового перехода (ФП). На рис. 2 в качестве примера приведена дисперсия для образца с малым содержанием Sr –  $(1-x) = 0,13$  при изменении частоты от 10 Гц до 1 МГц. С ростом частоты ёмкость уменьшилась на 3 нФ, а сдвиг по температуре составил  $\sim 1$  К. Частотная дисперсия ёмкости в области ФП обычно является признаком существования релаксорных свойств в данном образце [9,11,12]. В режиме нагревания в области ФП дисперсия также наблюдалась.



**Рисунок 2.** Частотная дисперсия ёмкости объёмного конденсатора на основе керамики  $\text{Ba}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{TiO}_3$  в области фазового перехода в режиме охлаждения.

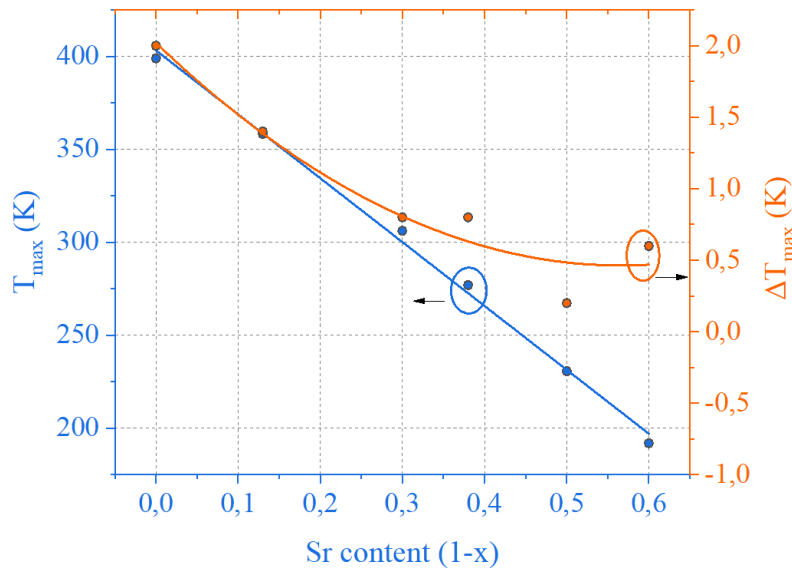
Температурный гистерезис ( $\Delta T_m$ ) зависел от скорости ( $v$ ) охлаждения и нагревания образцов. Так, например, для образцов состава  $\text{Ba}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{TiO}_3 + 12\%\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  при скорости изменения температуры  $0,025 \text{ K/s}$  температурный гистерезис составил  $\Delta T_m = 2 \text{ K}$ , а при скорости изменения температуры  $0,5 \text{ K/s}$  возрастал до  $\Delta T_m = 27 \text{ K}$ . При этом возрастал также температурный гистерезис ёмкости  $\Delta C_m/C_{m1}$ . Скорость проведения процесса охлаждения существенно влияла на величину ёмкости, а также на значения  $C_{m2}$  и  $T_{m2}$  в сегнетофазе. Было установлено, что при скорости изменения температуры  $v \sim 0,05 \text{ K/s}$  температурный гистерезис перестает зависеть от скорости охлаждения образцов.

На рис. 3 показаны аппроксимирующие зависимости  $\Delta T_m = f(v)$  для образцов BST без легирующих добавок при различном отношении Ba/Sr. Одинаковый наклон аппроксимирующих прямых при отношениях  $0,4/0,6$  и  $0,5/0,5$  существенно больше, чем при отношениях  $0,6/0,4$  и  $0,7/0,3$ . Т.о. содержание Sr  $\sim 0,3-0,4$  существенно уменьшает температурный гистерезис при больших скоростях изменения температуры ( $v > 0,1 \text{ K/s}$ ).



**Рисунок 3.** Зависимости температурного гистерезиса  $\Delta T_m$  от скорости изменения температуры для объёмных конденсаторных структур на основе BST (1 –  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ , 2 –  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ , 3 –  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ , 4 –  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ ).

В ряде работ [9,10] изменение диэлектрических характеристик BST связывают с содержанием Sr. В нашем случае при постоянной и достаточно низкой скорости охлаждения ( $v = 0,025$  K/c) с увеличением содержания Sr до значений  $\sim 0,3$  температурный гистерезис  $\Delta T_m$  уменьшался практически линейно (рис. 4) – аналогично хорошо прогнозируемой зависимости  $T_m$  от отношения Ba/Sr (рис. 4). При дальнейшем увеличении содержания Sr до 0,6 температурный гистерезис сохранялся на минимальном уровне  $\sim 0,5$  K. Т.о. результаты, представленные на рис. 3 и рис. 4 позволяют сделать вывод, что содержание Sr  $\sim 0,3$  является критическим значением, влияющим на температурный гистерезис. При больших скоростях изменения температуры следует использовать керамики с содержанием Sr  $< 0,3$ .



**Рисунок 4.** Зависимости  $T_{max}$  и параметра температурного гистерезиса  $\Delta T_{max}$  от содержания стронция в твёрдых растворах BST.

### 3. Заключение

Скорость изменения температуры в процессе охлаждения определяет диэлектрические характеристики объёмных конденсаторных структур в сегнетофазе при нагревании. А именно, при увеличении скорости изменения температуры снижается ёмкость, увеличивается температурный гистерезис вплоть до изменения направления смещения максимума  $T_{m2}$  при нагревании. С целью снижения температурного гистерезиса при проведении термических циклов «охлаждение – нагрев» с большими скоростями изменения температуры  $v > 0,1$  K/c следует использовать керамические составы с содержанием Sr  $\sim 0,3$ . Наблюдаемая дисперсия ёмкости (диэлектрической проницаемости) при ФП свидетельствует о релаксорных свойствах исследованных керамических образцов. С увеличением содержания Sr уменьшается размер зерна [9-12] и возрастает количество межзёрнных границ, на которых могут концентрироваться имеющиеся свободные носители и приводить к эффекту возникновения «случайного поля», снижающего локально диэлектрическую проницаемость материала. С другой стороны, уменьшение размера зерна может приводить к более эффективному снятию напряжений, вызванных ФП из параэлектрического (кубическая решётка) в сегнетоэлектрическое (тетрагональная решётка) состояние, уменьшая температурный гистерезис, по мере возрастания количества стронция. Можно предположить, что при больших скоростях изменения температуры релаксорные свойства керамики не успевают сбрасывать возникающие при ФП механические напряжения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №075-01024-21-02 от 29.09.2021 (проект FSEE-2021-0015).

#### Список литературы

1. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. Под редакцией О. Г. Вендика. 1979.
2. Kim P., Doss N. M., Tillotson J. P., Hotchkiss P. J., Pan M.-J., Marder S. R., Li J., Calame J. P., Perry J. W. High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO<sub>3</sub> and a ferroelectric polymer // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3. – No. 9. – pp. 2581 – 2592.
3. Acosta M. et al. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives // Applied Physics Reviews. – 2017. – Т. 4. – №. 4. – P. 041305
4. Semenov A. A. et al. Artificial multiferroic structures based on barium-strontium titanate // Journal of Materials Science. – 2016. – Т. 51. – №. 17. – С. 7803-7813.
5. Bao D., Rajab K. Z., Hao Y., Kallos E., Tang W., Argyropoulos C., Piao Y., Yang S. All-dielectric invisibility cloaks made of BaTiO<sub>3</sub>-loaded polyurethane foam // New Journal of Physics. – 2011. – Vol. 13. – P. 103023.
6. Карманенко С. Ф., Дедык А. И., Исаков Н. Н., Гордейчук А. С., Семенов А. А., Тер-Мартirosян Л.Т., Hagberg J. Исследование влияния примесей марганца на диэлектрические характеристики пленок BSTO // ЖТФ. – 2001. – № 4, С. 136-141.
7. Dedyk A. I., Nenashva E. A., Kanareykin A. D., Pavlova Ju. V., Sinjukova O.V., Karmanenko S.F. Tunability and leakage currents of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics with various additives // Journal of Electroceramics. – 2006. – V. 17. – № 2-4, pp. 433-437.
8. Smolenskiy G. A., Bokov V. A., Isupov V. A., Krainik N. N., Pasinkov R. E., Shur N. S. Ferroelectrics and antiferroelectrics (Nauka, L., 1971).
9. Roxana Elena Patru, Constantin Paul Ganea, Catalina-Andreea Stanciu, Vasile-Adrian Surdu, Roxana Trusca, Adelina-Carmen Ianculescu, Ioana Pintilie, Lucian (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> solid solutions sintered from sol-gel derived powders: An insight into the composition and temperature dependent dielectric behavior // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, Issue 4, pp. 4180-4190.
10. Saravanan R., Mangaiyarkkarasi J., Synthesis and analysis of electron density distribution in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2016. – V. 27 pp. 2523-2533.
11. Feng Yan, Peng Bao, and Yening Wang, Helen L. W. Chan and Chung Loong Choy. Cooling-rate-dependent dielectric properties of  $\square_{0.67}\square_{0.33}\text{PbTiO}_3$  single crystals in ferroelectric phase // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – № 24. pp. 4580-4582.
12. Venkata Sreenivas Puli, Dhiren K. Pradhan, Brian C. Riggs, Shiva Adireddy, Ram S. Katiyar and Douglas B. Chrisey, Synthesis and characterization of lead-free ternary component BST–BCT–BZT ceramic capacitors // Journal of advanced dielectrics. – 2014. – Vol. 4, No. 2. pp. 1450014(1) – 1450014(9).