

УДК 546.882.821.87

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН КЕРАМИЧЕСКОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-ПОЛУПРОВОДНИКА

© 2020 г. Г. С. Григорян¹, А. М. Солодуха¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: asn2@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

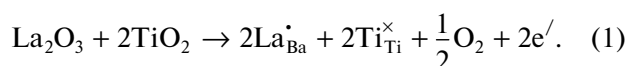
Принята к публикации 27.07.2020 г.

Представлены структурные данные, а также результаты исследования в слабых электрических полях методом импедансной спектроскопии релаксационных процессов в области температур ниже и выше сегнетоэлектрического фазового перехода поликристаллического титаната бария-стронция с примесью церия и лантана. В рамках модели Хейванга выполнены интерпретация результатов и расчет значений электрофизических параметров межзеренных границ.

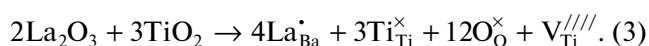
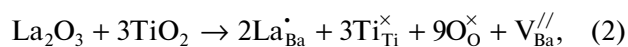
DOI: 10.31857/S0367676520110113

Керамические полупроводниковые материалы со структурой перовскита давно привлекают внимание исследователей в связи с широкими возможностями практического применения этих соединений. Твердые растворы на основе титаната бария позволяют создавать разнообразные электронные компоненты: пьезодатчики, вариконды, позисторы, элементы памяти. Изменение электрических параметров таких материалов можно осуществлять введением различных примесей замещения в исходную кристаллическую решетку перовскита АВО₃. Ионы стронция в позиции А, образуя изовалентные твердые растворы, смещают точку Кюри T_C вниз по шкале температур [1]. Ионы редкоземельных металлов церия и лантана формирует полупроводниковые свойства, снижают T_C и обуславливают размытию максимумов диэлектрической проницаемости [2–5].

Так при замещении ионов Ba^{2+} (ионный радиус 0.135 нм) на ионы La^{3+} (ионный радиус 0.115 нм), если концентрация последних не более 0.5 ат. %, получается сегнетоэлектрик-полупроводник n -типа:



Если концентрация превышает 0.5 ат. %, то зарядовое равновесие достигается образованием в решетке вакансий ионов бария либо титана:



Замещение трехвалентным ионом лантана четырехвалентного иона титана (ионный радиус 0.068 нм) возможно, но менее вероятно.

Большой интерес исследователей привлекает также примесь ионов церия, которые могут находиться как в трехвалентном, так и четырехвалентном состояниях. Ион Ce^{3+} (ионный радиус 0.129 нм в А-позиции) может замещать ион бария по типу (1)–(3), а ион Ce^{4+} (ионный радиус 0.087 нм в В-позиции) замещает ион Ti^{4+} , и этот вариант более вероятен.

Для позисторного эффекта должна быть реализована реакция (1). Тогда объяснение ПТКС (положительного температурного коэффициента сопротивления) можно провести на основе модели Хейванга [6], в которой предполагается существование двойного барьера Шоттки вдоль границ зерен сегнетоэлектрика-полупроводника. Такой барьер формируется при захвате электронов акцепторными уровнями и приводит к образованию обедненных носителями заряда областей в оболочке зерна. Согласно Хейвангу

$$\Phi_s = \frac{en_0b^2}{2\epsilon_0\epsilon_{gb}}, \quad (4)$$

где Φ_s – высота потенциального барьера на границе зерен, e – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная (СИ), ϵ_{gb} – относительная диэлектрическая проницаемость области внутренних границ зерен, n_0 – концентрация электронов в объеме полупроводника ($n_0 = N_d$, где N_d – концентрация доноров), b – ширина обедненной области

($b = N_e/2N_d$, где N_e – плотность заполненных электронных состояний на границах зерен).

В этом случае сопротивление образца может быть выражено формулой

$$R = R_0 \exp(e\phi_s/kT), \quad (5)$$

где R_0 – предэкспоненциальный множитель, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана.

Для N_e можно воспользоваться формулой, описывающей степень заполнения поверхностных уровней [7]:

$$N_e = \frac{N_s}{1 + \frac{N_c}{N_d} \exp\left(\frac{e\phi_s - E_s}{kT}\right)}, \quad (6)$$

где N_s – поверхностная плотность электронных состояний, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_s – энергетический зазор между поверхностными уровнями и дном зоны проводимости.

Учтем, что в рассматриваемом интервале температур доноры полностью ионизированы, а основной рост сопротивления происходит в параэлектрической фазе сегнетоэлектрика-полупроводника, где для диэлектрической проницаемости ϵ выполняется закон Кюри–Вейсса. Тогда для температур больших температуры Кюри окончательное выражение потенциала на границе зерна можно представить следующим образом [7]:

$$\phi_s = \frac{eN_s^2(T - \theta)}{8C_c\epsilon_0N_d \left[1 + \frac{N_c}{N_d} \exp\left(\frac{e\phi_s - E_s}{kT}\right) \right]^2}, \quad (7)$$

где C_c – постоянная Кюри, θ – температура Кюри.

В модели считается, что каждое проводящее зерно окружено высокоомным слоем, на котором происходит основное падение напряжения. Это позволяет принять значение диэлектрической проницаемости области границ зерен с учетом сильного электрического поля. Тогда при температурах ниже θ диэлектрическая проницаемость велика и слабо зависит от температуры, а в области действия закона Кюри–Вейсса ($\epsilon_{gb} \approx \epsilon$) она резко уменьшается, что приводит к значительному увеличению ϕ_s и росту сопротивления.

Целью данной работы было изучение влияния комбинации примесей редкоземельных металлов на электрические свойства позисторной керамики, а также расчет плотности поверхностных электронных состояний границ зерен на основе диэлектрического отклика релаксационных процессов в образце.

Были исследованы образцы перовскитовой керамики, полученные по стандартной твердофазной технологии для позисторов. В исходный состав титаната бария-стронция $Ba_{0,85}Sr_{0,15}TiO_3$

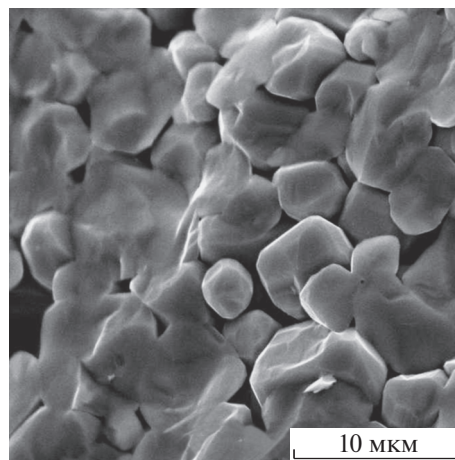


Рис. 1. Изображение зерен керамики, полученное при помощи электронного микроскопа.

вводили примеси редкоземельных элементов лантана (0.3 ат. %) и церия (0.6 ат. %).

Морфологию, фазовый состав и структуру контролировали методами рентгеновского фазового анализа и растровой электронной микроскопии с помощью дифрактометра ARL X'TRA и микроскопа JSM-6380LV JEOL. Для электрических измерений использовали RLC-метр Wayne Kerr 4270. На образцы в виде дисков толщиной около 2 мм наносили электроды методом вжигания серебряной пасты. Измерения на постоянном токе показали, что зависимость электрического сопротивления образцов R от температуры типична для позисторов.

Данные рентгеноструктурного анализа позволяют утверждать, что синтезированная керамика соответствует тетрагональной фазе титаната бария. Добавки не оказывают заметного влияния на положение и величину пиков интенсивности рассеяния ввиду их незначительной концентрации.

Результаты электронной микроскопии представлены на рис. 1. Видно, что зерна имеют четкую огранку, что дает возможность провести оценку их среднего размера и использовать эту величину для теоретических расчетов.

Изучение диэлектрических свойств (рис. 2) показало большую величину реальной части диэлектрической проницаемости ϵ' в широком интервале температур за счет сильного размытия ее максимумов. Это, вероятно, связано с ролью примеси церия, т.к. согласно [5], примесь лантана до 8 ат. % заметного размытия $\epsilon'(T)$ не демонстрирует.

Из рис. 2 видно, что смещение максимумов зависимости мнимой части электрического модуля M'' от температуры с ростом частоты тестового сигнала происходит в сторону низких температур. Это указывает на присутствие в RC -цепочке (определяющей время релаксации) сопротивления гра-

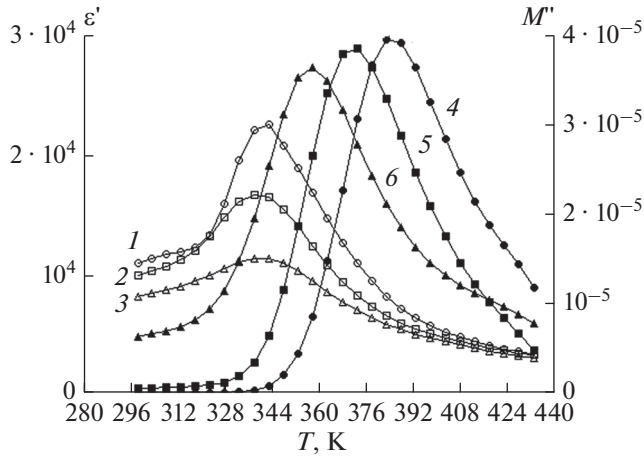


Рис. 2. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (1–3) и мнимой части электрического модуля (4–6) от температуры на различных частотах измерительного сигнала: 1 – 10; 2 – 100; 3 – 1000; 4 – 1; 5 – 10; 6 – 100 кГц.

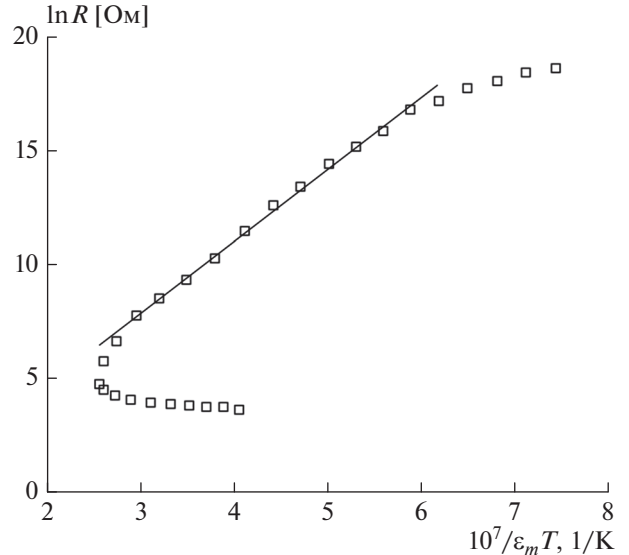


Рис. 3. Зависимость логарифма сопротивления образца на постоянном токе от величины $1/\epsilon_{gb}T$. Значения ϵ_{gb} приводятся для частоты 1 МГц.

ниц зерен, которое резко возрастает в параэлектрической фазе. Особенностью релаксационного процесса в данном случае является диэлектрический отклик не объема зерен, а тонких приграничных слоев.

Будем считать, что для максимумов M'' выполняются соотношения

$$\tau = RC; \quad \tau = 1/2\pi f_{max}, \quad (8)$$

где τ – время релаксации, f_{max} – частота, при которой наблюдается максимум. Тогда, получив зависимость $R(T)$ на постоянном токе и полагая, что R определяется совокупностью всех участков границы зерен, можно определить величину электрической емкости C .

Расчеты показывают, что в данном температурном интервале C изменяется незначительно и равна 0.6 нФ. Поскольку электрический модуль связан с участками наименьшей емкости, то можно предположить, что эта емкость межзеренной фазы. Следовательно, время релаксации для данного процесса можно выразить как произведение сопротивления обедненных носителями заряда областей R на емкость межзеренной прослойки C . Учтем соотношение, рассмотренное в [8]

$$\epsilon'_m = \epsilon_{gb}(d/2b), \quad (9)$$

где ϵ'_m – измеренное значение действительной части диэлектрической проницаемости, d – средний размер зерен. Тогда, на основе данных структурных и электрических исследований, а также формулы (4), получим следующую зависи-

мость сопротивления R образца от температуры T на постоянном токе:

$$R(T) = R_0 \exp(e^2 N_e d / 8\epsilon_0 \epsilon_{gb} k T). \quad (10)$$

Чтобы воспользоваться формулой (7), учтем, что для размытого фазового перехода классический закон Кюри–Вейсса не выполняется, поэтому следует воспользоваться следующей формулой [5]:

$$1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{max} = (T - T_{max})^\gamma / C_1, \quad (11)$$

где ϵ'_{max} – наибольшее значение ϵ' при температуре T_{max} ; γ и C_1 – константы.

Параметр γ определяется по наклону графика зависимости (11) в двойном логарифмическом масштабе, затем вычисляется величина C_1 .

Произведем замену параметров θ и C_C в (7) с учетом выражения (11) и определим N_e по наклону графика в координатах $\ln R - 1/\epsilon_{gb}T$ (см. прямолинейный участок на рис. 3). Далее рассчитаем зависимость $R(T)$ из уравнения (5) для $T > T_{max}$ с учетом формул (6), (7). Эти данные сопоставим с экспериментальной зависимостью $R(T)$.

Результаты расчета, выполненного с помощью процедуры “root” математического пакета Mathcad показали хорошее согласие с данными эксперимента (см. рис. 4). Значения параметров представлены в табл. 1. N_e принималось равной концентрации ионов титана в решетке перовскита ($1.56 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$).

Таблица 1. Данные эксперимента и расчетов

γ	$R_0, \text{ Ом}$	$C_1, \text{ К}^{1.14}$	$T_{max}, \text{ К}$	$d, \text{ мкм}$	$E_s, \text{ эВ}$	$N_e, \text{ м}^{-2}$	$N_s, \text{ м}^{-2}$	$N_d, \text{ м}^{-3}$
1.14	35	$6.17 \cdot 10^5$	343	4.0	1.06	$2.94 \cdot 10^{17}$	$1.11 \cdot 10^{18}$	$1.40 \cdot 10^{24}$

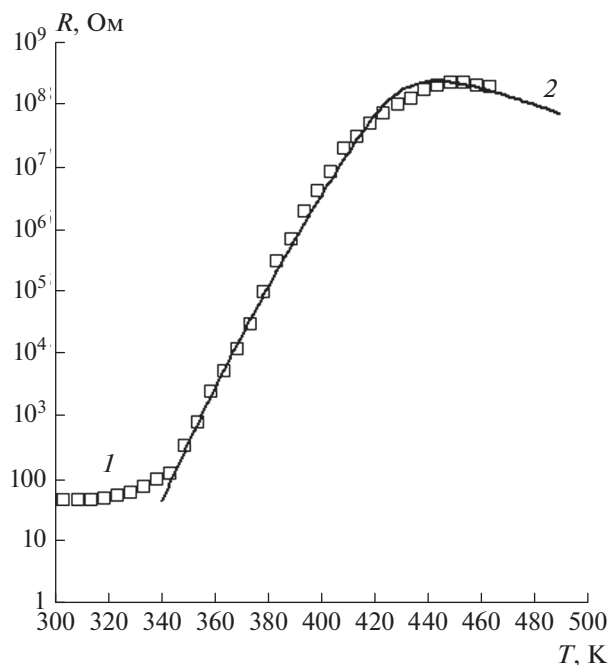


Рис. 4. Зависимость сопротивления образца от температуры на постоянном токе: 1 – данные эксперимента, 2 – расчет.

Таким образом, исследование процессов диэлектрической релаксации в керамике показало, что комбинированная примесь лантана и церия яв-

ляется эффективной добавкой для титаната бария-стронция как с точки зрения реализации эффекта ПТКС, так и для расширения температурного интервала с высоким значением величины диэлектрической проницаемости. Кроме того, результаты исследования диэлектрического отклика дают возможность провести количественную оценку (в рамках модели Хейванга) плотности электронных состояний на границах зерен и положение поверхностных энергетических уровней в пределах запрещенной зоны перовскита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moulson A.J.* Electroceramics: materials, properties, applications. Wiley, 2003. 557 p.
2. *Billah M., Ahmed A., Rahman Md.M.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1754. № 7. Art. № 030006.
3. *Tsur Y. Dunbar T.D., Randall C.A.* // J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 25.
4. *Hwang J.H., Han Y.H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 8. P. 1750.
5. *Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 11. P. 6355.
6. *Heywang W.* // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. P. 1214.
7. *Шефтель И.Т.* Терморезисторы. М.: Наука, 1973. 416 с.
8. *Zhang F., Zhang Z.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 5051.