УДК 546.882.821.87

# ЭФФЕКТ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОЕМКОСТИ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ИМПЕДАНСЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

© 2019 г. А. М. Солодуха<sup>1, \*</sup>, Г. С. Григорян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Россия, 394018 Воронеж, Университетская пл., 1

*\*e-mail: asn2@yandex.ru* Поступила в редакцию 10.05.2018 г. После доработки 14.09.2018 г. Принята к публикации 17.10.2018 г.

Методом импедансной спектроскопии исследованы поликристаллические образцы состава  $(Ba_{0.85}Sr_{0.15})_{0.999}Ce_{0.001}TiO_3$ , полученные по стандартной керамической технологии для позисторных материалов. Основное внимание уделено индуктивному характеру импеданса в низкочастотном диапазоне измерительного сигнала. Такой импеданс в литературе связывают с эффектом отрицательной емкости. На основе анализа известных представлений о структуре межзеренных границ керамики предложена эквивалентная схема образца, которая моделирует частотные зависимости им-митанса, хорошо согласующиеся с данными эксперимента.

Ключевые слова: импендансная спектроскопия, эффект отрицательной емкости, межзеренные границы, частотные зависимости

DOI: 10.1134/S0002337X19040146

#### введение

Известно, что полупроводниковая керамика в виде твердых растворов титаната бария является материалом с положительным температурным коэффициентом сопротивления (**ПТКС**). Содержащие донорную примесь керамические образцы, спеченные на воздухе, демонстрируют аномальный рост электросопротивления при температурах выше точки фазового перехода сегнетоэлектрик параэлектрик. Такое поведение связывают с физико-химическими явлениями на границах зерен, механизм которых еще не совсем понятен [1]. Тем не менее, сформировалось целое направление в электронике по производству элементов электрических цепей — позисторов, находящих широкое применение в разнообразных приборах и установках [2].

Изучая подобные образцы методом импедансной спектроскопии, мы столкнулись с другим интересным явлением – т. н. "эффектом отрицательной емкости". Подобный эффект исследователи наблюдали как в различных полупроводниковых структурах [3, 4], так и в керамических образцах разнообразного состава [5–7]. В электрических цепях переменного тока отрицательная емкость обладает индуктивным характером, но эта индуктивность не связана с традиционным представлением об ЭДС электромагнитной индукции, а лишь отражает соответствующий фазовый сдвиг между током и напряжением. Как показано в [8], это может иметь место для случая инерционнорелаксационного характера электропроводимости в однородных полупроводниках. Если же рассматривать явления на границах зерен в рамках двойного барьера Шоттки, то инерционность тока можно связать с наличием глубоких ловушек для носителей заряда в приповерхностных слоях кристаллитов [9].

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На поверхность полученных керамических образцов в виде дисков диаметром 10 и толщиной 2 мм наносили электроды методом вжигания серебряной пасты. Применяли также планарную конфигурацию электродов с зазором 1 мм. Данные по структуре и элементному составу таких образцов представлены ранее в [10]. Электрические свойства на переменном токе в диапазоне 100 Гц–1 МГц при амплитуде измерительного напряжения 0.3 В изучали с помощью RLC-метра Wayne Kerr 4270.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости действительной и мнимой компонент



**Рис. 1.** Годографы импеданса образца для двух температур в параэлектрической фазе: a - во всей области частот, при <math>t = 77 (1), 86°C (2); 6, в – соответственно для тех же температур в области низких частот.

импеданса образца с планарной конфигурацией электродов, представленные годографами для двух значений температуры выше температуры Кюри, которая, по нашим оценкам, составляет 74°С [10]. Для образцов в виде таблеток с электродами на противоположных поверхностях эти зависимости были подобны.

Как видно из рис. 1а, в преобладающем диапазоне частот тестового сигнала годографы имеют вид дуги, что присуще релаксационному характеру диэлектрического отклика, интерпретируемого эквивалентной схемой, состоящей из *RC*-элементов. Однако в низкочастотной области, до 10 кГц (рис. 16 и 1в), наблюдается рост действительной компоненты импеданса с увеличением частоты. При этом по мере удаления от температуры фазового переход в сторону параэлектрической фазы этот эффект ослабевает. Такой тип диэлектрического отклика требует введения в эквивалентную схему индуктивного элемента цепи. В то же время для построения полной эквивалентной схемы необходимо рассмотрение структуры исследуемого объекта.

Опираясь на данные работы [11], можно выделить во фрагменте керамического образца три области (см. рис. 2а): область внутри зерна (ядро зерна, или кристаллита – grain core (GC)), поверхностный слой (оболочка кристаллита – grain shell (GS)), межзеренная граничная область (grain boundary (GB)). Объем оболочки составляет 10% от объема зерна, а размеры областей межзеренных границ около 500 нм.

Электрические свойства перечисленных областей различаются, что связано с дефектной структурой кристаллической решетки. Следует учитывать, что эффект ПТКС зависит не только от введения различных добавок в исходную шихту, но также и от скорости охлаждения твердого раствора после спекания на воздухе приблизительно от 1300°С до комнатной температуры. При этом формируется новая дефектная структура образца. Учитывая, что введение донорной примеси способствует образованию вакансий бария [12], последние могут играть важную роль, т.к. ведут себя подобно акцепторам. Концентрацией кислородных вакансий в условиях воздушной среды здесь можно пренебречь.

С понижением температуры концентрация бариевых вакансий "замораживается", но она не будет одинакова по всему объему кристаллита, т.к. разные ионы бария преодолевают различный путь до границы зерна. Поэтому разумно считать, что на границе зерна концентрация акцепторов будет выше, чем в объеме. Каждая двухвалентная бариевая вакансия приводит к локализации двух электронов проводимости, т.е. может компенсировать два донора (когда примесь трехвалентна). При  $N_D > 2N_V (N_D, N_V - концентрации доноров и$ вакансий бария соответственно) остаются электроны проводимости, концентрация которых равна  $n = N_D - 2N_V$ . Для относительно высоких температур все вакансии бария будут двухкратно ионизированы (несут двойной отрицательный заряд). В случае  $N_D < 2N_V$  доноры будут полностью компенсированы, концентрация свободных электронов станет незначительна, а собственная проводимость будет мала. Запишем соответствующую реакцию:

$$(Ba_{1-x}^{2+}M_x^{3+})Ti_{1-x}^{4+}(Ti_x^{4+}xe^{-})O_3^{2-} \to \to (Ba_{1-\frac{3x}{2}}^{2+}M_x^{3+})Ti^{4+}O_3^{2-}.$$

Такое поведение бариевых вакансий позволяет объяснить образование запирающих слоев на границах зерен. Возникающий при охлаждении после отжига профиль распределения вакансий в кристаллите (с повышением  $N_V$  от внутреннего объема зерна к его границе) можно представить качественно, как это показано на рис. 26. Таким образом, во внутренней области зерна  $N_D > 2N_V$ , а в слое, окаймляющим зерно,  $N_D < 2N_V$ . Толщина данного GS-слоя зависит от скорости охлаждения: чем медленнее происходит охлаждение, тем толще этот слой. В результате обедненный носи-



**Рис. 2.** Схематическое представление фрагмента керамического образца (а) и зависимости концентрации дефектов от координаты x (б): GC – область ядра кристаллита, GS – оболочка кристаллита, GB – граничный слой;  $N_V$ ,  $N_D$  – концентрации вакансий бария и доноров соответственно.

телями слой GS будет содержать отрицательный пространственный заряд. Согласно [13], для кубической фазы титаната бария *n*-типа энергетический уровень двухзарядных вакансий бария лежит на 1.55 эВ ниже дна зоны проводимости, поэтому они могут играть роль глубоких ловушек для носителей заряда и являться определяющим фактором в индуктивном эффекте [9].

Таким образом, эквивалентная схема образца должна состоять из трех звеньев, отвечающих свойствам перечисленных областей. Кроме того, как видно из рис. 1а, центр дуги годографа находится ниже оси абсцисс, что указывает на необходимость введения частотно-зависимого элемента цепи — элемента постоянного угла сдвига фаз



Рис. 3. Возможная эквивалентная схема образца (а) и сопоставление годографов, полученных из эксперимента ( $t = 77^{\circ}$ С) и в результате вычислений по данной схеме (б): W – элемент постоянной фазы, символы – эксперимент, сплошная кривая – расчет.

CPE (constant phase element), импеданс которого записывается в виде

$$Z^*_{\rm CPE} = Z_0(i\omega)^{-\alpha}$$

где *i* — мнимая единица,  $\omega$  — циклическая частота,  $Z_0$  — коэффициент,  $\alpha$  — параметр, отвечающий условию  $0 < \alpha < 1$ .

**Таблица 1.** Значения параметров эквивалентной схемы, приводящие к соответствию расчетных и экспериментальных данных

R <sub>GC</sub>	90 Ом
C <sub>GC</sub>	$9 \times 10^{-9} \Phi$
R <sub>GS</sub>	22 Ом
C <sub>GS</sub>	$6.5  imes 10^{-8}  \Phi$
R <sub>GB</sub>	265 Ом
C <sub>GB</sub>	$1.63  imes 10^{-8} \Phi$
$Z_0$	12 Ом
L	$1.6 \times 10^{-3}$ Гн
α	0.1

Один из вариантов эквивалентной схемы показан на рис. За. Импеданс в этом случае записывается так:

$$Z^{*} = \frac{1}{\frac{1}{R_{\rm GC}} + i\omega C_{\rm GC}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{\rm GS}} + i\left(\omega C_{\rm GS} - \frac{1}{\omega L}\right)} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{R_{\rm GB}} + Z_{0}(i\omega)^{-\alpha}} + i\omega C_{\rm GB}}.$$

Результаты компьютерного расчета, приводящего к удовлетворительному соответствию с экспериментальными данными, представлены на рис. 36. Значения элементов цепи, которые определялись как из проведенных опытов на основе импедансной спектроскопии, так и с помощью варьирования значений параметров при вычислениях, даны в табл. 1.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект отрицательной емкости для позисторной керамики титаната бария в низкочастотной области переменного электрического поля, вероятно, связан с существованием на границах зерен слоев, обогащенных вакансиями бария, которые, компенсируя заряд доноров, могут играть роль глубоких электронных ловушек. Это может приводить к сдвигу фаз между током и напряжением, характерному для индуктивных элементов электрической цепи. Предложенная в данной работе эквивалентная схема, учитывающая эти особенности поликристаллического материала, позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Chen Y.L., Yang S.F.* PTCR Effect in Donor Doped Barium Titanate: Review of Compositions, Microstructures, Processing and Properties // Adv. Appl. Ceram. 2011. V. 110. № 5. P. 257–269.
- Huybrechts B., Ishizaki K., Takata M. The Positive Temperature Coefficient of Resistivity in Barium Titanate // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 2463–2474.
- Champness C.H., Clark W.R. Anomalous Inductive Effect in Selenium Schottky Diodes // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 1104–1106.
- Ershov M., Liu H.C., Li L., Buchanan M., Wasilewski Z.R., Jonscher A.K. Negative Capacitance Effect in Semiconductor Devices // IEEE Trans. Electron Devices. 1998. V. 45. № 10. P. 2196–2206.
- M'Peko J-Cl. Effect of Negative Capacitances on High-Temperature Dielectric Measurements at Relatively Low Frequency // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 3730–3732.
- 6. Секушин Н.А. Моделирование электрических свойств BiMg<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>NbO<sub>5</sub> со смешанной элек-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 4 2019

тронно-ионной проводимостью // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 860–866.

- Гавриляченко В.Г., Кабиров Ю.В., Панченко Е.М., Ситало Е.И., Гавриляченко Т.В., Милов Е.В., Лянгузо Н.В. Особенности диэлектрического спектра СаСи<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> в низкочастотном диапазоне // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 8. С. 1540–1543.
- 8. *Пенин Н.А.* Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 30. № 4. С. 626–634.
- 9. Секушин Н.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Электрические свойства керамики, синтезированной из ильменитсодержащего природного сырья // Изв. Коми научного центра УрО РАН Сыктывкар. 2012. № 2(10). С. 20–28.

- 10. Солодуха А.М., Григорян Г.С. Влияние лазерного излучения на позисторные свойства полупроводниковой керамики титаната бария-стронция // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 317–321.
- Fiorenza P., Nigro R.Lo, Delugas P., Raineri V., Mould A.G., Sinclair D.C. Direct Imaging of the Core-Shell Effect in Positive Temperature Coefficient of Resistance-BaTiO<sub>3</sub> Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 142904.
- Ханке Л. Термисторы с положительным температурным коэффициентом сопротивления // Аморфные и поликристаллические полупроводники / Под ред. Хейванга В. М.: Мир, 1987. С. 101–122.
- Jayanthi S., Kutty T.R.N. Effect of Segregative Additives on the Positive Temperature Coefficient in Resistance Characteristics of *n*-BaTiO<sub>3</sub> Ceramics // J. Mater. Sci.: Mater Electron. 2006. V. 17 (11). P. 883–897.