

Վ.Կ. ԲԵԳՈՅԱՆ

$BaTiO_3$ եւ $SrTiO_3$ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՆՍՈՒՇՆԵՐԻ ԿՈՐՍՏԱՅԻՆ ՀՈՍԱՆՔՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԹՈՒՅԼ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅԱՄԲ ԴԱՇՏԵՐՈՒՄ

Հետազոտվել են ինքնատարածվող բարձրջերմաստիճանային սինթեզի (ԻԲՄ) մեթոդով ստացված $BaTiO_3$ և $SrTiO_3$ կերամիկական նմուշների կորստային հոսանքները: Կատարված տեսական հաշվարկների և մոդելավորման արդյունքների համադրումը փորձնական արդյունքների հետ ցույց է տալիս բավականաչափ լավ համընկնում:

Առանցքային բառեր. բարիումի տիտանատ, ստրոնցիումի տիտանատ, ԻԲՄ, Պուլ-Ֆրենկելի էմիսիա, թթվածնային վականսիա, կորստային հոսանքներ:

Ներածություն: Միկրոէլեկտրոնիկայի, ռադիոէլեկտրոնիկայի և էլեկտրոնային տեխնիկայի բնագավառներում այսօր կարևոր խնդիր է բարելավված միկրոկառուցվածքով ու հատկություններով օժտված անօրգանական նոր նյութերի ստացումը և դրանց սինթեզման նոր, արդյունավետ տեխնոլոգիաների մշակումը: Ներկայումս հաջողվել է ստանալ բարձր ցուցանիշներով բարդ սեգնետոէլեկտրական, սեգնետոկիսահաղորդչային նյութեր, որոնք կերամիկայի և բարակ թաղանթների տեսքով օգտագործվում են ժամանակակից ԳԲՀ էլեկտրոնիկայում, միջավայրի բնութագրերի չափման, հսկման համակարգերում, հիշասարքերում, էկոլոգիական, քիմիական և կենսաբանական տվիչներում: Ֆերոէլեկտրական ԳԲՀ կոնդենսատորների բնութագրերի, դրանց կորստային հոսանքների, կորստի անկյան տանգենսի, դիէլեկտրական թափանցելիության ոչ գծայնության, էլեկտրոնային սպեկտրերի, կոնտակտներից լիցքակիրների ինժեկտման մեխանիզմների, թաղանթային կառուցվածքներով սարքերի հոգնածության և ծերացման մեխանիզմների ուղղությամբ վերջին տարիներին կատարվել և կատարվում են ինտենսիվ հետազոտություններ [1 - 3]:

Ֆերոէլեկտրական նյութերից են բարիումի տիտանատը ($BaTiO_3$) և ստրոնցիումի տիտանատը ($SrTiO_3$), որոնց լայն օգտագործումը պայմանավորված է դրանց բարձր դիէլեկտրական թափանցելիությամբ, դիէլեկտրական թափանցելիության ջերմաստիճանով, կիրառված էլեկտրական դաշտի լարվածությունից և հաճախականությունից ունեցած ոչ գծային կախվածությամբ, փոքր կորուստների անկյան տանգենսով և ծակման բարձր լարմամբ:

Ներկայումս $BaTiO_3$ և $SrTiO_3$ արտադրության հիմնական մեթոդներն են դասական տեխնոլոգիայով վառարանային պինդփուլային սինթեզը [4], հեղուկ փուլից

սինթեզը [4], իսկ վերջին ժամանակներս՝ անօրգանական նյութերի ստացման տեխնոլոգիայում լայն կիրառություն գտած ԻԲՄ-ն [5]: Վերջինս ունի մի շարք առավելություններ՝ գործընթացի պարզություն, բարձր արտադրողականություն, սինթեզվող նյութի բարձր մաքրություն և այլն [6]:

Տեսական մաս: Դիտարկենք ֆերոէլեկտրական M-f-M «կոնդենստորային» կառուցվածքը, որում ընդունենք, որ առկա են մեծ քանակությամբ գրավման (թակարդային) կենտրոններ՝ պայմանավորված թթվածնի վականսիաներով, և որ ֆերոէլեկտրիկի դիէլեկտրական թափանցելիությունը կախված կիրառված դաշտերից, փոփոխվում է $\varepsilon(E) = \varepsilon_0 \varepsilon(0)(1 + AE^2)^{-1}$ օրենքով [1-3], որտեղ ε_0 -ն $(8,85 \cdot 10^{-14} \text{ Ֆ/սմ})$ վակուումի դիէլեկտրական հաստատունն է, $\varepsilon(0)$ -ն՝ ֆերոէլեկտրիկ նյութի դիէլեկտրական թափանցելիությունը զրոյական դաշտի դեպքում (օրինակ՝ SrTiO_3 -ի համար $\varepsilon(0) \cong 300$), $A \cong 0,45 \cdot 10^{-11} \text{ սմ}^2 / \text{Վ}^2$), E_0 -ն՝ արտաքին կիրառված դաշտի լարվածությունը [2]: Ընդունենք թակարդների խտությունը N_t , բաշխումը՝ մոնոէներգիական, ֆերոէլեկտրական թաղանթում ազատ էլեկտրոնների խտությունը (ներառյալ ինժեկտված և Պուլ-Ֆրենկելի մեխանիզմով առաջացած)՝ n_0 , և որ թակարդները կարող են էլեկտրոններ փոխանակել միայն հաղորդական գոտու հետ: Ինչպես նաև ընդունենք, որ թակարդից հաղորդական գոտի առաքման հիմնական մեխանիզմը Պուլ-Ֆրենկելյան իոնացման մեխանիզմն է: Թակարդներում էլեկտրոնների փոփոխման կինետիկ հավասարումն ընդհանուր դեպքում ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = S_n (N_t - n_t) n - (P_e + P_F) n_t,$$

որտեղ $S_n = < V_{th} > \sigma$, V_{th} -ը էլեկտրոնների ջերմային (քառսային) արագությունն է, σ -ն՝ թակարդի գրավման լայնական կտրվածքի մակերեսը, n_t -ն՝ թակարդներում գրավված էլեկտրոնների խտությունը, P_e -ն և P_{PF} -ը՝ համապատասխանաբար թակարդից ջերմային և Պուլ-Ֆրենկելի մեխանիզմով իոնացման հավանականությունները:

Թերմոդինամիկական հավասարակշռության ռեժիմում $(\frac{\partial n_t}{\partial t}) = 0$,

$$n_{t0} = \frac{N_t n_0}{n_0 + \gamma(E_t)}, \text{ ուստի՝}$$

$$\gamma = \frac{N_c}{g} \exp(E_t - F_0 / KT),$$

որտեղ n_{t0} -ն թակարդներում գրավված էլեկտրոնների հավասարակշռային խտությունն է, N_c -ն՝ հաղորդական գոտում վիճակների արդյունարար խտությունը, E_t -ն՝ հաղորդական գոտու հատակից հաշվված թակարդի էներգիական մակարդակը, g -ն՝ թակարդի այլասերման գործոնը ($g=2$):

Թաղանթում լրիվ հոսանքի խտության համար ունենք՝

$$j = q\mu n_0 E_0 + qD \left(\frac{dn_0}{dx} + \frac{dn_{t0}}{dx} \right) + q\mu n_{t0} E_0 e^{\frac{-E_t - (\beta^*)^{1/2} E_0}{kT}}, \quad (1)$$

որտեղ D -ն էլեկտրոնների դիֆուզիայի գործակիցն է, իսկ q -ն և μ -ն՝ համապատասխանաբար էլեկտրոնի լիցքը և շարժունակությունը:

(1) հավասարման երրորդ բաղադրիչը թակարդից առաքված էլեկտրոններով (Պուլ-Ֆրենկելի մեխանիզմով) պայմանավորված հոսանքն է: Եթե անտեսենք դիֆուզիոն բաղադրիչը, ապա՝

$$j = q\mu n_0 E_0 + q\mu n_{t0} E_0 e^{\frac{-E_t - \beta^* E_0^{1/2}}{kT}}, \quad (2)$$

որտեղ $\beta^* \equiv q \left(\frac{q\beta}{\pi \varepsilon_\Gamma} \right)^{1/2}$, $\beta = 1 + A E_0^2$, $\varepsilon_\Gamma = \varepsilon_0 \varepsilon(0)$:

β^* -ն թակարդի պոտենցիալ փոսի նվազման չափն է Պուլ-Ֆրենկելի մեխանիզմի ռեժիմում [7]:

$$\text{Քննարկենք դեպքը, երբ } n_0 \ll \gamma(E_t), \quad n_{t01} \equiv \frac{n_0 N_t}{\gamma(E_t)} = b n_0, \quad b = \frac{N_t}{\gamma(E_t)}:$$

Այս ռեժիմում (2) հավասարման գծայնացման համար էքսպոնենտը վերածենք շարքի և սահմանափակենք առաջին երկու անդամով՝ $\beta^* \ll 1$, արդյունքում կստանանք՝

$$j = q\mu n_0 E_0 + q\mu n_0 b E_0 a_1 \left(1 + \frac{\beta^* E_0^{1/2}}{kT} \right), \quad a_1 = \exp \left(- \frac{E_t - F}{kT} \right), \quad (3)$$

$$j = q\mu n_0 E_0 + q\mu n_0 b E_0 a_1 \left(1 + \frac{E_0^{1/2} q^{3/2} (1 + A E_0^2)^{1/2}}{kT (\pi \varepsilon_\Gamma)^{1/2}} \right) \cong q\mu n_0 E_0 (1 + b a_1): \quad (4)$$

Դիֆերենցենք (4) արտահայտությունը և $\frac{dj}{dx} = 0$ պայմանից կստանանք՝

$$\frac{dj}{dx} = q\mu n_0 \frac{dE_0}{dx} (1 + ba_1) + q\mu E_0 (1 + ba_1) \frac{dn_0}{dx}, \quad n_0 \frac{dE_0}{dx} = -E_0 \frac{dn_0}{dx} : \quad (5)$$

$$\text{Պուասոնի հավասարման համար ունենք՝ } \frac{dE_0}{dx} = \frac{qn_0(1+b)\beta^2}{\varepsilon_r(1-AE_0^2)} :$$

$$\text{Դիտարկենք թույլ դաշտերի ռեժիմը, երբ՝ } n_0 \ll \gamma(E_t), \quad AE_0^2 \ll 1, \quad \beta \cong 1 :$$

$$\frac{dE_0}{dx} = \frac{qn_0(1+b)}{\varepsilon_r}, \quad j \cong q\mu n_0 E_0 (1 + ba_1) :$$

E_0 -ն գտնելու համար j -ի արտահայտությունից որոշելով n_0 -ն և տեղադրելով Պուասոնի հավասարման մեջ՝ ինտեգրենք $x=0, E_0=0$ սկզբնական պայմանների դեպքում՝

$$E_0 = \left[\frac{2j(1+b)x}{\varepsilon_r b_2} \right]^{1/2} : \quad (6)$$

Վերջին արտահայտության մեջ, տեղադրելով գործակիցների արժեքները, կառուցվածքի վոլտ-ամպեր կախվածության համար կստանանք՝

$$V = \int_0^l E_0 dx = \frac{2}{3} \left(\frac{2j(1+b)}{\varepsilon_r b_2} \right)^{1/2} \left(l^{3/2} \right), \quad (7)$$

$$V^2 = \frac{4}{9} \frac{2j(1+b)}{\varepsilon_r b_2} \cdot l^3, \quad j = \frac{9V^2 \varepsilon_r b_2}{8(1+b)l^3} : \quad (8)$$

(9)-ը ներկայացնում է Մոտտ-Շենրիի հայտնի հավասարումը (քառակուսային օրենքը) [7,8] թակարդների առկայության դեպքում: Թակարդների բացակայության դեպքում, երբ $b = 0, b_2 = \mu$, ապա

$$j = \frac{9V^2 \varepsilon_r \mu}{8l^3} : \quad (9)$$

Փորձնական մաս: Կերամիկական նմուշների պատրաստման համար $BaTiO_3$ և $SrTiO_3$ փոշենյութը սինթեզվել է նախապես մշակված ԻԲՍ տեխնոլոգիայով [5]: Սինթեզված $BaTiO_3$ և $SrTiO_3$ փոշենյութը պլանետար աղացով ենթարկվել է չոր մանրացման մինչև հատիկների $d < 4 \text{ մկմ}$ չափի ապահովումը: Փորձանմուշներ ստանալու համար մանրացված փոշենյութին ավելացվել է պլաստիֆիկատոր (15% պոլիվինիլային սպիրտի 10%-ոց լուծույթ), որից հետո 4000 $կգ/սմ^2$ ճնշման տակ մամլվել

են գլանաձև 12X2 (DXh) ձևաչափով նմուշներ: Այնուհետև նմուշները թրծվել են բարձրջերմաստիճանային վառարանում մինչև 1500°C : Էլեկտրաֆիզիկական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով թրծումից հետո նմուշները ենթարկվել են հղկման, որից հետո դրանց վրա նստեցվել են արծաթի օհմական կոնտակտներ: Արծաթապատման համար արծաթի կարբոնատի (35...40%) և պլաստիֆիկատորի (65...60%) խառնուրդը նստեցվել է նմուշների մակերեսին, որոնք նախապես մաքրվել և յուղազերծվել են: Թրծման առաջին փուլում ($200...400^{\circ}\text{C}$) այրվում է պլաստիֆիկատորը, իսկ 2-րդ փուլում ($450...850^{\circ}\text{C}$) արծաթի կարբոնատը վերականգնվում է՝ վերածվելով մետաղական արծաթի: Արծաթե էլեկտրոդների հաստությունը թրծումից հետո կազմել է 30...40 մկմ (նկ.1 և 2):



Նկ. 1. BaTiO_3 կերամիկական նմուշ



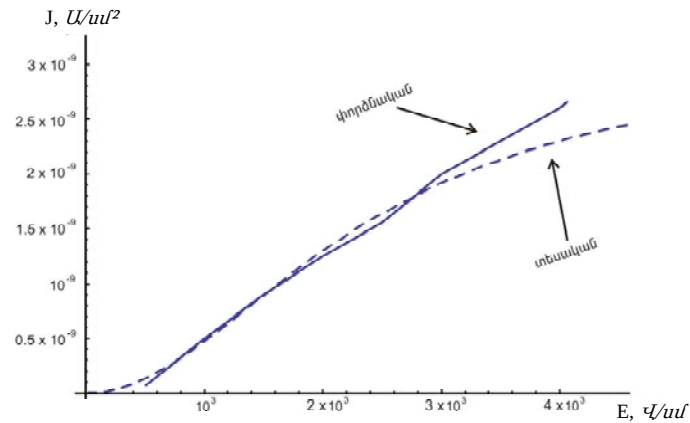
Նկ. 2. SrTiO_3 կերամիկական նմուշ

Հետազոտվել է կերամիկական նմուշների կորստային հոսանքների կախվածությունը կիրառված դաշտի լարվածությունից սենյակային ջերմաստիճանում [9,10]: Չափումները կատարվել են P5079 փոփոխական հոսանքի կամրջակի միջոցով: Տեսական հաշվարկները համեմատվել են փորձնական արդյունքների հետ (նկ.3 և 4):

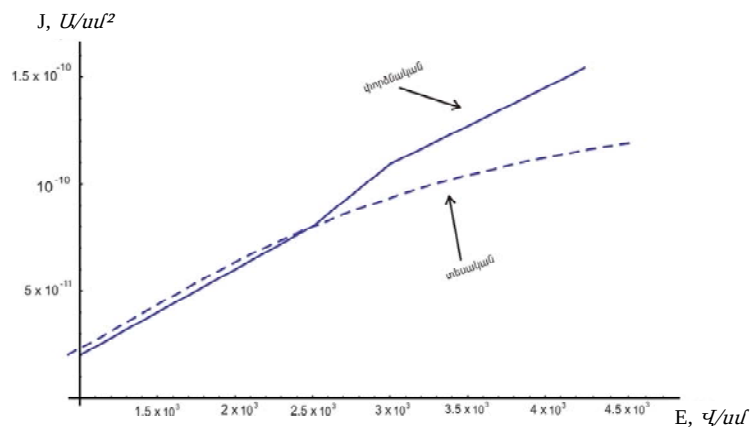
BaTiO_3 -ի փորձնական կորի և տեսական մոդելով ստացված կորի համեմատությունից հստակ երևում է, որ դրանք բավականաչափ համընկնում են մինչև 3000 Վ/սմ դաշտի լարվածության սահմանում: Դաշտի լարվածության 3000...4500 Վ/սմ տիրույթում կորերի միջև նկատելի է որոշակի տարբերություն (նկ.3):

SrTiO_3 -ի դեպքում փորձնական ու տեսական կորերի համընկնում երևում է մինչև 2500 Վ/սմ դաշտի լարվածության արժեքը: Դաշտի լարվածության 2500...4500 Վ/սմ տիրույթում կրկին առկա է որոշակի տարբերություն (նկ.4):

Տեսական և փորձնական կորերի ոչ լրիվ համընկումը կարող է պայմանավորված լինել ֆերոէլեկտրիկի դիէլեկտրական թափանցելիության⁸ էլեկտրական դաշտից ունեցած ոչ գծային կախվածությամբ $\varepsilon(E)$, ինչպես նաև թթվածնի վականսիաների ակտիվությամբ [8], որը պահանջում է լրացուցիչ հետազոտություններ:



Նկ. 3. BaTiO_3 կերամիկական նմուշի կորստային հոսանքի (j) կախվածությունը էլեկտրական դաշտի լարվածությունից



Նկ. 4. SrTiO_3 կերամիկական նմուշի կորստային հոսանքի (j) կախվածությունը էլեկտրական դաշտի լարվածությունից

Եզրակացություն: Պինդմարմնային սարքերի կորստային հոսանքների տեսական ուսումնասիրության հիմքում ընկած լրիվ հոսանքի խտության և Պուասոնի հավասարումների համակարգի համատեղ լուծման մեթոդի նոր, մեր կողմից առաջարկված մոտեցումը հնարավորություն է տալիս անալիտիկորեն ստանալու անհրաժեշտ կախվածություններն ավելի հեշտ և մատչելի եղանակով:

Կատարված փորձական հետազոտությունների արդյունքում կառուցված կորերը թույլ դաշտերում գրեթե համընկնում են տեսական հաշվարկների հիման վրա կառուցված կորերին:

Աշխատանքը կատարված է «Միկրո-նանոէլեկտրոնիկա» բազային լաբորատորիայի հետազոտությունների շրջանակներում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Gevorgyan S.** Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems.-Springer, 2009.- 394 p.
2. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications / **A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev** et al // Ceramics Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, EPFL, 1015 Lausanne – Switzerland, 2003.
3. **Vorobiev A., Rundqvist P., Gevorgian S.** Microwave loss mechanisms in $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$ films // Materials Science and Engineering. - 2005.- B 118.-P. 214-218.
4. **Ye. Zuo-Guang.** Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials // Woodhead Publishing, 2003. - 1060 p.
5. $BaTiO_3$ Թաղանթային կառուցվածքների ստացման տեխնոլոգիայի մշակում / **Վ.Վ. Բունիաթյան, Մ.Գ. Տրավաջյան, Ն.Վ. Մարտիրոսյան** և այլք // ՀՊՃՀ Լրաբեր-76.- Երևան, 2009.- Հատոր 1, N 1.- էջ 552-555:
6. ԻԲՍ տեխնոլոգիայով սինթեզված $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$ կերամիկական նմուշների ստացումը և ուսումնասիրումը / **Տ.Վ. Վանդունց, Պ.Բ. Ավագյան, Ն.Վ. Մարտիրոսյան** և այլք // ՀՊՃՀ Լրաբեր-75.- Երևան, 2008.- Հատոր 1, N1.- էջ 422-425:
7. **Laha Apurba and Krupanidhi S.B.** Leakage current conduction of pulsed excimer laser ablated BaBi2Nb2O9 thin films // Materials Research Center, Indian Institute of Science Bangalore 560 012.- India, 2002.
8. Oxygen Vacancy Affect on Ferroelectric Characteristics / **V.V. Buniatyan, N.W. Martirosyan, V.K. Begoyan** et al // Proceedings of Engineering Academy of Armenia.- 2011.- Vol. 8, № 2. - P. 375-381; № 3. - P. 542-549.
9. **Vendik O.G., Ter-Martirosyan L.** Influence of charged defects on the dielectric response of incipient ferroelectrics // J.Appl. Phys. - 2000.- V.87, № 3.- P. 1435 – 1439.
10. **Li J., Dong X., Chen Y., and Zhang Y.** Space-charge-limited current characteristics influenced by field-dependent permittivity in high dielectric constant and ferroelectric thin films // American Institute of Physics. - 2006.

ՀՊՃՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ): Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 05.12.2011:

В.К. БЕГОЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ УТЕЧКИ ТОКА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ $BaTiO_3$ И $SrTiO_3$ ПРИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Исследованы утечки тока керамических образцов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, полученных методом СВС. Сравнение теоретических расчетов и результатов моделирования с экспериментальными показало их достаточное совпадение.

Ключевые слова: титанат бария, титанат стронция, СВС, эмиссия Пуля–Френкеля, кислородные вакансии, токи утечки.

V.K. BEGOYAN

**CURRENT LEAKAGE OF $BaTiO_3$ AND $SrTiO_3$ CERAMIC SAMPLES
INVESTIGATION UNDER APPLIED WEAK FIELDS**

The current leakage of $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ ceramics obtained by the SHS method are examined. Comparing theoretical calculation and results of modeling with experimental results gave a sufficient consilience.

Keywords: barium titanate, strontium titanate, SHS, Poole–Frenkel emission, oxygen vacancy, current leakage.