

Ján Tkáč, Marek Hvizdoš

Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach

## Meranie vlastností nelineárnych dielektrík na báze titánu

**Abstrakt.** Tento príspevok sa zaoberá problematikou vlastností nelineárnych dielektrík na báze titánu. Využitie týchto materiálov je v oblasti výkonovej elektroniky, kde sa najčastejšie využívajú vo funkcii kapacít, označovaných ako keramické kondenzátory. Základnými skúmanými, ale aj používanými materiálmi sú BaTiO<sub>3</sub> a SrTiO<sub>3</sub>. Na uvedených materiáloch boli realizované merania vlastností v závislosti od teploty, frekvencie a napätia. Merania poukázali na skutočnosť, že ich nelinearita veľmi nepriaznivo ovplyvňuje veľkosť kapacity už pri bežných pracovných teplotách.

**Abstract.** This article deals with nonlinear properties of titanium-based dielectrics. These materials are used in the field of power electronics as ceramic capacitors. BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> were investigated. Measurements of properties were done according to temperature, frequency and voltage. Measurement results showed that the non-linearity had unfavorable influence on the capacity at normal operating temperatures. (**Measurements of properties of titanium-based ferroelectrics**)

**Kľúčové slová:** dielektriká, feroelektriká, Curieho teplota, permitivita.

**Keywords:** dielectrics, ferroelectrics, Curie point, permittivity.

### Úvod

Dielektrické materiály kondenzátorov veľmi výrazne ovplyvňujú ich vlastnosti a možnosti použitia. Keramické dielektrické materiály majú celý rad výhod, avšak väčšina z nich je známa pod názvom nelineárne, nakoľko vonkajšie prevádzkové činitele ovplyvňujú veľkosť kapacity z nich vyrobených kondenzátorov. Nelineárne dielektrické materiály sú známe a používané už od začiatku päťdesiatych rokov 20. storočia pre ich výborné materiálové parametre a dostupnú cenu. Základnými skúmanými, ale aj používanými materiálmi sú BaTiO<sub>3</sub> a SrTiO<sub>3</sub>. V oblasti fyziky nelineárnych dielektrických materiálov je v posledných rokoch zaznamenávaný významný pokrok. V súčasnej dobe tieto materiály nachádzajú významné uplatnenie v najrôznejších technických odvetviach, preto je ich štúdiu venovaná veľká pozornosť.

Na kvalitu dielektrických materiálov sú v súčasnosti kladené stále vyššie nároky, či už sú to dielektriká pre kondenzátory, kde je snahou vytvoriť kondenzátory s čo najvyššou hodnotou kapacity pri čo najnižších rozmeroch, ktorá sa v závislosti od času a teploty nemení, so zachovaním cenovej dostupnosti. Pre zabezpečenie stabilných parametrov pri prevádzkových teplotách sú vyvíjané materiály s novými prísadami ovplyvňujúcimi veľkosť permitivity, elektrickej pevnosti a stratového činiteľa.

### Vlastnosti nelineárnych dielektrík

Nelinearita dielektrík sa prejavuje zmenou parametrov v závislosti od teploty, frekvencie, tlaku a napätia. Nelineárne dielektriká sa nazývajú aj feroelektriká, piezoelektriká, ... Pre feroelektrické látky je charakteristické, že pri určitej teplote dochádza k podstatnej zmene veľkosti kapacity. Táto teplota sa nazýva feroelektrický fázový prechod alebo tzv. Curieho teplota označovaná  $T_C$ . Táto teplota oddeľuje feroelektrický (polárny stav) od stavu paraelektrického (nepolárneho), v ktorom látka nie je spontánne polarizovaná. Oba stavy sa od seba líšia kryštalografickou symetriou. U feroelektrických látok dochádza k zmenám v usporiadaní nábojov. Tento stav potom vedie ku strate spontánnej polarizácie a k poklesu relatívnej permitivity  $\epsilon'$ . Takýto pokles je vyjadrený Curie-Weissovým zákonom:

$$(1) \quad \epsilon' = \frac{C_{CW}}{T - T_C}$$

kde:  $C_{CW}$  – Curie-Weissova konštanta,  $T$  – teplota a  $T_C$  – Curieho teplota.

Pri teplotách blízkyh  $T_C$  sú tieto látky veľmi citlivé na pôsobenie elektrického poľa. Z tohto dôvodu je zrejmé, že v blízkosti  $T_C$  je možné pozorovať zvláštnu teplotnú závislosť materiálových vlastností, nazývanú diferenciálna permitivita. Paraelektrický stav existuje obvykle pri vyšších teplotách než feroelektrický stav. Feroelektriká pri teplotách blízkyh Curieho bodu sú silne dielektricky nelineárne a majú vysokú hodnotu relatívnej permitivity. Je však známych niekoľko výnimiek, kedy má látka dva fázové prechody, medzi ktorými existuje feroelektrický stav [1].

### Materiály nelineárnych dielektrík

Základnými skúmanými, ale aj používanými materiálmi, ktoré sa používajú vo funkcii nelineárnych dielektrík sú BaTiO<sub>3</sub> a SrTiO<sub>3</sub>.

Medzi nové materiály z hľadiska výskumu nelineárnych dielektrík patria materiály s chemickým označením Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ich aplikácia je vhodná pre využitie pri pôsobení vyšších pracovných teplôt. Sú vhodné pre vysokoteplotné aplikácie z dôvodu ich vysokej hodnoty Curieho teploty. Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (SNO) a Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (CNO) a iné piezoelektrické materiály so štruktúrou A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> patria do perovskitovej vrstvenej štruktúry materiálov označovanej PLS. Skúmaním Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bola nameraná Curieho teplota až  $T_C = 1327 \pm 5$  °C a pre Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bola nameraná hodnota  $T_C = 1525$  °C [2]. Uvedené materiály spĺňajú požiadavky pre využitie vo väčšine elektrotechnických zariadení.

Jednofázové husté Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> keramiky s orientovanou mikroštruktúrou sa vyrábajú dvojstupňovým plazmovým spekaním. Plazmové spekanie využíva pulzný jednosmerný prúd a jednoosový tlak na konsolidáciu prášku. V prvom stupni je prášok SNO spekaný pri teplote 1200 °C a tlaku 82 MPa počas 3 minút. V druhom stupni vzorka prechádza cez väčšiu trysku a je spekaná pri teplote 1350 °C a tlaku 80 MPa po dobu 5 minút. Spekanie podmienky pre CNO sú takmer rovnaké, s výnimkou teploty spekania pre druhý stupeň, ktorej hodnota je 1400 °C. Spekané vzorky SNO a CNO sú následne žihané pri teplote 1200 °C po dobu 15 hodín na odstránenie znečistenia uhlíkom a iných nečistôt [2].

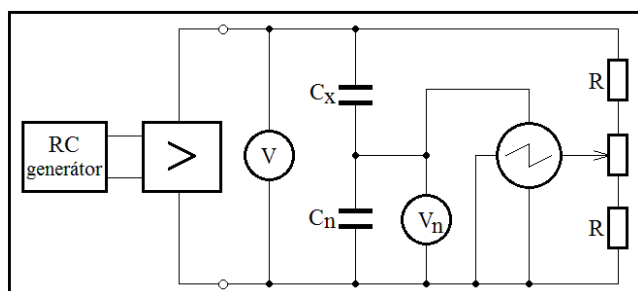
V systéme CaO-SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> existuje viacero fáz (zmesí oxidov), ktoré sú predmetom záujmu

základného a aplikovaného výskumu. Relatívne nový a prakticky najvýznamnejší materiál je  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT), ktorý je v súčasnej dobe komerčne využívaný ako materiál pre výrobu FRAM. SBT tak predstavuje alternatívu k bežne používanému materiálu  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , pričom okrem nižšej toxicity má aj ďalšie výhody, ako kratšiu prístupovú dobu k informáciám a dlhšiu životnosť. SBT patrí medzi oxidy s vrstevnatou štruktúrou typu  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1}]^{2-}$ . Curieho teplota  $T_C$  prechodu z ferroelektrického do paraelektrického stavu bola pre tieto vzorky stanovená v rozmedzí 270 až 335 °C. Curieho teplotu, rovnako ako ďalšie elektrické parametre (relatívnu permitivitu, remanentnú polarizáciu, koercitívnu silu) SBT, je možné ovplyvniť (riadiť) čiastočnou alebo úplnou substitúciou tantalu a nióbu, resp. stroncia a vápnika (napr. Nb resp. Ca zvyšuje Curieho teplotu  $T_C$ ) [3].

### Experiment

Overovanie vlastností rôznych druhov nelineárnych dielektrík bolo realizované osciloskopickou metódou. Z nameraných výsledkov bola určená kapacita a permitivita skúmaných vzoriek v širokom rozsahu hodnôt intenzít elektrického poľa a teplôt. Výstupom z osciloskopu je hysterézná slučka. Základné zapojenie obvodu je zobrazené na Obr.1.

Zdrojom signálu pre meranie bol RC generátor, ktorý dodával napätie s požadovanou frekvenciou do zosilňovača. Napätie je ďalej zosilnené a privedené na meranú vzorku s kapacitou  $C_x$ . Do série so vzorkou  $C_x$  je zapojený normálový kondenzátor  $C_n$ . Napätie z kondenzátora  $C_n$ , odpovedajúce náboju na vzorke, je privedené na vertikálny zosilňovač osciloskopu. Na horizontálny zosilňovač osciloskopu je privedené vstupné napätie. Napätie na vzorke sa reguluje odporovým deličom.



Obr.1. Základné zapojenie pre meranie osciloskopickou metódou

Touto metódou boli merané vlastnosti vzoriek z Tabuľky 1 a Tabuľky 2. Vzorky boli umiestnené v olejovom kúpeli s možnosťou ohrevu na 0, 20, 40, 60, 80 a 100 °C. Na vstupné svorky bolo privádzané elektrické napätie  $U_x$  s veľkosťou 10 až 100 V s krokom 10 V. Rozmery vzoriek a ich vypočítané geometrické kapacity sú uvedené v Tabuľke 1 a Tabuľke 2.

Tabuľka 1. Parametre vzoriek 1, 2, 3 a 4

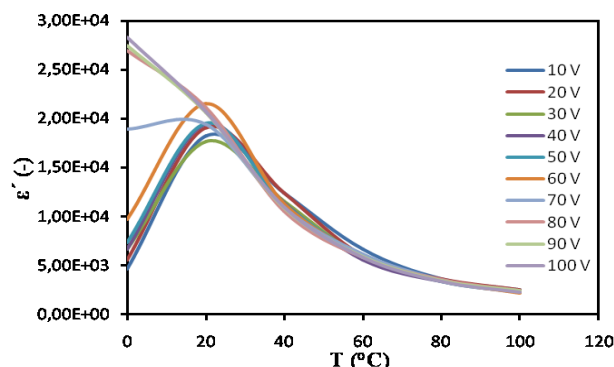
Vzorky	Kapacita [nF]	Napät'ová hladina [kV]	$h$ [mm]	$d$ [mm]	$C_0$ [F]
Vzorka 1	10,3	3	1,8	12,5	$6,036 \cdot 10^{-13}$
Vzorka 2	0,471	3	1,8	5,1	$1,005 \cdot 10^{-13}$
Vzorka 3	1	22	1,8	13,8	$7,357 \cdot 10^{-13}$
Vzorka 4	0,36	6	2,3	30,5	$2,813 \cdot 10^{-12}$

Tabuľka 2. Parametre vzoriek 10, 11, 12 a 13

Vzorky	Kapacita [nF]	Napät'ová hladina [kV]	$h$ [mm]	$d$ [mm]	$C_0$ [F]
Vzorka 10	10	0,23	1,45	15,5	$1,152 \cdot 10^{-12}$
Vzorka 11	5,5	10	4,8	25,5	$9,420 \cdot 10^{-13}$
Vzorka 12	4,7	10	4,1	25,5	$1,103 \cdot 10^{-12}$
Vzorka 13	21	100	0,5	20	$5,563 \cdot 10^{-12}$

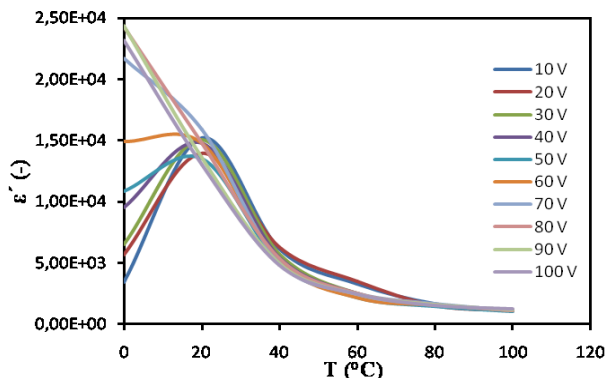
Na základe nameraných a vypočítaných hodnôt a grafických závislostí boli jednotlivé vzorky rozdelené do dvoch skupín. Prvú skupinu tvoria vzorky 1, 10 a 11, pri ktorých z nameraných výsledkov bolo možné určiť ich Curieho teplotu. V meranom teplotnom rozmedzí vykazovala ich permitivita maximálne hodnoty. Druhú skupinu tvorili ostatné vzorky, pri ktorých z nameraných výsledkov nebolo možné určiť ich Curieho teplotu. Závislosť ich permitivity od napätia a teploty mierne stúpala, klesala, alebo kolísala.

Na Obr.2 je zobrazená grafická závislosť permitivity vzorky 1 od napätia, ktorej  $T_C$  je 17 °C. Z grafickej závislosti vyplýva, že pri teplote 0 °C, kedy je vzorka 1 vo ferroelektrickom stave, a pri malých hodnotách striedavého napätia (10 V), nedochádza v sústave domén k pohybu doménových stien, takže úroveň polarizácie je nízka a tejto úrovni zodpovedá počiatočná relatívna permitivita. Pri zvyšovaní intenzity striedavého napätia až do hodnoty 100 V sa polarizácia dielektrika zvyšuje a rovnaký charakter zmeny vykazuje aj permitivita. Pri zvýšení teploty na 20 °C vzorka 1 prechádza z ferroelektrického do paraelektrického stavu, kedy zaniká jej spontánna polarizácia. Z Obr.2, na ktorom je zobrazená závislosť permitivity vzorky 1 od teploty je zrejmé, že s ďalším zvyšovaním teploty dochádza k poklesu permitivity.



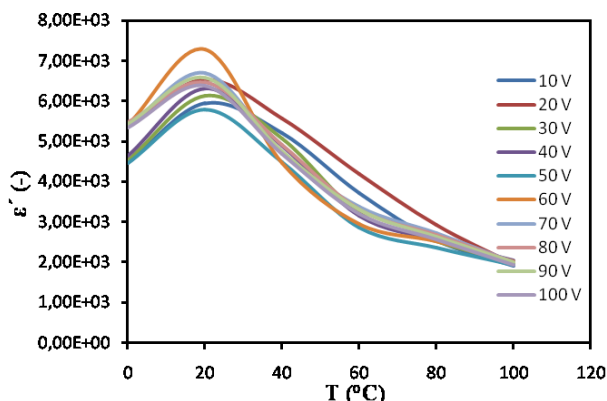
Obr.2. Závislosť permitivity vzorky 1 od teploty

Na Obr.3 je zobrazená grafická závislosť permitivity vzorky 10 od napätia, ktorej  $T_C$  je 16 °C. Z grafických závislostí zobrazených na Obr.3 vyplýva, že vzorka 10 má v závislosti od veľkosti napätia a teploty rovnaký priebeh charakteristík ako vzorka 1.



Obr.3. Závislosť permitivity vzorky 10 od teploty

Na Obr.4 je zobrazená grafická závislosť permitivity vzorky 11 od napätia, ktorej  $T_C$  je  $23,5^\circ\text{C}$ . Z grafickej závislosti vyplýva že hodnota permitivity sa v závislosti od veľkosti striedavého napätia mení iba minimálne, čo je spôsobené tým, že je navrhnutá pre vyššiu napäťovú hladinu. Avšak z grafickej závislosti vyplýva, že permitivita vzorky 11 so stúpajúcou teplotou rastie až do hodnoty  $T_C$ , kde dosahuje svoju maximálnu hodnotu a s ďalším zvyšovaním teploty sa dostáva do paraelektrického stavu a hodnota jej permitivity klesá.



Obr.4. Závislosť permitivity vzorky 11 od teploty

### Záver

Z nameraných výsledkov vyplýva, že Curieho teplota vzoriek 1, 10 a 11 sa nachádza v oblasti bežných pracovných teplôt, pri ktorých sa používajú kondenzátory z nich vyrobené. Zmena dosahovala niekoľkonásobok, ale boli namerané aj rádové zmeny permitivity a kapacity. Použitie týchto vzoriek dielektrík ako kondenzátorov v elektrotechnike je preto nevhodné, nakoľko sa v oblasti Curieho teploty správajú veľmi nestabilne a nelineárne. Kapacita takýchto kondenzátorov je teda veľmi závislá od zmeny teplôt.

Naproti tomu, z výsledkov merania vzorky 12 a ostatných meraných vzoriek vyplýva, že ich Curieho teplota sa nachádza mimo oblasti ich pracovných teplôt. Takéto materiály sú pri pôsobení normálnych prevádzkových činiteľov stabilné, pričom sa využíva ich lineárna časť charakteristiky.

V súčasnosti sú vyvíjané nelineárne dielektriká, na ktoré sú kladené požiadavky na zvyšovanie ich elektrickej pevnosti a najmä zvyšovania hodnôt Curieho teploty tak, aby sa v oblasti ich pracovného namáhania využívala najmä ich lineárna časť charakteristiky. Takýmito materiálmi sú napríklad  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  používaný na výrobu FRAM pamätí,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  a  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  používané v rôznych piezoelektrických aplikáciách. Výskumy prebiehajú aj s materiálmi dopovanými ZnO a nanočasticami rôznych

materiálov. Štúdiu vlastností týchto materiálov sa venuje veľká pozornosť [4], [5], [6].

### Literatúra

- [1] Březina, B.: Feroelektrika. Academia Praha, 1973, 200 s., ISBN 21-018-73
- [2] Ning, H., Yan, H., Reece, M. J.: Piezoelectric Strontium Niobate and Calcium Niobate Ceramics with Super-High Curie Points. In Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, 2010, pp. 1409–1413, ISSN 1551-2916
- [3] Leitner, J. et al.: Thermodynamic Properties of Mixed Oxides in the  $\text{CaO-SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$  System. In Chemické listy, vol. 104, 2010, pp. 147-159, ISSN 1213-7103
- [4] Kurimský, J., Dolník, B., Kolcun, M.: Unipolar characteristics of ZnO ceramics. In Journal of Electrostatics, vol. 71, no. 3, 2013, pp. 418-421, ISSN 0304-3886
- [5] Rajňák, M. et al.: Dielectric response of transformer oil based ferrofluid in low frequency range. In Journal of Applied Physics, vol. 114, no. 3, 2013, pp. 34313-1-34313-6, ISSN 0021-8979
- [6] Dolník, B. et al.: Hall Effect in ZnO Extrinsic Structure. In Acta Physica Polonica A, vol. 126, no. 1, 2014, pp. 76-77, ISSN 1898-794X

Táto práca vznikla za podpory vedeckej grantovej agentúry ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied v rámci projektu VEGA 1/0487/12 a APVV-0185-10.

### Autori:

Ján Tkáč, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: jan.tkac@tuke.sk

Marek Hvizdoš, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: marek.hvizdos@tuke.sk