

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.882.821.87.

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

**Аномальное поведение динамической электропроводности в полупроводниковой сегнетоэлектрической керамике вблизи температуры фазового перехода**

Г. С. Григорян , А. М. Солодуха

Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

**Аннотация**

Представлены результаты исследования электрических свойств полупроводниковой перовскитовой керамики на основе твердого раствора титаната бария-стронция с добавкой редкоземельного элемента церия с исходной формулой  $Ba_{1-x-y}Sr_xCe_yTiO_3$  ( $x = 0.05, y = 0.003$ ). С помощью сканирующего электронного микроскопа получены снимки поверхности образцов и данные по элементному составу. Измерения проводились методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 348–385 К в диапазоне частот  $10^2$ – $10^6$  Гц с помощью LCR-метра. Обнаружено аномальное поведение динамической электропроводности образцов в области температур, близких к фазовому переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик, что выражается в уменьшении величины реальной части динамической проводимости с ростом частоты. Проведен анализ упрощенной эквивалентной схемы межзеренного барьера, который показал, что данная аномалия находит объяснение при введении в схему индуктивного элемента, который, фактически, может считаться «элементом отрицательной емкости». По результатам исследования сделан вывод об обобщенном характере данного явления.

**Ключевые слова:** полупроводниковая керамика, импедансная спектроскопия, эффекта отрицательной емкости, позистор

**Благодарности:** авторы выражают благодарность подразделению «Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского госуниверситета» за квалифицированную помощь в проведении структурных исследований.

**Для цитирования:** Григорян Г. С., Солодуха А. М. Аномальное поведение динамической электропроводности в полупроводниковой сегнетоэлектрической керамике вблизи температуры фазового перехода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 212–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

**For citation:** Grigoryan G. S., Solodukha A. M. Anomalous behavior of dynamic electrical conductivity in semiconductor ferroelectric ceramics near the phase transition temperature. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 212–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

✉ Григорян Г. Сергеевич, e-mail: [gri7287@yandex.ru](mailto:gri7287@yandex.ru)

© Григорян Г. С., Солодуха А. М., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Исследование керамики титаната бария-стронция (BST) с примесью редкоземельных элементов привлекает пристальное внимание исследователей в течение многих лет [1–4]. Интерес вызван тем, что выше температуры Кюри наблюдается резкое увеличение сопротивления образцов т. е. имеет место эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), что обеспечивает возможность широкого прикладного использования. Механизм данного эффекта до конца еще не выяснен. Предлагались различные модели, но широкое признание получила модель Хейванга [5], в которой температурное поведение легированных титанатов относят к явлениям, происходящим на границах зерен. Сущность модели заключается в том, что на границе зерна (ГЗ) имеются акцепторные состояния с захваченными электронами. Это приводит к формированию запирающего слоя типа барьера Шоттки. При переходе из сегнетофазы в парафазу высота барьера увеличивается, что и приводит к эффекту ПТКС.

В то же время в некоторых оксидных гетероструктурах, диодах Шоттки и структурах металл-диэлектрик (сегнетоэлектрик)-полупроводник (МДП-структурах) наблюдается аномальное поведение электрических величин - так называемый «эффект отрицательной емкости». Это проявляется в изменении характера импеданса образца от емкостного к индуктивному. Исследование данного эффекта может привести к созданию новых устройств микро- и нанoeлектроники, в частности, к увеличению емкости сверхплотных динамических систем оперативной памяти [6–17]. Так как эффект отрицательной емкости проявляется в гетерофазных структурах, разумно предположить, что он связан с явлениями на межфазных границах различной природы: на границах кристаллитов в поликристаллах, на барьерах в полупроводниковых диодах, на границах металл-полупроводник или полупроводник-диэлектрик в МДП-структурах.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы явилось изучение в радиодиапазоне частот тестового сигнала эффекта отрицательной емкости на барьерах типа Шоттки, которые формируются в области границ зерен позисторной керамики.

## 2. Экспериментальная часть

Керамические образцы с исходной формулой  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{TiO}_3$  ( $x = 0.05$ ,  $y = 0.003$ ) в форме таб-

леток диаметром 10 мм и толщиной 1 мм были получены методом прессовки по твердофазной технологии для позисторов [18]. Ионы трехвалентного церия внедряясь в решетку перовскита, замещают ионы двухвалентного бария, что приводит к формированию полупроводниковой керамики с электронным типом проводимости, т. е. имеет место следующая реакция:



После изготовления образцов было проведено микроскопическое исследование их морфологии и элементного состава с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6380LV. На рис. 1 показана микрофотография поверхности механических сколов керамики BST, позволяющая достаточно хорошо проанализировать форму и размер кристаллитов, а также межкристаллитное пространство. По характеру механического скола видно, что микроструктурная структура керамики достаточно однородна, при этом размер большинства зерен варьируется от 5 до 8 мкм. Данные элементного анализа показали, что отношение суммы концентрации  $N$  атомов бария и стронция к концентрации атомов титана  $\frac{N_{\text{Ba}} + N_{\text{Sr}} + N_{\text{Ce}}}{N_{\text{Ti}}} = 0.96$  соответствует (в пределах погрешности) исходному составу.

Электрические измерения проводили в диапазоне частот  $10^2$ – $10^6$  Гц и интервале температур 348–385 К методом импедансной спектроскопии на LCR-метре WK-4270. Предварительно на поверхность образцов наносились In-Ga электроды. Было установлено, что для температурного

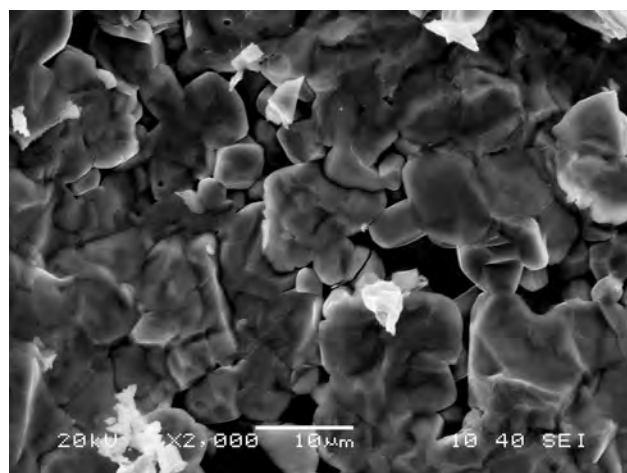


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение зерен керамики

интервала от 293–348 К сопротивление приконтактных областей незначительно по сравнению с сопротивлением самого образца.

Амплитуда тестового сигнала составляла 0.3 В, температура образцов регистрировалась термопарой с точностью до ±1 °С.

Показания LCR-метра позволяли определять значение модуля импеданса образца и угол сдвига фаз между током и напряжением. Динамическая проводимость  $Y$  рассчитывалась из данных импеданса  $Z$  по следующим формулам:

$$Y = \text{Re} Y + i \text{Im} Y = \frac{1}{Z}; Z = z \cos \varphi - iz \sin \varphi,$$

где  $Y$  и  $Z$  – комплексные величины,  $z$  – модуль импеданса,  $\varphi$  – угол сдвига фаз между током и напряжением,  $i$  – мнимая единица.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 изображена частотная зависимость действительной части комплексной проводимости при различных температурах. В области высоких температур проводимость монотонно растет, т. к. согласно [5] увеличивается высота потенциального барьера за счет уменьшения значений диэлектрической проницаемости вблизи границ зерен (рис 2а). Однако в температурной области ниже фазового перехода, когда эффект ПТКС проявляется еще слабо, наблюдается не-

типичное поведение: с ростом частоты проводимость уменьшается, а затем увеличивается, т. е. на частотной зависимости наблюдается минимум проводимости (рис. 2б). Такое поведение может отражать присутствие индуктивного элемента цепи, или эффект «отрицательной емкости». Структуры, в которых был обнаружен данный эффект, объединяет одно качество – инерционный характер проводимости, механизм которой в каждом конкретном случае может иметь свои особенности.

Здесь речь не идет о реальном эффекте проявления ЭДС самоиндукции, т. к. такой эффект должен усиливаться с ростом частоты, в то время как на исследуемых образцах он проявляется в низкочастотной области. Однако индуктивность можно считать инерционным фактором, отражающим наличие на межзеренных границах «запаздывающего барьера», как предложено в [19].

Рассмотрим упрощенную эквивалентную схему (рис. 3) межзеренной границы (МЗГ), где одно  $R-L$  звено отражает джоулево рассеяние энергии и инерционность носителей заряда, а другое  $R-C$  звено учитывает токи смещения и диэлектрические потери колебаний связанных носителей в области пространственного заряда (ОПЗ).

Пусть  $Y_1$  и  $Y_2$  – адмиттанс первого и второго звена соответственно (см. рис. 3). Тогда адмиттанс всей цепи  $Y = Y_1 + Y_2$ . Т. к.  $Y = 1/Z$ , получим:

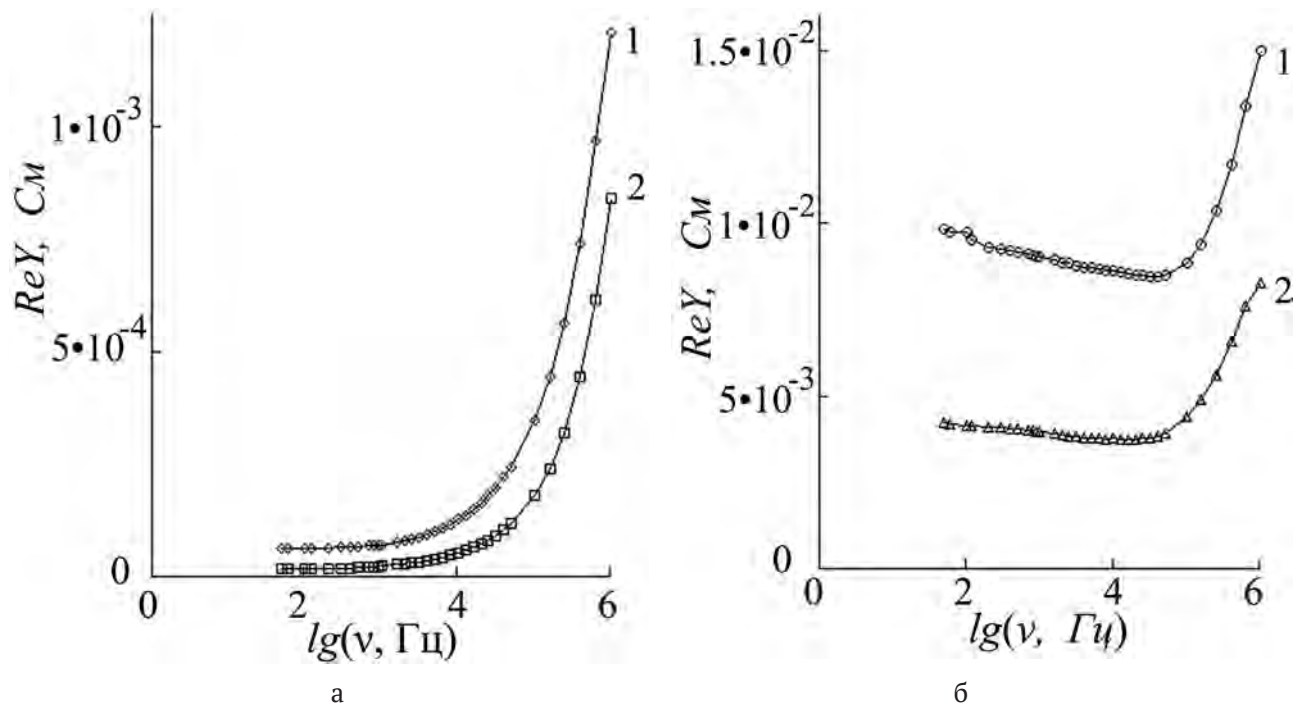


Рис. 2. Частотная зависимость действительной части комплексной проводимости при различных температурах: а – кривая 1 при  $t = 75$  °С, кривая 2 при  $t = 81$  °С; б – кривая 1 при  $t = 103$  °С, кривая 2 при  $t = 112$  °С

$$Y_1 = \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1 + i\omega L} = \frac{R_1}{R_1^2 + (\omega L)^2} - i \frac{\omega L}{R_1^2 + (\omega L)^2};$$

$$Y_2 = \frac{1}{Z_2} = \frac{1}{R_2 - \frac{i}{\omega C}} = \frac{R_2}{R_2^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}} + i \frac{\frac{1}{\omega C}}{R_2^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}};$$

$$\text{Re}(Y_1) = \frac{R_1}{R_1^2 + (\omega L)^2}; \text{Re}(Y_2) = \frac{R_2}{R_2^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}};$$

$$\text{Re}Y = \text{Re}(Y_1) + \text{Re}(Y_2).$$

где  $\omega = 2\pi\nu$  – циклическая частота.

На рис. 4 представлены зависимости от частоты реальных компонент адмиттанса каждого звена и всей цепи. Видно, что  $\text{Re} Y$  в диапазоне  $10^2$ – $10^5$  Гц убывает, а затем увеличивается с ростом частоты. Таким образом, даже упрощенная схема с индуктивным элементом позволяет качественно интерпретировать результаты эксперимента.

В работе [20] был предложен способ представления экспериментальных данных для определенного диапазона частот с помощью СУ-диаграмм, где  $S$  и  $Y$  – реальные компоненты емкости и проводимости соответственно. Данный подход позволяет идентифицировать характерные особенности эквивалентных схем с индуктивно-емкостными элементами.

Полученные нами результаты в координатах  $SU$  показаны на рис. 5. Видно, что с ростом температуры форма кривых изменяется от характерных петель до почти монотонного спада. Кривые 1 и 2 точно соответствуют теоретическим расчетам по эквивалентной схеме с индуктивным элементом, полученным в [21].

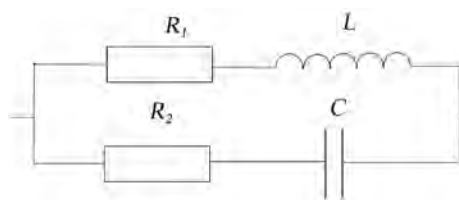


Рис 3. Упрощенная эквивалентная схема межзеренной границы

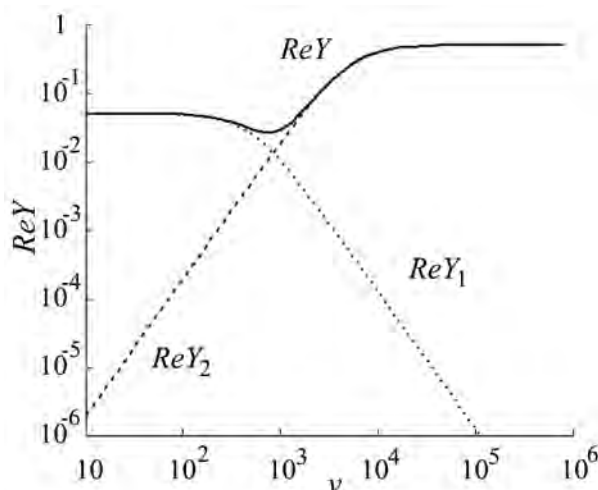


Рис 4. Зависимости от частоты реальных компонент адмиттанса каждого звена и всей цепи. Расчеты выполнены в пакете MathCAD при следующих значениях параметров (в условных единицах)  $R_1 = 20, R_2 = 2, C = 10^{-4}, L = 4 \cdot 10^{-2}$

#### 4. Заключение

Экспериментально установлено, что для керамического позистора на основе твердого раствора титаната бария-стронция с добавкой цезия (0.3 ат. %) имеет место аномальное поведение динамической проводимости. Анализ упрощенной схемы межзеренной границы указывает

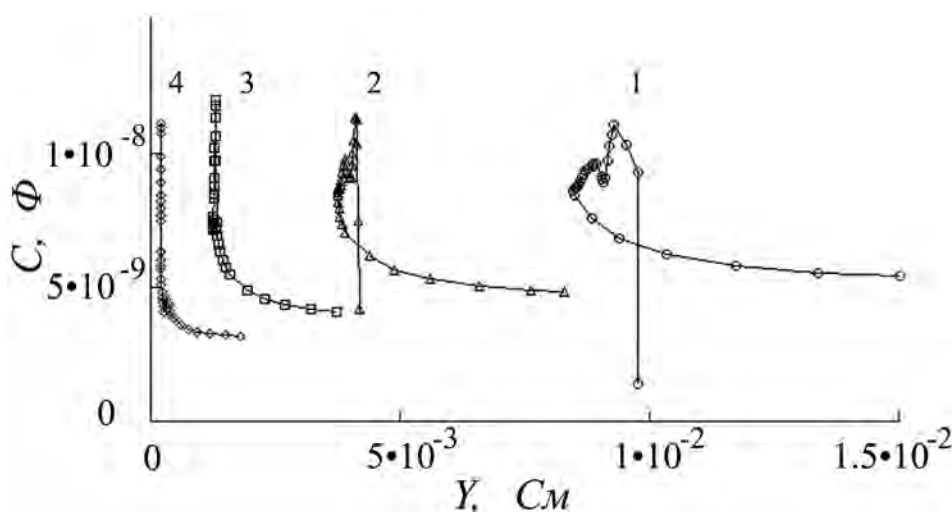


Рис 5. Зависимость емкости от проводимости при различных температурах (в °С) 1 – 75; 2 – 81; 3 – 87; 4 – 97



на проявление эффекта отрицательной емкости. Учитывая, что данный эффект имеет место как в приборах с  $p$ - $n$  переходами, так и в полупроводниковых керамических образцах различного состава, можно считать, что он связан именно с процессами захвата носителей заряда в областях энергетических барьеров и, возможно, носит обобщенный характер.

### Заявленный вклад авторов

Солодуха А. М. – концепция исследования, анализ результатов, редактирование текста. Григорян Г. С. – проведение исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М.: Мир; 1981. 736 с.
2. Moulson A. J. *Electroceramics: Materials, Properties*. Wiley; 2003. p. 576. <https://doi.org/10.1002/0470867965>
3. Chen Y. L., Yang S. F. PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties. *Advances in Applied Ceramics*. 2011;110(5): 257–269. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000001>
4. Katsu H. *Crystal- and defect-chemistry of fine grained thermistor ceramics on BaTiO<sub>3</sub> basis with BaO-excess*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Information; 2011;18: p. 163.
5. Heywang W. Semiconducting barium titanate. *Journal of Materials Science*. 1971;6: 1214–1226. <https://doi.org/10.1007/BF00550094>
6. Champness C. H., Clark W. R. Anomalous inductive effect in selenium Schottky diodes. *Applied Physics Letters*. 1990;56(12): 1104–1106. <https://doi.org/10.1063/1.102581>
7. Wu X., Yang E. S., Evans H. L. Negative capacitance at metal-semiconductor interfaces *Journal of Applied Physics*. 1990;68(6): 2845–2848. <https://doi.org/10.1063/1.346442>
8. Гавриляченко В. Г., Кабиров Ю. В., Панченко Е. М., Ситало Е. И., Гавриляченко Е. В., Лянгузов Н. В. Особенности диэлектрического спектра CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> в низкочастотном диапазоне. *Физика твердого тела*. 2013;55(8): 1540–1543. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20322941>
9. Zagni N., Pavan P., Alam M. A. Two-dimensional MoS<sub>2</sub> negative capacitor transistors for enhanced (super-Nernstian) signal-to-noise performance of next-generation nano biosensors. *Applied Physics Letters*. 2019;114: 233102. <https://doi.org/10.1063/1.5097828>
10. Ko E., Shin J., Shin C. Steep switching devices for low power applications: negative differential capacitance/resistance field effect transistors. *Nano Convergence*. 2018; 5(2): 1–9. <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0135-4>
11. Li J., Liu Y., Han G., Zhou J., Hao Y. Comparative study of negative capacitance field-effect transistors with different MOS capacitances. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(171): 1–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3013-z>
12. Peng Y., Liu Y., Han G., Zhang J., Hao Y. Germanium negative capacitance field effect transistors: impacts of Zr Composition in Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(25): 1–8. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2927-9>
13. Peng Y., Han G., Xiao W., Wu J., Liu Y., Zhang J., Hao Y. Nanocrystal-embedded-insulator (NEI) ferroelectric FETs for negative capacitance device and non-volatile memory applications. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(115): 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2943-9>
14. Starzonek S., Drozd-Rzoska A., Rzoska J. S., Zhang K., Pawlikowska E., Kedzierska-Sar A., Szafran M., Gao F. Polymer matrix ferroelectric composites under pressure: Negative electric capacitance and glassy dynamics. *The European Physical Journal E*. 2019; 42(118): 1–7. <https://doi.org/10.1140/epje/i2019-11876-9>
15. Zhang S., Liu H., Zhou J., Liu Y., Han G., Hao Y. ZrO<sub>x</sub> Negative capacitance field-effect transistor with sub-60 subthreshold swing behavior. *Nanoscale Research Letters*. 2021;16(21): 2–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03468-w>
16. Wong C., Salahuddin S. Negative capacitance transistors. *Proceedings of the IEEE*. 2019;107(1): 49–62. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2018.2884518>
17. Gupta A. K., Raman A., & Kumar N. Charge-plasma-based negative capacitance ring-FET: Design, investigation and reliability analysis. *Journal of Electronic Materials*. 2020;49(3): 4852–4863. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08205-8>
18. Мэклин Э. Д. Терморезисторы. М.: Радио и связь; 1983. 208 с.
19. Секушин Н. А., Истомина П. В., Рябков Ю. И., Голдин Б. А. Электрические свойства керамики, синтезированной из ильменитсодержащего природного сырья. *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2012;2(10): 20–28. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17954194>

20. Секушин Н. А. Способ представления экспериментальных данных по импеданс спектроскопии. *Электрохимия*. 2009;45(11): 1403–1408. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12952205>

21. Секушин Н. А. Двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе электрохимической ячейки. *Электрохимия*. 2010;46(3): 362–370. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13726750>

### Информация об авторах

*Григорян Геворг Сергеевич*, к. ф.-м. н., кафедра экспериментальной физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [gri7287@yandex.ru](mailto:gri7287@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0002-9850-8341>.

*Солодуха Александр Майорович*, д. ф.-м. н., профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [asn2@yandex.ru](mailto:asn2@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4373-3883>.

*Поступила в редакцию 05.04.2021; одобрена после рецензирования 26.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.*