

# Karakterizacija dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike primenom nove metode za merenje električnih karakteristika

Miloš Đorđević, *Student Member, IEEE*, Miloš Marjanović, *Student Member, IEEE*, Vesna Paunović, *Member, IEEE*, Danijel Danković, *Member, IEEE*

**Apstrakt** - U ovom radu je opisano poređenje eksperimentalnih rezultata dobijenih manuelnim putem i primenom nove metode za merenje i karakterizaciju dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike na različitim temperaturama i frekvencijama. Za merenje i karakterizaciju parametara materijala u funkciji temperature korišćeni su LCR metar i programabilna peč za testiranje. Rezultati dobijeni manuelnom kontrolom LCR metra su mereni ručnim zadavanjem parametara. Dobijeni rezultati su poređeni sa rezultatima dobijenih primenom nove metode za automatsku kontrolu LCR metra, za koju je razvijena aplikacija. Na osnovu toga pokazano je da se merenje karakteristika može obaviti potpuno automatizovano. Rezultati koji su poređeni su dobijeni merenjem uzoraka dopirane Nb/BaTiO<sub>3</sub> keramike. Na osnovu analize izmerenih rezultata može se zaključiti da je nova metoda preciznija i sa rezultatima je lakše manipulirati u daljem radu.

**Ključne reči** - BaTiO<sub>3</sub> keramika; aplikacija; električne karakteristike.

## I. UVOD

Dopirana BaTiO<sub>3</sub> pripada najčešće ispitivanim keramikama zbog svojih feroelektričnih osobina. Barijum titanat ima relativno nisku Kirijevu temperaturu (120°-130°C). Ovo omogućava maksimalnu vrednost dielektrične konstante u temperaturnom opsegu u kome se ova osobina najefikasnije može koristiti. Na osnovu toga, poznato je da se veliki broj elektronskih komponenti izrađuje na bazi BaTiO<sub>3</sub> keramike, kao što su PTC termistori, višeslojni kondenzatori, piezoelektrični senzori, komunikacioni filtri, itd [1-2]. Kako bi se dobili što validniji podaci o ispitivanoj keramici, neophodno je precizno izmeriti određene parametre ispitivanih uzoraka.

Kao što je poznato, dielektrična ili poluprovodna svojstva BaTiO<sub>3</sub> keramike su uslovljena dopanatima koji mogu zauzimati mesta Ba<sup>2+</sup> ili Ti<sup>4+</sup> jona, što zavisi od radijusa jona koji se ugrađuju.

Kako su radijusi jona trovalentnih katjona retkih zemalja kao što su Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> po veličini između jonskih radijusa Ba<sup>2+</sup> ili Ti<sup>4+</sup> jona, joni dopanata mogu da zauzmu A ili B položaje u perovskitnoj strukturi BaTiO<sub>3</sub> keramike [3,4].

Miloš Đorđević – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: milos.djordjevic@elfak.ni.ac.rs).

Miloš Marjanović- Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: milos.marjanovic@elfak.ni.ac.rs).

Vesna Paunović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs).

Danijel Danković – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: danijel.dankovic@elfak.ni.ac.rs).

Na osnovu dopanata koji se dodaju BaTiO<sub>3</sub> keramici dolazi do pomeranja Kirijeve temperature, koja utiče na električna svojstva dopirane keramike. Kako bi se odredila električna svojstva dopirane keramike, potrebno je precizno izmeriti parametre kao što su dielektrična konstanta, dielektrični gubici, otpornost ispitivanih uzoraka, na osnovu kojih je moguće odrediti druge parametre poput specifične električne otpornosti [5,6]. Na validnost izmerenih vrednosti utiče način merenja, odnosno zadavanja parametara i kontrole samog merenja.

U ranijim istraživanjima [7] ispitivali smo primenu virtuelne instrumentacije za automatizaciju merenja i karakterizacije električnih materijala. Prednost nove metode koja je opisana u ovom radu u odnosu na ranija merenja, ogleda se u mogućnosti praćenja rezultata tokom merenja u vidu dinamičke tabele, odnosno tabelarnog prikaza koji se ažurira svakim novim korakom u toku merenja.

Virtuelna instrumentacija sve više preuzima vodeću ulogu kako u laboratorijama tako i u industriji. Postoji sve veća potreba za virtuelnom instrumentacijom pri upotrebi instrumenata koji ne poseduju svoj operativni sistem, pa je nemoguće kontrolisati njihov rad. Takođe, postoji potreba za virtuelnom instrumentacijom ako je neophodno koristiti više instrumenata za obavljanje testa i praćenje parametara tokom testa u isto vreme. Virtuelna instrumentacija koja podrazumeva primenu više instrumenata istovremeno, često znači i potrebu za objedinjavanje više različitih komunikacionih protokola. Na ovaj način je moguće povezati nekoliko instrumenata čiji se rad kontroliše, a samim tim instrumenti šalju izmerene podatke najčešće računaru, gde je moguće pratiti izmerene parametre i čuvati ih.

Za realizaciju virtuelne instrumentacije kao komunikacioni protokol često se koristi serijska komunikacija zasnovana na RS-232 ili USB standardu ili paralelna komunikacija zasnovana na GPIB standardima (poznatiji kao HP-IB, IEEE 488.1-2 ili IEC 625.1-2), PC bus ili VXI magistrala (VME eXtension for Instrumentation). Osnovne kategorije virtuelne instrumenata mogu se podeliti na sledeći način:

1. Softverska aplikacija za kontrolu modula ili instrumenata kao što su: DAK ploča (eng. *DAK board*), kontrolisani instrument zasnovan na GPIB ploči, kontrolisani instrument povezan preko serijskog porta (RS-232), kontrolisani instrument sa VXI pločom (ili sistem).

2. Grafički prednji panel (eng. *Graphic front panel*) bez fizičkih instrumenata spojenih na računar. Umesto toga,

računar dobija i analizira podatke iz datoteka ili sa drugih računara na mreži, ili čak može matematički izračunati svoje podatke da simulira fizički proces ili događaj, da ne zahteva obavezno merenje i prikupljanje realnih podataka iz stvarnog sveta. Na računar su u skladu sa tačkom (1) priključeni sledeći procesni merni uređaji: Senzori, GPIB instrumenti, Serijski instrumenti.

U ovom radu biće predstavljeno poređenje eksperimentalnih rezultata dopirane Nb-BaTiO<sub>3</sub> dobijenih manuelnom kontrolom i primenom nove metode za automatsku kontrolu LCR metra.

## II. EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci Nb dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike dobijeni su konvencionalnom metodom sinterovanja u čvrstoj fazi polazeći od čistih oksidnih prahova BaTiO<sub>3</sub> (Rhône Poulenc Ba/Ti=0.996±0.004) i Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka chemika). Početni prahovi su mešani u izopropil alkoholu, a zatim sušeni i presovani u pelete prečnika 7 mm i debljine 2 mm na pritisku od 120 MPa. Nakon presovanja, vršeno je sinterovanje uzoraka u atmosferi vazduha na temperaturi 1300°C u trajanju od 2 sata.

Pre merenja dielektričnih karakteristika na uzorke je naneta srebrna pasta u svrhu formiranja električnih kontakata. Dielektrične karakteristike merene su pomoću LCR-metra Agilent 4284A u frekventnom opsegu od 100 Hz do 1 MHz i u opsegu temperatura od 20°C do 180°C.

## III. TEHNIKE KONTROLE I MERENJA

Uzorci Nb dopirane BaTiO<sub>3</sub> ispitivani su na različitim temperaturama i frekvencijama primenom manuelne kontrole i primenom nove metode za automatsku kontrolu LCR metra.

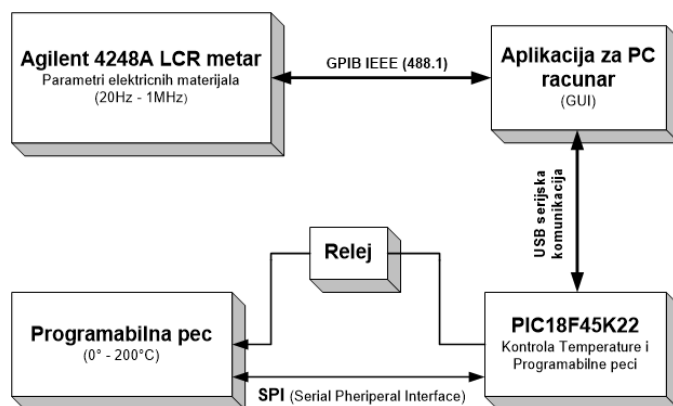
### A. Manuelna kontrola

Manuelno ispitivanje uzoraka BaTiO<sub>3</sub> keramike se sastojalo u tome da se uzorci uneti u peć postepeno zagrevaju i na tačno određenim temperaturama (što je preciznije moguće bilo) ručno pokrene merenje LCR metra. S druge strane, neophodno je bilo u što kraćem roku izvršiti merenje parametara na jednoj vrednosti temperature, ali na različitim frekvencijama (100 Hz do 1 MHz). Takođe je zapisivanje vrednosti trebalo vršiti što preciznije, kako bi merenje bilo validno.

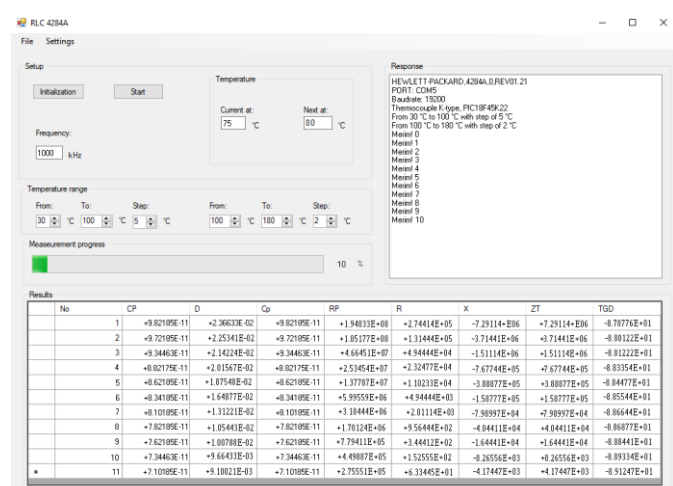
### B. Nova metoda za automatsku kontrolu LCR metra

Princip rada metode je zasnovan na 4 osnovna bloka, kao što se može videti na slici 1.

Kako bi merenje uzoraka bilo što tačnije i preciznije, razvijena je aplikacija kojom je vršena automatska kontrola LCR metra (Sl. 2). Primenom nove metode ispitivani su dopirani uzorci BaTiO<sub>3</sub> keramike, na različitim temperaturama i frekvencijama. Za razliku od manuelne kontrole, ovde je olakšana kontrola kao i merenje ispitivanih uzoraka. U okviru aplikacije zadati su parametri koji se prate tokom testa, kao i temperaturni i frekventni opseg (sa unapred definisanim korakom merenja) u okviru kog se vrši merenje.



Sl. 1. Blok dijagram sistema za merenje



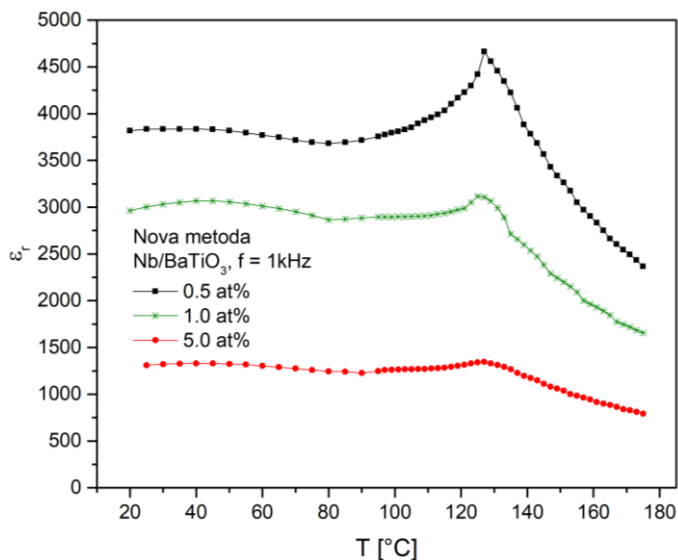
Sl. 2. Izgled grafičkog korisničkog interfejsa aplikacije (GUI – Graphical User Interface)

Izmerene vrednosti se mogu pratiti u tabeli koja je deo same aplikacije, kako bi korisnik imao uvid u validnost rezultata. Na kraju testa, aplikacija pruža mogućnost pamćenja rezultata u više formata (.csv, .txt) na osnovu kojih je moguće dalje manipulisanje dobijenim rezultatima.

## IV. REZULTATI I DISKUSIJA

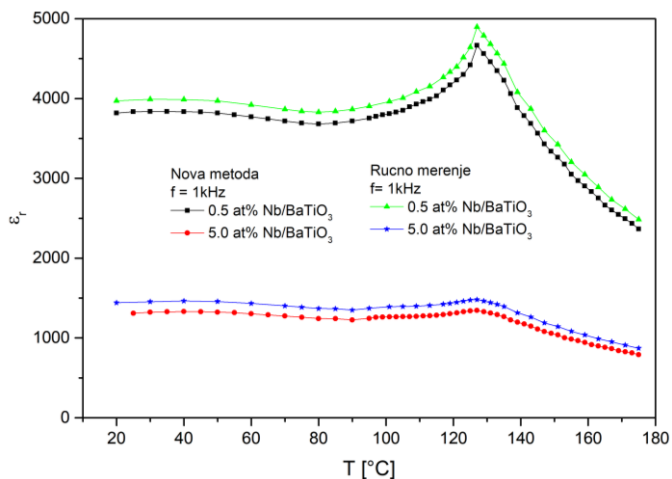
Uticaj dopiranja i dobijene mikrostrukture na dielektričnu konstantu može se posmatrati i preko zavisnosti dielektrične konstante  $\epsilon_r$  od temperature (Sl. 3 i 4, respektivno). U ovom radu ispitivana je i zavisnost dielektrične konstante od temperature u opsegu od 20°C do 170°C i frekvencije u opsegu od 100Hz do 1MHz.

Na osnovu krivih zavisnosti dielektrične konstante od temperature može se videti da najvišu vrednost dielektrične konstante kako na sobnoj tako i na Kirijevoj temperaturi pokazuju uzorci sa koncentracijom aditiva od 0.5at% Nb (ručno merenje,  $\epsilon_r=4897$ ) i (primena nove metode,  $\epsilon_r=4763$ ). Najnižu vrednost dielektrične konstante na Kirijevoj temperaturi imaju uzorci sa koncentracijom aditiva (5.0at% Nb) i ona iznosi  $\epsilon_r=1479$  za uzorke ručno merene i  $\epsilon_r=1445$  za uzorke merene primenom nove metode.



Sl. 3. Zavisnost dielektrične konstante od temperature za različite koncentracije dopanata 0.5 at%, 1.0 at% i 5.0 at% Nb-BaTiO<sub>3</sub> merene novom metodom

Kirijeva temperatura ( $T_c$ ) pri kojoj dolazi do prelaska iz feroelektrične u paraelektričnu oblast iznosi 127°C primenom obe tehnike merenja, čime je potvrđena validnost primenjene nove metode (Sl. 4).



Sl. 4. Zavisnost dielektrične konstante od temperature za različite koncentracije dopanata 0.5 at% Nb i 5.0 at% Nb merene različitim metodama.

Može se primetiti da je učestanost merenja (broj tačaka) ispitivanih uzoraka ručnim merenjem manji od broja tačaka merenih primenom nove metode. Ova činjenica može se ogledati u nekoliko nedostataka koji imaju uticaj na merenje i karakterizaciju ispitivanih uzoraka. Jedan od nedostataka je nemogućnost da se brzo izvrši merenje na zadatoj vrednosti temperature, jer je neophodno izmeriti sve neophodne parametre na različitim frekvencijama.

Pored toga, ručni način merenja utiče i na tačnost izmerenih podataka, s obzirom da se temperatura u peći povećava prilikom merenja svih neophodnih parametara, što utiče na vrednost parametara koji se mere. Ovo se može primetiti na sl. 4, gde su vrednosti za dielektričnu konstantu merene ručno više u odnosu na vrednosti za  $\epsilon_r$  izmerene primenom nove metode

jer uzorak duže vreme boravi u peći za određeno merenje čime mu se neželjeno povećava temperatura.

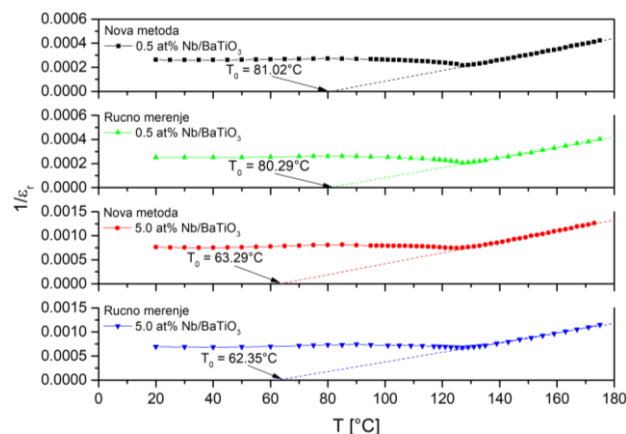
Prilikom ispitivanja uzoraka primenom nove metode, radi preciznijeg određivanja Kirijeve temperature, kao i dielektrične konstante vršilo se usitnjavanje koraka merenja. Naime, u opsegu temperature od 30°C do 100°C vršeno je merenje na svakih 5°C, dok se u temperaturnom opsegu od 100°C do 180°C vršilo merenje na svakih 2°C.

Dielektrična konstanta u feroelektricima se menja sa temperaturom, dostiže maksimalnu vrednost na Kirijevoj temperaturi i opada sa daljim povećanjem temperature. Zavisnost dielektrične konstante od temperature u paraelektričnoj oblasti, tj. u oblasti iznad Kirijeve temperature, može se opisati Kiri – Vajsovom zakonom:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

gde je  $C$  – Kirijeva konstanta,  $T$  – temperatura, a  $T_0$  – Kiri – Vajsova temperatura.

Fitovanjem zavisnosti recipročne vrednosti dielektrične konstante od temperature, kao što je pokazano na Sl. 5, dobijene su vrednosti Kiri-Vajsove temperature  $T_0$ . Kiri-Vajsova temperatura  $T_0$  ima niže vrednosti u odnosu na  $T_c$  ( $T_c=127^\circ\text{C}$ ) za sve ispitivane uzorke ispitivane primenom obe metode merenja. Najviša vrednost za  $T_0$  dobijena je za uzorake dopirane sa 0.5at% Nb  $T_0=80.29^\circ\text{C}$  za uzorke merene ručnim merenjem i  $T_0=81.02^\circ\text{C}$  za uzorke merene primenom nove metode. Najniža vrednost  $T_0$  je dobijena za uzorke dopirane sa 5.0at% Nb  $T_0=63.29^\circ\text{C}$  za uzorke merene ručnim merenjem i  $T_0=62.35^\circ\text{C}$  za uzorke merene primenom nove metode.



Sl. 5. Vrednosti Kiri-Vajsove temperature  $T_0$  za različite koncentracije dopanata 0.5 at% Nb i 5.0 at% Nb merene različitim metodama

U skladu sa navedenim nedostatkom ručnog merenja, mogu se primetiti razlike u određivanju Kiri-Vajsove temperature  $T_0$  kada su ispitivani uzorci mereni primenom ručnog merenja i primenom nove metode. Samim tim, prilikom fitovanja veći broj izmerenih tačaka daje preciznije rezultate, što je slučaj sa ispitivanim uzorcima merenih primenom nove metode.

Na osnovu Kiri-Vajsovog zakona izračunate su vrednosti Kirijeve konstante za sve merene uzorke. U Tabeli I date su vrednosti Kirijevog koeficijenta  $C$  i Kiri-Vajsove temperature  $T_0$  za sve merene uzorke.

TABELA I  
DIELEKTRIČNI PARAMETRI ZA Nb/BaTiO<sub>3</sub> KERAMIKU

Metoda	Konc. Nb	C [K] · 10 <sup>5</sup>	T <sub>0</sub> [°C]
Ručno merenje	0.5 at%	1.789	80.29
Nova metoda	0.5 at%	2.652	81.02
Ručno merenje	5.0 at%	0.796	62.35
Nova metoda	5.0 at%	1.045	63.29

Kirijeva konstanta opada sa povećanjem koncentracije aditiva (Tabela I) tako da je najviša vrednost Kirijeve konstante izračunata kod uzoraka sa koncentracijom aditiva 0.5at% Nb C=1.78·10<sup>5</sup> K za uzorke merene ručnim merenjem i C=2.65·10<sup>5</sup> K za uzorke merene primenom automatizovane metode, računom vođenog eksperimenta. Najniža vrednost za Kirijevu konstantu je izmerena za uzorke sa koncentracijom aditiva 5.0at% C=0.79·10<sup>5</sup> K za uzorke merene ručnim merenjem i C=1.04·10<sup>5</sup> K za uzorke merene primenom automatizovane metode.

Korišćenjem modifikovanog Kiri – Vajsovog zakona:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{r\max}} + \frac{(T - T_{\max})^\gamma}{C'} \quad (2)$$

gde je C' konstanta slična Kirijevoj konstanti određen je kritični eksponent nelinearnosti  $\gamma$ , koji pokazuje odstupanje od linearne zavisnosti dielektrične konstante  $\varepsilon_r$  od temperature u paraelektričnoj oblasti. Linearnim fitovanjem krivih  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_{r\max})$  u funkciji od  $\ln(T - T_{\max})$  dobijen je  $\gamma$  kao nagib prave za obe tehnike merenja, a grafički prikaz za sve uzorke ilustrovan je na Sl. 6.

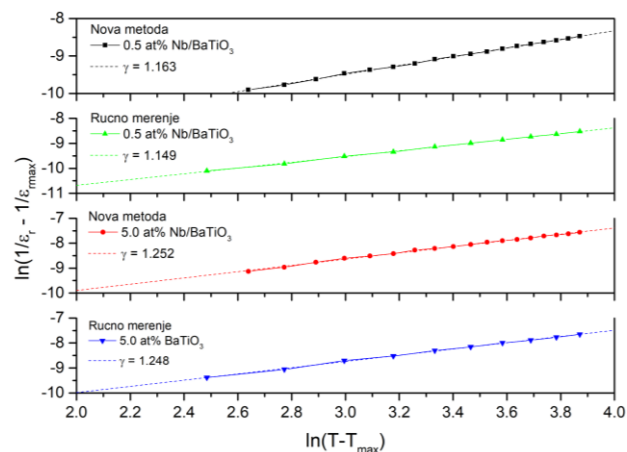
Vrednost kritičnog eksponenta nelinearnosti  $\gamma$  kreće se od 1.149 do 1.248 (ručno merenje), odnosno od 1.163 do 1.252 (primena automatizovane metode), što je u skladu sa eksperimentalnim podacima jer je za ove uzorke karakterističan oštar prelaz iz feroelektrične u paraelektričnu oblast što ukazuje na strukturnu faznu promenu.

Najizrazitija promena iz feroelektrične u paraelektričnu oblast zapažena je kod uzoraka dopiranih sa 0.5at% Nb za obe metode merenja ( $\gamma=1.149$  (ručno merenje) i  $\gamma=1.163$  (automatizovana metoda)). Najmanja promena primećena je kod uzoraka dopiranih sa 5.0at% Nb za obe metode merenja za koje kritični eksponent  $\gamma$  iznosi 1.248, odnosno 1.252 (ručno merenje i primena automatizovane metode, respektivno).

Slično kao i kod određivanja Kiri-Vajsove temperature T<sub>0</sub> i ovdje se potvrđuje činjenica da su prilikom fitovanja većeg broja tačaka (primena nove metode) dobijeni precizniji rezultati.

U skladu sa dobijenim rezultatima primenom automatizovane metode za merenje i karakterizaciju dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike, potvrđena je njena validnost prilikom poređenja izmerenih rezultata za iste parametare dobijenih prilikom ručnog merenja. Drugim rečima nije primećeno

odstupanje dobijenih rezultata prilikom poređenja. S druge strane, prilikom ispitivanja uzoraka, došlo se do zaključka da su dobijeni precizniji rezultati primenom automatizovane metode. Kao jedna od prednosti se može istaći veći broj merenja, u odnosu na ručno merenje, gde je bilo moguće jedno merenje u toku dana. Naredna prednost predstavlja veći broj tačaka merenja, s obzirom da je moguće birati temperaturni korak, čime je moguće preciznije izvršiti određena fitovanja koja su potrebna za karakterizaciju ispitivanih uzoraka.



Sl. 6. Zavisnost  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_{r\max})$  od  $\ln(T - T_{\max})$  za merene uzorke primenom obe metode merenja

## V. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana su dielektrična svojstva dopirane Nb/BaTiO<sub>3</sub> keramike i vršeno poređenje dobijenih rezultata na osnovu dve tehnike merenja. Poređeni su rezultati za ispitivane uzorke merene ručnim merenjem i primenom automatizovane metode. S obzirom da korišćeni LCR metar ne poseduje sopstveni softver, moguće je bilo vršiti ručno merenje uzoraka ili realizovati aplikaciju za virtuelnu instrumentaciju, na osnovu koji bi bila moguća kontrola samog instrumenta.

Prilikom ispitivanja uzoraka primenom ručnog merenja, bilo je nemoguće izmeriti sve neophodne parametre na određenoj temperaturi na različitim frekvencijama u veoma kratkom roku. Razlog tome je što se temperatura u peći povećavala tokom merenja parametara i njihovog zapisivanja, što se odrazilo i na vrednosti za dielektričnu konstantu. Naime, vrednosti za dielektričnu konstantu su više za sve koncentracije dopirane keramike ispitivane ručnim merenjem u odnosu na vrednosti dobijene primenom nove metode.

Pored toga, prednosti nove metode su ponovljivost merenja (kod ručnog merenja samo jedno merenje dnevno), kao i veći broj tačaka merenja, s obzirom da je moguće birati manji razmak između dva merenja.

## ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju finansijskoj podršci Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] D.H. Kuo, C.H. Wang, W.P. Tsai, "Donor and Acceptor Cosubstituted BaTiO<sub>3</sub> for Nonreducible Multilayer Ceramic Capacitors", *Ceram. Int.* 32, 2006, pp. 1–5
- [2] S.F. Wang, G.O. Dayton: Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Based X7R Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 10, Oct. 1999, pp. 2677 – 2682.
- [3] V.Mitic, Z.Nikolic, V.Pavlovic, V. Paunovic, M.Miljkovic, B. Jordovic, Lj. Zivkovic, "Influence of rare-earth dopants on barium titanate ceramics microstructure and corresponding electrical properties", *J. Am. Ceram. Soc.* 93 [1] 132-137, 2010 .
- [4] V. Paunovic, Lj. Zivkovic, V. Mitic, "The influence of rare-earth additives (La, Sm and Dy ) on the microstructure and dielectric properties of doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Sci. Sinter.* Vol.42 pp.69-79, 2010.
- [5] Y. Yuan, S.R. Zhang, X.H. Zhou, Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping on the microstructure and the dielectric temperature characteristics of barium titanate ceramics, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3751–3757 <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3502-z>.
- [6] H. Li, J. Kang, F. Guo, Y. Qu, D. Yang, Effect of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on electrical properties of lead-free BaTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics, *Ceram. Int.*39 (2013) 7589 – 7593 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.013>.
- [7] M. Djordjević, V. Paunović, D. Danković, M. Pejović, "A Method for Automating the Measurement and Characterization of Electrical Materials", The Proceedings of 14th International Conference on

Advanced Technologies Systems and Services in Telecommunications, TELSISKS, Niš, Serbia, pp. 219-222, October 2019.

## ABSTRACT

This paper describes the comparison of the results obtained manually and by applying a automating method for measuring and characterizing doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at different temperatures and frequencies. An LCR meter as a function of temperature and a programmable furnace for testing electrical materials at different temperatures were used to measure and characterize the material parameters. The results obtained by manual control of the LCR meter were measured by manually setting the parameters. The obtained results were compared with the results obtained by applying a new method for automatic control of LCR meters, for which an application was developed. Based on that, it has been shown that the measurement of characteristics can be done without the need for a human. The results compared were obtained on the basis of measurements of samples of doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. Based on the measured results, it was noticed that more precise results were obtained when applying the automating method.

### **Characterization of doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics using a new method for measuring electrical characteristics**

Miloš Đorđević, Miloš Marjanović, Vesna Paunović, Danijel Danković