

04,06,19

Предпробойное состояние и его диагностика в многослойных структурах $0.55\text{Pb-Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

© Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Р.С. Пассет, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gga_holo@mail.ru, g.sotnikova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2020 г.

Принята к публикации 3 июня 2020 г.

Определение пробойного напряжения и диагностика предпробойного состояния материала является актуальной задачей исследования характеристик диэлектрических материалов и структур на их основе при приложении внешнего электрического поля. Рассмотрен новый эффективный метод диагностики предпробойного состояния многослойных структур (MLC) на основе сегнетоэлектрика-релаксора $0.55\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN–PSN).

Метод основан на анализе динамики изменения температуры поверхности MLC во время приложения внешнего электрического поля. Проведены испытания серии образцов MLC при воздействии электрического поля $E = 10-120 \text{ kV/cm}$ и температуры окружающей среды от комнатной до 80°C .

Определена величина критического электрического поля для PMN–PSN многослойных структур, характеризующая предпробойное состояние образца и, соответственно, ограничивающая верхний предел рабочих напряжений для электрокалорических применений.

Ключевые слова: предпробойное состояние, многослойные структуры, электрокалорический отклик, предпробойные эмиссионные центры, фотодиодные ИК-сенсоры температуры.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49911.099

1. Введение

Напряжение пробоя, при котором диэлектрик теряет свои электроизолирующие свойства, является одной из важнейших характеристик материалов, работающих постоянно или, по крайней мере, в течение длительных промежутков времени, в условиях приложения значительных по величине электрических напряжений. К таким материалам относятся, например, изолирующие диэлектрики в электротехнике высоких напряжений, накопители энергии для накачки лазеров и резервирования электрической мощности в условиях блэкаута, а также сегнетоэлектрики и полимеры для широко исследуемых в настоящее время электрокалорических применений. Отметим, что в последних двух случаях для увеличения тепловой емкости при снижении рабочих напряжений вместо объемных материалов исследуются и применяются многослойные структуры (от английского Multilayer Ceramic Capacitor, MLC-структуры). Очевидно, что наибольший научный и практический интерес в настоящее время представляет не только исследование собственно механизмов пробоя [1–4], но и анализ предпробойных явлений, которые характеризуют поведение материалов до наступления потери ими диэлектрических (изолирующих) свойств или их разрушения в результате различных механизмов пробоя.

В соответствии с современными представлениями, одним из наиболее характерных явлений, предшествующих предпробойному состоянию твердого диэлектрика,

являются так называемые частичные разряды (ЧР) [5–9]. В частности, показано [6], что для полимеров в процессе быстрого изменения поля диагностика ЧР позволяет с высокой достоверностью выявлять механизмы развития пробоя на самых ранних стадиях его возникновения. Именно частичные разряды, наряду с материалом электродов, рассматриваются в качестве источников инжекции (эмиссионных центров) свободного заряда в диэлектрике. Совокупный эффект повторяющихся ЧР в твердых диэлектриках заключается в образовании многочисленных разветвляющихся токопроводящих „нитей“ [7], что неизбежно сопровождается выделением тепла и вызывает необратимое изменение физических свойств, механическое и химическое разрушение диэлектрика. В работе [5] приведено убедительное экспериментальное подтверждение модели нитевидного разрушения, основанной на предположении о формировании шунтирующего канала пробоя из множества токопроводящих „нитей“. Выводы статьи основаны на анализе опубликованных данных и собственных экспериментов, выполненных на образцах керамики Al_2O_3 , TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3 и полимеров PMMA, PVC, PE и PS.

Основной способ диагностики предпробойного состояния твердых диэлектриков основан на регистрации флуктуаций тока в диэлектрике, предшествующих его электрическому пробую. Недостатком этого способа является сложность регистрации незначительных изменений тока при частичном пробое, связанная с необходимостью введении чувствительной измерительной аппара-

туры в электрическую цепь в условиях высокого напряжения [10], что не позволяет производить измерения с достаточной степенью надежности. Оптические методы визуализации ЧР основаны на свечении эмиссионных центров многочисленных, разветвляющихся по поверхности электрода частично проводящих разрядных каналов. Совместно с регистрацией флуктуаций тока, оптические методы позволяют исследовать корреляцию формы и местоположения этих центров и мест иницирования пробоя. Недостатком оптических методов является невозможность их применения для диагностики эмиссионных центров, возникающих в объеме широкого класса оптически непрозрачных изоляторов. Кроме того, они недостаточно информативны при анализе многослойных структур, содержащих большое число внутренних электродов.

Очевидно, что перечисленные выше проблемы, связанные с анализом природы и диагностикой предпробойного состояния, вызывающего „усталость и старение“ диэлектрических материалов, являются актуальными и для исследований характеристик сегнетоэлектрических материалов в сильных электрических полях. В первую очередь это относится к интенсивно исследуемому в последние годы электрокалорическому эффекту (ECE) в сегнетоэлектриках, который рассматривается как новое решение для разработки эффективных накопителей энергии и охлаждающих устройств [11–15]. Так как прогнозируемая мощность охлаждения электрокалорических охладителей пропорциональна, главным образом, величине δT [15], то основным направлением исследований в области ECE является поиск материалов с максимальным значением δT . В настоящее время подавляющее большинство данных о значениях δT получено с помощью косвенных методов, использующих различные вычислительные модели (до 85%, [11]) и не предусматривающих ограничения в величине приложенного электрического поля E . Рекордные значения δT [16], цитируемые в большинстве работ по ECE, получены для тонких пленок (300 nm) при полях порядка 500 kV/cm. При этом, в исследованиях ECE не рассматриваются вопросы поведения электрокалорических материалов при высоких величинах напряженности электрического поля, и возможность достижения таких полей без пробоя рабочего материала. Практическая направленность исследований требует оценки их перспективности с точки зрения возможности стабильной безотказной работы при долговременном воздействии постоянного, импульсного или переменного электрического поля E и, следовательно, диагностики предпробойного состояния с последующим определением напряженности пробоя E_{bd} . Особенно важны такие измерения, как уже указывалось выше, для многослойных структур (MLC), перспективных для создания электрокалорических охладителей т.к. позволяют обеспечить высокие значения δT при достаточно низких значениях прикладываемого напряжения.

В настоящей работе предлагается использовать динамический метод анализа формы электрокалорического

отклика [17] MLC структур сегнетоэлектрика-релаксора под воздействием электрического поля не только для повышения точности измерений δT , но и для эффективной диагностики предпробойного состояния. Подход основан на регистрации частичных разрядов в диэлектрике, имеющих различную физическую природу и локализацию [8], и проявляющихся в изменении температуры образца. Известно [2], что температура в канале искрового разряда может достигать тысяч градусов за весьма короткое время (от десятков до сотен микросекунд), следовательно, возникновению ЧР должен сопутствовать импульсный разогрев материала. Таким образом, характер теплового отклика образца на приложение электрического поля, с одной стороны, может служить основой метода диагностики предпробойного состояния материала, а с другой стороны — дополнительным источником погрешности при измерении величины электрокалорического отклика материала.

2. Изготовление образцов MLC-структур релаксора PMN–PSN

Многослойные структуры, состоящие из набора тонких слоев диэлектрика с нанесенными на них электродами, являются перспективным решением не только благодаря значительному снижению величины прикладываемого напряжения, но и с точки зрения возможности применения диэлектрических материалов в условиях больших по сравнению с объемными аналогами прикладываемых электрических полей [5]. При этом, выбор материала электродов и технология изготовления таких структур оказывают существенное влияние не только на ожидаемые параметры электрокалорических элементов [15], но и на величину пробойного напряжения.

Технология изготовления шихты твердого раствора $0.55\text{Pb-Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN–PSN) описана в работе [18]. MLC изготавливались с использованием стандартной технологии литья керамической пленки через фильеру на полимерную ленту, установленную на движущуюся подложку. Этапы технологии включают приготовление керамической суспензии, обработку ленты перед укладкой, ламинирование и спекание с нанесенными Pt-электродами. Платина является наиболее подходящим металлом для электродов MLC-структур по совокупности параметров: высокие температура плавления (1768°C) и стойкость к окислению, большая работа выхода электронов (5.12–5.93 eV), что позволяет повысить напряжение пробоя конденсаторного диэлектрика. Высокая термическая и химическая стабильность Pt обеспечивает хороший электрический контакт с различными материалами.

Процесс спекания проводился в два этапа. На первой стадии образцы MLC медленно нагревали со скоростью 50°C/h и затем обжигали при 600°C в течение 2 h. На втором этапе образцы MLC подвергали обжигу при 1310°C в течение 1 h в герметичном платиновом тигле в атмосфере оксида свинца для предотвращения потерь

свинца. Внешние электроды из серебра толщиной $20\ \mu\text{m}$ наносились на противоположные торцы MLC-структур с последующим вжиганием при 500°C . Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные образцы однофазны и имеют структуру перовскита [18].

Многослойные структуры PMN–PSN имели традиционную геометрию MLC [19–21] со следующими параметрами: средний размер $10.043 \times 7.67 \times 1.38\ \text{mm}$; количество слоев 22; средняя толщина внутренних керамических слоев $60\ \mu\text{m}$; средняя толщина Pt электродов $3.5\ \mu\text{m}$.

3. Экспериментальная методика

Для наблюдения и диагностики предпробойного состояния MLC-структур использовалась установка, разработанная и реализованная для исследования пиро- и электрокалорических эффектов в сегнетоэлектриках в произвольных условиях теплообмена [17,22]. Суть предлагаемого метода, как отмечалось выше, состоит в регистрации быстрых флуктуаций температуры образца, связанных с дополнительными источниками его разогрева из-за явлений частичного электрического пробоя исследуемых структур.

Новый тип радиационных датчиков на основе неохлаждаемых фотодиодов $\text{Al}^{\text{III}}\text{V}$, чувствительных в среднем ИК-диапазоне ($2\text{--}5\ \mu\text{m}$) (MIR-сенсоры, [22]) обеспечивает возможность бесконтактного измерения температуры поверхности образца с точностью не хуже $50\ \text{mK}$ при высоком временном разрешении ($\sim 1\ \text{ms}$). Точность измерений колебаний температуры повышается с ростом температуры образца от $50\ \text{mK}$ при измерениях в области 20°C до $5\ \text{mK}$ в области 100°C и до $1\ \text{mK}$ при температурах выше 200°C , что связано с особенностями радиационного метода и выбранной длины волны измерения ($4.2 \pm 0.2\ \mu\text{m}$) [22]. Это позволяет осуществлять непрерывный мониторинг температурного отклика поверхности исследуемого образца при различных формах и амплитудах электрического воздействия. Регистрируемое при этом „симметричное“ изменение температуры образца при приложении/снятии электрического поля соответствует количественной характеристике электрокалорического эффекта — разности температур δT , определяемой выражением [15]:

$$|\delta T| = \int_{E1}^{E2} \frac{T}{\rho \cdot C_p(E, T)} \cdot \left(\frac{\partial P(E)}{\partial T} \right)_E dE$$

$$\cong \frac{T}{\rho} \int_{E1}^{E2} \frac{1}{C_p(E, T)} p(E) dE, \quad (1)$$

где $C_p(E, T)$ — удельная теплоемкость, ρ — плотность материал образца, T — температура, E — напряженность электрического поля, $P(E, T)$ — поляризация, $p(E) = \left(\frac{\partial P(E)}{\partial T} \right)_E$ — пирозлектрический коэффициент.

В то же время, нарушение симметричности электрокалорического отклика, наблюдение быстрых флуктуаций температуры образца свидетельствуют о наличии дополнительных источников его разогрева, в частности, обусловленных явлениями частичного пробоя диэлектрика. Подчеркнем еще раз, что возможность фиксации таких явлений и измерений их количественных характеристик обусловлена исключительно использованием бесконтактных безынерционных высокочувствительных фотодиодных температурных сенсоров с высоким быстродействием.

Для предотвращения электрического пробоя по торцам MLC-образцы обрабатывались по периметру силиконовым маслом. На свободные от электродов поверхности MLC-структур наносился поглощающий материал для увеличения излучающей способности образцов и повышения точности измерения их температуры радиационным методом.

4. Экспериментальные результаты

Величина электрокалорической разности температуры δT определялась по переходной характеристике температурного отклика образца [22] при подаче на него электрического поля E в виде последовательности прямоугольных импульсов различной амплитуды и длительностью несколько секунд. При этом, одновременно детектировались, оцифровывались и передавались на компьютер сигналы радиационного датчика температуры и напряжения на образце. Пример эксперимента по мониторингу температуры образца MLC#1 приведен на рис. 1. На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости величины электрокалорической температуры δT для нескольких образцов из партии (100 штук) MLC-структур релаксора PMN–PSN с характеристиками,

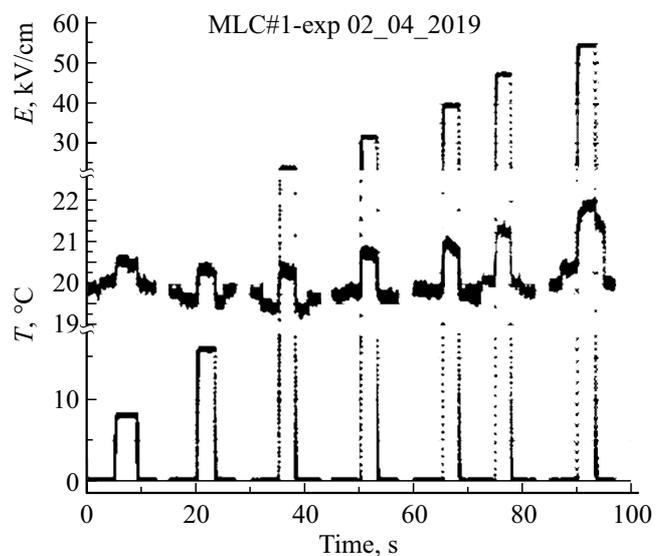


Рис. 1. Эпюры напряженности электрического поля E и электрокалорического отклика образца MLC#1 сегнетоэлектрика релаксора PMN–PSN при температуре 20°C .

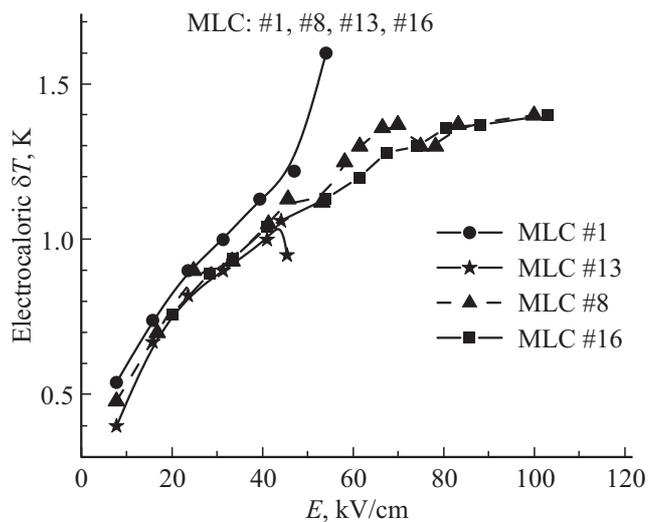


Рис. 2. Электрокалорическая разность температур δT в зависимости от приложенного электрического поля для различных образцов MLC-структур сегнетоэлектрика–релаксора PMN–PSN из одной партии.

представленными в разделе 2. Из рис. 2 видно, что все MLC-структуры ведут себя практически одинаково до 50 kV/cm , показывая предсказуемый монотонный рост значения электрокалорической разности температур δT в соответствии с выражением (1) до величины 1.1 K при увеличении приложенного напряжения. При дальнейшем увеличении поля, примерно 20% структур пробились (см., например, MLC#13, на рис. 2). Наилучшим образом выражению (1) соответствует экспериментальная зависимость $\delta T(E)$ для MLC#16, взятая за базовую для этой серии. Для образца MLC#16 была достигнута максимальная величина пробойной напряженности поля $E_{bd} = 120 \text{ kV/cm}$. Это значение соответствует теоретическим оценкам для пробойного напряжения

образца PMN–PSN толщиной $60 \mu\text{m}$, выполненным на основе модели [5] для значения диэлектрической проницаемости материала $\epsilon_r \geq 15000$. Большинство других образцов (см., например, MLC#8 и MLC#16 на рис. 2) демонстрировали отклонения от монотонного роста зависимости $\delta T(E)$. При этом, все наблюдаемые флуктуации δT соответствовали завышенному значению электрокалорической разности температур. Для некоторых образцов (см., например, MLC#1 на рис. 2) после резкого увеличения δT до 1.6 K при повышении напряженности поля до 55 kV/cm наблюдался пробой. Однако, проанализировав формы электрокалорического отклика MLC#1 при различных напряженностях поля E (см. рис. 1), можно прийти к заключению, что величина $\delta T = 1.6 \text{ K}$ при $E = 55 \text{ kV/cm}$ не является связанной исключительно с ЕСЕ, поскольку искаженная форма отклика свидетельствует о явно выраженном дополнительном разогреве. Как наглядно видно из эпюр электрокалорического отклика образца MLC#1, представленных на рис. 1, подобные искажения формы не наблюдаются при более низких электрических полях. В ряде случаев (см., например, MLC#8 на рис. 2) после незначительных отклонений значений δT на 5–10% (в сторону увеличения) зависимость $\delta T(E)$ „возвращалась“ к типичному для данной серии образцов виду. Отметим, что этот образец также продемонстрировал высокое значение поля пробоя $E_{bd} \sim 120 \text{ kV/cm}$.

Подробный анализ формы временного электрокалорического отклика (переходной характеристики) образца MLC#8 при приложении электрического поля в виде прямоугольного импульса разной амплитуды показал наличие резких всплесков температуры в течение времени приложения поля при $E \geq 50 \text{ kV/cm}$ (см. рис. 3). Из рис. 3 хорошо видно, что с увеличением напряженности поля, амплитуда температурных всплесков увеличивается. Они возникают сначала на фронтах импульса поля при $E = 60 \text{ kV/cm}$. При дальнейшем увеличении

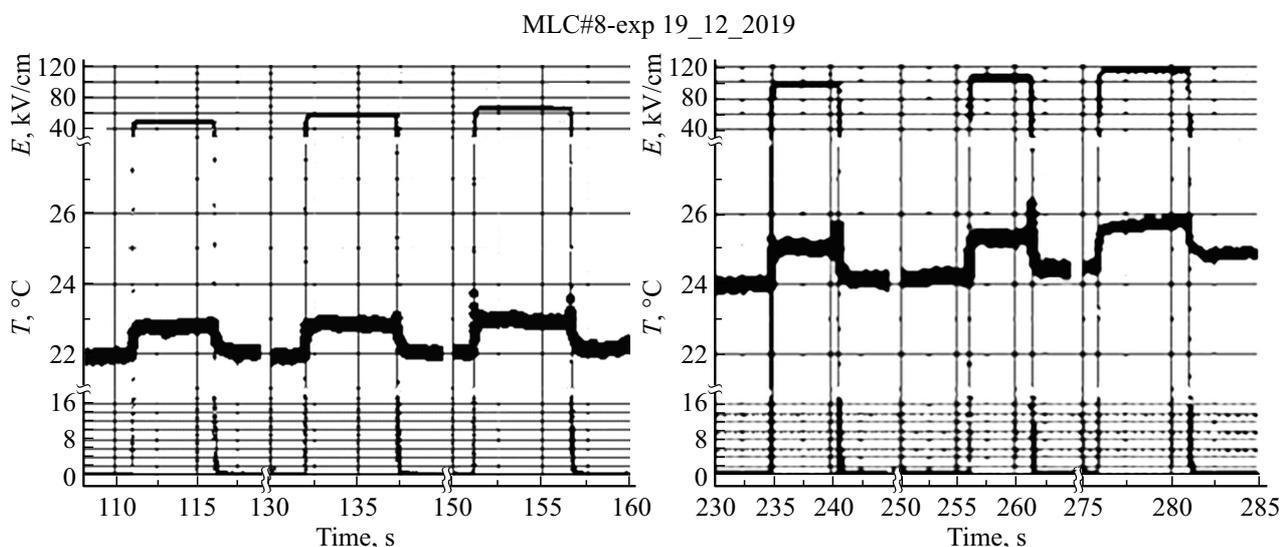


Рис. 3. Временные эпюры электрокалорического отклика образца MLC#8 сегнетоэлектрика–релаксора PMN–PSN.

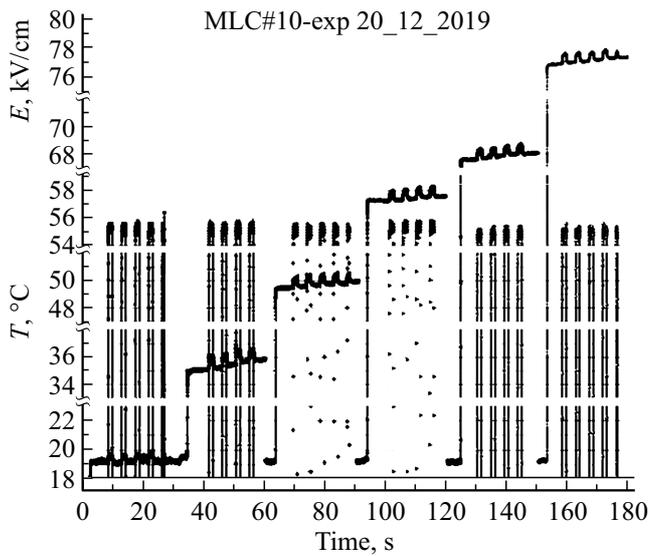


Рис. 4. Эпюры электрокалорического отклика образца MLC#10 сегнетоэлектрика-релаксора PMN–PSN при величине напряженности электрического поля $E = 55 \text{ kV/cm}$ и изменении температуры образца от 19 до 77°C .

напряженности вплоть до $E = 100 \text{ kV/cm}$, наблюдается преимущественное увеличение амплитуды всплеска на падающем фронте. При этом на плоских участках импульсов поля нарастания температуры образца не происходит, что свидетельствует об отсутствии тока проводимости, возникновение которого даже при малых его значениях сопровождается выделением тепла и, следовательно, линейным ростом температуры. При увеличении E до 120 kV/cm наблюдается небольшой нагрев образца слабыми токами проводимости, приводящий к асимметрии электрокалорического отклика, и при дальнейшем небольшом нарастании поля наблюдается пробой. Наблюдаемая длительность всплесков (единицы миллисекунд) в данных экспериментах ограничивалась быстродействием температурного MIR-сенсора, которое составляло 2.1 ms . Очевидно, что наличие даже таких кратковременных всплесков, а также разогрев, связанный с появлением слабых токов проводимости, не приводящих к пробую, может вызывать заметные ошибки в измерениях δT , выполняемых инерционными датчиками температуры типа контактных термометров [22] или интегральным (калориметрическим) методом.

Наблюдаемый характер временных зависимостей электрокалорического отклика $\delta T(E)$ хорошо согласуется с моделью частичных разрядов и с экспериментами по их диагностике, рассмотренных в [7,8]. Он свидетельствует, в частности, о возможном наличии внутренних дефектов структуры материала, которые впоследствии развиваются в эмиссионные центры предпробойного состояния образцов.

Экспериментальные исследования зависимости $\delta T(E)$ образцов MLC-структур сегнетоэлектрика-релаксора PMN–PSN и анализ формы переходной характеристики их электрокалорического отклика проводились при

различных температурах образца в диапазоне от 20 до 80°C . Пример эксперимента по мониторингу температуры образца MLC#10 при величине напряженности электрического поля $E = 55 \text{ kV/cm}$ и изменении температуры образца от 19 до 77°C представлен на рис. 4. Эксперименты показали, что величина δT в этом диапазоне практически не зависит от температуры и для данного образца составляет $\sim 1 \text{ K}$. Однако, появление всплесков на переходной характеристике электрокалорического отклика при увеличении температуры выше 70°C регистрируется при меньших величинах напряженности электрического поля, и соответственно, значение пробивной напряженности E_{bd} снижается с ростом температуры образца, что также согласуется с результатами, полученными различными авторами [см. обзор 7 и ссылки в нем].

5. Заключение

Метод исследования динамики электрокалорического отклика, основанный на прямых измерениях температуры образца бесконтактным быстродействующим MIR-сенсором открывает широкие возможности не только для изучения природы ЕСЕ, повышения точности и надежности измерений количественных характеристик и динамики ЕСЕ, но также для диагностики предпробойных состояний как электрокалорических материалов, так и „обычных“ диэлектриков при воздействии сильных электрических полей.

Продемонстрировано существование выбросов температуры на переходной характеристике электрокалорического отклика MLC-структур сегнетоэлектрика-релаксора PMN–PSN, которое хорошо согласуется с известными моделями частичного разряда в диэлектриках. Показано, что такие флуктуации являются чувствительной характеристикой предпробойного состояния MLC-структур. Повторение частичных разрядов приводит к быстрому электрическому старению образца с последующим пробоем при полях $E < E_{bd}$. По результатам исследования электрокалорического отклика партии из 10 MLC-образцов показано, что предпробойные явления возникают при величинах напряженности поля, соответствующего $\sim 1/2$ ожидаемого значения E_{bd} для рассматриваемого сегнетоэлектрического материала. Отмечается, что наличие этих явлений может приводить к завышению экспериментальных значений электрокалорического отклика при использовании инерционных датчиков температуры или интегральных (калориметрических) методов исследования электрокалорического эффекта.

Финансирование работы

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 18-02-00394.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта и интересов.

Список литературы

- [1] Г.И. Сканава. Физика диэлектриков (область сильных полей). Изд-во физматлит. М. (1958). 909 с.
- [2] Р.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. Теория диэлектриков. Энергия, М.-Л. (1965). 344 с.
- [3] Г.А. Воробьев, Ю.П. Похолков, Ю.Д. Королев, В.И. Меркулов. Физика диэлектриков (область сильных полей). Изд-во Томского политехн. ун-та. (2011). 245 с.
- [4] Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. Электротехнические материалы. Энергоатомиздат. Л. (1985). 304 с.
- [5] C. Neusel, G.A. Schneider. J. Mech. Phys. Solids. **63**, 201 (2014).
- [6] A.V. Livshits. Systems. Methods. Technologies **2**, 22, 84 (2014).
- [7] Peter H.F. Morshuis. IEEE Transact. Dielectrics and Electr. Insulation **12**, 905 (2005).
- [8] M. Refaey, A.A. Hossam-Eldin, T. Negm. Proc. MEPCON, IEEE (2016).
- [9] Pia-Kristina Fischer, Gerold A. Schneider. J. Europ. Ceram. Soc. **38**, 4476 (2018).
- [10] Г.А. Воробьев. ФТТ **18**, 192 (1976).
- [11] Y. Liu, J.F. Scott, B. Dkhil. Appl. Phys. Rev. **3**, 031102 (2016).
- [12] S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, L.W. Martin. Nature Mater. **17**, 432 (2018).
- [13] X. Moya, N.D. Mathur, APL Mater. **4**, 063701 (2016).
- [14] Electrocaloric Materials: New Generation of Cooler / Ed. T. Correia, Q. Zhang. Springer. (2013). 253 pp.
- [15] X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur. Nature Mater. **13**, 439 (2014).
- [16] A. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. Science **311**, 1270 (2006).
- [17] Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова. ПЖТФ **45**, 7 (2019).
- [18] Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, А.А. Капралов, Г.А. Гаврилов, А.В. Сотников. ФТТ **60**, 1964 (2018).
- [19] S. Kar-Narayan, N.D. Mathur. Appl. Phys. Lett. **95**, 242903 (2009).
- [20] N.A.S. Smith, M.K. Rokosz, T.M. Correia. J. Appl. Phys. **116**, 044511 (2014).
- [21] S. Crossley, J.R. McGinnigle, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur. Appl. Phys. Lett. **104**, 082909 (2014).
- [22] G.Yu. Sotnikova, G.A. Gavrilov, A.A. Kapralov, K.L. Muratkov, E.P. Smirnova. Rev. Sci. Instrum. **91**, 015119 (2020).

Редактор К.В. Емцев