



## SPANNUNGS- UND FREQUENZABHÄNGIGKEIT VON MLCCS

Dr. René Kalbitz

**WÜRTH ELEKTRONIK** MORE THAN YOU EXPECT

## BIOGRAFIE / KONTAKTDATEN



**René Kalbitz, Ph.D.**

Produktmanager,  
Supercapacitors  
eiCap / eiRis Abteilung  
Kondensatoren und  
Widerstände



+4930 5480 702 114



rene.kalbitz@we-online.com

Würth Elektronik eiSos  
Competence Center Berlin,  
Volmerstraße 10, 12489 Berlin

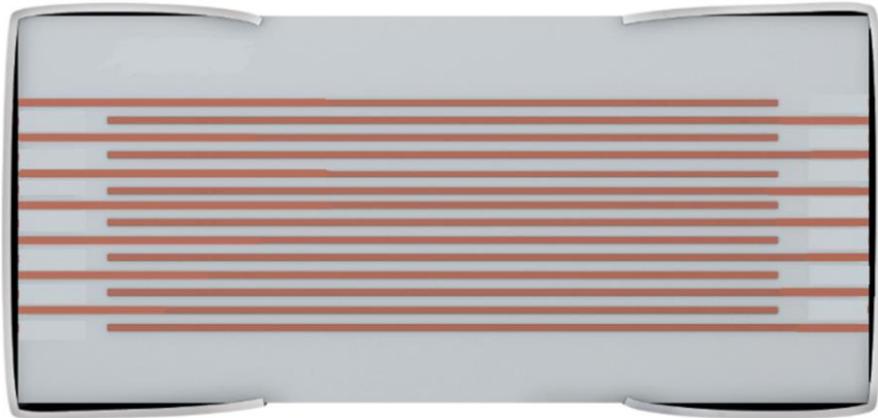


[www.we-online.com](http://www.we-online.com)

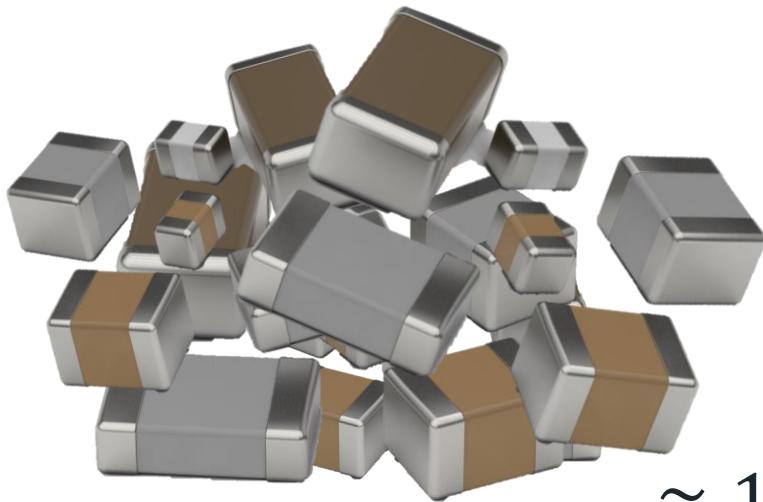
### **Hintergrund:**

- Erfahrung in
  - anwendungsorientierter Forschung
  - Entwicklung organischer Elektronik,
  - Polymeranalytik
- Verantwortlich für Superkondensatoren

## MOTIVATION



Mehrschichtige Keramikkondensatoren (MLCC) sind die gebräuchlichsten Kondensatoren



Unterschiedliche Klassen, definiert nach Material, Kapazität/Volumen, thermischer Stabilität

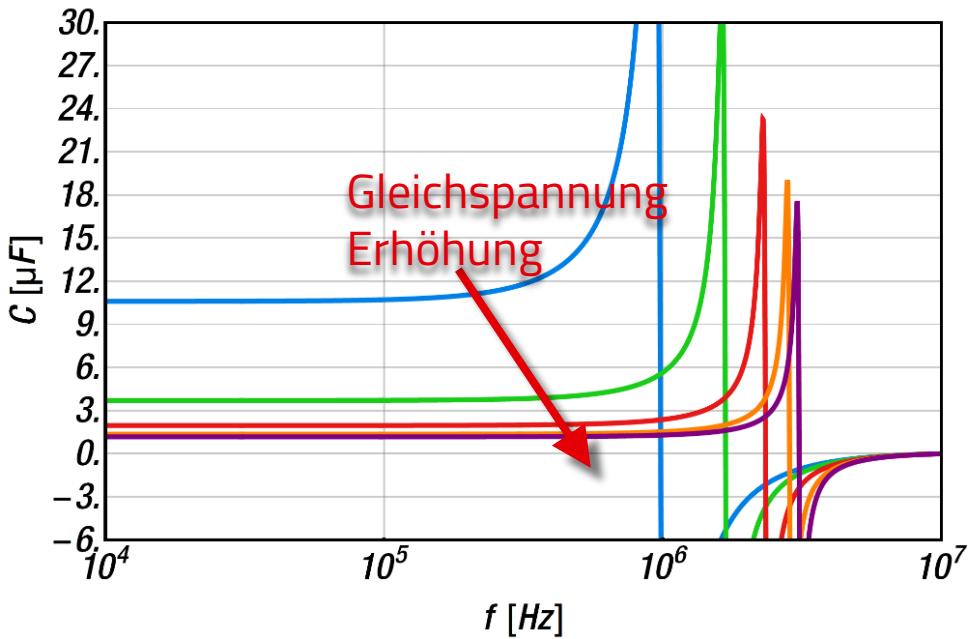
Am bekanntesten: Kondensatoren der Klasse 2

Hohe volumetrische Kapazität

Puffer- und Kopplungsanwendungen

$\approx 1000$  PN @ WE

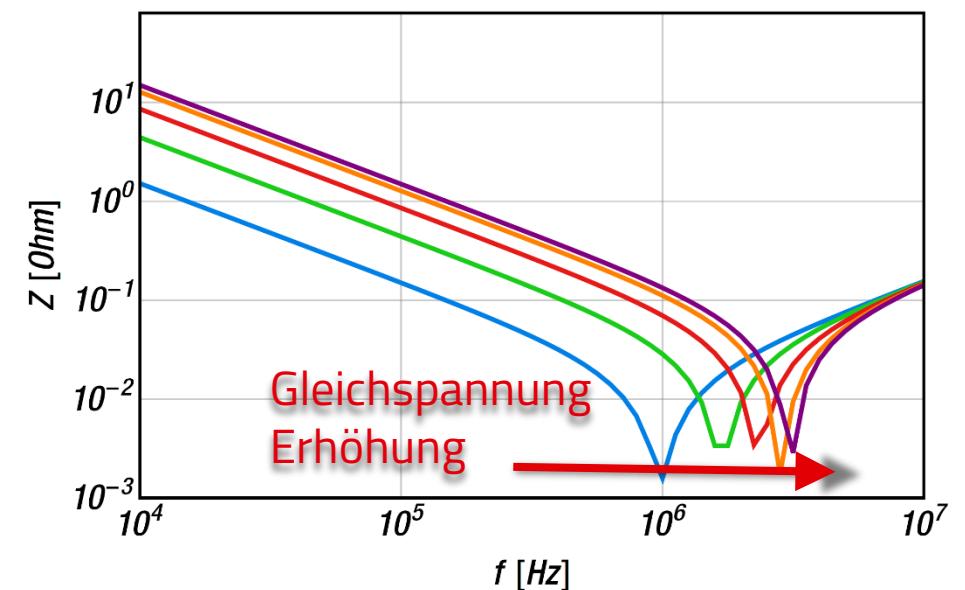
## MOTIVATION



- Gemessen 0V, 10 $\mu\text{F}$
- Gemessen 10V, 10 $\mu\text{F}$
- Gemessen 20V, 10 $\mu\text{F}$
- Gemessen 30V, 10 $\mu\text{F}$
- Gemessen 40V, 10 $\mu\text{F}$



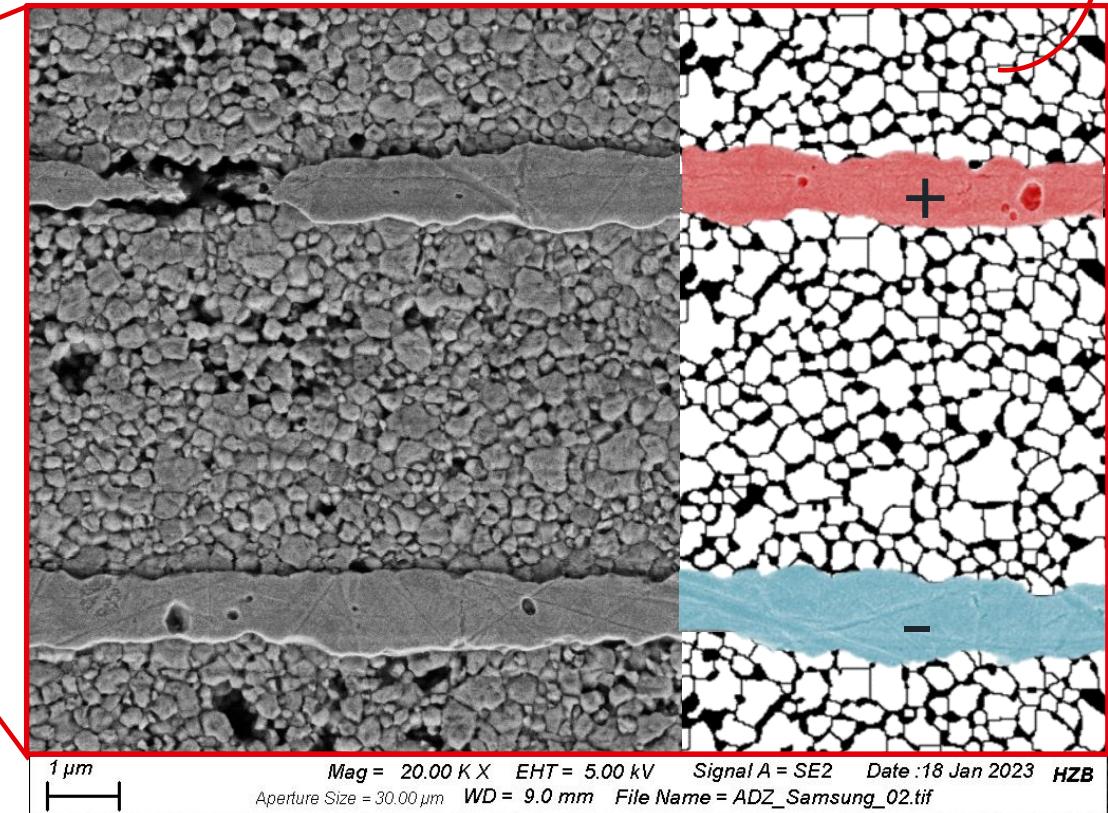
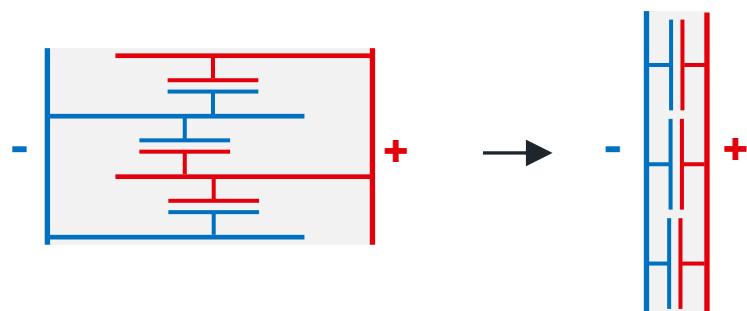
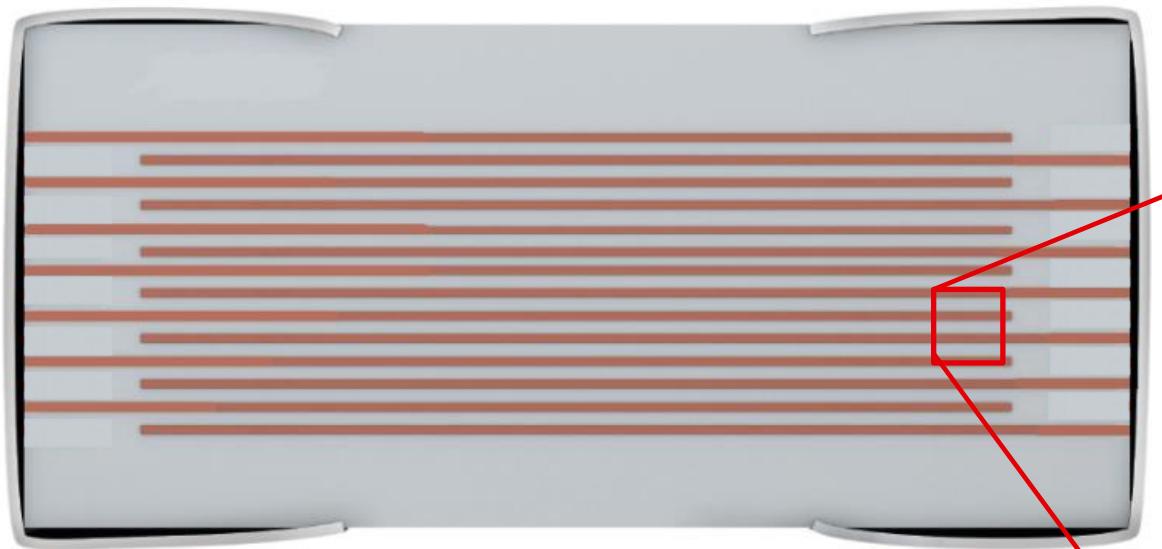
Keramikkondensatoren der Klasse 2 haben eine hohe Permittivität,  
ABER... die Kapazität nimmt mit zunehmender  
Gleichspannung ab



# OUTLINE

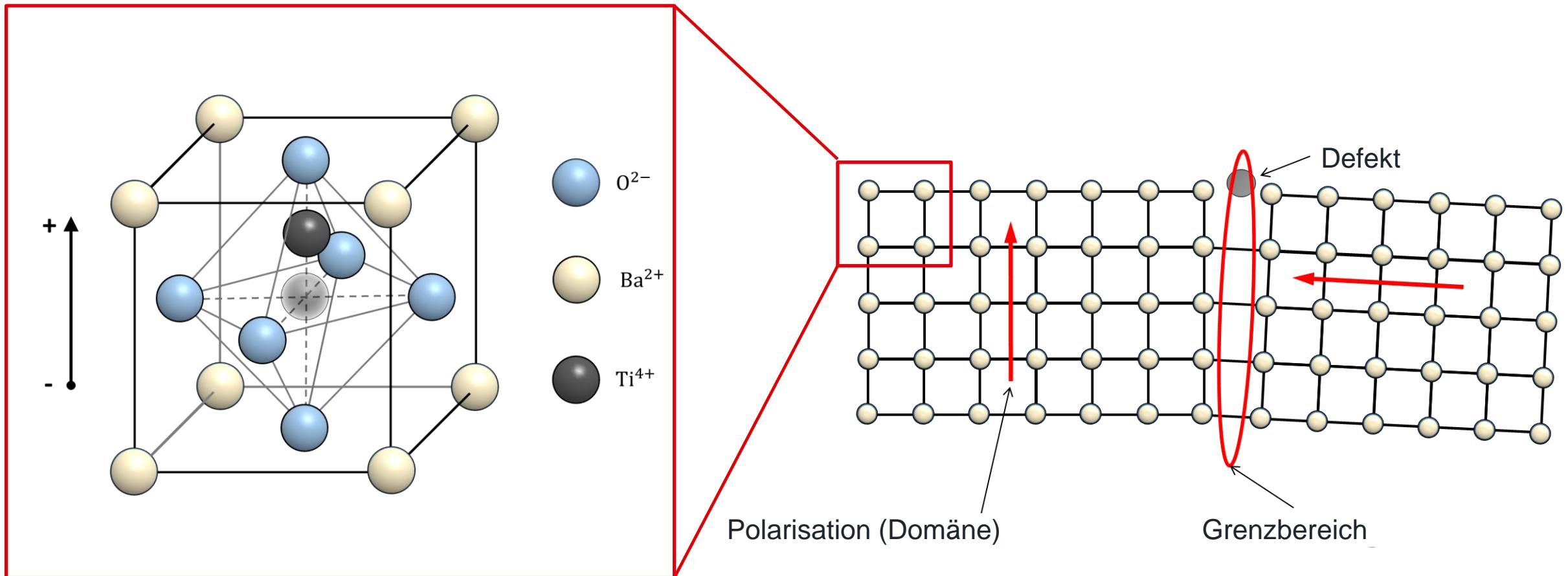
- Aufbau von MLCCs
- Materialanalyse von Bariumtitanat
- Lang- und Kurzzeitpolarisation
- Auswirkung auf die Kapazität, der Memory-Effekt
- Mathematisches Modell der ferroelektrischen Polarisation
  - frequenz- und spannungsabhängiges Modell
  - Implementierung: LTSpice

## MLCC-STRUKTUR



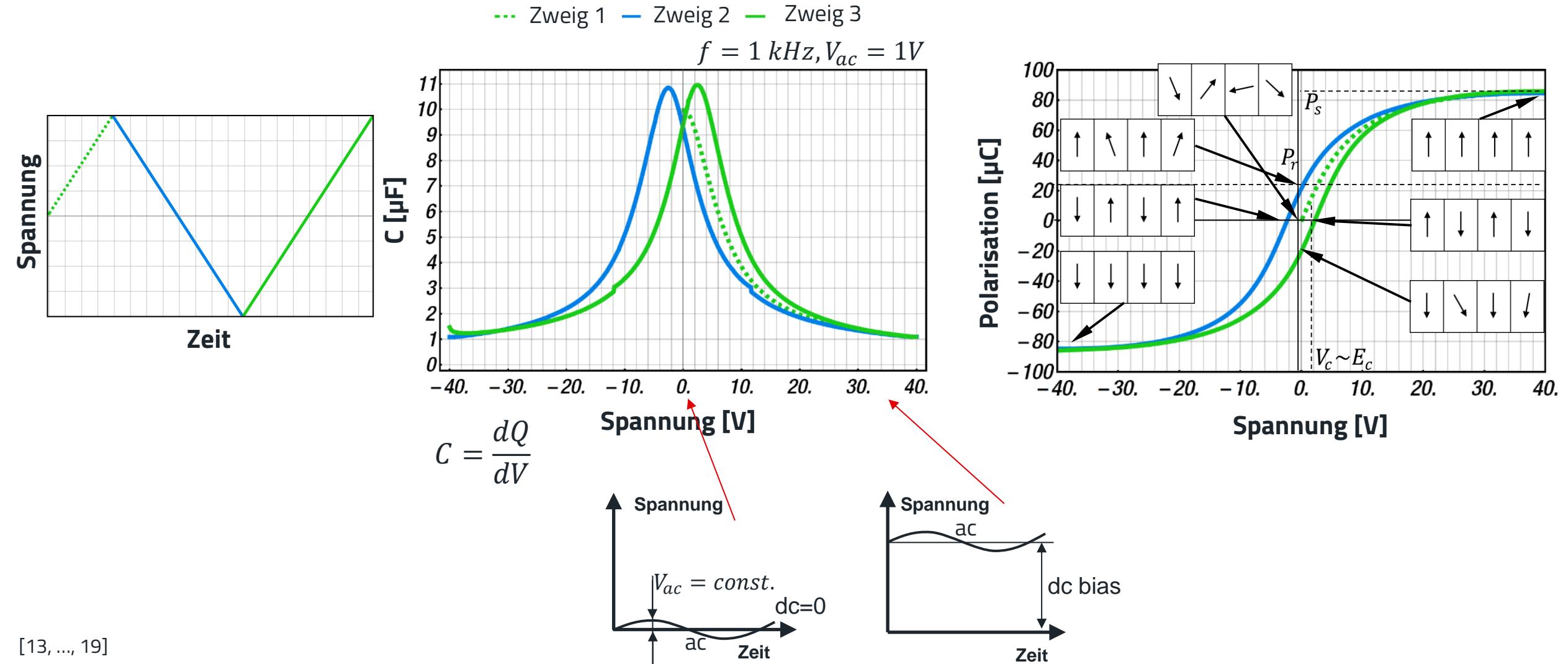
# FERROELEKTRIKA

Bariumtitanat, Elementarzelle

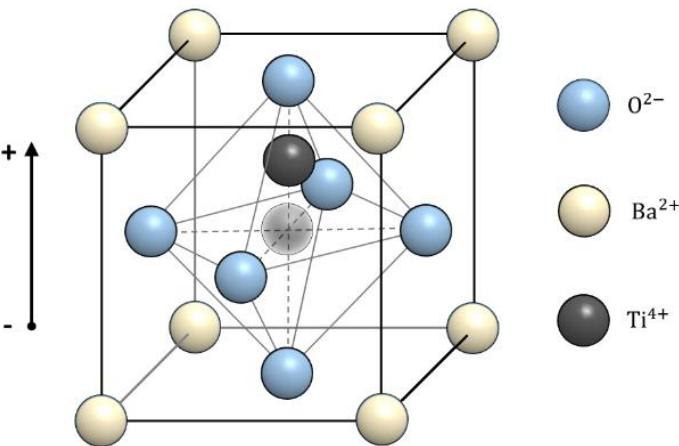


[1, ..., 12]

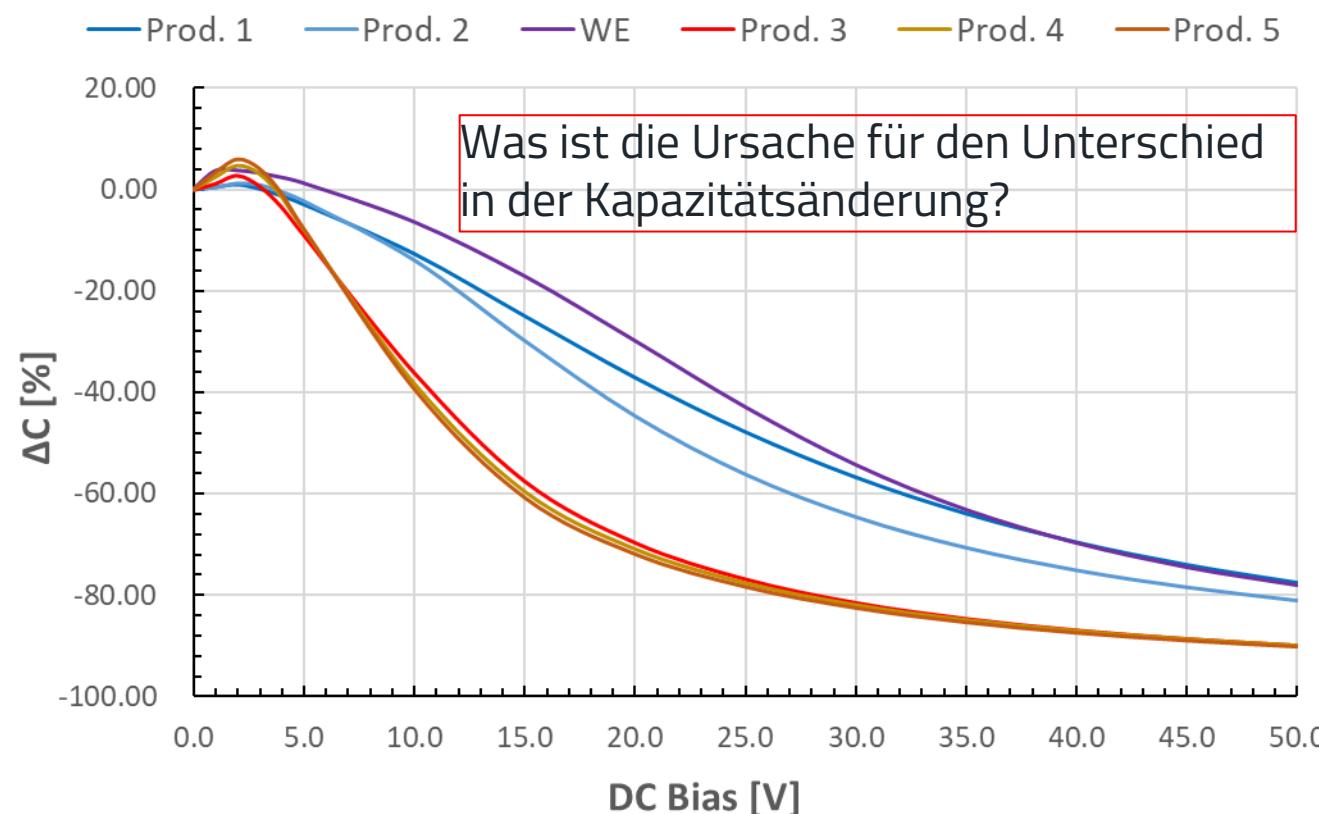
# INTERPRETATION VON KAPAZITÄTS-SPANNUNGSMESSUNGEN



# GLEICHSPANNUNGSEFFEKT



Auf  $\text{BaTiO}_3$  basierende MLCCs zeigen eine spannungsabhängige Kapazität.



Was ist die Ursache für den Unterschied  
in der Kapazitätsänderung?

- Keramik Class 2, X7R
- Kapazität 10 $\mu\text{F}$
- Nennspannung 50V
- Size Code 1210

WE, PN: 885012209073

# SEM-EDX BILD UND ELEMENTARANALYSE

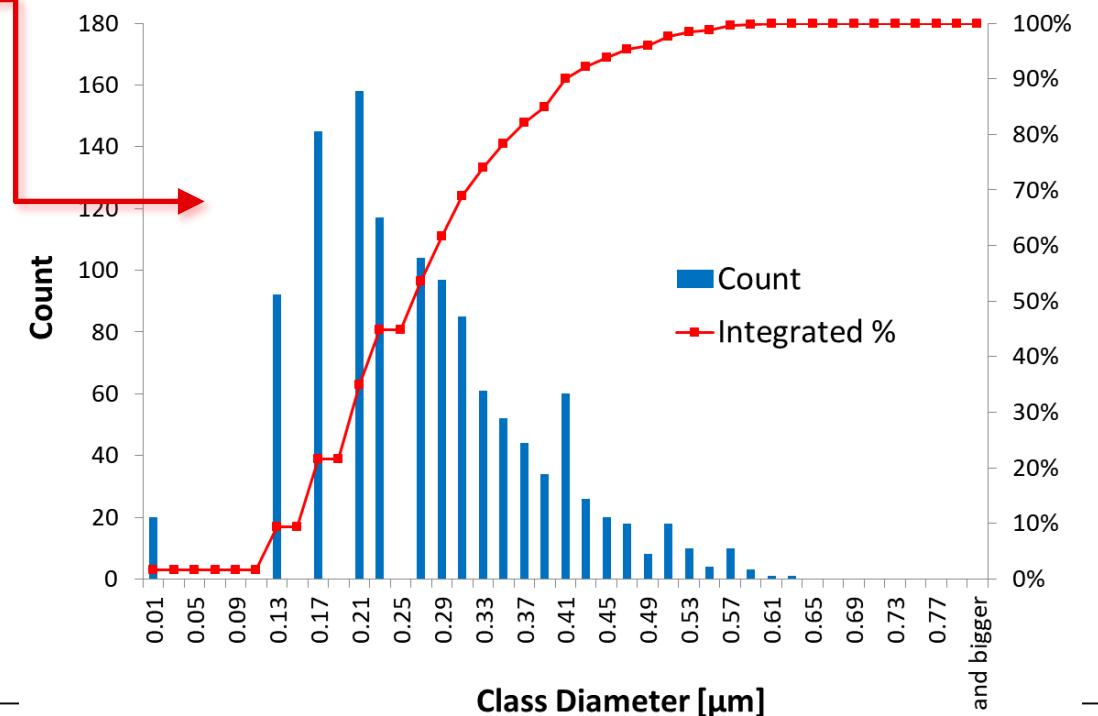
# Proben in Epoxidharz



# Partikelgröße

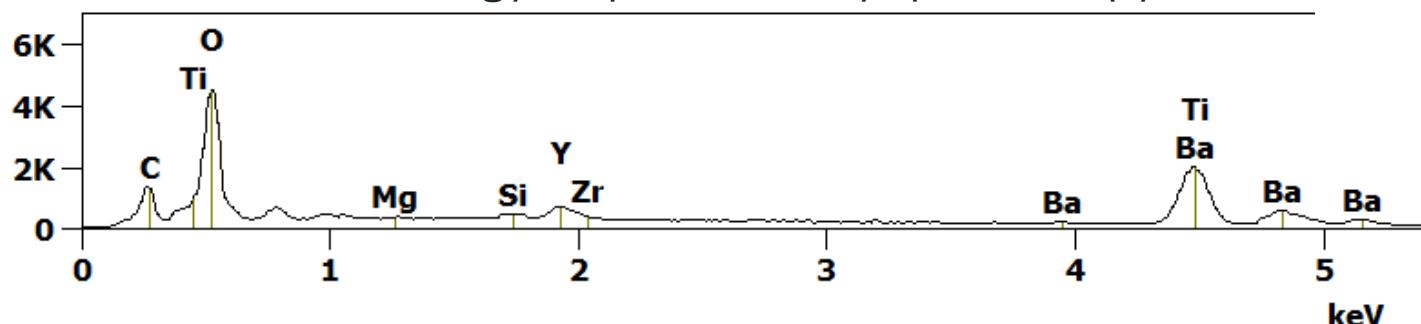
# Chemische Analyse

## Partikelgrößenverteilung

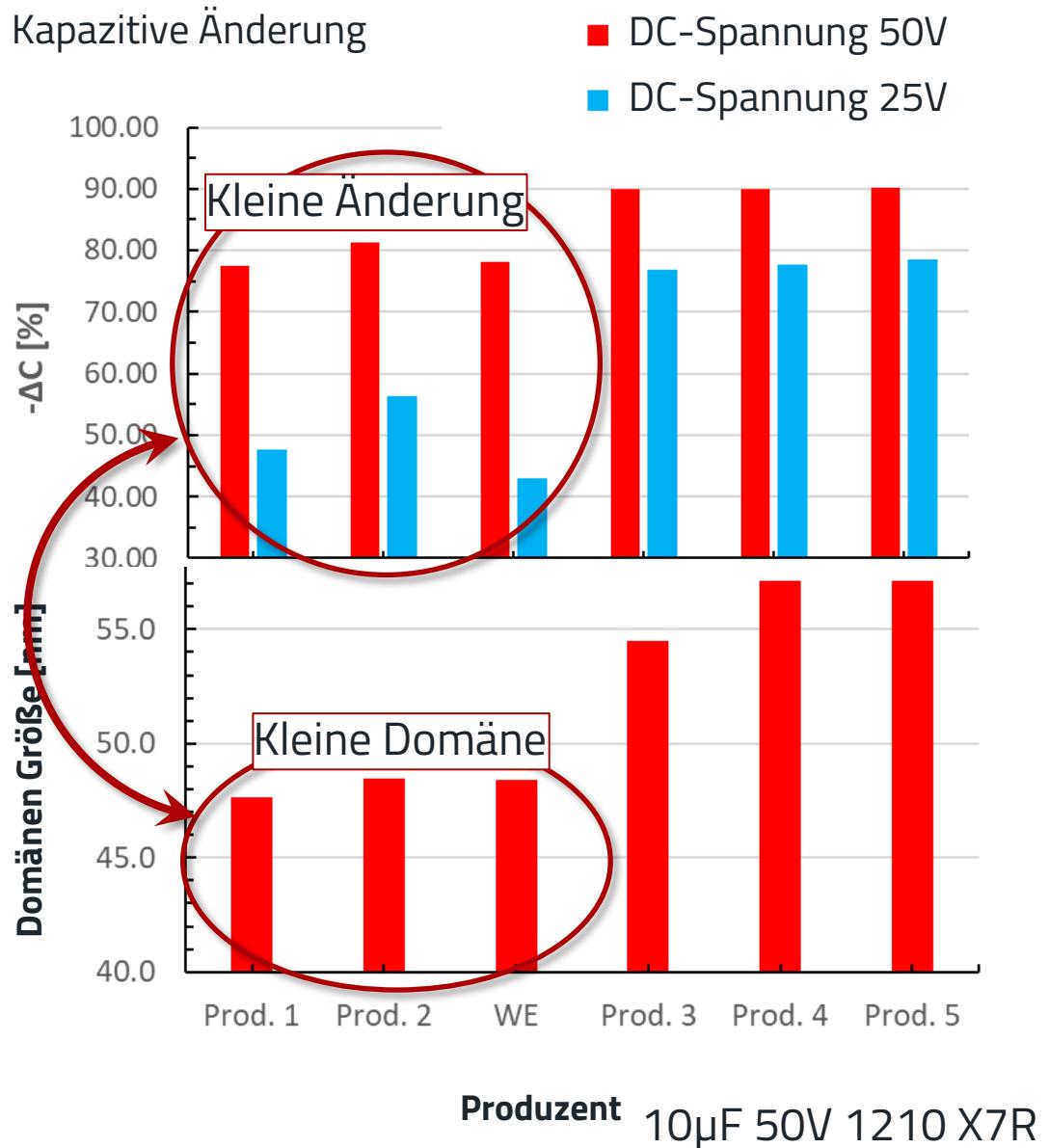
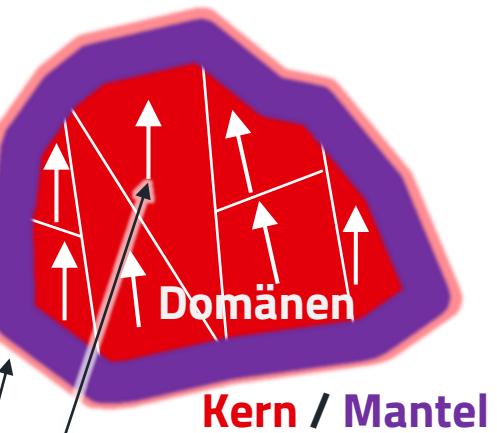
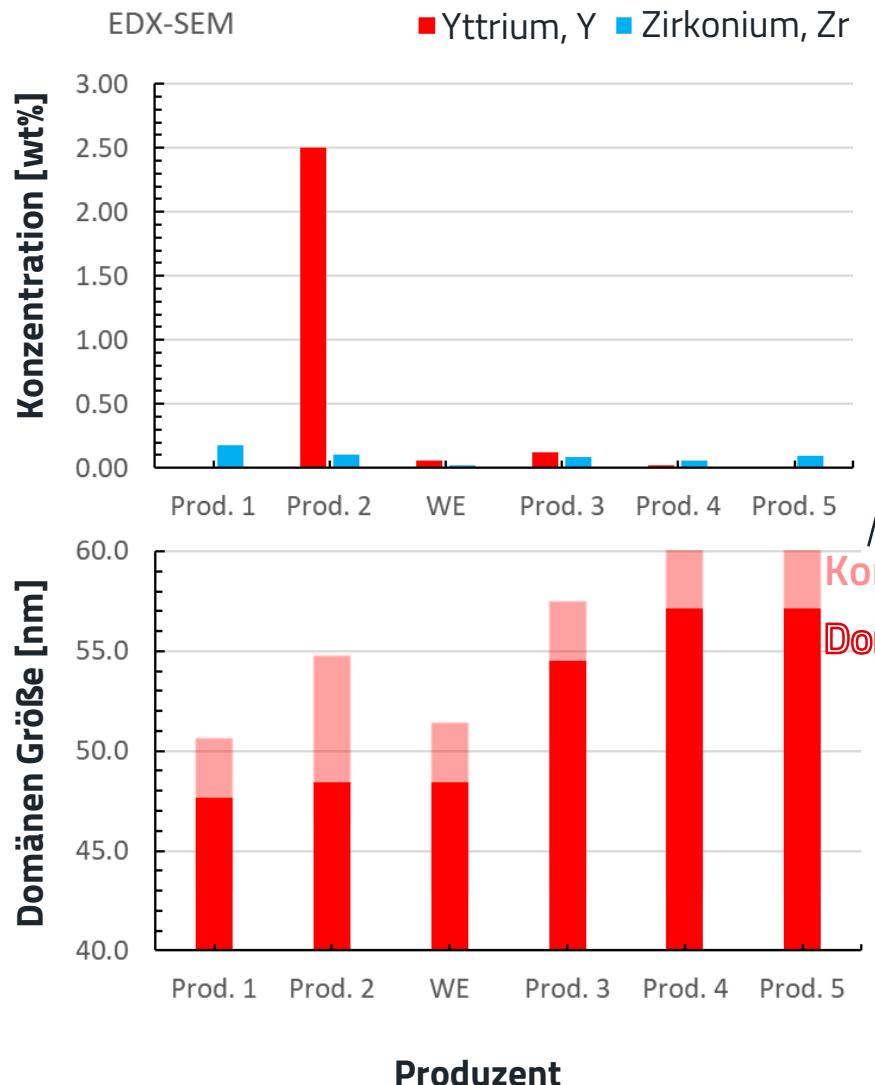


## Skalierung, Counts: 4482

## Energy-dispersive X-ray spectroscopy



# CORRELATE DOMAIN SIZE WITH CAPACITANCE CHANGE



# BIS JETZT...

Einführung der MLCC-Struktur, Bariumtitanat

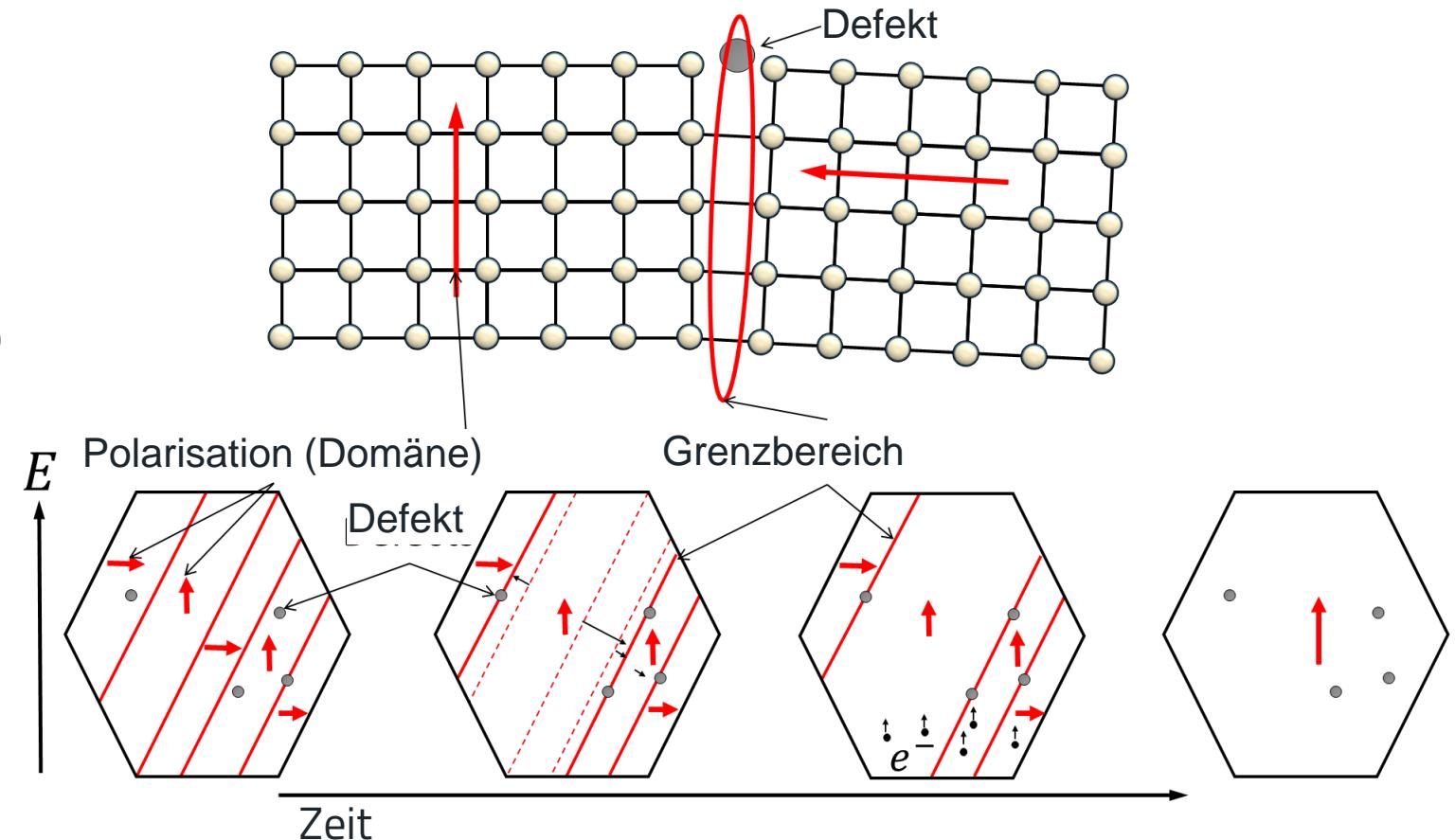
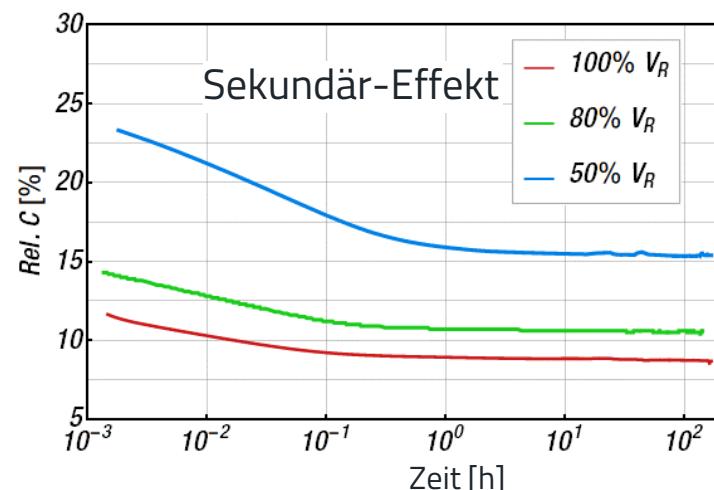
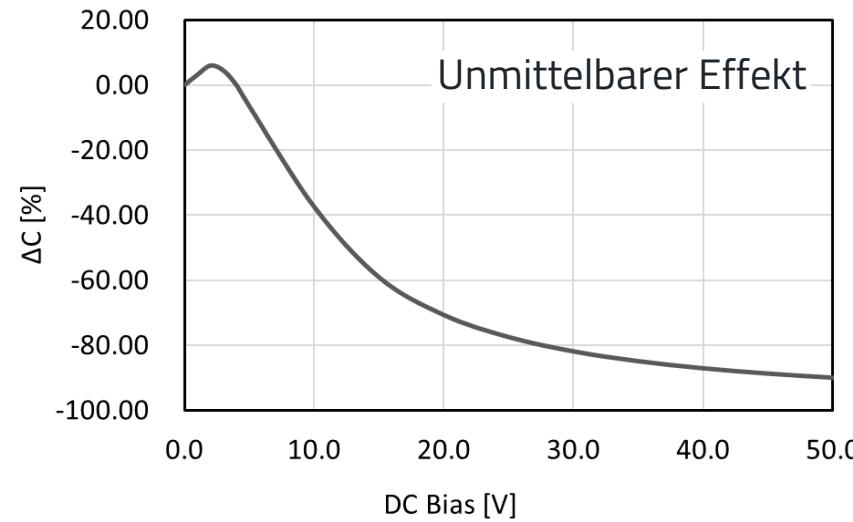
Erster Blick auf den DC-Bias-Effekt und seine Variationen

$\Delta C$  korreliert mit Domänengröße

.... Aber was ist der Effekt eines Langzeit-DC-Bias?

# KURZ- UND LANGZEIT-KAPAZITÄTS-SPANNUNGSMESSUNGEN

10 $\mu$ F 50V 1210 X7R



## DETAILS: KURZ- UND LANGZEIT-KAPAZITÄTS-SPANNUNGSMESSUNGEN

Verhältnis von Anfangs- und Endkapazität

$$C_{\infty} = C_i \left[ 1 + \frac{k}{2} \left( \tanh \left( 10 \frac{V - 0.7V_r}{V_r} \right) + 1 \right) - \frac{l}{2} \left( \tanh \left( 10 \frac{V - 0.25V_r}{V_r} \right) + 1 \right) \right]$$

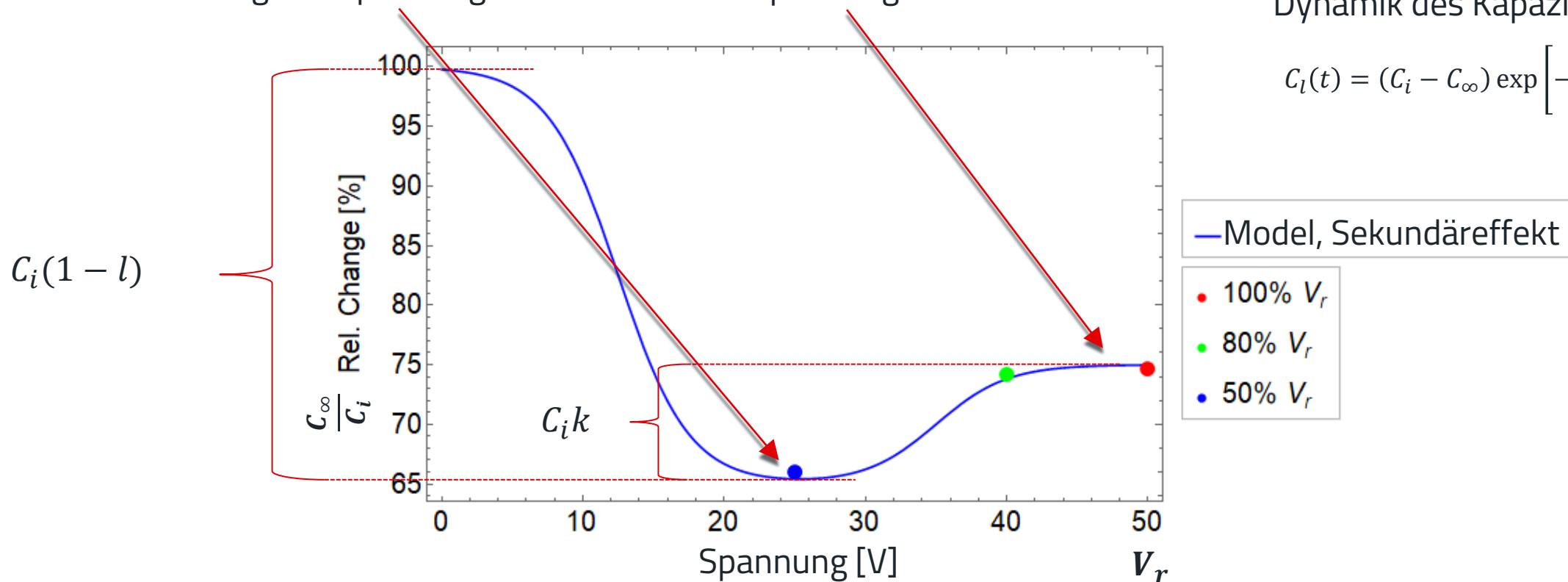
$C_i$ : unmittelbarer Kapazitätsabfall

Starker Rückgang bei niedrigerer Spannung

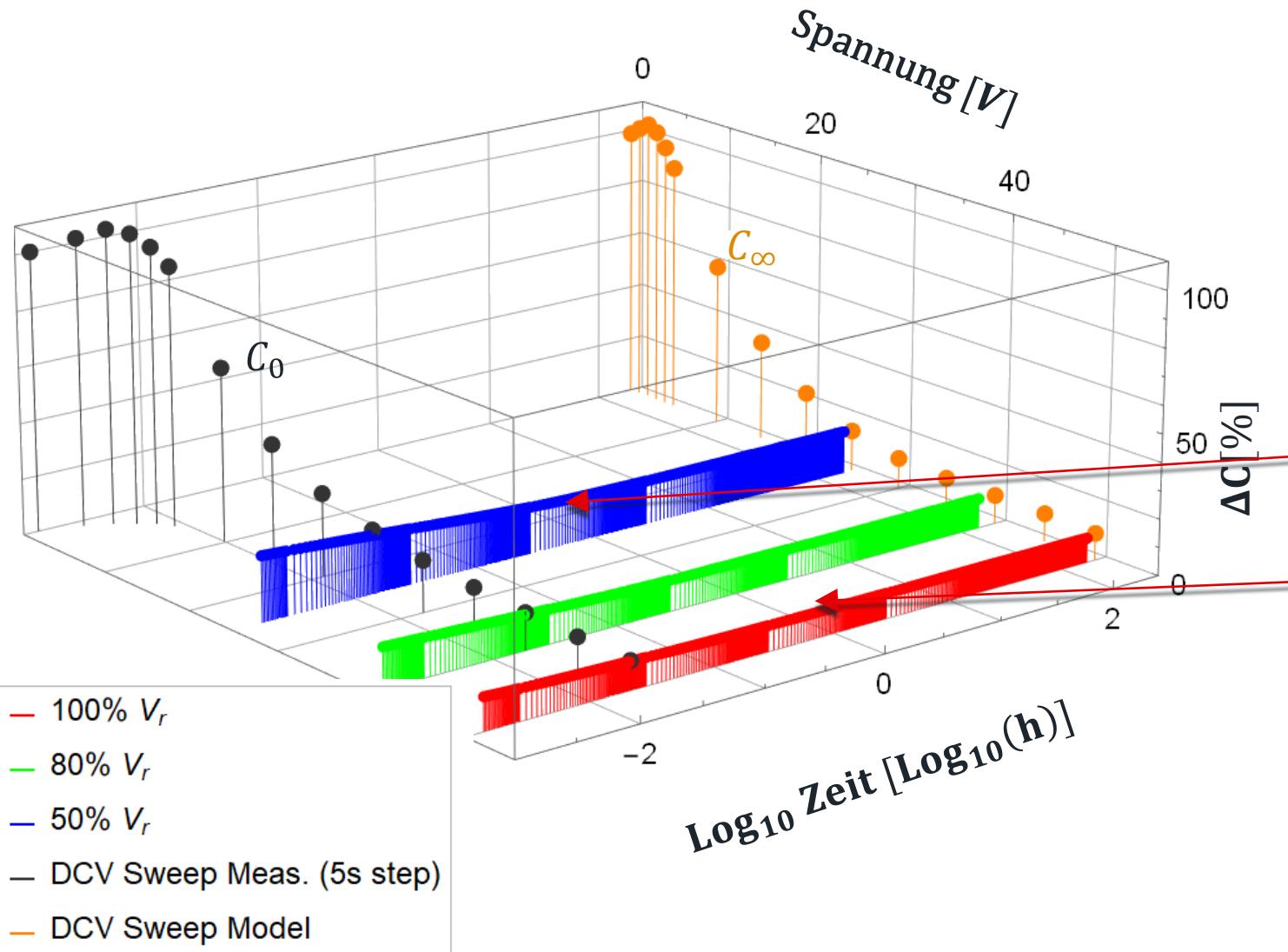
Reduzierter Rückgang bei hohen Spannungen

Dynamik des Kapazitätsrückgangs

$$C_l(t) = (C_i - C_{\infty}) \exp \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^{\alpha} \right] + C_{\infty}$$



## KURZ- UND LANGZEIT-KAPAZITÄTS-SPANNUNGSMESSUNGEN



Relativer Rückgang über lange Zeiträume:  
etwas stärker bei geringerer Spannung  
schwächer bei hoher Spannung

# BIS JETZT...

Einführung der MLCC-Struktur, Bariumtitanat

Erster Blick auf den DC-Bias-Effekt und seine Variationen

$\Delta C$  korreliert mit Domänengröße

Unterschiede zwischen unmittelbarer Wirkung und Alterung besprochen

... Was ist mit dem Modell?

# MATHEMATISCHES MODELL DER FERROELEKTRISCHEN POLARISATION

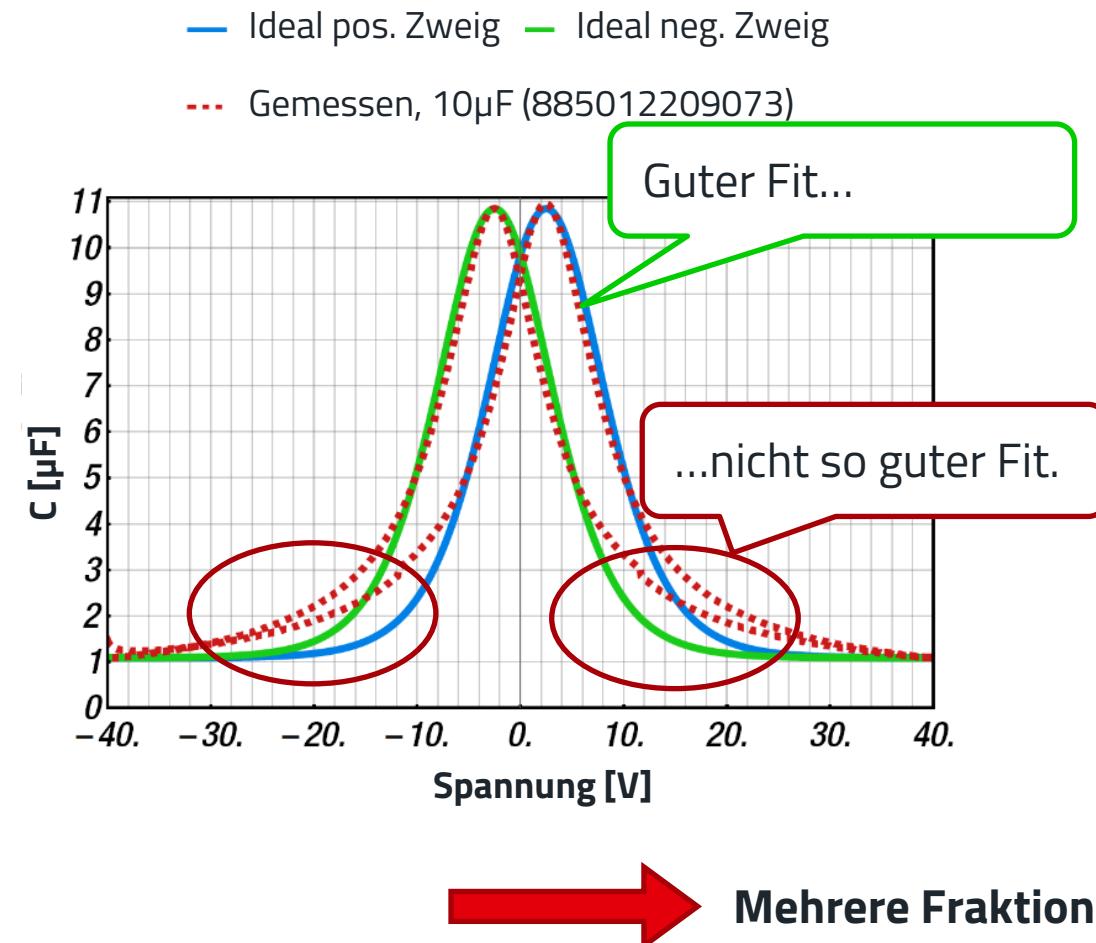
## Einzelne Fraktion

$$P^-(E) = P^+(-E)$$

$$P^+(E) \propto P_s \tanh\left(\frac{E - E_c}{2\delta}\right)$$

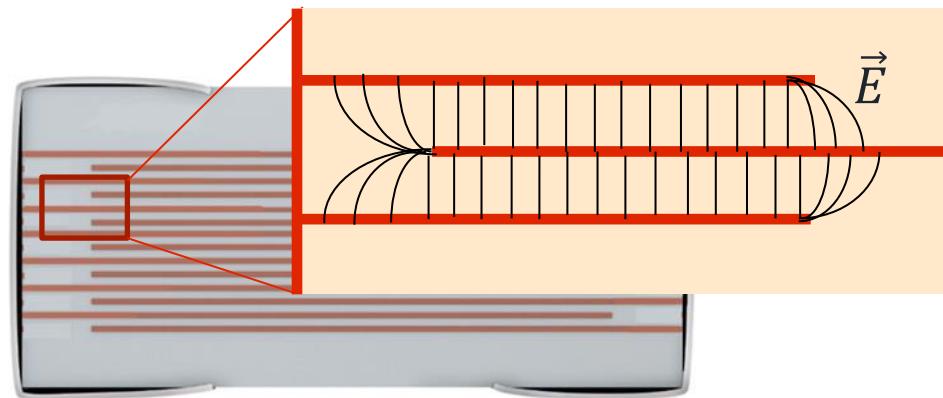
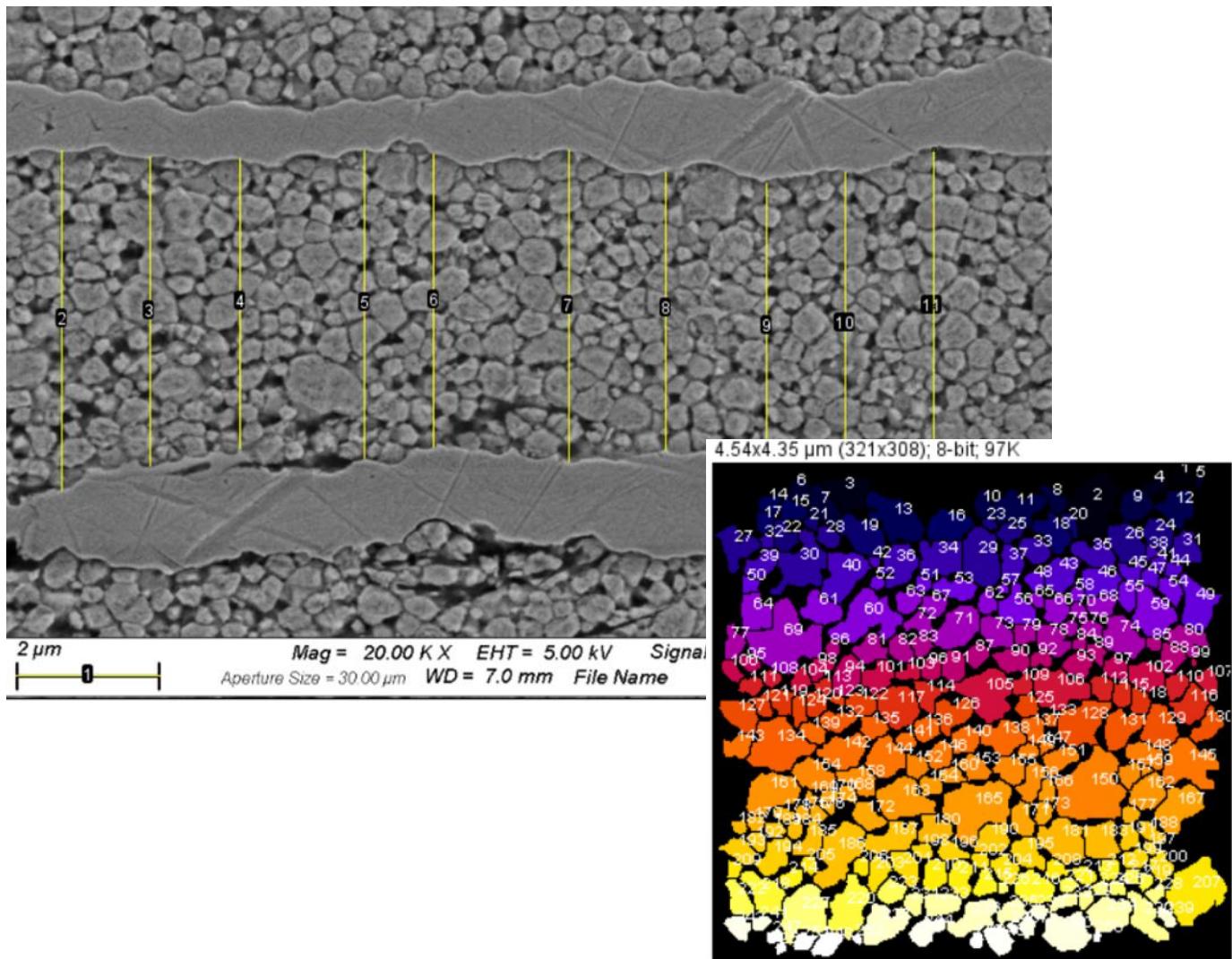
$$C_p = \frac{dP}{dV} \propto \operatorname{sech}^2\left(\frac{E - E_c}{2\delta}\right)$$

$$C = C_p + C_s$$



S.L. Miller et al., Modeling ferroelectric capacitor switching with asymmetric nonperiodic input signals and arbitrary initial conditions, Journal of Applied Physics, 70:2849-2860 (1991)

# AUFBAU VON MLCC



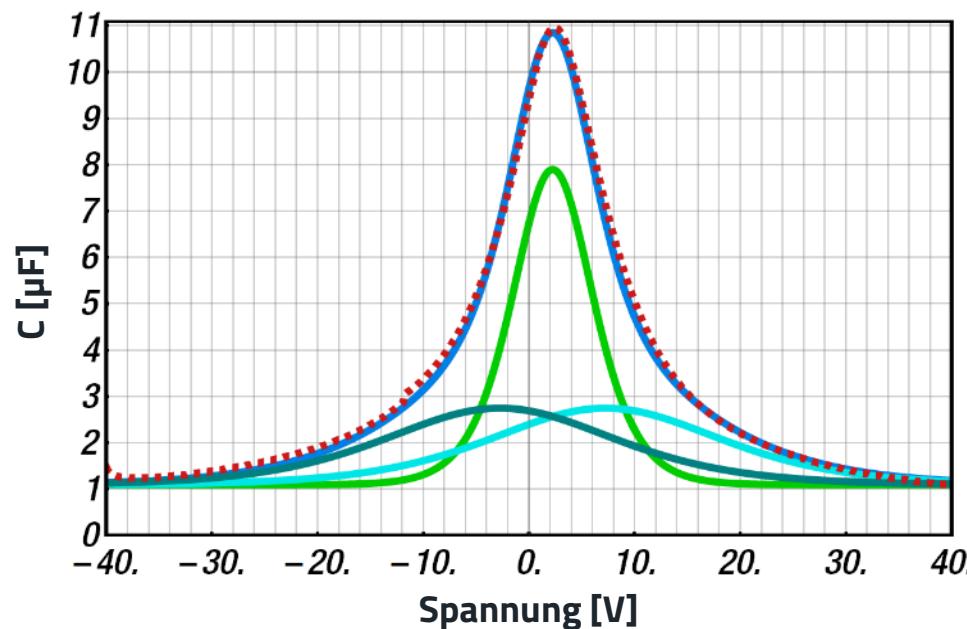
Material und  
Elektrodengeometrie  
... ist inhomogen

Verteilung von Spannungsabhängigkeiten

# MATHEMATISCHES MODELL DER FERROELEKTRISCHEN POLARISATION

## Mehrere Fraktionen

- Total      — Hauptanteil
- Sekundäre Anteile (rechts)      — Sekundäre Anteile (links)
- ... Gemessen,  $10\mu\text{F}$  (885012209073)



- Materialanteile und
- inhomogene Elektroden  
... werden durch die Summe berücksichtigt:

$$C_p = \sum_i a_i \operatorname{sech}^2\left(\frac{V - V_{ci}}{b_i}\right) ,$$

$$C = C_p + C_s$$

... was sich auf drei Summanden reduzieren lässt:

$$C_p = C_{\text{main}} + C_{\text{left}} + C_{\text{right}}$$

[24, 25]

## SO FAR...

Einführung der MLCC-Struktur, Bariumtitanat

Erster Blick auf den DC-Bias-Effekt und seine Variationen

Bezogen auf die Domänengröße

Diskussion der Unterschiede zwischen unmittelbarem Effekt und Alterung

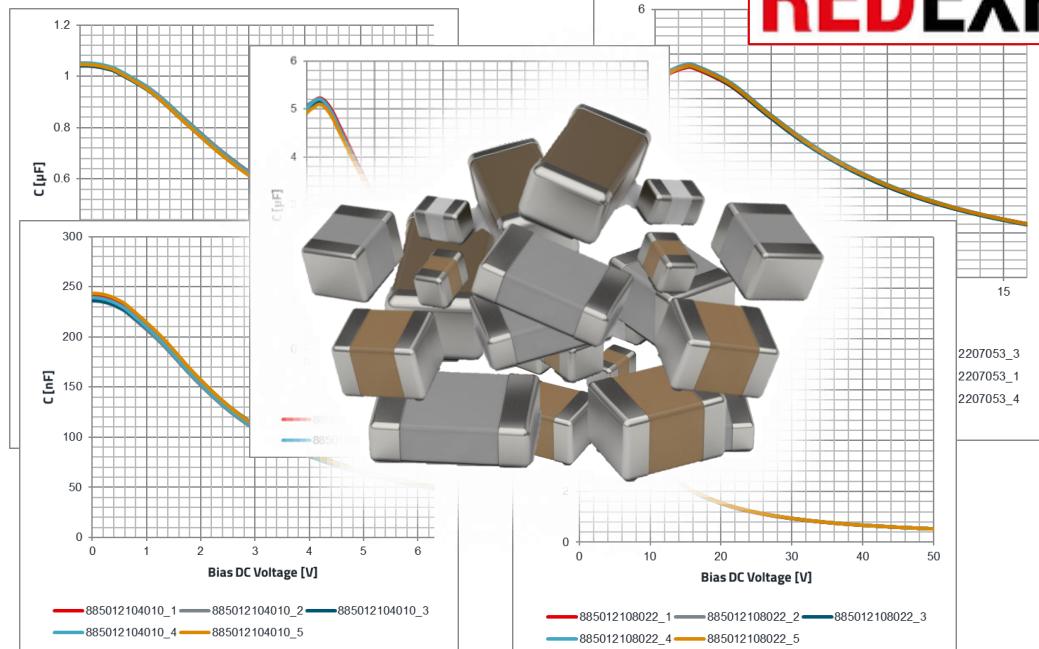
Einführung eines Modells basierend auf messbaren und  
physikalisch bedeutsamen Parametern

.... Na ja, großartig, aber das ist immer noch eine komplizierte Berechnung.

... Wie soll das helfen?

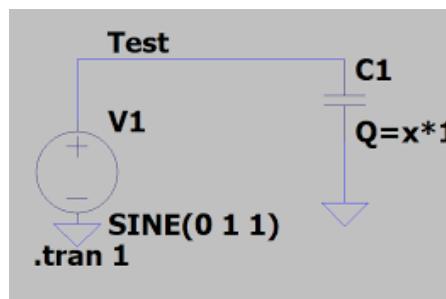
# IMPLEMENTIERUNG: LTSPICE

**REDEXPERT**



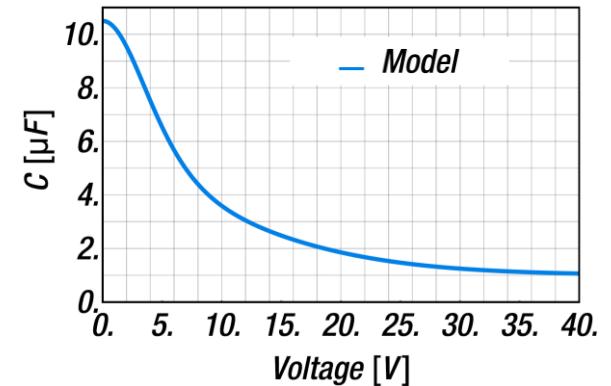
<https://redexpert.we-online.com>

Fit

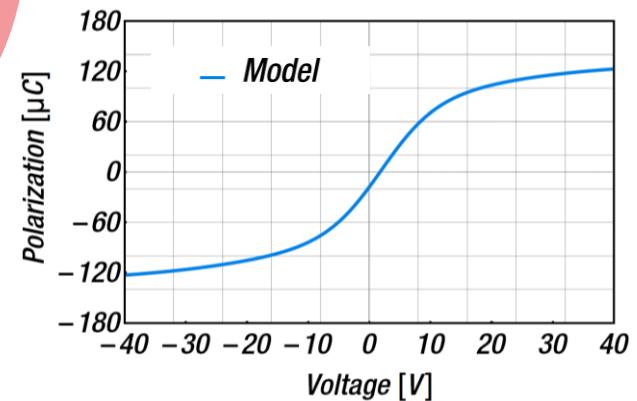


Implementierung

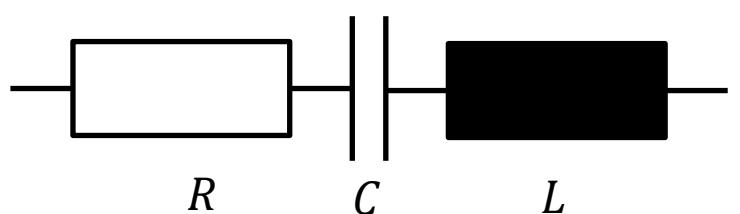
$$C(V) = x_1 \times \text{Sech}^2 \left( \frac{V - x_2}{x_3} \right) + \dots$$



$$P(V) = x_4 \cdot \text{Tanh} \left( \frac{V - x_5}{x_6} \right) + \dots$$



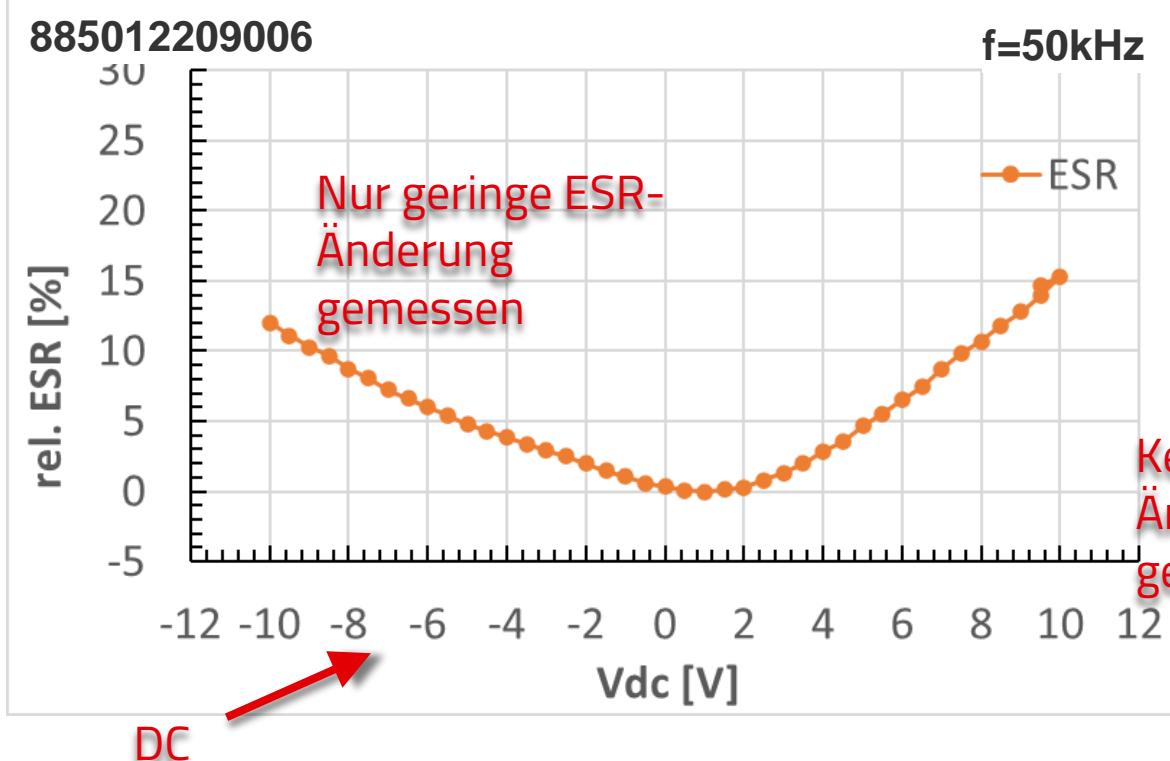
## FREQUENZ- UND SPANNUNGSABHÄNGIGES MODELL



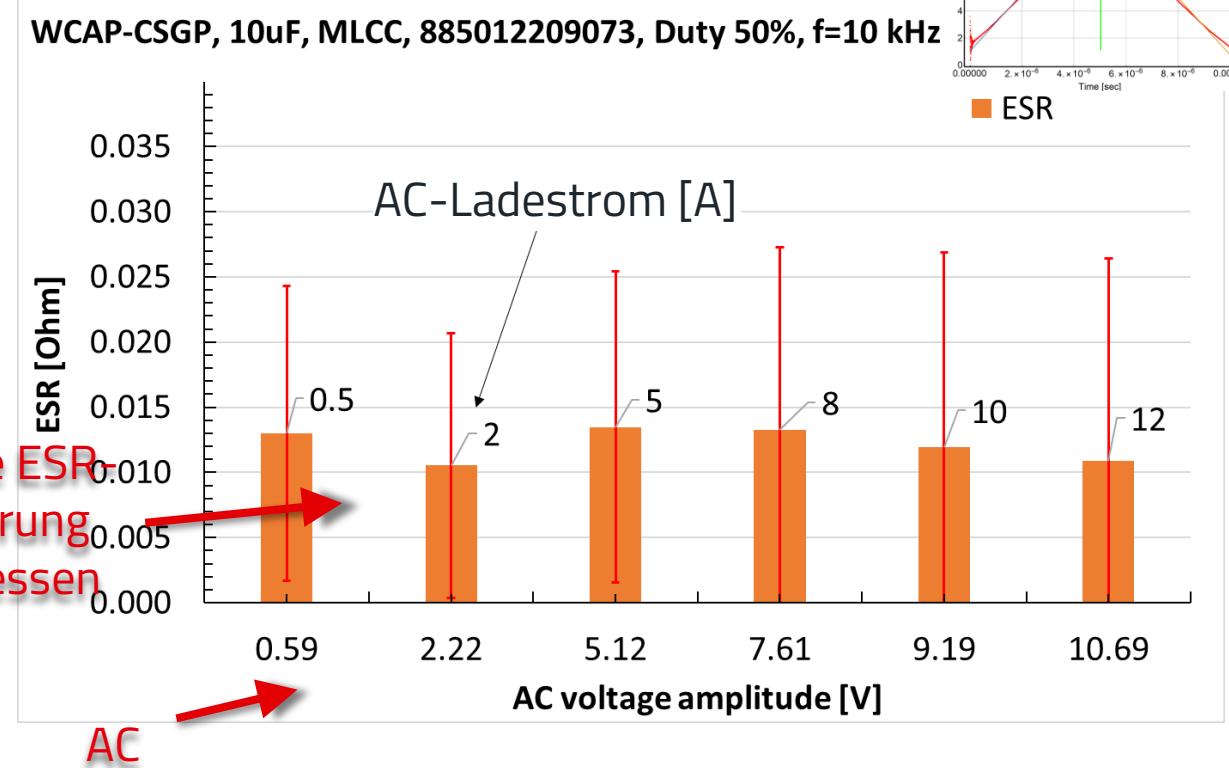
$$Z(\omega, V) = R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L$$

$R(V) \approx \text{const.}$

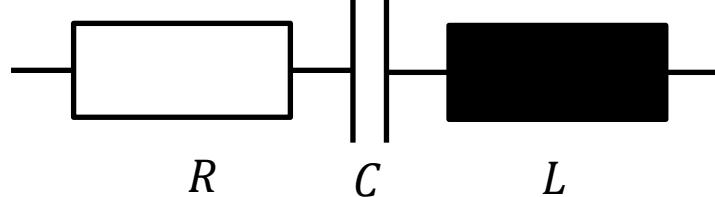
Impedanzmessung



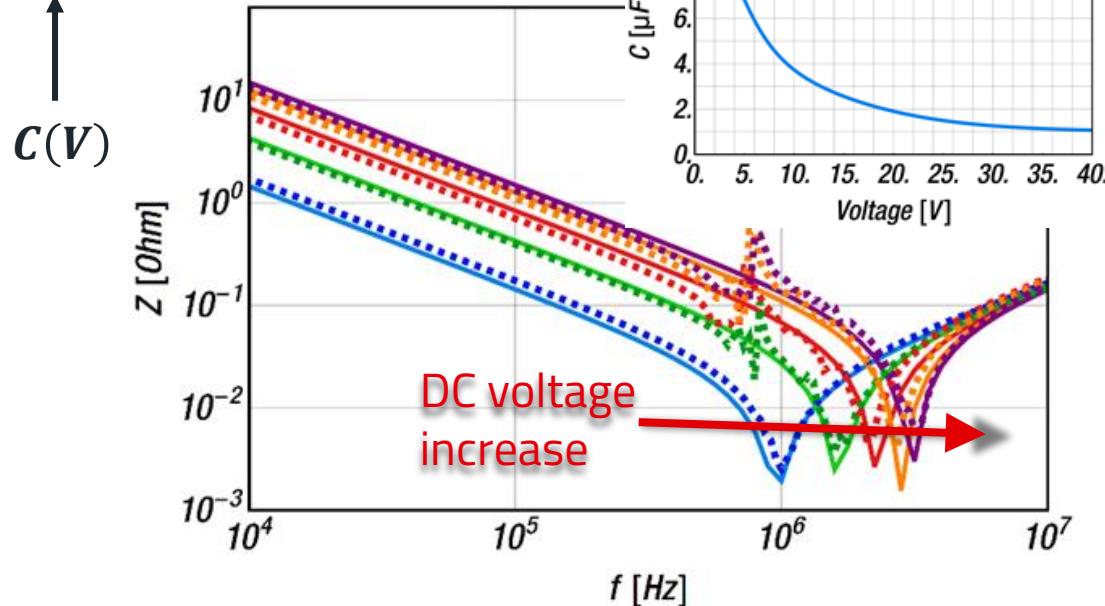
Aufwärtswandler-Topologie



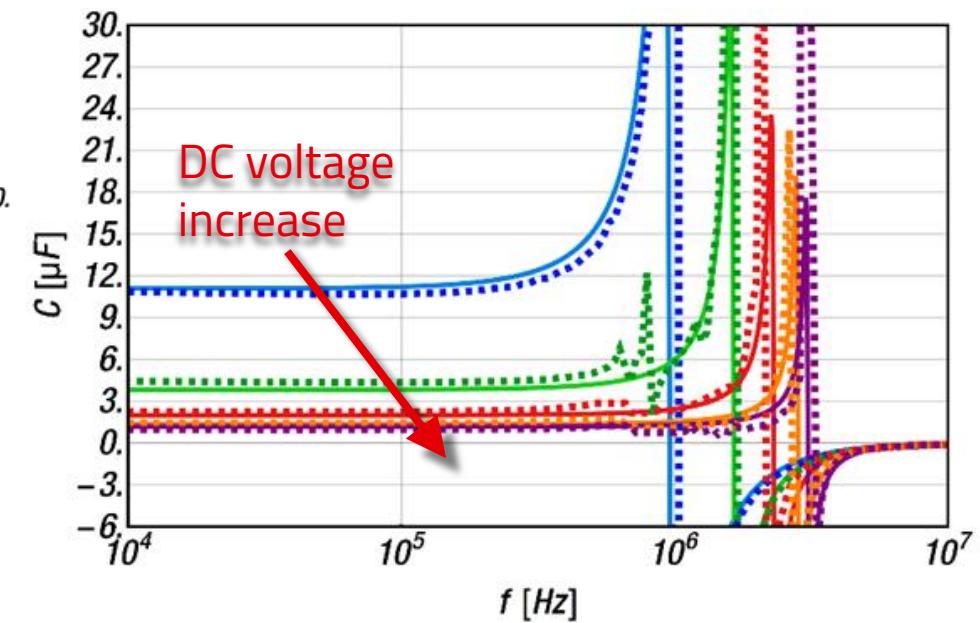
# FREQUENZ- UND SPANNUNGSABHÄNGIGES MODELL



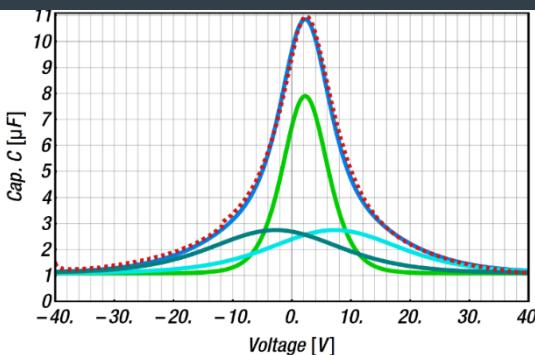
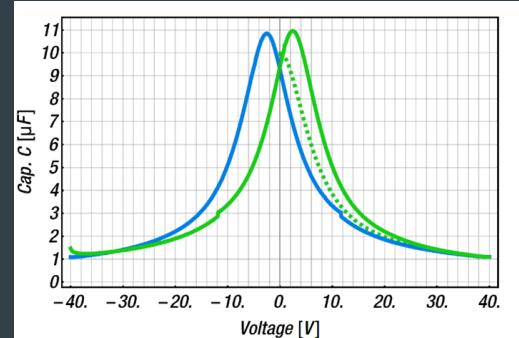
$$Z(\omega, V) = R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L$$



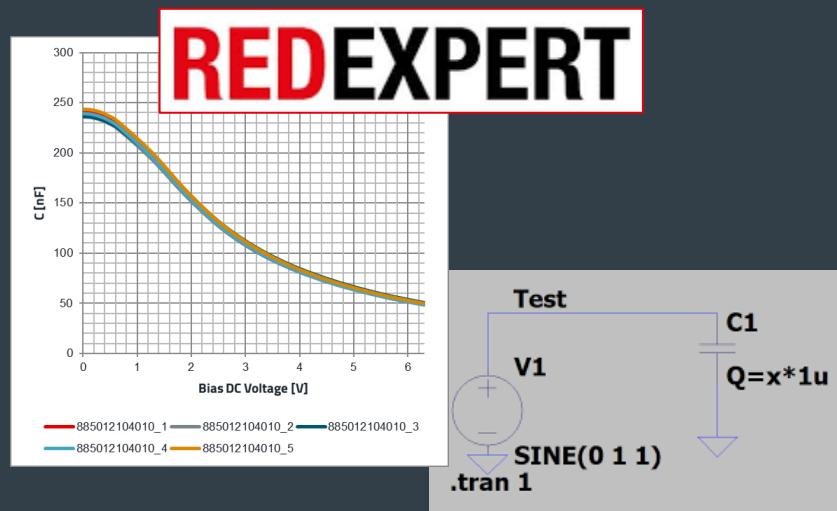
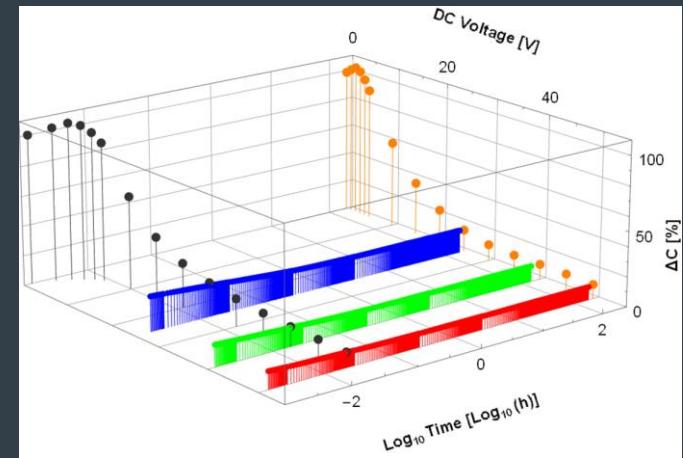
- Model 0V
- Model 10V
- Model 20V
- Model 30V
- Model 40V
- 
- Gemessen 0V, 10 $\mu F$
- Gemessen 10V, 10 $\mu F$
- Gemessen 20V, 10 $\mu F$
- Gemessen 30V, 10 $\mu F$
- Gemessen 40V, 10 $\mu F$



# ZUSAMMENFASSUNG



- Einführung in Ferroelektrizität und MLCCs der Klasse 2
- Diskussion über den unmittelbaren und sekundären Polarisationseffekt
- Entwicklung eines geeigneten Modells zur Anpassung der
  - Spannungsabhängigkeit und
  - Frequenzspektren
- Implementierung des Modells in LTSpice



# REFERENCES

- [1] R. C. Buchanan (ed.), Ceramic Materials for Electronics, Third Edition, CRC Press Taylor & Francis Ltd (2018)
- [2] M.J. Pan, A Brief Introduction to Ceramic Capacitors, DEIS Feature Article, IEEE Electrical Insulation Magazine, pp. 44-50 (2010)
- [3] A. von Hippel, Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate, *Reviews of Modern Physics*, 22, 221-237 (1950)
- [4] Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *Journal of American Ceramic Society*, 82, 797-818 (1999)
- [5] P. Popper, Ceramic Dielectrics and their Applications to Capacitors for Use in Electronic Equipment, *Proceedings of the IEE - Part IIA: Insulating Materials*, 100, 229-238 (1953)
- [6] B. G. Potter Jr. et al, Monte Carlo simulation of ferroelectric domain structure: Electrostatic and elastic strain energy contributions, *AIP Conference Proceedings* 535, 173 (2000)
- [7] K. Uchino, Ceramic Actuators: Principles and Applications, *MRS Bulletin*, 80, 42-48 (1993)
- [8] G. Arlt et al., Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO<sub>3</sub> ceramics, 51, 4956-4960 (1980)
- [9] W. Geng et al., Temperature dependence of ferroelectric property and leakage mechanism in Mn-doped Pb(Zr0.3 Ti0.7)O<sub>3</sub> films, *Ceramics International*, 47:17, 24047-24052 (2021)
- [10] K. Hong et al., Perspective and challenges in multilayer ceramic capacitors for next-generation electronics, *J. Mater. Chem. C*, 7, 9782-9802 (2019)
- [11] Mahesh Peddigari et al., Linear and Nonlinear Dielectric Ceramics for High-Power Energy Storage Capacitor Applications, *Journal of the Korean Ceramic Society* 56:1 (2018)
- [12] W.S. Ohm, Control of Electromechanical Properties of Multilayer Ceramic Capacitors for Vibration Reduction, *Journal of the American Ceramic Society*, 100:1, 1982-1990 (2018)
- [13] S.L. Miller et al., Modeling ferroelectric capacitor switching with asymmetric nonperiodic input signals and arbitrary initial conditions, *Journal of Applied Physics*, 70:2849-2860 (1991)
- [14] T. Tsurumi et al., Mechanism of Capacitance Aging under DC Electric Fields in Multilayer Ceramic Capacitors with X7R Characteristics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 6989 (2005)
- [15] T. Tsurumi et al., Mechanism of capacitance aging under DC-bias field in X7R-MLCCs. *J Electroceram* 21, 17–21 (2008)
- [16] T. Teranishi et al., Domain contribution to the aging characteristics in BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58:SLLC03 (2019)
- [17] J. Guyonnet, Ferroelectric Domain Walls - Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force Microscopy, Springer Cham, Springer Theses (2014)
- [18] S. Wada et al., Domain Wall Engineering in Barium Titanate Single Crystals for Enhanced Piezoelectric Properties, *Ferroelectrics*, 334, 17–27 (2006)
- [19] Y. Li et al., Switching dynamics of ferroelectric HfO<sub>2</sub> -ZrO<sub>2</sub> with various ZrO<sub>2</sub> contents, *Appl. Phys. Lett.* 114:14, 142902 (2019)
- [20] J. E. Daniels et al., Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a 93 % ( Bi0.5 Na0.5 ) TiO<sub>3</sub> – 7 % BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramic, *J. Appl. Phys.* 95, 032904 (2009)
- [21] T Iamsasri et al., Time and frequency-dependence of the electric field-induced phase transition in BaTiO<sub>3</sub> -BiZn1/2 Ti1/2 O<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* 122, 064104 (2017)
- [22] K. M. Johnson, Variation of Dielectric Constant with Voltage in Ferroelectrics and Its Application to Parametric Devices, *Journal of Applied Physics*, 33:9, 2826-2831 (1962)
- [23] Y. Zhang, Electric Field-Dependent Dielectric Properties and High Tunability of Porous Ba0.5 Sr0.5 TiO<sub>3</sub> Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:4, 1327–1330 (2007)
- [24] R. Kalbitz et al., Long- and Short-Term Voltage Dependence of Ferroelectric Class 2 MLCCs, ANP123, <https://www.we-online.com/en/support/knowledge/application-notes?d=anp123-long-and-short-term-voltage-dependence> (2024)
- [25] R. Kalbitz, Voltage and Frequency Dependence of Ferroelectric Class 2 Multilayer Ceramic Capacitors, ANP114, [https://www.we-online.com/en/support/knowledge/application-notes?d=anp114\\_voltage\\_and\\_frequency\\_dependence\\_of\\_ferroelectric\\_class\\_2\\_multilayer\\_ceramic\\_capacitors](https://www.we-online.com/en/support/knowledge/application-notes?d=anp114_voltage_and_frequency_dependence_of_ferroelectric_class_2_multilayer_ceramic_capacitors) (2023)
- [26] Katsumasa Yasukawa and Michiaki Nishimura, Core–Shell Structure Analysis of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics by Synchrotron X-Ray Diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:4, 1107–1111 (2007)
- [27] Lee, J.-K., Hong, K.-S., & Chung, J.-H. (2004). Revisit to the Origin of Grain Growth Anomaly in Yttria-Doped Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(8), 1745–1749. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00909.x
- [28] Takashi Teranishi\*, Seiichiro Azuma, and Akira Kishimoto, Domain contribution to the aging characteristics in BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 58, SLLC03 (2019)

## BIOGRAPHY / CONTACT DETAILS



**René Kalbitz, Ph.D.**

Product Manager,  
Supercapacitors  
eiCap / eiRis Capacitors and  
Resistors Division

### **Background:**

- Experience in
  - application-oriented research
  - development of organic electronics,
  - polymer analysis
- Responsible for Supercapacitors

**Dr. René Kalbitz** studierte Physik an der Universität Potsdam und an der University of Southampton (GB). Nach seinem Diplomabschluss promovierte er im Bereich organische Halbleiter und Isolatoren an der Universität Potsdam. Weitere Erfahrungen im Bereich der angewandten Forschung konnte er am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung sammeln. Seit 2018 ist er bei Würth Elektronik als Produktmanager für Superkondensatoren tätig und betreut Forschungs- und Entwicklungsprojekte im Bereich Kondensatoren.



+4930 5480 702 114



rene.kalbitz@we-online.com

Würth Elektronik eiSos  
Competence Center Berlin,  
Volmerstraße 10, 12489 Berlin



[www.we-online.com](http://www.we-online.com)

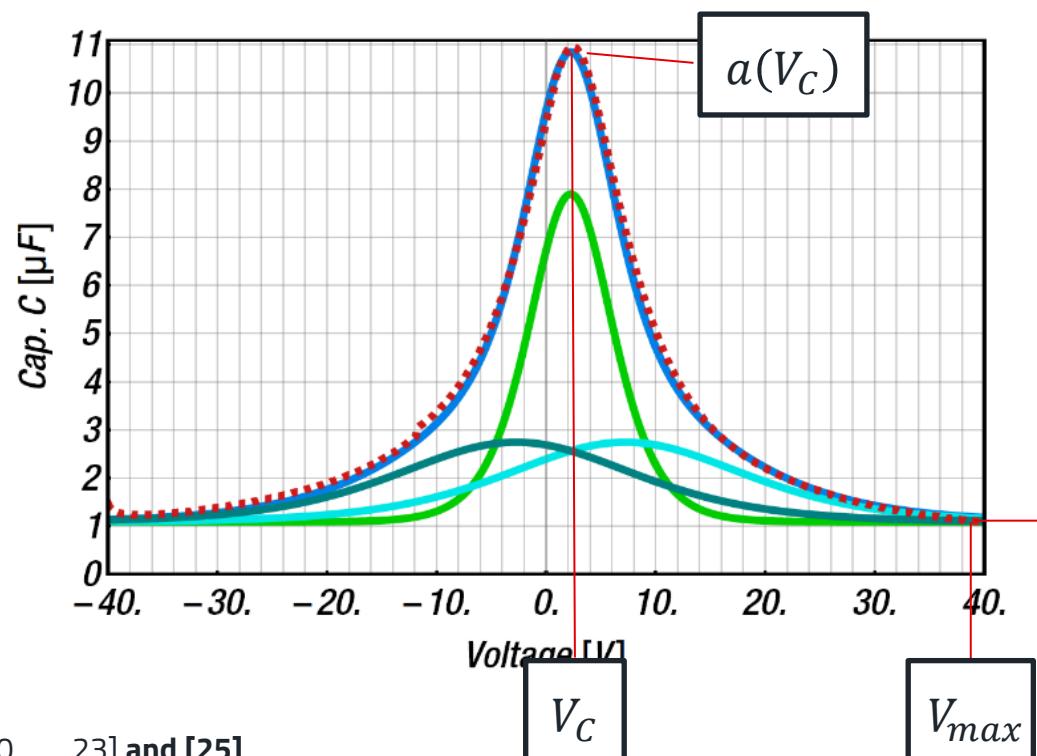
# MATHEMATISCHES MODELL DER FERROELEKTRISCHEN POLARISATION

## Multiple fractions

— Total Sum — Main Contribution

— Secondary Contribution (right) — Secondary Contribution (left)

... measured, 10  $\mu\text{F}$  (885012209073)



Fitting:  
 $b$      $h$

$C_s(V_{max})$

$V_{max}$

$V_c$

[20, ..., 23] and [25]

$$\begin{aligned}
 C(V) = & A(C_s, V_{max} a, b) \\
 & \times \left[ \operatorname{sech}^2 \left( 10 \frac{V - V_c}{7 \times b} \right) \right. \\
 & + \frac{b}{30} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{V - \frac{V_{max}}{8} + V_c}{2 \times b} \right) \\
 & \left. + \frac{b}{30} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{V + \frac{V_{max}}{8} - V_c}{2 \times b} \right) \right] \\
 & - C_s \times \frac{h}{10} + C_s
 \end{aligned}$$

## POLARIZATION MODEL

$$C_P = \left( \frac{a^*}{a_0} \right) \left[ \operatorname{sech}^2 \left( 10 \frac{V - V_c}{7 \cdot b} \right) + \frac{b}{30} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{V - \frac{V_{max}}{8} + V_c}{2 \cdot b} \right) + \frac{b}{30} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{V + \frac{V_{max}}{8} - V_c}{2 \cdot b} \right) \right] - C_s \cdot \frac{h}{10}$$

$$a^* = C_s \cdot \left( \frac{h}{10} - 1 \right) + a$$

$$a_0 = 1 + 2 \frac{b}{30} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{\frac{V_{max}}{8}}{2 \cdot b} \right)$$

## POLARIZATION CONTRIBUTION TO CAPACITANCE

$$I = A \frac{dP}{dt} + C_s \frac{dV}{dt} + I_0(V)$$

$$P^+(E) = P_s \tanh\left(\frac{E - E_c}{2\delta}\right)$$

$$C = \left( A \frac{dP}{dt} + C_s \frac{dV}{dt} + I_0(V) \right) \frac{dt}{dV}$$

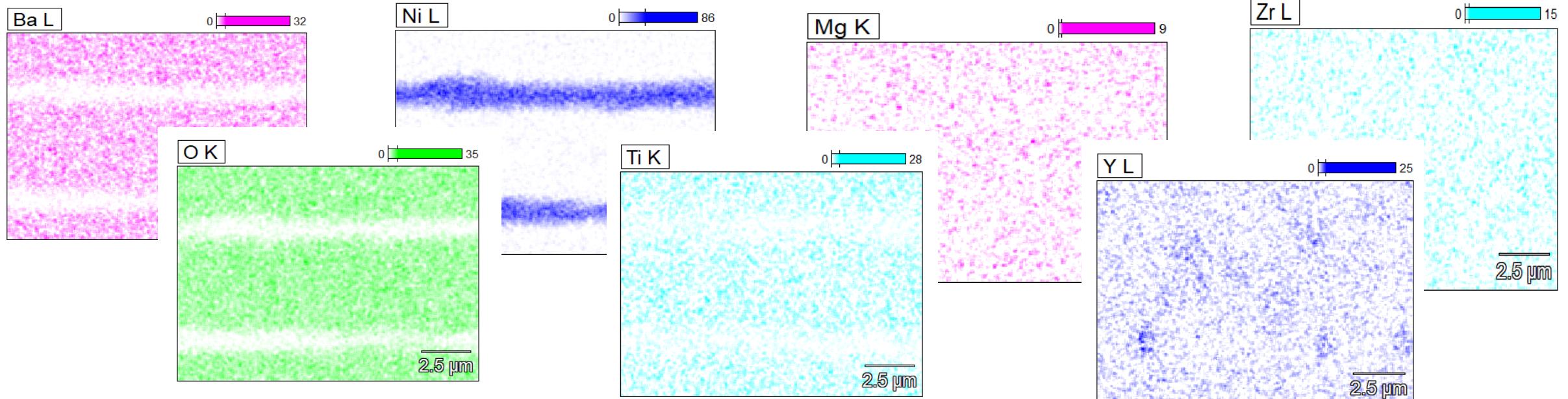
$$C = A \frac{dP}{dV} + C_s + I_0(V) \frac{dt}{dV}$$

$$C = C_p + C_s + C_V^0$$

$$\delta = E_C \left[ \frac{1 + \frac{P_r}{P_s}}{1 - \frac{P_r}{P_s}} \right]^{-1}$$

# SEM-EDX ELEMENTAL ANALYSIS

Example: TDK, spatial- and spectrum analysis



Skalierung, Counts: 4482

Würth--TDK--10kV-20kx(2)\_pt2

