УДК 537.226

ВОЛЬТ–АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОММЕРЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ: ОТКЛОНЕНИЯ ОТ МОДЕЛИ ПРЕЙЗАХА

М.В. КАТКОВ^{1,2*}, Д.П. ЛУБОВ^{1,3}, Ю.В. ПЕРШИН^{1,4}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Durban University of Technology, Institute of Systems Science, Durban, South Africa ³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ⁴University of South Carolina, Columbia, USA

*e-mail: katkov@niic.nsc.ru

(Поступила в редакцию 10 ноября 2017 г.)

Гистерезисные свойства сегнетоэлектрических РZT конденсаторов исследованы с помощью измерения циклических вольт–амперных характеристик с использованием модуля источника/измерителя анализатора полупроводниковых устройств. Получены диаграммы непредельных петель гистерезиса первого порядка, которые в целом имеют типичный вид для сегнетоэлектрических материалов. На основе полученных диаграмм сделаны выводы о степени корреляции положительных и отрицательных коэрцитивных полей сегнетоэлектрических доменов, а также об отклонениях в их поведении от свойств доменов модели Прейзаха. Наблюдался эффект расщепления пика и определены некоторые из его особенностей.

1. Введение

Изменение поляризации сегнетоэлектриков – гистерезисный процесс, определяемый динамикой сегнетоэлектрических доменов. Исследование динамики доменов на микроскопическом уровне [1] ведёт к пониманию макроскопических свойств переключения ячеек памяти на основе сегнетоэлектрических материалов (FeRAM) [2–4]. Внешнее поле, необходимое для изменения поляризации определённого домена, зависит от его окружения, в том числе структуры дефектов и других микроструктурных условий [5].

Модель Прейзаха [6] описывает сегнетоэлектрик набором невзаимодействующих элементарных доменов (соединённых параллельно независимых реле или гистеронов), каждый из которых характеризуется «положительным» и «отрицательным» коэрцитивными полями, которые не обязательно совпадают по амплитуде (неидеальные реле). Альтернативно, такая ситуация может быть описана в терминах внутреннего и коэрцитивного полей [7]. Диаграммы непредельных петель гистерезиса первого (first-order reversal curves – FORC) и второго порядка часто используются для описания распределения коэрцитивных полей в сегнетоэлектрических материалах [8]. В системах, описываемых классической моделью Прейзаха, диаграммы FORC идентичны распределению Прейзаха [9]. По сравнению с другими макроскопическими измерениями диаграммы FORC дают более подробное описание гистерезисной системы, включая в себя существенную информацию о микроскопических механизмах изменения поляризации [10].

В настоящей работе изучаются свойства сегнетоэлектрических конденсаторов компании Radiant Technologies, Inc. Применяемый подход для получения диаграмм FORC основывается на измерениях вольт–амперных характеристик (BAX) [11, 12] в отличие от большинства других исследований, использовавших измерения поляризации [7]. Новым в работе является использование модуля источника/измерителя анализатора полупроводниковых устройств для высокоточных измерений BAX. С помощью FORC исследована корреляция между положительными и отрицательными коэрцитивными полями сегнетоэлектрических доменов.

2. Непредельные петли гистерезиса первого порядка

Функция распределения р непредельных петель гистерезиса первого порядка FORC определяется второй смешанной частной производной от полной поляризации *p* как

$$\rho(E_{\rm r},E) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p_{\rm FORC}(E_{\rm r},E)}{\partial E_{\rm r} \partial E},\tag{1}$$

где p_{FORC} — поляризация, измеренная на возвратной непредельной петле гистерезиса как функция приложенного электрического поля *E* и поля разворота E_r . Подробное описание измерений FORC для сегнетоэлектрических систем можно найти в работе [13].

В настоящей работе для получения FORC используется измерение циклических BAX с линейной разверткой. Для того, чтобы показать соответствие нашего подхода определению (1) запишем плотность поляризации *P* в виде

$$P \approx D = \frac{q}{A},\tag{2}$$

где D – электрическая индукция, q – заряд пластины и A – площадь пластины. Такое приближение справедливо, так как $D = \varepsilon_0 E + P$ (ε_0 – электрическая постоянная), и в случае сегнетоэлектрических устройств, как правило, $P \gg \varepsilon_0 E$ [14]. Таким образом, изменение плотности поляризации соответствует изменению плотности поверхностного заряда. При постоянной развертке со скоростью k = dV/dt

$$I = A \frac{dP}{dt} = kA \frac{dP}{dV},\tag{3}$$

где V = El – приложенное напряжение, а l – расстояние между пластинами конденсатора. Используя уравнения (2) и (3), при фиксированном значении E_r дифференциал поляризации можно записать как

$$dp_{\rm FORC} = lAdP = \frac{l^2 I(V)}{k} dE.$$
 (4)

С помощью уравнения (4) введём дифференциальную восприимчивость на возвратной непредельной петле гистерезиса

$$\chi_{\text{FORC}}(E_{\text{r}}, E) = \frac{\partial p_{\text{FORC}}(E_{\text{r}}, E)}{\partial E} = \frac{l^2 I(E_{\text{r}}, E)}{k},$$
(5)

которая может быть непосредственно определена экспериментально методом измерения циклических ВАХ.

В предельном случае бесконечно малых разностей

$$\rho(E_{\rm r},E) = \frac{1}{2} \lim_{\Delta E_{\rm r} \to 0} \frac{\chi_{\rm FORC}(E_{\rm r} + \Delta E_{\rm r},E) - \chi_{\rm FORC}(E_{\rm r},E)}{\Delta E_{\rm r}}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{l^2}{k} \lim_{\Delta E_{\rm r} \to 0} \frac{I(E_{\rm r} + \Delta E_{\rm r},E) - I(E_{\rm r},E)}{\Delta E_{\rm r}} \equiv \frac{1}{2} \frac{l^2}{k} \frac{\partial I(E_{\rm r},E)}{\partial E_{\rm r}}.$$
(6)

Выражение (6) позволяет вычислить функцию распределения FORC (1) на основе экспериментально измеряемых ВАХ. В связи с более низким порядком производной вычисление функций распределения FORC на основе тока (6) является более предпочтительным по сравнению с вычислением на основе поляризации (1).

Ранее измерение ВАХ для получения функций распределения FORC было использовано в работах [11, 12], где ток измерялся через падение напряжения на сопротивлении. В настоящей работе для измерения ВАХ использовался модуль источника/измерителя SMU (вид измерительных приборов, использующих одновременно прецизионные источники тока и напряжения) анализатора полупроводниковых устройств, позволяющий высокоточное измерение ВАХ.

Одним из направлений данного исследования было изучение изменений в пике отрицательного тока на возвратной непредельной петле гистерезиса, вызываемых изменением максимального напряжения развёртки (см. схематическое изображение V(t) на вставке рис.1). Для идеального сегнетоэлектрика, описываемого моделью Прейзаха, можно ожидать, что:



Рис.1. ВАХ в экспериментах с линейной разверткой при уменьшении максимального напряжения от 3 до 2 В и шагом 0.1 В. На вставке показана схема приложенного напряжения как функция времени.

- При увеличении E_r , разность токов $I(E_r + \Delta E_r, E) I(E_r, E)$ в области V < 0 всегда положительна.
- В случае некоррелированных положительных и отрицательных коэрцитивных полей, разностные ВАХ идентичны с точностью до коэффициента масштабирования, определяемого разным количеством доменов, участвующих в процессе.
- В случае полностью симметричных положительных и отрицательных коэрцитивных полей (идеальные реле) положение пика на разностных ВАХ соответствует значению -E_r.

3. Измерения

Методом измерения циклических ВАХ изучались свойства сегнетоэлектрических конденсаторов на основе $Pb(Zr_{20}Ti_{80})O_3 - PZT$ с толщиной пленки 255 нм и площадью от 10^2 до 10^5 мкм² и платиновыми контактами (производитель Radiant Technologies, Inc.) [15]. Измерения осуществлялись после проведения рекомендуемой процедуры инициализации/восстановления, в ходе которой в течение 100 с на конденсатор подаётся сигнал с амплитудой 9 В и частотой 1 Гц прямоугольной формы при комнатной температуре. Для определения корреляции положительных и отрицательных коэрцитивных полей измерения проводились на конденсаторе RTAB104 (Blue) с площадью 10^5 мкм², в то время как непосредственно FORC-диаграмма была получена с использованием конденсатора RTAB403 (Orange) с площадью 4×10^4 мкм². Измерение BAX осуществлялось с помощью модуля источника/измерителя анализатора полупроводниковых устройств B1500A (Keysight Technologies). В типичных BAX переключение поляризации сегнетоэлектрика наблюдалось при $|V| \sim 2$ B с разницей около 0.6 В между абсолютными значениями положений положительного и отрицательного пиков. Это косвенно указывает на наличие встроенного (внутреннего) электрического поля, эквивалентного 0.3 В приложенного напряжения [12, 16]. Во всех измерениях минимальное значение приложенного напряжения $V_{min} = -5$ B.

В исследуемых конденсаторах наблюдался интересный эффект расщепления пика. Было обнаружено, что непредельный цикл расщепляет пик тока в последующем предельном цикле в точке, соответствующей максимальному значению напряжения в непредельном цикле (более детально эффект расщепления пика представлен ниже). При сканировании, чтобы избежать влияния эффекта расщепления пика на результат измерения, максимальное значение напряжения в непредельных циклах последовательно уменьшалось (см. вставку на рис.1). С другой стороны, эффект расщепления пика может быть подавлен включением дополнительных предельных циклов «инициализации» (с $V_{\text{max}} = 5$ В) между непредельными циклами с последовательно увеличивающимся максимальным напряжением V_{max} .

4. Результаты и обсуждение

На рис.1 приведены экспериментально измеренные ВАХ исследуемых конденсаторов. На вставке приведена форма сигнала напряжения непредельных (неполных, от V_{\min} до $V_{\max} < |V_{\min}|$ и обратно) циклов с максимальным напряжением V_{\max} , сканирующим положительный пик ВАХ, которое уменьшается с каждым последующим циклом. Стоит отметить, что форма положительного пика ВАХ последовательно воспроизводится во всех циклах.

Одним из основных результатов настоящей работы являются разностные кривые тока, изображённые на рис.2. Согласно уравнению (6), эти кривые пропорциональны распределению FORC. В зависимости от степени сходства с поведением идеальных доменов в модели Прейзаха разностные кривые тока были разбиты на три группы. Кривые, собранные в первую группу (рис.2а), обладают только «хорошими свойствами» и, таким образом, могут быть напрямую интерпретированы в рамках модели Прейзаха. Во вторую группу собраны кривые с незначительными отклонениями (отрицательные значения в разностях тока (рис.2b)). Появление отрицательных значений может быть связано с уменьшением коэрцитивных полей некоторых доменов и вызвано циклами



Рис.2. Кривые разности (со знаком минус) значений тока, полученные путем вычитания возвратных ВАХ на каждом последующем шаге (соответствующих уменьшению V от V_{max} до V_{min}), изображённых на рис. 1. Кривые собраны в следующие группы: (а) $I_{2.0}-I_{2.1}$, $I_{2.1}-I_{2.2}$, $I_{2.2}-I_{2.3}$, $I_{2.3}-I_{2.4}$, (b) $I_{2.4}-I_{2.5}$, $I_{2.5}-I_{2.6}$, (c) $I_{2.6}-I_{2.7}$, $I_{2.7}-I_{2.8}$, $I_{2.8}-I_{2.9}$, $I_{2.9}-I_{3.0}$. Нижний индекс в обозначении тока соответствует напряжению поля разворота. Кривая I = 0 изображена для ориентира нулевого значения тока.

с более высоким значением максимального напряжения. Подчеркнем, что эти изменения (на фоне положительного пика) все еще малы. На рис.2с собраны разностные кривые, полученные при самых высоких значениях максимального напряжения в непредельных циклах. Здесь наблюдаются сильные отклонения в виде двух пиков (положительного и отрицательного), которые появляются в связи с общим сдвигом отрицательного пика ВАХ при увеличении $V_{\rm max}$. В связи с большим отклонением от идеального поведения интерпретация последней группы в рамках модели Прейзаха является затруднительной.

Чтобы проанализировать связь между положительным и отрицательным коэрцитивными полями, на рис.3 показана зависимость максимума функции ρ (рис.2) от максимального положительного коэрцитивного поля (E_rl). Горизонтальная пунктирная линия представляет «некоррелированную» модельную зависимость, где отрицательное положение пика одинаково для всех положительных коэрцитивных полей. Противоположное, «полностью коррелированное» распределение, подразумевает линейную зависимость, показанную наклонной штриховой линией. Наши экспериментальные данные (сплошная линия)



Рис.3. Зависимость положения пика (по абсолютной величине) в разности возвратных ВАХ от положительного коэрцитивного поля соответствующих доменов.

показывают уменьшение наклона кривой с увеличением $E_r l$ и, следовательно, уменьшение корреляции, начиная с $E_r l \approx 2.6$ В.

Полная диаграмма FORC, полученная в широком диапазоне значений E и E_r , изображена на рис.4. На диаграмме виден хорошо различимый максимум, расположенный при $E_r l \approx 2.4$ В и $El \approx -1.9$ В, что соответствует значению локального коэрцитивного поля $E_c = 8.3$ MB/м и поля смещения $E_i = 0.96$ MB/м. Домены (переключаемые единицы системы) с близкими значениями этих полей вносят наибольший вклад в поляризацию этого конденсатора. На рис.4 также видна выраженная асимметрия распределения FORC вдоль линии El = -2.0 В. В работе [13] такой вид асимметрии объясняется предпочтительной поляризацией доменов, расположенных на границе раздела нижний электрод/сегнетоэлектрическая пленка. Вид диаграмм FORC исследуемых PZT конденсаторов является схожим с диаграммами PZT конденсаторов, представленными в работах [12, 13].

5. Расщепление пика

Вышеупомянутый эффект расщепления пика ВАХ демонстрируется на рис.5. Это расщепление хорошо видно на первом предельном (полном, от V_{\min} до $V_{\max} = |V_{\min}|$ и обратно) цикле (1) при значении напряжения (поля), точно соответствующему максимальному напряжению предыдущего непредельного



Рис.4. Диаграмма FORC PZT конденсатора с площадью 4×10^4 мкм².

(неполного) цикла. Следующий предельный цикл (2) уже не несет информацию о непредельном цикле. При других условиях проведения эксперимента было замечено, что для стирания памяти о непредельном цикле требуется несколько предельных циклов.

Ранее подобный эффект расщепления пика ВАХ наблюдался в работе [17] в сегнетоэлектрическом оксиде гафния после воздействия большого числа непредельных циклов. Было выдвинуто предположение, что расщепление происходит за счёт изменения локальной концентрации дефектов, вызванного их миграцией от активных переключаемых доменов к пассивным. В качестве альтернативной гипотезы эффект расщепления пика может быть объяснён стабилизацией доменной структуры при частичном переключении [5]. Согласно этой модели, при непредельном циклировании часть переключаемых доменов находит энергетически более выгодные позиции, которые не переключаются при больших значениях внешнего поля, в то время как другие домены оказываются в энергетически менее устойчивых конфигурациях. В первом предельном цикле как стабильные, так и неустойчивые домены переключаются так, что их энергетические конфигурации оказываются разупорядоченными.

6. Заключение

Изучены свойства коммерческих PZT конденсаторов компании Radiant Technologies, Inc. методом измерения циклических BAX с помощью модуля источника/измерителя SMU. На основе BAX непредельных циклов получены диаграммы FORC. Такой подход, альтернативный получению диаграмм из



Рис.5. Эффект расщепления пика ВАХ: l – первый цикл после цикла с $V_{\text{max}} = 2.4$ В, 2 – следующий цикл.

гистерезисных кривых поляризации, позволяет уменьшить отношение шума к сигналу за счёт меньшего порядка производной [18]. Проведенный анализ показывает выраженную корреляцию (с некоторым сдвигом в напряжении) между положительными и отрицательными коэрцитивными полями доменов PZT конденсаторов, которая уменьшается для более высоких коэрцитивных полей. Также наблюдалось расщепление пика BAX после одного непредельного цикла. Как правило, такое расщепление пропадало после одного предельного цикла.

Полученная информация о свойствах PZT конденсаторов может оказаться полезной для проектирования и экспериментов с электронными схемами, включающими в себя эти конденсаторы. Метод построения диаграмм FORC на основе циклических BAX может найти применение при изучении широкого круга современных систем (ячеек) с памятью [19].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-20021). Авторы благодарят М.А. Каныгина за полезные обсуждения и помощь с измерениями.

ЛИТЕРАТУРА

- A.V. Ievlev, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Strelcov, E.A. Eliseev, Y.V. Pershin, A. Kumar, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin. Nature Physics, 10, 59 (2014).
- 2. G.R. Fox, F. Chu, T. Davenport. J. Vac. Sci. Techn. B, 19, 1967 (2001).
- 3. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H.

Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. Taganstev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer. J. Appl. Phys., 100, 051606 (2006).

- R. Ramesh. Thin Film Ferroelectric Materials and Devices. Vol. 3. Springer Science & Business Media, 2013.
- 5. T. Granzow, N. Balke, D.C. Lupascu, J. Rödel. Appl. Phys. Lett., 87, 212901 (2005).
- 6. F. Preisach. Zeitschrift für Physik, 94, 277 (1935).
- A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache, D. Cimpoesu. J. Appl. Phys., 93, 6620 (2003).
- 8. A. Stancu, P. Andrei, L. Stoleriu. J. Appl. Phys., 99, 08D702 (2006).
- 9. A. Stancu. J. Optoel. Adv. Mat., 8, 1656 (2006).
- 10. C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub. J. Appl. Phys., 85, 6660 (1999).
- T. Schenk, M. Hoffmann, J. Ocker, M. Pešic', T. Mikolajick, U. Schroeder. ACS Appl. Mat. Int., 7, 20224 (2015).
- F.P.G. Fengler, M. Pešic', S. Starschich, T. Schneller, C. Kunneth, U. Böttger, H. Mulaosmanovic, M.H. Park T. Schenk, R. Nigon, T. Mikolajick P. Muralt, U. Schroeder. Adv. El. Mat., 3, 1600505 (2017).
- A. Stancu, D. Ricinschi, L. Mitoseriu, P. Postolache, M. Okuyama. J. Appl. Phys., 83, 3767 (2003).
- 14. B. Ando, P. Giannone, S. Graziani. Int. J. Mod. Ident. Contr., 3, 404 (2008).
- 15. Техническая спецификация сегнетоэлектрических конденсаторов RTAB. URL: http://www.ferrodevices.com/1/297/files/TypeABPackageDualFeCaps.pdf (05.12.2017).
- 16. Z. Zhao, K.J. Bowman, R.E. Garca, R. Edwin. J. Am. Cer. Soc., 95, 1619 (2012).
- 17. T. Schenk, U. Schroeder, M. Pesic', M. Popovici, Y.V. Pershin, T. Mikolajick. ACS Appl. Mat. Int., 6, 19744 (2014).
- 18. T.C. O'Haver, T. Begley. Anal. Chem., 53, 1676 (1981).
- 19. Y.V. Pershin, M.Di Ventra. Adv. Phys., 60, 145 (2011).

CURRENT–VOLTAGE CHARACTERISTICS OF COMMERCIAL FERROELECTRIC CAPACITORS: DEVIATIONS FROM THE PREISACH MODEL

M.V. KATKOV, D.P. LUBOV, V.V. PERSHIN

Hysteresis properties of ferroelectric PZT capacitors were investigated by measuring their cyclic current–voltage characteristics using the source/measurement unit of a Semiconductor Device Analyzer. The first order reversal curve (FORC) diagrams were obtained, which have the overall form typical for ferroelectric materials. Based on obtained diagrams, the degree of correlation between positive and negative coercive fields of ferroelectric domains was identified, and deviations in their behavior from the Preisach model domains were determined. A peak-splitting phenomenon was observed and some of its features were found.