

## Desarrollo de un sistema para obtener ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos utilizando un potencióstato

\*J. Guillén-Rodríguez\*, A. Zapata-Navarro, M. Zapata-Torres, A. Márquez-Herrera

CICATA-IPN Unidad Legaria, Legaria 694, Col. Irrigación, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11500, México D.F., México

\*I.T.E.S.M. Campus Tampico, Puerto Industrial, Altamira, Tamaulipas, México, C.P. 89600

(Recibido: 20 de agosto de 2009; Aceptado: 8 de octubre de 2009)

Se implementó un sistema para medir propiedades ferroeléctricas utilizando un potencióstato/galvanostato (POT/GAL) en un circuito Tower-Sawyer modificado. Una tarjeta de adquisición de datos y una computadora personal fueron usadas para controlar de manera remota el POT/GAL y a través de los puertos análogos y digitales de entrada y salida fueron programados y leídos el potencial y corriente en las muestras. El POT/GAL fue utilizado debido a su muy alta impedancia de entrada comparada con los circuitos hechos en laboratorios para obtener los ciclos de histéresis de muestras ferroeléctricas. Se desarrolló un software que controla completamente el POT/GAL, así como la amplitud, frecuencia y el tipo de señal aplicada a la muestra. Obtiene los ciclos de histéresis de la polarización espontánea versus potencial eléctrico y despliega los valores del potencial coercitivo y polarización remanente. Para comprobar la funcionalidad de nuestro sistema se caracterizaron capacitores ferroeléctricos de material  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  conocido también como PZT (4,000 y  $10,000\mu^2$  de área y 255 nm de espesor) a diferente potencial (1-9 volts) y frecuencia (1-45 Hz) y se compararon los resultados con las mediciones en un equipo de Radiant Technologies Inc. resultando buena concordancia entre ambas mediciones.

*Palabras clave:* Histéresis; Ferroeléctricos; Potencióstato

A novel system to measure ferroelectric properties using a potentiostat/galvanostat (POT/GAL) with a modified Tower-Sawyer circuit was implemented. A data acquisition card and a desktop computer were used to control the POT/GAL. The DAQ's analog and digital input/outputs ports were programmed for read the potential and current in the samples. The POT/GAL was used because it has a higher input impedance than homemade circuits used in laboratories, to obtain hysteresis loops of ferroelectric samples. A software was developed to fully control the POT/GAL, it also controls the amplitude and frequency of the potential applied to the samples. It obtains the spontaneous polarization versus electric field hysteresis loops, and display the values of coercive potential and remanent polarization. To explore the functionality of our system, commercial PZT (Lead Zirconate Titanate) ferroelectric capacitors (4,000 y  $10,000\mu^2$  area, 255nm thickness) were characterized. The results of polarization versus electric potential of these capacitors for different frequencies (1-45 Hz) and different excitation voltages (1-9 volts) were made, the samples were also characterized with a commercial equipment from Radiant Technology Inc. The results showed a good agreement in both equipment.

*Keywords:* Hysteresis; Ferroelectric; Potentiostat

### 1. Introducción

Durante los años recientes, se ha incrementado el interés en las propiedades que permiten emplear como sensores a los materiales ferroeléctricos [1]. Basados en los fenómenos piezoeléctricos, piroeléctricos, dieléctricos y de conducción, varios campos de aplicación pueden ser mencionados, tales como aplicaciones automotrices y espaciales, comunicaciones, monitoreo ambiental y memorias de acceso aleatorio no volátiles [2-5].

Un material ferroeléctrico, es un dieléctrico, que presenta una polarización espontánea,  $P_s$ , aún en ausencia de campo eléctrico externo, dicha polarización se puede invertir de signo al invertir el signo del campo eléctrico aplicado. Una condición para que exista la ferroelectricidad es la ausencia de un centro de simetría en la estructura cristalina del

material. La polarización eléctrica es el parámetro principal para la caracterización de materiales ferroeléctricos. Usualmente, este parámetro es deducido de los ciclos de histéresis que son obtenidos graficando el cambio de polarización contra el campo eléctrico aplicado. Para obtener la curva de histéresis del material ferroeléctrico a bajas frecuencias comúnmente se utiliza el circuito Tower-Sawyer [6] o algunas modificaciones de él. Básicamente lo que hace el circuito es aplicar un potencial a la muestra y medir la carga que fluye desde y hacia los electrodos del material ferroeléctrico estudiado.

La necesidad de automatizar procesos de medición en los laboratorios e implementar sistemas que permitan realizar tareas diversas sin necesidad de utilizar equipo especializado es una labor común en el mundo científico. El uso de una PC, tarjetas de adquisición de datos y un

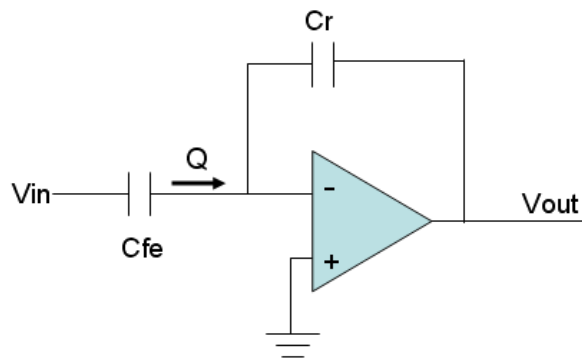


Figura 1. Circuito Tower-Sawyer para medir propiedades ferroeléctricas.

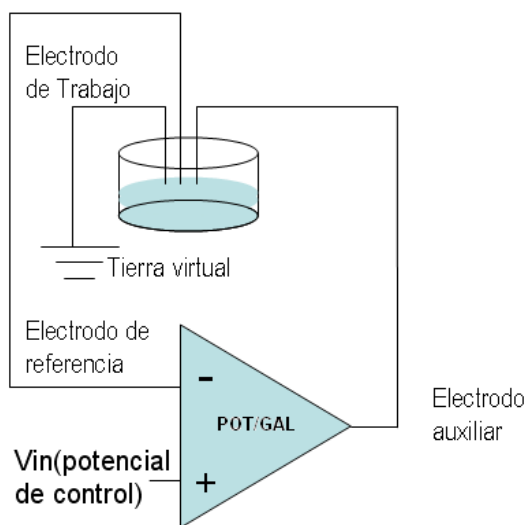


Figura 2. El potenciostato operando como un operacional ideal.

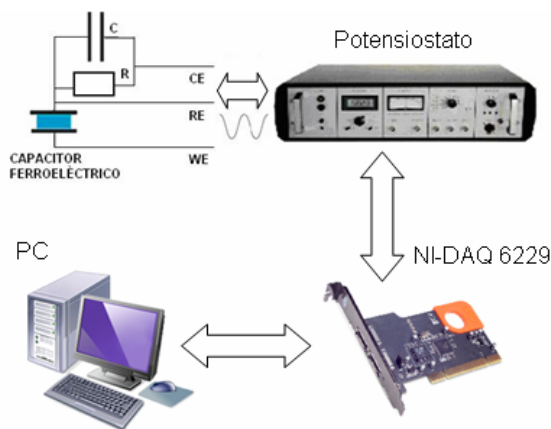


Figura 3. Configuración para la caracterización de muestras ferroeléctricas.

software de programación facilitan en gran medida el desarrollo de este tipo de sistemas. LabView [7] es uno de los lenguajes que se utilizan para la automatización de procesos, no solo por su facilidad de programación, sino porque también permite presentar una interfaz con un ambiente muy similar a los dispositivos reales.

En este trabajo presentamos un sistema innovador para caracterizar capacitores o películas ferroeléctricas utilizando un potenciostato/galvanostato (POT/GAL), así como su automatización utilizando LabView. Se valida este sistema caracterizando capacitores de PZT de diferentes tamaños, y comparando estos resultados con los obtenidos en un equipo comercial de Radiant Technologies Inc.

## 2. Configuración del sistema y Software

El circuito usado comúnmente para la medición de propiedades del fenómeno ferroeléctrico es el Tower-Sawyer, este circuito puede ser implementado a través de un amplificador operacional [8] como se muestra en la figura 1. En esta figura  $C_{fe}$  es el capacitor ferroeléctrico a estudiar,  $C_r$  es un capacitor de retroalimentación de valor conocido,  $V_{in}$  es el potencial aplicado a la muestra y  $V_{out}$  es el potencial de salida. Tanto  $C_{fe}$  como  $C_r$  se encuentran conectados a tierra virtual pues ambas entradas del circuito operacional se mantienen siempre al mismo potencial, como consecuencia de esto  $C_{fe}$  recibe completamente el potencial  $V_{in}$  y la carga viajando a través del capacitor estudiado solo puede fluir a través de  $C_r$  debido a la elevada impedancia de entrada del operacional, por lo que el potencial de salida es proporcional a la carga de  $C_r$  debido a que  $V_{out} = Q/C_r$ , entonces la polarización es obtenida dividiendo  $Q$  entre el área de las placas de  $C_{fe}$ .

Para fines prácticos se considera que los circuitos operacionales tienen una impedancia de entrada infinita, la realidad es que no es así, su impedancia de entrada oscila entre los cientos de megaohms a miles de megaohms. Nuestra configuración usa un POT/GAL, éste puede considerarse como un amplificador operacional ideal en muchos sentidos. La configuración simplificada de la operación típica de un potenciostato controlando una celda electroquímica se muestra en la figura 2. La celda electroquímica es en sí la red de retroalimentación del operacional (POT/GAL) y éste provee la suficiente corriente a través de su electrodo auxiliar para que el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia siga exactamente al potencial de control.

Otra característica importante del POT/GAL es que éste puede suministrarle un potencial de control a un circuito, y que este potencial de controllo podemos modular proporcionándole una función externa. Esta función la podemos introducir mediante un generador de funciones [8] o mediante alguna tarjeta adecuada insertada en la computadora.

Aprovechando las características del POT/GAL, hemos implementado un arreglo simple para la caracterización de capacitores ferroeléctricos, sustituimos la celda por la

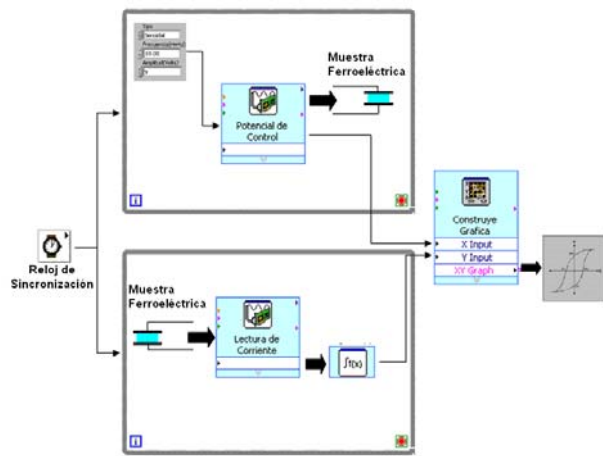


Figura 4. Algoritmo simplificado para obtener la curva de histéresis del material ferroeléctrico.

muestra ferroeléctrica y una red de una resistencia y un capacitor de valores conocidos en paralelo. El sistema implementado consta de un potencióstato/galvanostato del fabricante Bank Electronics LPG03, una PC, una tarjeta de adquisición de datos PCI NI-6229 y un circuito simple RC en paralelo conectado con el capacitor ferroeléctrico a caracterizar. El electrodo auxiliar (CE) del POT/GAL se conecta a un extremo de la red RC, el electrodo de referencia(RE) se conecta a la unión de la red RC y el capacitor ferroeléctrico y el electrodo de trabajo se conecta al otro extremo del capacitor ferroeléctrico.

La modulación del potencial de control que es enviado desde el POT/GAL, es generada a través de la NI-6229. El sistema es muy flexible debido a que permite aplicar cualquier forma de potencial a la muestra siempre y cuando dicha señal sea almacenada en el buffer de salida. El buffer de la tarjeta de adquisición de datos tiene un límite de 8191 muestras. Una vez almacenada dicha señal en el buffer puede ser enviada a una frecuencia deseada a través de un puerto analógico de salida de la tarjeta. La configuración del sistema completo se muestra en la fig. 3.

El software desarrollado para realizar el control del POT/GAL y la caracterización de los capacitores ferroeléctricos fue realizado completamente en LabView. El algoritmo usado sincroniza en dos ciclos de programación la lectura del potencial enviado y la corriente leída en el capacitor ferroeléctrico, se integra entonces dicha corriente para obtener la carga y construir de esta manera la curva de histéresis del material. El algoritmo simplificado se muestra en la figura 4.

El software tiene 3 interfaces: a) la interfaz de configuración y control del POT/GAL, b) la interfaz de caracterización y c) la interfaz de análisis.

En la figura 5 se muestra la primera interfaz del software, ésta permite al usuario almacenar información referente al experimento a realizar y controla completamente el potencióstato, el usuario define en esta zona el rango de la corriente a utilizar en la caracterización y un posible "offset" agregado a la señal que se aplicara a la película ferroeléctrica, activa y desactiva el electrodo auxiliar, controla el modo de operación del equipo (Potencióstato o Galvanostato) y el modo de control del equipo (manual o remoto).

La interfaz empleada para caracterizar una muestra de material ferroeléctrico se muestra en la figura 6. El usuario define parámetros como el tipo de señal a aplicar a la muestra (senoidal, triangular, etc.), la frecuencia y la amplitud del potencial a aplicar. También se define aquí la velocidad de muestreo de las señales de corriente y voltaje en el POT/GAL (la máxima velocidad de muestreo es de 100,000Hz) y el número de muestras que se utilizan para generar la señal que excitará al material (máximo 8191). Se filtra a través de software con la técnica de FTT el ruido de 60Hz inducido en las lecturas de muy bajas corrientes en el equipo y se permite al usuario almacenar los datos obtenidos de la caracterización. El software despliega gráficamente la caracterización, así como el potencial aplicado y la corriente leída en la muestra ferroeléctrica.

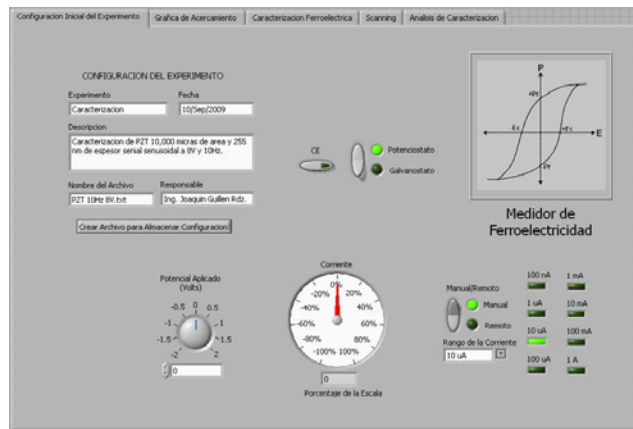


Figura 5. Interfaz de configuración inicial del experimento.

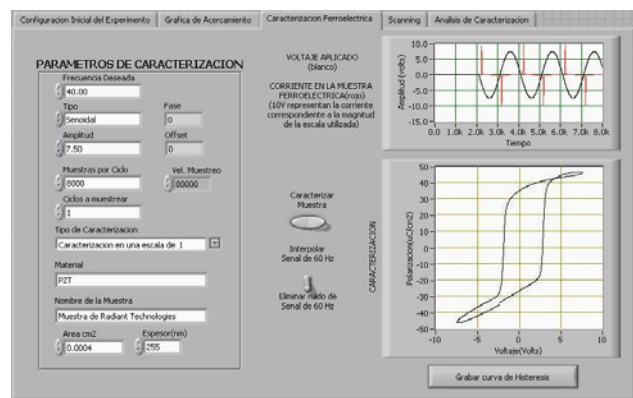


Figura 6. Interfaz de caracterización de muestras ferroeléctricas.

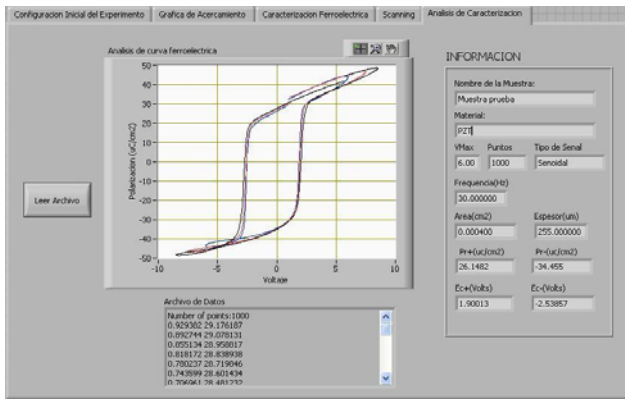


Figura 7. Interfaz de análisis de la caracterización.

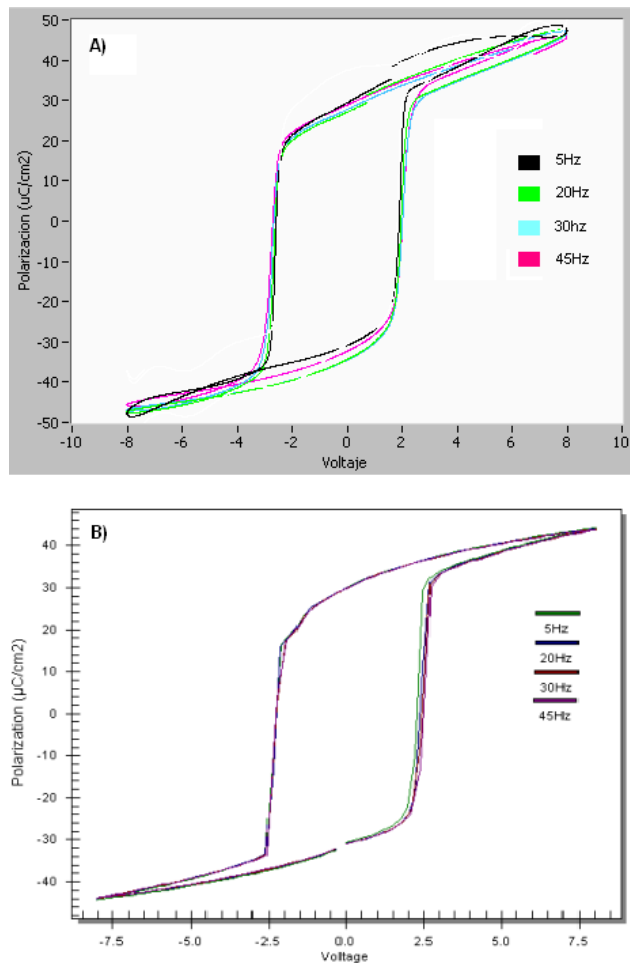


Figura 8. Caracterización de capacitor PZT a diferentes frecuencias. A) Sistema desarrollado B) Equipo de Radiant Technologies.

En la última sección del software se leen los archivos conteniendo los ciclos de histéresis de la caracterización ferroeléctrica y se obtienen parámetros importantes como el potencial coercitivo y la polarización remanente del ciclo, se muestra en la misma gráfica cada curva leída para hacer una comparación visual entre varias corridas de la misma muestra o entre corridas excitadas a diferente potencial o frecuencia. Se muestra el contenido del archivo de datos de la última curva de histéresis leída y se permite realizar acercamientos o alejamientos en diferentes secciones de la gráfica. La fig. 7 muestra esta interfaz.

### 3. Resultados

Empleando como herramienta de medición a un potencióstato se caracterizaron capacitores ferroeléctricos comerciales, El equipo utilizado tiene la ventaja de ser un sistema de medición de muy alta impedancia de entrada (similar a la impedancia de entrada de los equipos de Radiant Technologies de alto desempeño) comparada versus los circuitos armados en laboratorio para obtener dichas curvas [8-9].

El circuito es muy simple y los valores de R y C dependen del máximo valor de potencial que puede proporcionar el potencióstato a través del electrodo auxiliar—en nuestro caso fue de 33 volts - y de la corriente instantánea máxima que pueda producirse en el circuito. Dependiendo del área del capacitor a caracterizar se utilizaron resistencias en el rango de 2.2 kΩ-1.2 MΩ y capacitores en el rango de 1 nF-22 nF, la función de la resistencia es el reducir el potencial que llega desde el electrodo auxiliar y la del capacitor es la de proporcionar la carga abrupta que demanda el capacitor ferroeléctrico en su zona de transición de corriente.

Con el objetivo de validar el sistema de mediciones desarrollado, se caracterizaron capacitores de 4000 µm<sup>2</sup> y 10,000 µm<sup>2</sup> de área y 255 nm de espesor a diferentes voltajes (1-9 Volts) y frecuencias de excitación (1-45 Hz). Esto fue realizado utilizando el sistema de mediciones desarrollado y un equipo comercial de Radiant Technologies. Cabe hacer mención de que se escogieron estos capacitores debido a que: a) el de 4000 µm<sup>2</sup> es el de menor área que puede ser caracterizado con nuestro sistema desarrollado debido a sus muy bajas corrientes (de fracciones de nanoamperes) y a que la escala menor de corriente en nuestro POT/GAL es de 100 nA, y b) el equipo de Radiant está limitado para áreas menores a 10,000 µm<sup>2</sup> para el tipo de capacitores probados.

En la Fig. 8 Se pueden observar los resultados de la caracterización del capacitor de 10,000µm<sup>2</sup> de área excitados a 8 volts y a diferentes frecuencias y la misma caracterización hecha en un equipo de Radiant Technologies. Se puede observar que el capacitor tiene un comportamiento muy similar a diferentes frecuencias, se nota también en nuestra medición una pequeña distorsión y doblez en los extremos debido a la falta de compensación en el circuito utilizado en la medición, la solución a los

**Tabla 1.** Media  $\pm$  desviación estándar de la polarización remanente y el potencial coercitivo de capacitores de 4000 y 10000  $\mu^2$  de área y 255nm de espesor excitados senoidalmente a 40Hz, 7 volts pico a pico.

	2Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Vc+ (volts)	Vc- (volts)
<b>Medición Exp.CAP 4,000 <math>\mu^2</math></b>	61.48 $\pm$ 1.47	2.72 $\pm$ 0.02	-1.94 $\pm$ 0.01
<b>Radiant Tech.CAP 4,000 <math>\mu^2</math></b>	60.71 $\pm$ 0.11	2.84 $\pm$ 0.05	-1.98 $\pm$ 0.01
<b>Medición Exp.CAP 10,000 <math>\mu^2</math></b>	61.78 $\pm$ 1.74	2.90 $\pm$ 0.03	-1.85 $\pm$ 0.02
<b>Radiant Tech.CAP 10,000 <math>\mu^2</math></b>	62.37 $\pm$ 0.09	3.05 $\pm$ 0.03	-1.62 $\pm$ 0.01

problemas de compensación es discutido por varios autores [10-12].

Nótese que para estos capacitores el movimiento abrupto de la carga se da en la región de  $\pm 2.5\text{V}$ , este es el potencial que se requiere para observar el fenómeno ferroeléctrico, excitando el capacitor a potenciales menores se obtiene solo una línea recta característica del comportamiento de un dieléctrico lineal. El rompimiento de la curva en una caracterización es debido al que algunos dominios del material se relajan entre ciclos de la señal de excitación enviada y se termina con polarización de menor magnitud, este es un comportamiento normal y sucede frecuentemente en una caracterización ferroeléctrica.

Dos de los parámetros más importantes que definen el comportamiento del material ferroeléctrico son la polarización remanente(Pr) y el potencial coercitivo(Vc), En la tabla 1 se reportan los resultados de 10 mediciones hechas a capacitores de 4000  $\mu^2$  y 10000 $\mu^2$  de área, se reporta la media  $\pm$  la desviación estándar de la medición con nuestra configuración. En esta tabla podemos observar que los resultados obtenidos utilizando el sistema desarrollado, comparado con el sistema de Radiant Technologies son bastante aproximados.

#### 4. Conclusiones

Se realizó la caracterización ferroeléctrica utilizando por primera vez un potencióstato y usando como muestras capacitores de PZT. Fueron obtenidas curvas de polarización para diferentes tamaños (4000 $\mu^2$  y 10,000 $\mu^2$  de área y 255 nm de espesor) a diferentes frecuencias (1-45Hz) y a diferentes voltajes de excitación(1.5-9Volts). Para comparar los resultados obtenidos se hicieron mediciones en los capacitores con equipo de Radiant Technologies obteniéndose congruencia entre ambas mediciones.

Se desarrolló un software con LabView para realizar la tarea de controlar remotamente el potencióstato, aplicar y leer las señales de potencial y corriente suministradas a las muestras con el fin de mostrar gráficamente los ciclos de histéresis de voltaje aplicado versus polarización de la muestra.

#### Agradecimientos

Agradecemos a la Secretaria de Investigación y Posgrado (Proyecto SIP 20090484) por su apoyo a este trabajo.

#### Referencias

- [1]. [1] D. Damjanovic, P. Muralt, and N. Setter, "Ferroelectric sensors," IEEE Sensors J., vol. 1, no. 3, pp. 191–206, Oct. 2001.
- [2]. E. Supriyanto, H. Goebel, "Characterization of Ferroelectric Capacitors over Wide Frequency Range", ICM 2003, Dec 9-11, pp.283-286, Cayro Egypt.
- [3]. V. Meyer, JM. Sallase, P. Fazan, D. Bard, F. Pecheux, "Modeling the polarization in ferroelectric materials: a novel analytical approach", Solid-State Electronics 47 (2003) pp1479-1486.
- [4]. M. Okuyama, "Microsensors and microactuator using ferroelectric thin films," in Proc. Int. Symp. Micromechanics and Human Sci., 1998, pp. 29–34.
- [5]. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. London, U.K.: Oxford Univ. Press.
- [6]. C.B. Sawyer, C.H. Tower, "Rochelle Salt as a dielectric", Phys. Rev. 35,269(1935)
- [7]. P. Kis, M. Kuczmann, J. Füzi, A. Iványi, "Hysteresis measurement in LabView", Physica B 343 (2004) pp 357-363
- [8]. B. Andò, P. Giannone, S. Graziani, "A New Platform for Modeling Ferroelectric Devices", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 55-6(2006) pp 1996-2005.
- [9]. G. Ornelas-Arciniega, J. Reyes-Gómez, A. G. Castellanos-Guzmán, "A New Modification to the Sawyer-Tower Ferroelectric Hysteresis Loop Tracer", Journal of the Korean Physical Society, 32(1998), pp 380-381
- [10]. J. K. Sinha, "Modified Sawyer and Tower circuit for the investigation of ferroelectric samples", J. Scientific Instruments, 42(1965), pp 696-698
- [11]. J. Mastner, "A quasistatic loop tracer", J. Scientific Instruments, 1(1968), pp 1249
- [12]. J. Liu, X. Yao, "A new digital measuring system of ferroelectric hysteresis loop and field induced strain of ferroelectric materials", Ceramics International 30 (2004) pp 2033-2036.