



## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

### ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF STRUCTURES BASED ON FERROELECTRIC THIN FILMS

УДК 537.9+621.315.592.9

**ПЕВЦОВ ЕВГЕНИЙ ФИЛИППОВИЧ**

*К. т. н., директор Центра проектирования интегральных схем, устройств наноэлектроники и микросистем*

*pevtsov@mirea.ru*

**PEVTSOV EVGENY F.**

*Ph.D, Director of the Center for Design of Integrated Circuits, Devices for Nanoelectronics and Microsystems*

*pevtsov@mirea.ru*

**БЕСПАЛОВ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ**

*К. т. н., директор Наноцентра*

**BESPALOV ALEXEY V.**

*Ph.D, Director of the Nanocenter*

**БУШ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ**

*Д. т. н., профессор каф. наноэлектроники*

**BUSH ALEXANDER A.**

*Sc.D, Prof. of the Nanoelectronics Chair*

**ГОЛИКОВА ОЛЬГА ЛЬВОВНА**

*Ведущий инженер Наноцентра*

**GOLIKOVA OLGA L.**

*Chief Engineer of the Nanocenter*

*Московский технологический университет (МИРЭА)  
119454, г. Москва, пр-т Вернадского, 78*

*Moscow Technological University (MIREA)  
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454*

Проведены комплексные исследования электрофизических свойств гетероструктур с тонкими пленками сегнетоэлектриков типа  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  на Si и  $\text{PbTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  на  $\text{SrTiO}_3$ . Получены новые данные по вольт-фарадным характеристикам этих структур и проведены количественные оценки параметров физических моделей, описывающих процессы переключения поляризации и эффекты на границах между слоями.

*Ключевые слова: гетероструктуры; сегнетоэлектрические тонкие пленки; высокотемпературные сверхпроводники; границы раздела; вольт-фарадные характеристики.*

We have done an extensive research into electrophysical properties of ferroelectric structures based on  $\text{Pt}/\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  and  $\text{PbTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{SrTiO}_3$ . New data on capacitance-voltage characteristics of these structures have been obtained. Physical models parameters describing the processes of polarization switching and effects at the boundaries between layers have been estimated.

*Keywords: heterostructure; ferroelectric thin films; high-temperature superconductors; interfaces; capacitance-voltage characteristics.*

#### ОБСУЖДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Улучшение характеристик современных приборов микро- и наноэлектроники и расширение их функциональных возможностей основывается на применении в этих устройствах новых материалов. Примером перспективных исследований в этой области служат работы по созданию структур на основе сегнетоэлектрических (СЭ) тонких пленок, которые применяются в микросхемах энергонезависимой памяти, в тепловых многоэлементных приемниках инфракрасного излучения в фокальной плоскости, и в сверхвысокочастотных схемах [1, 2].

Надежность устройств с гетероструктурами напрямую связана с существованием переходных слоев с дефектами. Наличие большого числа поверхностных состояний обычно приводит к нежелательным эффектам при создании микроэлектронных приборов. В данной работе анализ эффектов в переходных слоях гетероструктур с сегнетоэлектрическими пленками основывался на результатах измерений их вольт-фарадных характеристик.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований электрофизических свойств СЭ-пленок в МИРЭА разработан комплекс измерительного оборудования, обеспечивающий проведение измерений в диапазоне температур от 10 до 200 °С [3]. В состав комплекса входят стандартные измерительные средства и специализированные платы сбора и обработки данных, объединенные интегрирующей оболочкой LabView. Комплекс, в частности, позволяет:

- определять значение пироэлектрического коэффициента методом низкочастотной температурной волны (период модуляции температуры задается в пределах от 0,1 до 50 с, амплитуда 1–5 °С, предел чувствительности по току 10–12 А, относительная погрешность измерений пироэлектрического коэффициента не более 20 %);
- регистрировать сегнетоэлектрический гистерезис с выделением заряда переключения поляризации вычитанием заряда дифференциальной емкости «пустого» несегнетоэлектрического конденсатора (диапазон напряжений –200...+200 В, частота развертки 0,01–10 кГц, эталонная емкость 10–100 нФ, погрешность измерений поляризации не более 10 %);

- определять значение остаточной поляризации по токам переключения при воздействии на образец последовательности из двух пар разнополярных импульсов электрического напряжения (диапазон напряжений переключения  $-15...+15$  В, время нарастания импульса не более 0,1 мкс, максимальная частота 500 кГц, погрешность измерения поляризации не более 30 %);
- измерять диэлектрические характеристики пленок при произвольно программируемой форме развертки приложенного к образцу напряжения (диапазон напряжения развертки до 200 В, тестовый сигнал с амплитудой 100 мВ на частотах 0,1, 1, 10 и 1000 кГц, погрешность измерения емкости и тангенса диэлектрических потерь не более 0,1 %);
- измерять в том же диапазоне напряжений статические токи утечки (чувствительность по току  $10^{-14}$  А, погрешность измерения не более 20 %).

Аналогом этого оборудования является комплекс RT 66A (производитель Radiant Technologies, США). При тех же функциональных возможностях и технических характеристиках, разработанный в МИРЭА комплекс для исследований электрофизических свойств структур с сегнетоэлектриками обладает значительно меньшей стоимостью.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структуры с пленками цирконата-титаната свинца

Образцы многослойных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) представляли собой структуры типа: кремниевая подложка —  $\text{SiO}_2$  (0,5 мкм)-Ti (0,01 мкм)-Pt (0,1 мкм)-ЦТС (0,52/0,48)-Pt (0,1 мкм). Образцы изготавливались методом химического осаждения из смеси растворов [1]. Избыточное количество свинца варьировалось в исходных компонентах от 0 до 50 %, при температурах последующей термической обработки от 500 до 750 °С. Толщина пленки ЦТС определялась



Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики пленок образцов структур с ЦТС, построенные в единицах  $1/C^2$  для определения параметров модели переходных слоев с диодами Шоттки

Fig. 1. Voltage-capacitance characteristics of sample films of the PZT-based structures measured in  $1/C^2$  units to determine parameters of the model for transition layers with the Schottky diodes. Thin lines denote the results of linear fitting for high field regions (magnitudes of interface states density are in the region of  $0.6...2.2 \cdot 10^{19} 1/\text{cm}^3$ )

количеством циклов нанесения раствора с последующей сушкой и достигала значений 0,2–0,3 мкм (5–6 циклов). Типичные размеры электродов составляли  $100 \times 100$  мкм.

В частности, для образцов типа  $\text{Pt}/\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , наблюдалась значительная асимметрия вольт-фарадных характеристик и петель сегнетоэлектрического гистерезиса при положительных и отрицательных напряжениях развертки.

## DISCUSSION OF THE PROBLEM AND FORMULATION OF THE TASK

Improving characteristics of modern micro- and nanoelectronic devices and expanding their functionality are based on the use of new materials. An example of promising research in this area is the work on composing structures based on ferroelectric (FE) thin films that are used in non-volatile memory micro-circuits, infrared uncooled arrays in the focal plane, and ultrahigh-frequency circuits [1, 2].

The reliability of devices using heterostructures is directly related to the existence of transition layers with defects. As a rule, the presence of a large number of surface states leads to undesirable effects when designing microelectronic devices. In this paper, the analysis of effects in transition layers of heterostructures with ferroelectric films was based on measurements of their voltage-capacitance characteristics.

## THE RESEARCH METHODOLOGY

In order to study electrophysics of FE films, the MIREA has developed a complex

of measuring instruments that make it possible to measure temperatures ranging from 10 to 200 °C [3]. The complex includes both standard measuring tools and specialized data acquisition and processing boards integrated within the LabVIEW frame. The complex, in particular, allows one to:

- determine the pyroelectric coefficient value by low-frequency temperature wave method (the modulation period for temperature is set within 0.1–50s, the amplitude is set within 1–5 °C, the current sensitivity limit is  $10^{-12}$  A, the relative error of pyroelectric coefficient measurements is not more than 20 %);
- detect ferroelectric hysteresis with extraction of the polarization switching charge by subtracting the charge of the differential capacitance of the “empty” non-ferroelectric capacitor (voltage range:  $-200...+200$  V, scanning frequency: 0.01–10 kHz, reference capacitance: 10.100 nF, polarization measurement error: less than 10 %);

- determine the residual polarization value by means of switching currents when a sample is exposed to a sequence of two pairs of hetero-polar voltage pulses (switching voltage range:  $-15...+15$  V, pulse leading-edge time: not more than 0.1 μs, maximum frequency: 500 kHz, polarization measurement error: not more than 30 %);
- measure dielectric characteristics of films with arbitrarily programmable forms of the voltage scanning applied to a sample (scanning voltage range: up to 200 V, 100 mV amplitude test signal at frequencies: 0.1, 1, 10 and 1000 kHz, error of capacitance and dielectric loss tangent measurements is not more than 0.1 %);
- measure static leakage currents (current sensitivity:  $10^{-14}$  A, measurement error: not more than 20 %) in the same voltage range.

The equipment complex is analogous to RT 66A (manufactured by Radiant Technologies, USA). However, the complex for studying electrophysics of ferroelectric-based structures developed by MIREA is much cheaper and

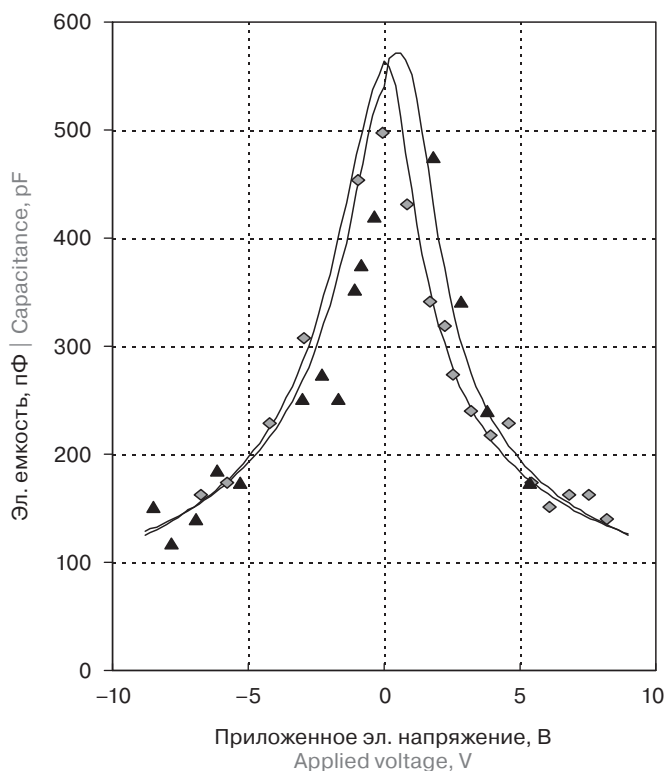


Рис. 2. Вольт-фарадная характеристика образцов пленок ЦТС (сплошная линия) и значения дифференциальной емкости, полученные из кривых сегнетоэлектрического гистерезиса при несимметричной развертке (маркеры)

Fig. 2. Voltage-capacitance characteristics of PZT films samples (solid line) and differential capacitance values obtained from the curves of ferroelectric hysteresis for asymmetric scanning (markers)

in terms of functionality and technical characteristics is on a par with the US analog.

## THE RESULTS AND DISCUSSION Structures based on lead zirconate-titanate films

Samples of multilayer structures based on lead zirconate-titanate (PZT) films were of the following type: silicon substrate  $\text{SiO}_2$  ( $0.5\mu\text{m}$ ) — Ti ( $0.01\mu\text{m}$ ) — Pt ( $0.1\mu\text{m}$ ) — PZT ( $0.52/0.48$ ) — Pt ( $0.1\mu\text{m}$ ). The samples were prepared by chemical precipitation from a mixture of solutions [1]. The excess amount of lead in the initial components varied from 0 to 50%, with subsequent heat treatment varying from 500 to  $750^\circ\text{C}$ . The thickness of PZT films depended on the number of cycles of depositing solution with subsequent drying and reached values of  $0.2\text{--}0.3\mu\text{m}$  (for 5.6 cycles). Typical dimensions of electrodes were  $100\times 100\mu\text{m}^2$ .

In particular, for the  $\text{Pt/PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  type samples, a significant asymmetry in voltage-capacitance characteristics

and ferroelectric hysteresis loops for positive and negative scanning voltages has been observed.

A FE structure with electrodes can be presented as a daisy chain consisting of the FE capacitance itself and two successive capacitances of the upper and lower transition layers at the dielectric-metal boundaries.

Upon switching polarization, the voltage-capacitance characteristic is determined by the change of capacitance at the transition layer displaced backward, and the values of voltage drops at the transition layers can be calculated by means of the  $1/C^2$  dependence on the applied voltage; besides, the density of surface states values in transition layers can be estimated. In this research we have been using a model where transition layers are the metal-dielectric structure layers with the Schottky barrier junction. In this case, the following relation [4] is valid:

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2V}{q\epsilon\epsilon_0 N_{sc} S}, \quad (1)$$

Структуру СЭ с электродами можно представить в виде последовательной цепи, состоящей из собственно СЭ емкости и двух последовательных емкостей верхнего и нижнего переходного слоя на границах диэлектрик-металл.

Когда переключение поляризации уже произошло, ход вольт-фарадной характеристики определяется изменением емкости на обратно смещенном переходном слое и по зависимости  $1/C^2$  от приложенного напряжения могут быть вычислены значения падений напряжений в переходных слоях, а также оценены значения плотностей поверхностных состояний в них. В данной работе используется модель, в которой переходные слои представляют собой переходные слои структуры металл-диэлектрик с барьером Шоттки. В таком случае, справедливо соотношение [4]:

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2V}{q\epsilon\epsilon_0 N_{sc} S},$$

где  $S$  — площадь поверхности электрода;  $N_{sc}$  — плотность поверхностных состояний (в  $1/\text{м}$ );  $V$  — приложенное напряжение;  $q$  — заряд электрона;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость.

Параметры этой модели определялись по методике, основанной на линейной аппроксимации вольт-фарадных характеристик исследуемых структур при больших значениях приложенных напряжений (рис. 1).

Получено, что падения напряжений на промежуточных слоях сильно зависят как от технологических режимов изготовления слоистых структур, так и от избыточного содержания свинца в исходных растворах, и могут изменяться от десятых долей вольта до нескольких вольт (на графике  $-1.99$  В и  $+1.25$  В).

Петли СЭ гистерезиса, регистрируемые по падению напряжения на измерительном конденсаторе или сопротивлении, содержат как переключательную часть заряда, так и часть, обусловленную зарядкой «пустого» не-сегнетоэлектрического конденсатора.

where  $S$  is the electrode surface area;  $N_{sc}$  is the density of surface states (measured in  $1/\text{m}$ );  $V$  is the applied voltage;  $q$  is the electron charge;  $\epsilon$  is the relative permittivity. The parameters of this model were determined by a method based on linear approximation of voltage-capacitance characteristics of the investigated structures for large values of the applied voltage (Fig. 1).

The study has shown that voltage drops at the transition layers strongly depend both on technological modes of preparing layered structures and the excessive lead content in initial solutions, and can vary from tenths of a volt to several volts ( $-1.99\text{V}$  and  $+1.25\text{V}$  as shown in the figure).

The FE hysteresis loops recorded by voltage drops at the measuring capacitor or resistance contain both the switching part of the charge and the part attributable to charging the “empty” non-ferroelectric capacitor.

This fact is illustrated by Fig. 2. In this figure, along with the voltage-capacitance feature typical for PZT films, the markers depict the

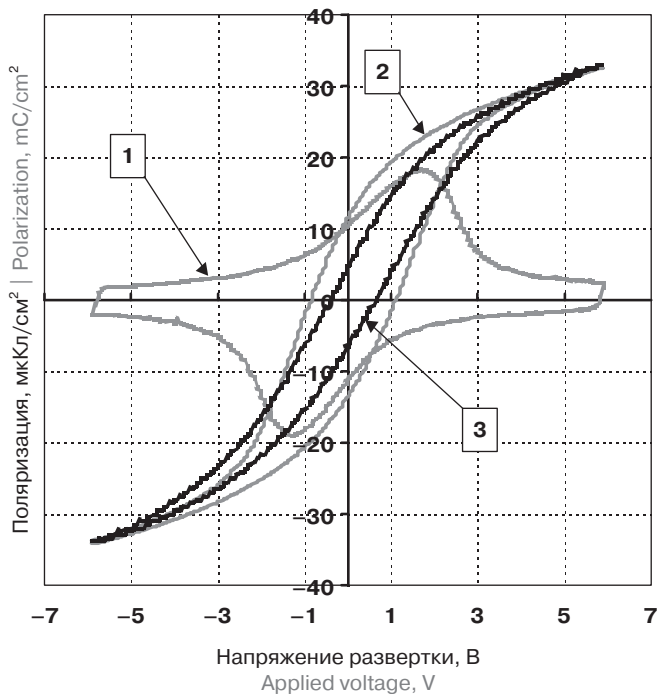


Рис. 3. СЭ-гистерезис в пленках ЦТС: 1 — токовый (электрическое напряжение на измерительном сопротивлении); 2 — результат интегрирования токовой петли; 3 — зарядовый (напряжение на измерительной емкости)

Fig. 3. FE hysteresis in PZT films: 1 — the current hysteresis curve (voltage at a measuring resistance); 2 — the result of integrating the current loop; 3 — the charge hysteresis curve (voltage at a measuring capacitance)

Иллюстрацией этого факта служит рис. 2. На этом рисунке вместе с типичной для пленок ЦТС вольт-фарадной характеристикой маркерами отмечены результаты дифференцирования кривых гистерезиса при несимметричной развертке приложенного напряжения в точках начала обратного хода, т. е. в те

results of differentiating the hysteresis curves for asymmetric scanning of the applied voltage at the starting points of the return stroke, that is, when the charge changes at the measuring capacitor do not contain the switching component.

The method that we have proposed for processing the results of hysteresis measurements is based on an appropriate correction of hysteresis curves obtained from voltage-capacitance measurements, making it possible to refine data as regards such parameters of FE-based structures as residual polarization, saturation polarization, and the coercive field. The method is described in detail in [5].

The data obtained from voltage-capacitance characteristics and the hysteresis in PZT-based films samples have served as a basis for testing technological modes of their formation. In particular, it has been shown that introducing 10mol% of excess lead

compared to stoichiometry into an initial film-forming solution ensures compensation of lead losses during crystallization, while the optimal crystallization temperature for the films was within the 600–650 °C range.

Further studies of PZT films samples by means of electron microscopy, X-ray spectral analysis, and the second harmonic optical microscopy have confirmed our results and shown that deviations from the optimal formation modes cause crystallization in the films of a significant amount of the pyrochlore metastable phase without FE properties.

Structures with polycrystalline FE films included in any measuring circuit are featured by the existence of smooth sections of the loop in the area where the polarization switches, i.e. by stable states with partially switched spontaneous polarization. As can be seen from Fig. 3, the result of integrating the current loop for a typical PZT film sample reveals a larger

моменты, когда изменение заряда измерительного конденсатора не содержит переключательной составляющей.

Предложенная нами методика обработки результатов измерений гистерезиса основывается на соответствующей корректровке полученных кривых гистерезиса по данным вольт-фарадных измерений и позволяет уточнить данные по таким параметрам СЭ-структур, как остаточная поляризация, поляризация насыщения и коэрцитивное поле. Подробно эта методика изложена в работе [5].

Полученные данные по вольт-фарадным характеристикам и гистерезису образцов пленок ЦТС послужили основой для отработки технологических режимов их формирования. В частности, было показано, что введение в исходный пленкообразующий раствор 10 мол.% избытка свинца по сравнению со стехиометрией обеспечивает компенсацию его потерь при кристаллизации, а оптимальная температура кристаллизации пленок находится в пределах 600–650 °С.

Последующие исследования образцов пленок ЦТС методами электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа и микроскопии второй оптической гармоники подтвердили полученные результаты и показали, что отклонения от оптимальных режимов формирования приводят к тому, что в пленках кристаллизуется значительное количество метастабильной фазы пироклора, не обладающей СЭ свойствами.

Для структур с поликристаллическими СЭ пленками, включенными в ту или иную измерительную схему, характерно существование гладких участков петли в области переключения поляризации, т. е. устойчивых состояний с частично переключенной спонтанной поляризацией. Как видно из рис. 3, результат интегрирования токовой петли для типичного образца пленки ЦТС показывает большую ширину кривой по сравнению с данными прямых измерений зависимости поляризации от напряжения.

Из известного соотношения для тока через измерительный резистор

$$I = \left[ C + V \left( \frac{dC}{dV} \right) \frac{dV}{dt} \right] \frac{dV}{dt} + VG, \quad (2)$$

width of the curve compared to the data from direct measurements of the polarization dependence on voltage.

The current and charge hysteresis curves have been compared, and as a result, estimates for conductivity of the structure have been obtained that in typical cases give the values  $1.2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$  from the well-known relation for the current running through a measuring resistor:

$$I = \left[ C + V \left( \frac{dC}{dV} \right) \frac{dV}{dt} \right] \frac{dV}{dt} + VG, \quad (2)$$

where  $C$  and  $G$  are, respectively, nonlinear capacitance and conductivity of the structure;  $V$  is the applied voltage as a result of comparison of the current and charge of the hysteresis loops of the obtained estimate for the conductivity of the structure, giving in the typical cases, values of  $1.2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ .

The mechanisms of nonlinear conductivity in FE-based structures can be explained by the

Таблица 1. Пироэлектрические свойства тонких пленок ЦТС, ТАДФ и ПВДФ

Table 1. Pyroelectric properties of PZT, TADF and PVDF thin films

Характеристики пленок Characteristics of films	Обозначение Notation	Ед. изм. Meas. units	ЦТС   PZT (0,52/0,48)
Толщина Thickness	—	мкм   $\mu\text{m}$	0,2–0,3
Пироэлектрич. коэф. Pyroelectric coefficient	$p$	$10^{-4}\cdot\text{Кл}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ $10^{-4}\cdot\text{C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$	5–6
Диэл. проницаемость (1 МГц) Diel. permeability (1MHz)	$\varepsilon$	отн. ед   Rel. units	600–900 (0 В)
Тангенс диэл. потерь (1 МГц) Diel. loss tangent (1MHz)	$\tan\delta$	отн. ед   Rel. units	0,01–0,05
Объемная теплоемкость Volumetric specific heat	$c_v$	$10^6\cdot\text{Дж}/(\text{м}^3\cdot\text{К})$ $10^6\cdot\text{J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$	2,6
Удельное электрическое сопротивление Volume electrical resistivity	$\rho$	Ом·м   Ohm·m	$2\cdot 10^{11}$
Фактор качества по току Current quality factor	$Fi = p/c_v$	$10^{-10}\cdot(\text{А}\cdot\text{м})/\text{Вт}$ $10^{-10}\cdot(\text{A}\cdot\text{m})/\text{W}$	2,3
Фактор качества по напряжению Voltage quality factor	$Fv = p/c_v\varepsilon\varepsilon_0$	$(\text{В}\cdot\text{м}^2)/\text{Кл}$   $(\text{V}\cdot\text{m}^2)/\text{C}$	0,043

где  $C$  и  $G$  — соответственно нелинейные емкость и проводимость структуры;  $V$  — приложенное напряжение, в результате сравнения токовых и зарядовых кривых гистерезиса получены оценки для проводимости структуры, дающие в типичных случаях значения  $1...2\cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}$ .

Механизмы нелинейной проводимости в структурах с СЭ могут быть объяснены поликристалличностью пленок и существованием в них деполяризующих полей. Данные непосредственных измерений диэлектрических потерь и вольт-амперных характеристик пленок ЦТС при малых значениях приложенных напряжений (до 1 В) подтверждают эти результаты.

Измерения пироэлектрических характеристик пленок различного состава проводились статическим методом и более производительным методом низкочастотной модуляции температуры. В последнем случае температура образца периодически изменялась по синусоидальному закону с определенной амплитудой  $T_0$  и частотой  $f$ . Соответствующее изменение заряда на поверхности пироэлектрического конденсатора регистрировалось по току короткого замыкания.

После регистрации изменения температуры и соответствующего изменения тока короткого замыкания пироэлектрический коэффициент определялся по амплитуде тока  $I_0$ , амплитуде температуры  $T_0$  и фазовому сдвигу  $\varphi$  из соотношения:

$$p = \frac{I_0 \sin \varphi}{2\pi f T_0 A}, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — фазовый сдвиг, определяемый знаком поляризации образца и соотношением амплитуд пироэлектрического и термостимулированного токов;  $A$  — площадь электродов пироэлектрического конденсатора.

Полученные данные по пироэлектрическим свойствам исследуемых образцов пленок с ЦТС обобщены в табл. 1.

Особенность проведенных исследований заключалась в экспериментальной проверке взаимосвязи между состоянием поляризации СЭ-пленки и пироэлектрическим коэффициентом (пироэлектрический гистерезис). Согласно термодинамической модели эта связь с точностью до коэффициентов высшего порядка должна

быть линейной. Для определения параметров этой модели перед каждым измерением пироэлектрического тока образец предварительно приводился в заданное начальное состояние поляризации и затем переполаризовывался несколькими импульсами напряжения с изменяемой амплитудой. Полученные значения пироэлектрических коэффициентов сопоставлялись с результатами измерений остаточной поляризации. Результаты обобщены на рис. 4.

Следует отметить, что, по сравнению с матричными тепловыми приемниками на микроболометрах, пироэлектрические приемники не требуют вычитания фона и сохраняют свои характеристики при воздействиях электромагнитных и радиационных излучений, а зависимость пироэффекта от поляризованности

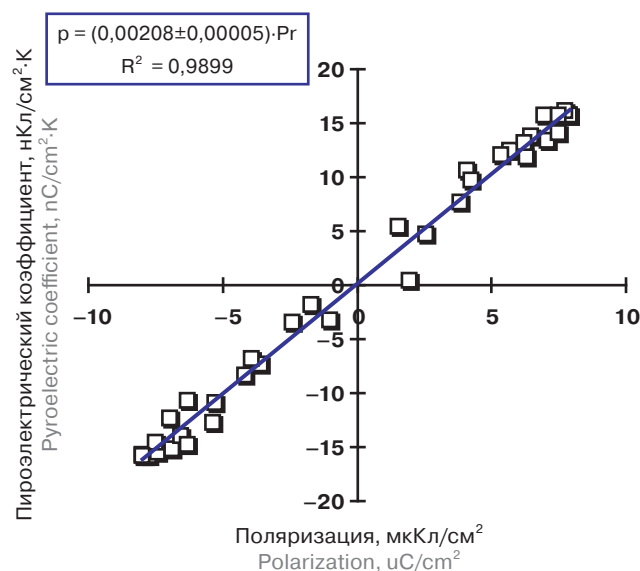


Рис. 4. Зависимость пироэлектрического коэффициента от состояния поляризации в пленках ЦТС

Fig. 4. Dependence of the pyroelectric coefficient on polarization in PZT films



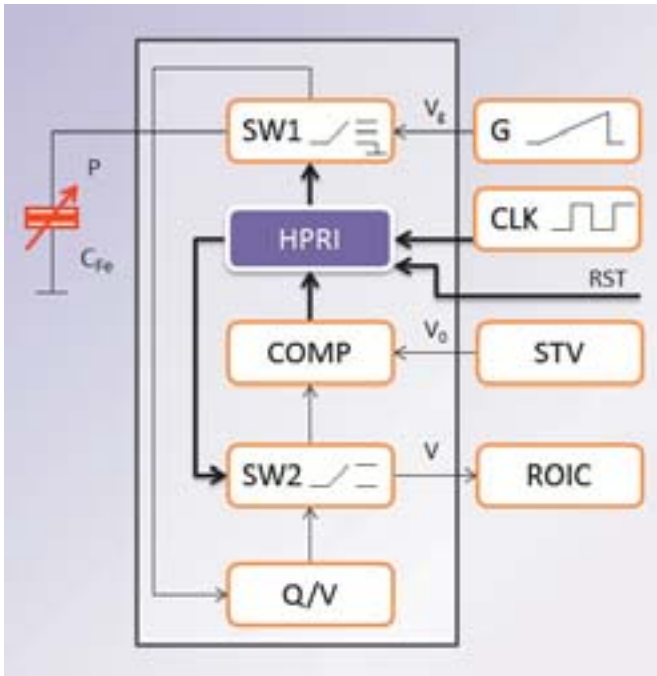


Рис. 5. Функциональная схема устройства коррекции неоднородности чувствительности пьезоэлектрического приемника излучения:  $C_{Fe}$  — пьезоэлектрический датчик;  $G$  — генератор пилообразного напряжения;  $STV$  — источник опорного напряжения;  $ROIC$  — устройство сбора информации со всех датчиков матрицы;  $HPRI$  — цифровая схема управления;  $COMP$  — аналоговый компаратор;  $CLK$  — генератор тактового сигнала

Fig. 5. Functional diagram of a device designed to correct irregular sensitivity of a pyroelectric radiation detector. Here  $C_{Fe}$  is a pyroelectric sensor;  $G$  is a saw-tooth voltage generator;  $STV$  is a reference voltage source;  $ROIC$  is a device to collect data from all sensors of the matrix;  $HPRI$  is a digital control circuit;  $COMP$  is an analog comparator;  $CLK$  is a generator of the clock signal

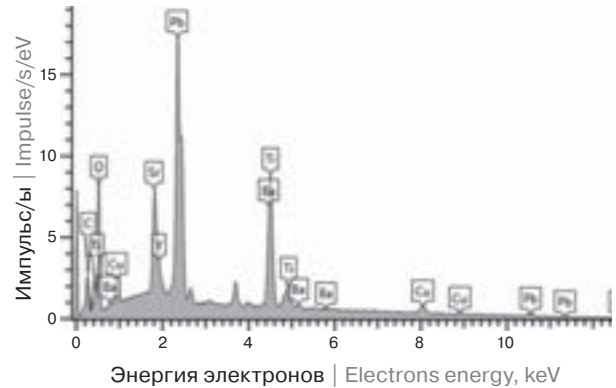


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр структуры  $(PTO+YBCO)/STO$   
Fig. 6. The total energy spectrum of the  $(PTO+YBCO)/STO$  structure

может использоваться для создания приемников с перестраиваемой чувствительностью. В перспективе — устройства нового поколения, обладающие способностью адаптации к условиям применения, выполняющие аналоговую обработку сигналов, в частности, автоматическую коррекцию неоднородности чувствительности.

Предложенная авторами модель теплового многоэлементного приемника излучения представляет собой матрицу сегнетоэлектрических детекторов, интегрированных с электронной схемой считывания вывода сигналов, в конструкцию которого введены цепи аналоговой коррекции неоднородности чувствительности (см. рис. 5).

Коррекция осуществляется итеративным изменением коэффициента преобразования каждого детектора прикладываемым к нему напряжением поляризации так, чтобы сигналы от всех пикселей матрицы приняли при калибровке одинаковое значение. Чувствительности детекторов подстраиваются с точностью, задаваемой диапазоном изменения напряжения поляризации и количеством тактов калибровки. В частности, для диапазона напряжений поляризации 8–10 В при 100 тактах калибровки неоднородность чувствительности может быть уменьшена до 0,2%.

polycrystalline state of the films and the existence of depolarizing fields there. Direct measurements of dielectric losses and current-voltage curves for PZT films for low applied voltages (up to 1V) have confirmed the results.

Measurements of pyroelectric characteristics of differently composed films have been carried out both by means of the static method and the more efficient method of the low-frequency temperature modulation. In the latter case, the sample temperature periodically varied in a sinusoidal way with a certain amplitude  $T_0$  and frequency  $f$ . The corresponding change in charge at the surface of the pyroelectric capacitor has been detected by a short-circuit current.

After recording the temperature change and the corresponding change in the short-circuit current, the pyroelectric coefficient was derived from the amplitude  $I_0$  of the current,

the temperature amplitude  $T_0$ , and the phase shift  $\varphi$  by the following relation:

$$p = \frac{I_0 \sin \varphi}{2\pi f T_0 A}, \quad (3)$$

where  $\varphi$  is the phase shift determined by the polarization sign of a sample and the ratio of the amplitudes of the pyroelectric and the thermally stimulated currents;  $A$  is the area of electrodes of the pyroelectric capacitor.

The data on pyroelectric properties of the investigated samples of PZT-based films are summarized in Table 1.

The research's special feature was experimental verification of the relationship between the polarization state of FE films and the pyroelectric coefficient (pyroelectric hysteresis). According to a thermodynamic model, this relationship must be linear up to higher order coefficients. In order to determine parameters

of the model, a sample was preliminarily brought to a given initial state of polarization before each measurement of pyroelectric current, and then was repolarized by several voltage pulses with variable amplitude. The values obtained for the pyroelectric coefficients were compared with the results of measurements of residual polarization. The results are summarized in Fig. 4.

It should be noted that, in contrast to matrix thermal microbolometer-based detectors, pyroelectric detectors do not require subtraction of background and retain their characteristics when subjected to electromagnetic waves and radiation, while dependence of the pyroelectric effect on the degree of polarization can be used to create detectors with tunable sensitivity. In the long term one can foresee devices of the new generation that would have the ability to adjust to external

В результате отношение сигнала к пространственному шуму принимает значение, достаточное для решения задач обнаружения объектов в инфракрасном диапазоне без применения дополнительных схем цифровой обработки сигналов, что позволяет сократить энергопотребление и массогабариты тепловизионных систем.

### Гетероструктуры с пленками высокотемпературного сверхпроводника и сегнетоэлектрика

Для получения ориентированной по  $c$ -оси эпитаксиальной пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) применялся метод импульсного лазерного осаждения (Nd:YAG, 335 нм 10 Гц,) на монокристаллическую подложку  $\text{SrTiO}_3$  (001). Расчетная толщина пленки составляла YBCO 400 нм. Пленки  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) толщиной 500 нм были выращены тем же методом поверх эпитаксиального слоя YBCO [6].

Качественный состав полученных гетероструктур исследовался с помощью методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Применялась энергодисперсионная приставка Oxford X-Max Oxford Instruments NanoAnalysis (США), установленная на двухлучевой системе Helios NanoLab 450F1 FEI Company (Нидерланды). Для генерации характеристического рентгеновского излучения использовался электронный пучок микроскопа с энергией 10–20 кВ. Энергодисперсионный спектр анализируемого вещества представлен на рис. 6.

Измерение толщин слоев исследуемой структуры проводилось на вертикальном сечении, полученном методом острофокусированного ионного пучка ионов  $\text{Ga}^+$  с энергией 30 кВ на установке Helios NanoLab 450F1, качество морфологии поверхности оценивалось по SEM изображению высокого разрешения во вторичных электронах. Типичный пример сечения структуры (PTO+YBCO)/STO представлен на фотографии рис. 7.

Рентгенограммы образцов получены на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (CoK $\alpha$ -излучение), измерения проводились с базисных плоскостей пленок, в геометрии  $\Theta$ – $2\Theta$ . Наблюдаемые рефлексы дифрактограмм пленок PT-YBCO представлены на рис. 8.

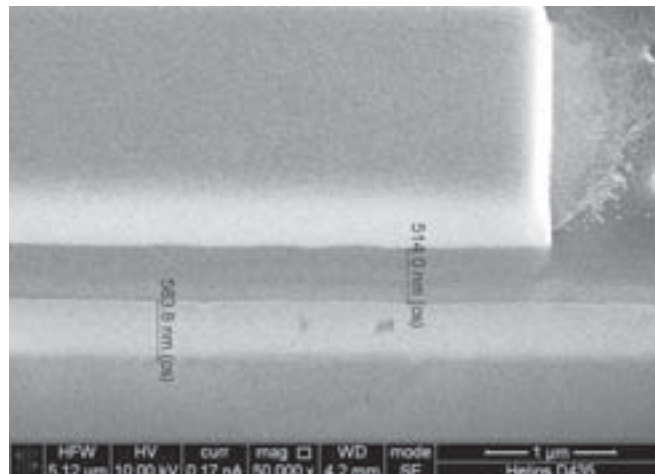


Рис. 7. Вертикальное сечение структуры PT-YBCO/STO  
Fig. 7. Vertical cross-section of the PT-YBCO/STO structure

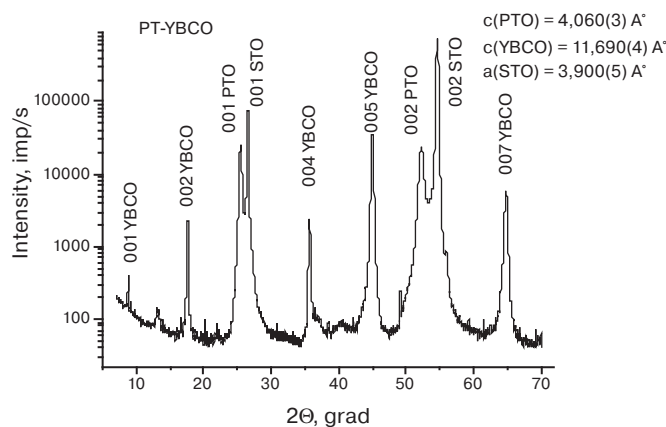


Рис. 8. Типичные рефлексы дифрактограмм структур PT-YBCO/STO  
Fig. 8. Typical reflections of X-ray diffraction patterns for PT-YBCO/STO structures

conditions and perform analog processing of signals, in particular, automatic correction of irregular sensitivity.

The model for a multi-element thermal detector of radiation proposed by the authors is a matrix of ferroelectric detectors integrated with an electronic circuit for reading output of signals where series of analog correction of irregular sensitivity are introduced in the design (see Fig. 5).

The correction is performed by iterative varying of the transformation factor of each detector by the applied polarization voltage, so that the signals from all matrix pixels take on the same value when calibrated. The detectors' sensitivities are adjusted with the accuracy determined by the range of the polarization voltage variation and the number of calibration cycles. In particular, for polarization voltages within the 8.10V

range and 100 calibration cycles, irregularity of sensitivity can be reduced to 0.2%. As a result, the signal-to-spatial noise ratio takes on a value which is sufficient to solve the problems of detecting objects in the infrared range without using additional circuits for digital signal processing which reduces energy consumption as well as the weight and size of thermal-imaging systems.

### Heterostructures with high-temperature superconducting and ferroelectric films

In order to obtain  $c$ -axis oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) epitaxial films, the pulsed laser (Nd: YAG, 335nm, 10Hz) beam was applied to deposit on a single-crystal  $\text{SrTiO}_3$  (001) substrate. The calculated thickness of the YBCO film was 400nm. 500nm thick films of  $\text{PbTiO}_3$

(PTO) above the YBCO epitaxial layer were prepared in the same way [6].

The qualitative composition of heterostructures obtained in this way was studied by means of the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) methods. The Oxford X-Max Oxford Instruments NanoAnalysis (USA) energy dispersive attachment installed on the Helios NanoLab 450F1 FEI Company (the Netherlands) two-beam system was used. In order to generate the characteristic X-ray radiation, the microscope 10–20kV electron beam was used. The energy-dispersive spectrum of the analysis is shown in Fig. 6.

Measurements of thicknesses for the layers of the studied structure were carried out across vertical cross-sections obtained by means of the fine-focused ion beam method with the 30kV  $\text{Ga}^+$  ion beam in the Helios NanoLab 450F1 installation, and the surface morphology

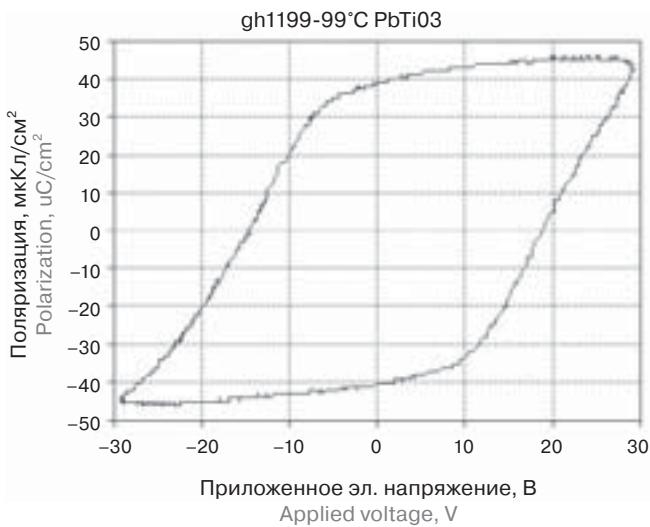


Рис. 9. Типичная петля СЭ гистерезиса структур PT-YBCO/STO  
Fig. 9. A typical FE hysteresis loop for PT-YBCO/STO structures

Анализ полученных данных показывает, что рефлексы дифрактограмм соответствуют фазовому составу  $\text{PbTiO}_3 + \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , (PTO+YBCO) и материалу используемой кристаллической подложки —  $\text{SrTiO}_3$  (STO). Проявление только осевых рефлексов типа (001) от PTO, (001) от YBCO, и (h00) от STO свидетельствует о том, что пленки ориентированы плоскостями (001) вдоль базисной поверхности, поверхность кристаллической подложки ориентирована вдоль кристаллографической плоскости (100). Рассчитанные из данных о положениях  $2\theta$  рентгеновских рефлексов параметры элементарных ячеек PTO, YBCO и STO согласуются с литературными данными [7]. Сравнительно небольшие ширины рентгеновских рефлексов (порядка  $0,35^\circ$  на половине их высоты) указывают на достаточно высокое совершенство кристаллических решеток фаз, составляющих пленки. Ширина рефлексов от фаз, составляющих пленку, сопоставима по величине с шириной рефлексов от объемного монокристалла подложки. Дифракционные пики от кислорода, возникающие при дефиците свинца, т. е. дефиците фазы пироклора в рентгеновских

quality was estimated by means of the high resolution secondary electrons SEM image. A typical example of the (PTO+YBCO)/STO structure cross-section is shown in Fig. 7.

X-ray patterns of the samples were obtained by means of the DRON-4 automated X-ray diffraction meter ( $\text{CoK}_\alpha$  radiation); the measurements were taken at basal planes of the films, in the  $\theta-2\theta$  geometry. The observed reflections of the diffraction patterns for PT-YBCO films are shown in Fig. 8.

The analysis of the obtained data shows that diffraction patterns correspond to the  $\text{PbTiO}_3 + \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , (PTO+YBCO) phase composition as well as  $\text{SrTiO}_3$  (STO) used as a material for the crystal substrate. Only axial reflections of the (001) type from PTO, (001) type from YBCO, and (h00) type from STO appear, which indicates that the films are

oriented with their (001) planes along the basal surface and the crystal substrate surface is oriented along the (100) crystallographic plane. The parameters of the PTO, YBCO and STO elementary cells calculated from the positions of  $2\theta$  x-ray reflections are consistent with reference data [7]. Comparatively small widths of x-ray reflections (about  $0.35^\circ$  at half their height) indicate that crystal lattices of the phases that the films were composed of are sufficiently faultless. The width value of the reflections from the phases constituting the films is comparable with the width value of reflections from the substrate bulk single crystal. X-ray diffraction peaks due to oxygen resulting from deficiency of lead, i.e. the pyrochlore phase deficit, were not observed in X-ray diffraction patterns, which indicates good phase purity within the resolution of the X-ray diffraction meter

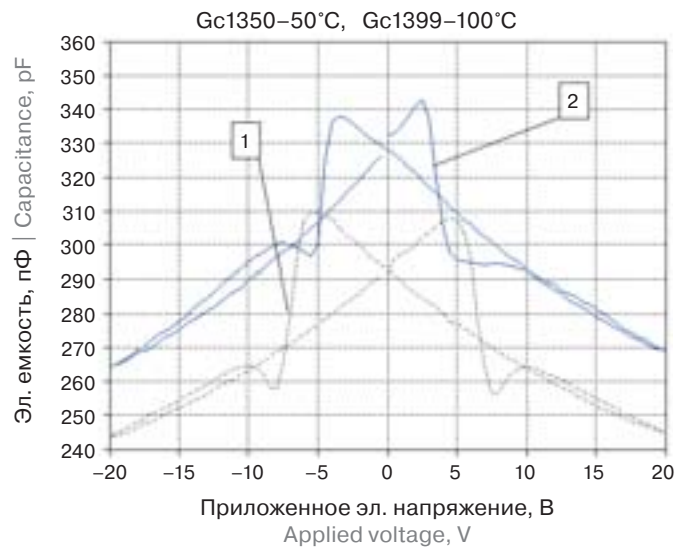


Рис. 10. Вольт-фарадные характеристики структуры металла (PTO+YBCO)/STO: 1 — при  $50^\circ\text{C}$ ; 2 — при  $100^\circ\text{C}$ . Измерения выполнены на частоте тестового сигнала 1 МГц  
Fig. 10. Voltage-capacitance characteristics of the metal (PTO+YBCO)/STO structure. Curve 1: at  $50^\circ\text{C}$ ; curve 2: at  $100^\circ\text{C}$ . Measurements were performed at the 1MHz test signal frequency

дифрактограммах не наблюдаются, что свидетельствует о хорошей чистоте фазы в пределах разрешающей способности прибора (2%). Аналогично, дифракционные пики из других фаз также не зарегистрированы, что указывает на отсутствие каких-либо значимых химических реакций на границе раздела. Формированию фазы перовскита, возможно, благоприятствует наличие соответствующего структурного и химического шаблона, т. е. поверхности нижнего электрода (001) YBCO, ориентированной по  $c$ -оси.

Измерения характеристик переключения поляризации показали существование сегнетоэлектрического гистерезиса (см. рис. 9). Типичные значения остаточной поляризации для типичных образцов составляют  $30-40 \text{ мКл/см}^2$ .

(2%). Similarly, X-ray diffraction peaks from other phases were not recorded, too, which indicates the absence of any significant chemical reactions at the interface. Formation of the perovskite phase may be favored by the presence of an appropriate structural and chemical template, i.e. the surface of the YBCO lower electrode (001) oriented along the  $c$ -axis.

Measurements of polarization switching characteristics have revealed the existence of ferroelectric hysteresis (see Fig. 9). Typical values of residual polarization for typical samples are  $30-40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Measurements of voltage-capacitance characteristics were carried out at temperatures within  $20-100^\circ\text{C}$ , frequencies of 1kHz, 10kHz, 100kHz and 1MHz, and the 0.1V test signal amplitude. In all cases, for (PTO+YBCO)/STO heterostructures the



Таблица 2. Оценки значений зарядов подвижных заряженных состояний на границе раздела СЭ-ВТСП

Table 2. Estimates of charges of mobile charged states at the PTO/YBCO interface

Частота тестового сигнала, кГц Frequency of test signal, kHz	1	10	100	1000
Плотность зарядов положительной полярности, мкКл/см <sup>2</sup> Values of charges density in positive polarity, uC/cm <sup>2</sup>	0,028	0,029	0,032	0,038
Плотность зарядов отрицательной полярности, мкКл/см <sup>2</sup> Values of charges density in negative polarity, uC/cm <sup>2</sup>	0,043	0,041	0,047	0,049

Измерения вольт-фарадных характеристик проводились при температурах 20–100 °С на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц при амплитуде тестового сигнала 0,1 В. Во всех случаях для гетероструктур (PTO+YBCO)/STO наблюдались нетипичные для сегнетоэлектрических образцов типа PZT/Si эффекты нарушения монотонности вольт-фарадных характеристик на участках прямого хода развертки прикладываемых напряжений при значениях напряженности электрических полей, близких к коэрцитивным (см. рис. 10).

Соответственно, кривые емкостных зависимостей от напряжения имели не два, а четыре локальных максимума. Как показано на рис. 10, этот эффект сохраняется при разных температурах образцов. Вид полученных вольт-фарадных характеристик структур сегнетоэлектриками наблюдается впервые и может быть объяснен в рамках модели встроенного электрического поля вблизи пограничных областей, приводящего к взаимодействию СЭ и ВТСП структур.

Одним из объяснений такого поведения структур может служить возникновение подвижных заряженных поверхностных состояний на границе раздела СЭ-ВТСП, обусловленное динамикой процесса переключения поляризованности сегнетоэлектрика. Эффекты, связанные с существованием таких состояний в однослойных структурах, описаны, в частности, в работе [8], где показано, что они приводят к различию положений максимумов квазистатических вольт-фарадных характеристик и максимумов, полученных путем дифференцирования петель СЭ гистерезиса. В ряде работ также проводится анализ «эффекта отрицательной емкости» в структурах с тонкими пленками СЭ [9],

обусловленного возникновением неустойчивых состояний при переключении поляризации. Оценки соответствующих значений зарядов, определенных по разностям между измеренными значениями дифференциальных емкостей и значениями емкостей, аппроксимированными по «гладкому» спаду вольт-фарадных характеристик, подобному наблюдавшимся для однослойных структур с СЭ (см. рис. 2 и пунктирные линии на рис. 10), приведены в табл. 2.

Этот эффект в гетероструктурах с СЭ может оказаться существенным при создании новых приборов микроэлектроники, работа которых основывается на зависимости емкости от приложенного напряжения.

В частности, его следует учитывать при проектировании МДП транзисторов, в которых в качестве применяется тонкий слой СЭ.

## ВЫВОДЫ

Авторы считают, что в данной работе новыми являются следующие положения и результаты:

При измерениях вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик применены методики произвольного задания режимов развертки, позволившие получить новые данные по диэлектрическим характеристикам структур с тонкими сегнетоэлектрическими пленками.

По данным вольт-фарадных характеристик изучались эффекты, связанные с образованием барьеров Шоттки в пограничных областях многослойных структур с СЭ пленками. Для получения количественных характеристик переходных слоев предложена модель, согласно которой поведение гетерогенной

smoothness of voltage-capacitance characteristics was disturbed in the areas of active scanning stroke of applied voltages for electrostatic field strength values close to the coercive ones (Fig. 10), which is not typical for ferroelectric samples of the PZT/Si type.

Accordingly, voltage-capacitance curves had not two but four local maxima. As shown in Fig. 10, this effect takes place at different sample temperatures. It is for the first time that such an appearance of voltage-capacitance curves for ferroelectric structures was observed, which can be explained within the framework of the model of the built-in electric field near boundary areas that leads to an interaction between FE and HTSC structures.

One explanation for such behavior of structures can be emergence of mobile charged surface states at the FE-HTSC

interface due to the dynamics of the switching process of the ferroelectric polarization. The effects associated with the existence of such states in single-layer structures are described, in particular, in [8] where it has been shown that they lead to different positions of the maxima of quasi static voltage-capacitance characteristics and maxima obtained by differentiating FE hysteresis loops. There's a number of papers analyzing the "negative capacitance effect" in structures with FE-based thin films [9] caused by appearance of unstable states upon switching polarization. Table 2 gives estimates of the corresponding values of charges derived from the differences between measured values of differential capacitances and values of the capacitances approximated by the "smooth" decay of voltage-capacitance curves similar

to that observed for FE-based single-layered structures (see Fig. 2 and dashed lines in Fig. 10). Error of estimate values is  $\pm 0.002$ – $0.007$  uC/cm<sup>2</sup>.

Such an effect in FE-based heterostructures can be important when creating new devices for microelectronics based on the capacitance dependence on applied voltage. In particular, it should be taken into account when designing MIS field-effect transistors where FE thin layers are used.

## CONCLUSIONS

The authors believe that this work has revealed the following new statements and results:

When measuring voltage-capacitance and voltage-current characteristics, the methods of scanning modes with arbitrary setting were used, and this has made it possible to obtain



структуры с сегнетоэлектрической пленкой при больших значениях напряженности приложенного электрического поля определяется распределением и динамикой поведения поверхностных состояний дефектов переходных слоев и встроенных зарядов. Количественные оценки падений напряжений и плотности поверхностных состояний в этих слоях совпадают с оценками, выполненными по методике измерения емкости сегнетоэлектрической структуры динамическим методом. Показано, что значения плотностей поверхностных состояний зависят от технологических режимов получения слоистых структур, причем соответствующие падения напряжения на промежуточном слое изменяются от десятых долей вольта до нескольких вольт.

Для структур (PTO+YBCO)/STO наблюдались нетипичные для сегнетоэлектрических образцов эффекты нарушения монотонности вольт-фарадных характеристик на участках прямого хода развертки прикладываемых напряжений при значениях напряженности электрических полей, близких к коэрцитивным. Показано, что этот эффект может быть объяснен существованием встроенных подвижных электрических зарядов на границе СЭ и ВТСП; предложен метод оценки значений этих зарядов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (государственное задание, код проекта 8.5098.2017/БЧ).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства // М.: Энергоатомиздат, 2011. — 175 с. ISBN 978-5-283-00872-1.
2. Ferroelectrics — Physical Effects // Edited by Mickaël Lallart, ISBN 978-953-307-453-5, 666 pages, Publisher: InTech, Chapters published August 23, 2011 under CC BY-NC-SA 3.0. DOI: 10.5772/942.
3. Певцов Е.Ф., Чуйко А.В., Ходорович В.Г. Экспериментальные исследования структур с сегнетоэлектриками // Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения: сб. тр. II межд. научн. конф., г. Ростов-на-Дону, 6–10 сентября 2015; ЮФУ — Ростов-на-Дону: изд. ЮФУ, 2015 — Т. 1. — С. 33–38. ISBN 978-5-9275-1650-0.
4. Park B., Hyun S., Noh T., Lee J. *Effects of Interfacial Charges on Electrical Asymmetry of Epitaxial  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Thin Film Capacitors* // J. Korean Phys. Soc. 1998, Vol. 32, Pt. 4, p. S1405–S1407.
5. Pevtsov E., Sigov A., Pyzhova A., Gorelov A. *The Investigations of Ferroelectric Thin Films in Virtual Measuring System* // “Micro- and Nanoelectronics 2003” Proceedings of SPIE. — Vol. 5401. — 2004. — pp. 520–524.
6. Sreenivas K., Björmander C., Grishin A.M., Rao K.R. *Ferroelectric Properties of Epitaxial  $PbTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-8}/SrTiO_3$  Thin Film Heterostructure* // Microelectronic Engineering, 1995, Vol. 29, pp. 119–121.
7. База данных ICCD, файлы 75-1606 (PTO), 86-0477 (YBCO), 84-0444 (STO).
8. Гольцман Б.М., Ярмаркин В.К., Леманов В.В. Влияние подвижных заряженных дефектов на диэлектрическую нелинейность сегнетоэлектрических тонких пленок PZT // Физика твердого тела. — 2000. — Т. 42. — Вып. 6 — С. 1083–1086.
9. Catalan G., Jiménez D., Gruverman A. *Ferroelectrics: Negative Capacitance Detected* // Nature Mater. — 2015, Vol. 14, pp. 137–139. Doi:10.1038/nmat4195.

new data on dielectric characteristics of structures based on thin ferroelectric films.

Voltage-capacitance characteristics have allowed studying the effects associated with the Schottky barrier formation at the boundary regions in multilayer structures based on FE films. In order to obtain quantitative characteristics of the transition layers, we have suggested a model where the behavior of heterogeneous structures based on ferroelectric films in electric field intensity is determined by the distribution of surface states of defects and built-in charges in transition layers, as well as the dynamics of their behavior. Quantitative estimates of voltage drops and the density of surface states drops in these layers coincide with the estimates made by the dynamic method for measuring capacitance of ferroelectric structures. It has been shown that the density of surface states' values depend on the technology of preparing layered structures, and the corresponding voltage drops across the intermediate layer vary from tenths of a volt to several volts.

For the (PTO+YBCO)/STO structures, the effects that are atypical for ferroelectric samples were observed when the smoothness of voltage-capacitance characteristics was broken in areas of active scanning stroke of applied voltages for the electrostatic field strength values close to the

coercive ones. It has been shown that this effect can be explained by the existence of built-in mobile electric charges at the boundary between the FE and HTSC, and a method of estimating the values of these charges has been proposed.

*The work was supported by the Ministry of Education and Science (state assignment, project code: 8.5098.2017/Base part).*

#### REFERENCES

1. Vorotilov K.A., Mukhortov V.M., Sigov A.S. *Integrated Ferroelectric Devices* // Moscow: Energoatomizdat, 2011, 175 p. (In Russian). ISBN 978-5-283-00872-1.
2. Ferroelectrics — Physical Effects, Edited by Mickaël Lallart, ISBN 978-953-307-453-5, 666 pages, Publisher: InTech, Chapters published August 23, 2011 under CC BY-NC-SA 3.0. DOI: 10.5772/942.
3. Pevtsov E.F., Chuyko A.V., Khodorovich V.G. *Experimental Studies of Ferroelectrics-based Structures* // Current Problems of Piezoelectric Instrumentation: Proc. II Intl. Scientific. Conf., Rostov-on-Don, September 6–10, 2015; SFU — Rostov-on-Don: ed. SFedU, 2015, Vol. 1. — p. 33–38. (In Russian). ISBN 978-5-9275-1650-0.
4. Park B., Hyun S., Noh T., Lee J. *Effects of Interfacial Charges on Electrical Asymmetry of Epitaxial  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Thin Film Capacitors* // J. Korean Phys. Soc. 1998, Vol. 32, Pt. 4, p. S1405–S1407.
5. Pevtsov E., Sigov A., Pyzhova A., Gorelov A. *The Investigations of Ferroelectric Thin Films in Virtual Measuring System* // Micro- and Nanoelectronics — 2003. Proceedings of SPIE. — V. 5401. — 2004. P. 520–524.
6. Sreenivas K., Björmander C., Grishin A.M., Rao K.R. *Ferroelectric Properties of Epitaxial  $PbTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-8}/SrTiO_3$  thin film heterostructure* // Microelectronic Engineering, 1995. — V. 29. — P. 119–121.
7. ICCD database, files 75-1606 (PTO), 86-0477 (YBCO), 84-0444 (STO).
8. Goltsman B.M., Yarmarkin V.K., Lemanov V.V. *Influence of Mobile Charged Defects on Dielectric Nonlinearity of Ferroelectric PZT Thin Films* // Solid State Physics, 2000, Vol. 42, Issue 6, p. 1083–1086. (In Russian).
9. Catalan G., Jiménez D., Gruverman A. *Ferroelectrics: Negative Capacitance Detected* // Nature Mater. 2015. Vol. 14. — P. 137–139. Doi:10.1038/nmat4195.