

ZDZISŁAW JACYNO
Politechnika Szczecińska

PAMIĘĆ NA MATRYCY SEGNETOELEKTRYCZNEJ

Streszczenie. Podano uzasadnienie celowości stosowania segnetoelektryków w maszynach cyfrowych. Omówiono podstawowe własności fizyczne niektórych związków z punktu widzenia możliwości ich zastosowań jako segnetoelektryków ze szczególnym uwzględnieniem tytanianu baru. Następnie omówione zostało działanie pamięci matrycowej z segnetoelektrykiem a w szczególności działanie elementarnego kondensatora segnetoelektrycznego, układ pamięci w systemie dwójkowym oraz zasadę budowy matrycy pamięciowej. W zakończeniu podano technologię produkcji polikrystalicznego i monokrystalicznego tytanianu baru oraz wnioski.

1. Wstęp

Wymagania stawiane maszynom cyfrowym zacierają do uzyskania dużej szybkości działania przy małych wymiarach, niewielkim poborze mocy, z maksymalnie możliwą automatyzacją ich produkcji. Zastosowanie segnetoelektryków rokuje nadzieje na spełnienie tych zadań. Z tego względu może być interesujące rozpatrzenie możliwości ich zastosowania z uwzględnieniem zalet i wad.

2. Podstawy fizyczne

Jeżeli dielektryk składający się z dipoli o momencie elektrycznym $p = ql$ każdy, umieścimy w polu elektrycznym o natężeniu E , to zgodnie z prawem Coulomba na dipol będzie działała para sił, dążąca do ustawienia go w kierunku pola. Przy dostatecznie dużej wartości natężenia pola po pewnym czasie na-

stąpi uporządkowanie wszystkich dipoli i dielektryk w całości zostanie spolaryzowany. Różnica pomiędzy polaryzacją dielektryków a polaryzacją segnetoelektryków polega na tym, że po zniknięciu pola elektrycznego zewnętrznego dielektryki na skutek ruchów cieplnych tracą stopniowo polaryzację, a segnetoelektryki natomiast mogą ją zachować przez czas nieograniczony. Segnetoelektryki stanowią zatem analogię do magnesów trwałych i w literaturze zachodniej nazywane są dlatego ferroelektrykami. Nazwa segnetoelektryki pochodzi od soli Seignette'a, w której po raz pierwszy zaobserwowano polaryzację trwałą. Zjawisko segnetoelektryczne może wystąpić tylko w ciałach o budowie kryształicznej; wówczas wewnętrzne siły działające w kryształach równoważą siły wywołane ruchami cieplnymi. Polaryzacja segnetoelektryka zależy od temperatury: przy temperaturze, w której siły termiczne działające na dipol przewyższą siły wewnętrzne w kryształach, następuje utrata polaryzacji remanentowej. Temperatura ta, zwana temperaturą Curie, stanowi ważną charakterystykę segnetoelektryka z punktu widzenia zastosowań praktycznych. Zbadane dotychczas segnetoelektryki posiadają jeden punkt Curie, za wyjątkiem soli Seignette, posiadającej dwa. W chwili obecnej liczba substancji wykazujących właściwości segnetoelektryczne jest pokaźna. Ze względu na możliwość zastosowań w urządzeniach cyfrowych wymienimy tylko kilka spośród nich: tytanian baru BaTiO_3 , siarczan trójglicyny TGS $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, fluoroberylan trójglicyny TGF β $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{BeF}_4$ oraz mniej zbadany sześciowodny siarczan guanidyno-glinowy $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dotychczas najwięcej badań dotyczyło tytanianu baru.

Badając zależność polaryzacji od natężenia pola elektrycznego otrzymuje się krzywą histerezy. Jej kształt można obserwować na oscylografie, korzystając ze schematu podanego na rys. 1. Na płytce X-X przykładają się napięcie z generatora drgań sinusoidalnych - proporcjonalne do natężenia pola elektrycznego, na płytce Y-Y natomiast - napięcie U_c proporcjonalne do polaryzacji P segnetoelektryka.

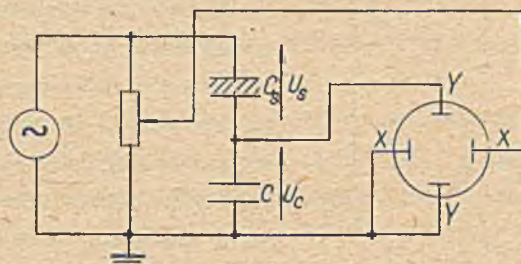
Zależność U_c od polaryzacji wynika z poniższych wzorów:

$$U_s C_s = U_c C = Q_s$$

$$U_c = \frac{Q_s}{C} = \frac{\Delta P_s S'}{C} \quad (1)$$

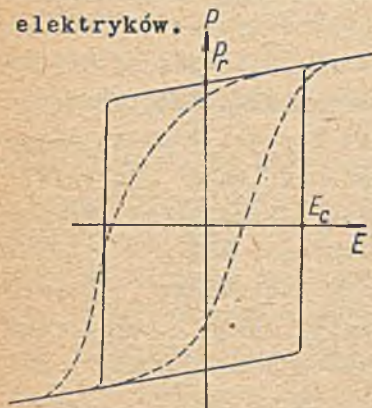
C_s - kondensator z segnetoelektrykiem

C - kondensator pomiarowy



Rys. 1

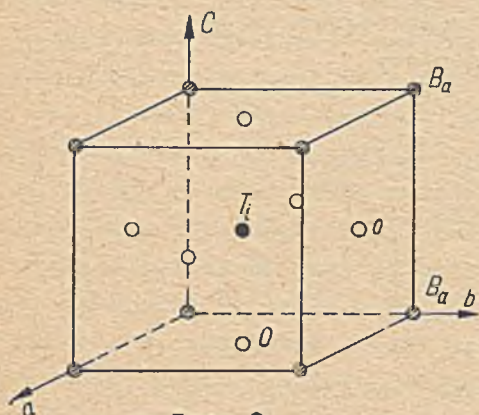
Dla monokryształów tytanianu baru i TGS polaryzowanych w kierunku osi segnetoelektrycznej otrzymuje się pętlę histerezy, kształtem zbliżoną do prostokątnej (rys. 2). W tabelicy podano wartości remanentu polaryzacji dla niektórych segnetoelektryków.



Rys. 2

Segnetoelektryk	Temp. Curie	Polaryzacja remanentu P_r	Natężenie pola koercyjnego E_c
	$^{\circ}C$	$\mu C/cm^2$	kV/cm
BaTiO ₃	ok. 120	22	0,75
TGS	47	2,8	0,22
TGFB	70	3,2	5

Istnienie osi segnetoelektrycznej wynika ze specyfiki budowy krystalicznej tytanianu baru. Badania rentgenowskie Megaw [1] wykazały, że powyżej temperatury Curie kryształ posiada kształt sześcianu, w temperaturze niższej następuje wydłużenie się osi c i równoczesne zmniejszenie się osi a i b (rys. 3) - kryształ posiada wówczas strukturę tetragonalną $a = b = 3,98\text{\AA}$,



Rys. 3

$c = 4,02\text{\AA}$ [2]. Dzięki takiej zmianie budowy, odległości atomów tlenu i tytanu wzdłuż osi c są teraz większe od sumy ich promieni. Atom tytanu uzyskuje możliwość nieznacznych przemieszczeń i może zajmować jedno z dwu możliwych położenia, co odpowiada spolaryzowaniu kryształu w jednym z dwu możliwych kierunków. Powstanie polaryzacji w jednym kryształku powoduje powstawanie polaryzacji w kryształkach sąsiednich; w próbce

tworzą się wokół powstałej zarodki jednokierunkowo spolaryzowane domeny. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego następuje uporządkowanie wszystkich domen. Jeżeli próbkę stanowił tytanian baru polikrystaliczny, porządkowanie odbywa się stopniowo wraz z narastaniem pola elektrycznego; niejednorodność budowy kryształów ceramiki polikrystalicznej powoduje łagodny przebieg pętli histerezy, której kształt odbiega znacznie od prostokątnego (na rys. 2 - zaznaczony linią przerywaną). W monokryształach natomiast - do czasu osiągnięcia wartości natężenia pola równego E_0 (polu koercji) nie następuje zmiana kierunku polaryzacji, przy $E = E_0$ natomiast wszystkie domeny zmieniają kierunek równocześnie; pętla histerezy ma kształt prostokątny. Dlatego też w zastosowaniach dla celów techniki cyfrowej mogą być brane pod uwagę tylko monokryształy segnetoelektryczne.

Oprócz omówionych właściwości dielektrycznych tytanian baru posiada szereg innych cech fizycznych korzystnych z punktu możliwości zastosowań praktycznych. Ceramika polikrystaliczna wykazuje dużą wytrzymałość mechaniczną, wynoszącą przy ścisaniu ok. 2000 kg/cm^2 [3]. Tytanian baru jest niewrażliwy na wilgoć, nawet po dłuższym przebywaniu w wodzie zachowuje swe właściwości. Dodatkową ważną zaletę stanowi łatwość nanoszenia elektrod, umożliwiającą zastosowanie techniki obwodów drukowanych. Wprowadzając domieszki izomorficzne, np. tytanian strontu (SrTiO_3) lub tytanian ołowiu (PbTiO_3) można przesunąć temperaturę Curie w kierunku temperatur niższych lub wyższych [3].

W porównaniu z tytanianem baru siarczan trójglicyny posiada mniejszą wartość natężenia pola koercji, jednakże wykazuje on równocześnie znacznie niższą temperaturę Curie. Kryształy TGS rozpuszczają się w wodzie.

3. Pamięć matrycowa

Podstawowy element pamięci matrycowej stanowi elementarny kondensator bistabilny z segnetoelektrykiem. Dlatego rozpatrzenie pracy pamięci rozpoczniemy od omówienia właściwości kondensatora elementarnego.

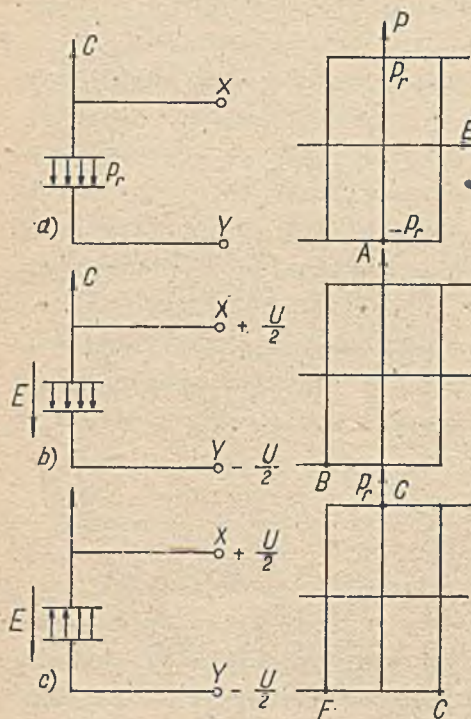
3.1. Elementarny kondensator

Przyjmując, że kondensatorowi z segnetoelektrykiem, spolaryzowanemu przeciwnie do osi c odpowiada zapis "0", a spolaryzowanemu zgodnie - "1", otrzymuje się możliwość zapisu informacji w układzie dwójkowym.

Jeżeli w kondensatorze zapisana była cyfra 0 (rys. 4a), to przykładając do okładziny X napięcie $+\frac{U}{2}$, a do okładziny Y $-\frac{U}{2}$ takie, aby natężenie pola elektrycznego było większe od pola koercji segnetoelektryka, spowoduje się zmianę polaryza-

cji kondensatora z punktu A do B (rys. 4b). Przy prostokątnej charakterystyce $P = f(E)$ zmiana ΔP będzie równa

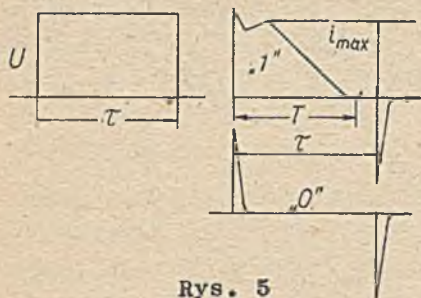
zeru - w układzie nie popłynie prąd, czyli zostanie odczytana cyfra 0.



Rys. 4

Gdy w kondensatorze była zapisana cyfra 1 (rys. 4c), przyłożenie do okładziny X napięcia $+\frac{U}{2}$, a do okładziny Y $-\frac{U}{2}$ spowoduje zmianę kierunku polaryzacji: P w kierunku zgodnym z osią c, to znaczy przejście kondensatora ze stanu C do stanu F. Zmiana polaryzacji $\Delta P = 2P_r$ spowoduje przepływ

znacznego prądu - zostanie odczytana cyfra 1. Równocześnie jednak następuje skasowanie informacji przechowywanej w pamięci. Zatem po odczytaniu 1 należy do układu przyłożyć napięcie przeciwnego znaku, by ponownie zapisać odczytaną liczbę. Włączając szeregowo z kondensatorem oporność czynną, przebiegi prądu przy odczycie 1 i 0 przy pomocy przyłożonego napięcia $U = \frac{U}{2} - (-\frac{U}{2})$ mają charakter pokazany na rys. 5. Wysokość prądu na początku i końcu impulsu zależy od szybkości zmian impulsu odczytującego, wartość prądu i_{max} zależy natomiast od natężenia pola elektrycznego E (tzn. od amplitudy U) i od grubości segnetoelektryka d. Zależność od natężenia pola elektrycznego



Rys. 5

ma dla wartości E większych od pewnej wartości charakter liniowy:

$$i_{\max} = \eta (E - E') \quad (2)$$

Przykładowo dla monokryształów BaTiO_3 o grubości $d = 0,05$ mm i powierzchni $S = 0,01$ mm² $E' = \text{ok. } 6$ kV/cm [6]. Okazuje się, że przebiegi prądu przełączenia (rys. 5) mają charakter podobny dla różnych próbek tytanianu baru i pole powierzchni $i_{\max} T \approx \text{const}$, co można zapisać jako

$$i_{\max} T = Q_0 \cdot \Psi \quad (3)$$

gdzie Q_0 - ładunek przepływający przez kondensator elementarny, a Ψ - współczynnik poprawkowy (gdyż $i_{\max} T > Q_0$), który wynosi ok. 2. Reasumując i biorąc pod uwagę równość $Q_0 = 2P_r S$:

$$i_{\max} T = 2P_r S \Psi \quad (4)$$

Znaleziony doświadczalnie związek pomiędzy czasem przełączenia T i grubością kryształu tytanianu baru pozwala znaleźć $i_{\max}(d)$. Okazuje się, że

$$T = \frac{\lambda d}{E - E'} \quad (5)$$

przy czym $E'' \approx E'$; stała λ zależy od temperatury (maleje z jej wzrostem). Ze związków (2), (4), (5) wynika, że:

$$i_{\max} = \frac{2P_r S \Psi (E - E')}{\lambda d} \quad (6)$$

Wartość maksymalna prądu przełączenia i_{\max} zależy:

- 1) wprost proporcjonalnie od natężenia pola elektrycznego,
- 2) odwrotnie proporcjonalnie od grubości kryształów,
- 3) w dużym stopniu od temperatury, rosnąc z jej wzrostem.

Ze względu na dopasowanie energetyczne obciążenia czasami wygodnie jest posługiwać się opornością zastępczą przełączenia kondensatora, określoną jako

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \frac{d \cdot \Delta E}{i_{\max}} \quad (7)$$

Przyjmując $\Delta E \approx E - E''$

$$R = \frac{\lambda d^2}{2P_r S \Psi} \quad (8)$$

Wartość oporności R w temperaturze 20°C dla BaTiO_3 ($d=0,05\text{mm}$, $S = 0,01\text{ mm}^2$) wynosiła $500\ \Omega$, czas przełączenia $T = 2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$ sek, zależnie od wielkości pola E [6].

Czas przełączenia, a więc także czas odczytu zależy od grubości kryształu tytanianu baru wg równości (5) w dostatecznie silnych polach elektrycznych i warunkuje się szybkością rozrastania się domenów. Nie wynika stąd jednak, że zwiększając nieograniczenie natężenie pola można uzyskać dowolnie krótkie czasy przełączeń. Według badań Mertza [6] graniczna szybkość przełączenia nie może przekroczyć szybkości rozchodzenia się dźwięku w dielektryku. Praktycznie praca przy tej szybkości powodowałaby tak duży wzrost strat energii, że dielektryk zostałby przegrzany i straciłby swoje właściwości. Graniczną częstotliwość określają zatem dopuszczalne straty energii w jednostce objętości:

$$f_{\max} = \frac{w}{4P_r E_c} \quad (9)$$

w-straty energii w jednostce objętości.

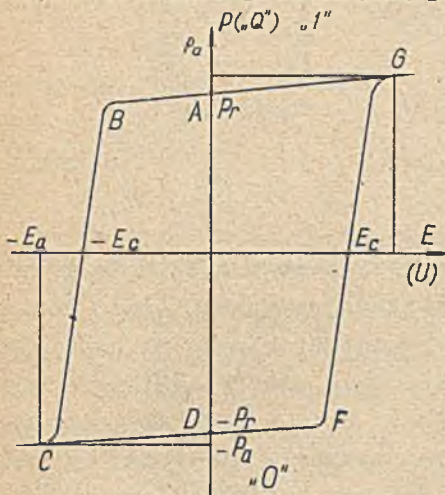
Częstotliwość f_{\max} można zwiększyć zwiększając zdolność odprowadzenia ciepła.

Czas przełączenia w słabych polach elektrycznych określa się szybkością tworzenia zarodki domenów:

$$T' = T_e \frac{a}{E} \quad (10)$$

a-współczynnik stały, T-czas przełączenia w silnym polu elektrycznym. Segnetoelektryk może zostać przełączony nawet słabym polem elektrycznym (10), jeżeli pole to działa dostatecznie długo. Występuje tu zasadnicza różnica w porównaniu z ferromagnetykami, które posiadają pewną progową wartość natężenia pola magnetycznego. Z tą cechą segnetoelektryków należy się liczyć szczególnie przy budowie pamięci matrycowej; pod wpływem dostatecznie dużej ilości impulsów zakłócających nawet o małej amplitudzie, może nastąpić błędne zadziałanie pamięci. Zagadnienie to omówione zostanie w dalszej części niniejszej pracy. Czas przełączenia zależy jeszcze od temperatury - malejąc z jej wzrostem.

Dotychczas rozpatrywany kondensator segnetoelektryczny posiadał idealnie prostokątną pętlę histerezy (rys. 4). Charakterystyka rzeczywista ma



Rys. 6

kształt jak na rys. 6. Prostokątność pętli histerezy określa się współczynnikiem prostokątności

$$K = \frac{P_r}{P_a} \quad (11)$$

P_a - polaryzacja odpowiadająca nasyceniu. Dla tytanianu baru K osiąga wartość 0,9 do 0,95. Praca pamięci z rzeczywistą charakterystyką powoduje powstawanie sygnałów zakłócających przy odczycie 0. Zakłóce-

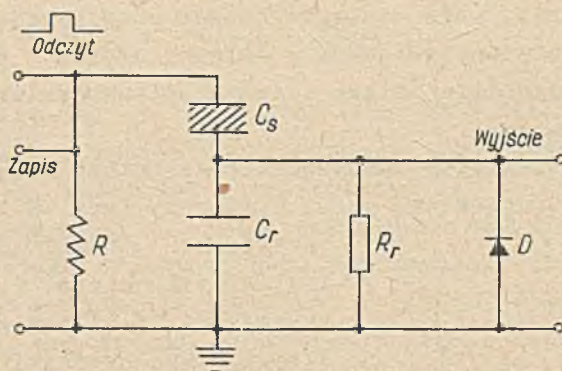
nia są tym większe, im bardziej charakterystyka rzeczywista odbiega od prostokątnej. Przydatność próbki jako elementu pamięciowego charakteryzuje się stosunkiem:

$$\Delta = \frac{U_1}{U_0} \quad (12)$$

U_0 - sygnał przy odczycie 0, U_1 - sygnał przy odczycie 1. Im Δ jest większe, tym zakłócenia są mniejsze.

3.2. Podstawowy układ pamięci cyfrowej

Układ na rys. 7 umożliwi zapis, przechowanie i odczyt jednej cyfry w dwójkowym systemie liczenia. Elementem pamięciowym jest kondensator z segnetoelektrykiem C_S . Włączony szeregowo kondensator C_R stanowi obwód wyjściowy. Dioda D zwiera wyjście w czasie zapisu. Jeżeli w pamięci zapisana była cyfra 1,



Rys. 7

co odpowiada punktowi A na charakterystyce z rys. 6, to przyłożenie napięcia odczytu $+U$ (odpowiadającego wartości pola $-E_a$) spowoduje zmianę polaryzacji segnetoelektryka wg odcinka ABC krzywej, tzn. nastąpi zmiana kierunku polaryzacji i na wyjściu układu pojawi się duży sygnał U_1 - a więc zostanie odczytana 1. Oczywiście przy odczycie nastąpiło skasowanie przechowywanej liczby, a zatem należy dokonać ponownego zapisu.

Gdy stan polaryzacji kondensatora C_S odpowiada punktowi D (rys. 6), czyli w układzie jest zapisana cyfra 0, napięcie odczytu $+U$ spowoduje zmianę polaryzacji wg części DC krzywej; na wyjściu pojawi się mały sygnał U_0 odpowiadający odczytowi 0. By zwiększyć różnicę pomiędzy impulsem U_1 i U_0 stosuje się na wyjściu układ całkujący $R_r C_R$. Właściwy dobór parametrów tego układu ma istotny wpływ na pracę pamięci, a więc na wielkość impulsu U_1 oraz stosunek U_1/U_0 .

Oznaczając napięcie odczytu przez U otrzymamy:

a) przy odczycie 1

$$UC_{s1} = U_1(C_R + C_{s1}) \quad (13)$$

gdzie C_{s1} - pojemność kondensatora C_S przy odczycie 1,

b) przy odczycie 0

$$UC_{s0} = U_0(C_R + C_{s0}) \quad (14)$$

gdzie C_{s0} - pojemność kondensatora C_S przy odczycie 0.

Z (13) i (14) można obliczyć pojemność C_R :

$$C_R = C_{s1} \frac{\Delta-1}{\alpha-\Delta} \quad (15)$$

gdzie $\alpha = \frac{C_{s1}}{C_{s0}}$

Pojemności C_{s1} i C_{s0} określamy jako

$$C_S = \frac{dQ}{dU} = \frac{SdP}{dU} \quad (16)$$

i wyznaczamy z krzywej histerezy.

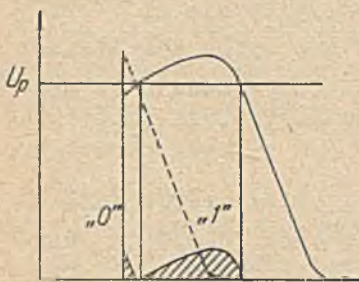
Oporność R_R oraz oporność wsteczna diody wpływają na wielkość napięcia U_1 . Powinny one zapewniać nie tylko dostateczną wielkość napięcia U_1 , ale również umożliwić rozładowanie kondensatora C_R w czasie krótszym od czasu dwóch kolejnych odczytów.

Impuls odczytu ma kształt prostokątny, zatem krzywa histerezy z której oblicza się parametry dynamiczne (C_{s1}, C_{s0}) kondensatora C_S winna uwzględniać rzeczywiste warunki pracy. W praktyce najczęściej parametry obwodu obciążenia dobiera się doświadczalnie. Przykładowo przytoczymy wyniki badań układu podstawowego podano przez Andersona [4]. Badano kryształy o grubości od 0,1 do 0,025 mm, powierzchni ok. 6,2 mm², nanosząc elektrody srebrne o średnicy ok. 0,6 mm. Badając kryształ o grubości 0,11 mm uzyskano: napięcie nasycenia przy częstotli-

wości 60 Hz - 100 V, $P_T = 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, stosunek nachylenia części pionowej krzywej histerezy do części poziomej $\approx 50:1$; przy częstotliwości 6kHz napięcie nasycenia wynosiło 100 V, $P_T = 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Zapisu i odczytu dokonywano impulsem $\pm 30\text{V}$ trwającym 5 msek. Przy odczycie napięcie na pojemności $C_T = 0,01 \mu\text{F}$ wynosiło 25V dla 1 oraz ok. 0,6V dla 0. Praca pamięci segneto-elektrycznej odbywa się z bardzo niewielką stratą mocy w układzie. Wg Andersona [4] próbka tytanianu baru o grubości ok. 0,9 mm, charakteryzująca się $P_T = 1,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ przy badaniu napięciem zmiennym 9V o częstotliwości 60Hz, pobiera przy zapisie "1" impulsem 9V energię $7,4 \cdot 10^{-8} \text{J}$; gdyby zapisu dokonywał impulsem 30V z szybkością 1000000 zapisów 1 na sek. - pobór mocy wynosiłby 20,5mW.

Układ odczytujący powinien odpowiadać następującym wymaganiom:

- 1) zapewniać dużą szybkość działania,
- 2) zapewniać wystarczającą do odróżnienia różnicę pomiędzy impulsami odczytu 0 i 1 (dużą wartość parametru Δ). Dużą wartość parametru Δ otrzymuje się w układach całkujących sygnał wyjściowy, odbywa się to jednak kosztem przedłużenia czasu trwania odczytu.

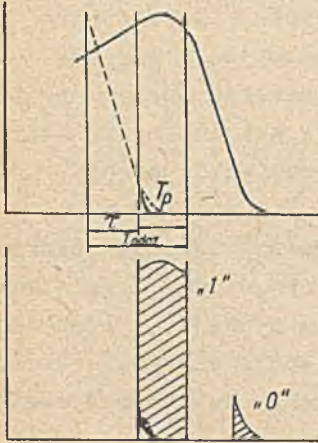


Rys. 8

Układy z ograniczeniem amplitudy impulsów wyjściowych umożliwiają zwiększenie Δ i skrócenie czasu pracy komórki pamięciowej. Ograniczenie impulsów następuje przez spolaryzowanie diody D (rys. 7) napięciem U_p o kierunku przeciwnym do kierunku napięcia wyjściowego U_1 i U_0 . Na wyjściu otrzymuje się impulsy 1 i 0 znacznie różniące się między sobą (rys.8). Dodatkowe zastosowanie układu całku-

jącego prowadzi do dalszego zwiększenia wartości Δ (powierzchnie zakreskowane na rys. 8). Oczywistą wadą układu jest zmniejszenie amplitudy sygnału użytecznego, co zmusza do stosowania dodatkowego wzmocnienia.

Wielkość Δ osiąga wartość liczbową kilkaset, w układzie, w którym stosuje się próbkowanie impulsu wyjściowego na przeciąg czasu T_p [5] rys. 9. Układ próbkujący dokonuje pomiaru napięcia wyjściowego z pewnym opóźnieniem τ w stosunku do początku impulsu odczytującego U . Jak wynika z rys. 9



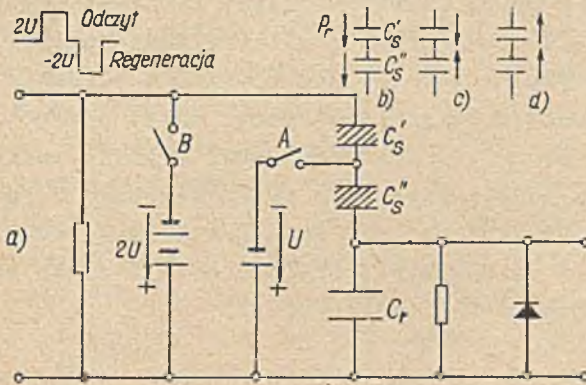
Rys. 9

otrzymuje się równocześnie zwiększenie szybkości działania pamięci.

Przedstawione wyżej metody mają wspólną wadę: odczyt informacji powoduje jej skasowanie. Zachowanie zapisanej w pamięci liczby wymaga stosowania regeneracji. Układ regeneracyjny musi zawierać sprzężenie zwrotne, za pomocą którego napięcie wyjściowe steruje układem

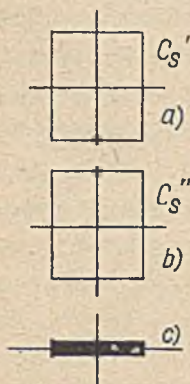
ponownego zapisu. W rezultacie komplikuje się układ i zmniejsza szybkość pracy pamięci.

Regenerację impulsów można uzyskać stosując dwa kondensatory segnetoelektryczne (rys. 10a). Układ działa następująco: niech oba kondensatory znajdują się początkowo w stanie jak na rys. 10b, odpowiadającym zapisowi zera w każdym z nich.



Rys. 10

Podając na wejście układu serię impulsów różnoimiennych o amplitudzie $2U$ powoduje się kolejne przełączenia kondensatorów. Gdy jednak przed odczytem zamknie się styk A, kierunek polaryzacji kondensatora C''_S ulega zmianie (rys. 10c). Podając teraz impulsy na wejście, nie otrzymamy na wyjściu żadnego napięcia. Wynika to z zasady pracy kondensatorów spolaryzowanych



Rys. 11

przeciwnie (rys. 11a-b); nałożenie się dwu pętli histerezy o przeciwnej polaryzacji daje linię prostą (rys. 11c).

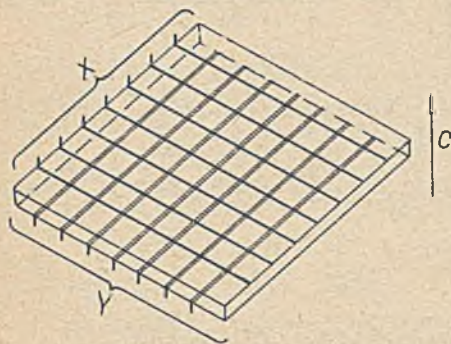
Zamykając styk B zmienimy kierunek polaryzacji kondensatora C'_S (rys. 10d); teraz impuls odczytu wywoła impuls na wyjściu odpowiadający odczytaniu 1, a impuls następny $-2U$ spowoduje powrót kondensatorów do stanu początkowego, czyli ponowne zapisanie 1.

Wszystkie omówione dotychczas układy powodują kasowanie informacji przy odczycie. Wyeliminowanie tej wady uzyskuje się przy odczycie z kasowaniem częściowym. Skracając czas trwania impulsu odczytującego lub zmniejszając je-

go amplitudę, tak by nie wywołał zmiany kierunku polaryzacji, otrzymujemy możliwość realizacji tego rodzaju odczytu. Sygnał na wyjściu będzie mniejszy niż przy odczycie kasującym, jednak częstotliwość regeneracji zmniejszy się znacznie. Pojedyncze układy bistabilne można łączyć w układy bardziej rozbudowane, np. połączenie szeregowo pozwala na otrzymanie układu przesuwu. Szczególnie jednak interesującym układem złożonym z elementarnych kondensatorów jest matrycowy układ pamięci. Anderson [4] badając pracę dwu kondensatorów segnetoelektrycznych, umieszczonych na jednym kryształie tytanianu baru w odległości 0,1 mm nie stwierdził istnienia żadnych oddziaływań pomiędzy nimi. Istnieje zatem możliwość umieszczenia szeregu elementarnych kondensatorów blisko obok siebie.

3.3. Matryca pamięciowa

Pamięć zbudowana na matrycy dwuwymiarowej (rys. 12) posiada szereg istotnych zalet w porównaniu z innymi układami pamięciowymi.



Rys. 12

Zanim je rozpatrzemy, przyjrzyjmy się budowie matrycy. Na dostatecznie dużym kryształe tytanianu baru o kierunku osi segnetoelektrycznej o jak na rys., umieszcza się szereg elektrod z jednej i drugiej strony. Elektrody nanosi się w próżni przez osadzenie wyparowanego metalu pomiędzy szczelinami szablonu, przyłożonego z obu stron kryształu [4, 5]. Odległość pomiędzy sąsiednimi elektrodami wynosi ok. 0,4 mm, a ich szerokość 0,1 mm. Zatem na kryształe o wymiarach 7,5x7,5mm można umieścić po 16 elektrod. Przekięcie się osi X i Y tworzy elementarny kondensator bistabilny. Kryształ o wymiarach 7,5 x 7,5 mm pozwala na przechowanie 256 bitów informacji, to znaczy na 1 cm² powierzchni przypada ok. 400 bitów. Grubość matrycy wynosi ok. 0,1 mm, czyli w 1 cm³ przechowuje się ok. 40 000 bitów.

Wybór i odczyt żądanej liczby w matrycy jest prosty: wystarczy na oś X_1 podać impuls $+\frac{U}{2}$, a na oś Y_j $-\frac{U}{2}$ i żądana komórka zostaje wybrana. Zachowanie się i praca pojedynczej komórki nie różni się niczym od pracy kondensatora rozpatrzonego w pktcie 3.1. Jednak podczas wybierania kondensatora n_{1j} , kondensatory wszystkich komórek na osi X_1 znajdują się pod napięciem $+\frac{U}{2}$, a kondensatory na osi Y_j pod napięciem $-\frac{U}{2}$. Schemat zastępczy matrycy przedstawia rys. 13. Niech matryca posiada k elektrod na osi X oraz m elektrod Y, wtedy $(k-1)$ kondensatorów znajdzie się pod napięciem $+\frac{U}{2}$, a $(m-1)$ - pod napięciem $-\frac{U}{2}$. Zazwyczaj matryce buduje się jako kwadratowe: $k = m = n$. Jeżeli dielektryk posiada duży współczynnik prost-

kątności krzywej histerezy, pojemności pasożytnicze będą małe, jednakże każda z nich poddana zostanie działaniu napięcia $\frac{U}{2}$. Przy tej metodzie odczytu stosunek napięcia użytecznego do napięcia zakłócającego ma się jak 2:1, co stanowi dużą wadę metody. Dostatecznie dużą ilość impulsów zakłócających $\frac{U}{2}$ może spowodować błędny odczyt pamięci.

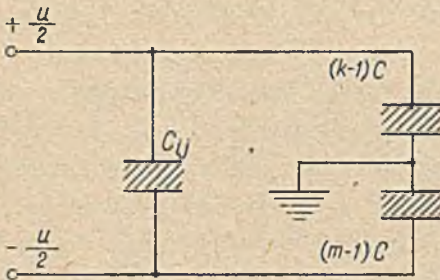
Odporność matrycy na wpływ zakłóceń najlepiej charakteryzuje liczba impulsów $\frac{U}{2}$, powodująca zmniejszenie się polaryzacji P_r o dopuszczalną wartość. Przyjmując np. że zmiana P_r o 25% nie spowoduje błędnego rozróżnienia zapisanej cyfry, mamy:

$$0,25P_r = N_{1/2} \Delta P_{r1/2} \quad (17)$$

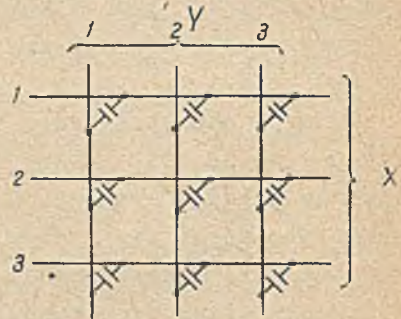
$N_{1/2}$ - liczba impulsów $\frac{U}{2}$ zmniejszających P_r o 25%
 $\Delta P_{r1/2}$ - zmniejszenie polaryzacji, wywołane jednym impulsem.

Pulvari [5] podaje zależność N od wielkości impulsów zakłócających. Liczba N może osiągać wartości rzędu kilka tysięcy, zależnie od wielkości zakłócenia, silnie rosnąc wraz ze zmniejszeniem się amplitudy zakłócenia.

Kolejne odczytanie całej matrycy kwadratowej o boku n wywoła $2(n-1)$ impulsów zakłócających w każdym z kondensatorów.



Rys. 13



Rys. 14

Wynika stąd konieczność odtworzenia zapisanej informacji co $\frac{N_{1/2}}{2(n-1)}$ odczytów, czyli częstotliwość regeneracji powinna być dość duża.

Znaczne zmniejszenie częstotliwości regeneracji uzyskuje się w układzie z odczytem równoczesnym. Niech 3-cyfrową liczbę w dwójkowym systemie liczenia określa stan kondensatorów przyłączonych do szyny X_1 (rys. 14). Wówczas dla odczytania tej liczby należy na szynę X_1 włączyć impuls $+U$. Odczyt dokonany zostanie równocześnie we wszystkich kondensatorach, a kondensatory nie biorące udziału w odczycie nie doznają żadnych zakłóceń. Odczyt spowoduje skasowanie zapisanej liczby, co jest równoznaczne zapisaniu we wszystkich pozycjach liczbowych zera. Zapisu dokonuje się podając na szynę X_1 napięcia $(\frac{1}{q} - 1)U$, a na wszystkie szyny Y napięcia $\pm \frac{U}{q}$; impuls $+\frac{U}{q}$ odpowiada zapisywanej jedynie, impuls o znaku przeciwnym zeru. Kondensator, w którym ma być zapisana 1 znajdzie się pod pełnym napięciem U , a zapisowi zera odpowiadać będzie impuls $\frac{1-q}{q}U$. Impuls zakłócający przykładany do kondensatorów nie uczestniczących w procesie zapisu wynosi $\frac{U}{q}$, a w kondensatorze przyłączonym do wybranej szyny X , w którym ma pozostać zero $\frac{1-q}{q}U$. Wartość q przyjmuje się zazwyczaj $1 < q \leq 4$. Przykładowo, dla $q = 4$ impulsy zakłócające wynoszą odpowiednio $\frac{U}{4}$ i $\frac{U}{2}$. Chcąc zatem dokonać zapisu kolejno we wszystkich wierszach matrycy, należy się liczyć z tym, że każdy z kondensatorów znajdzie się pod działaniem napięcia zakłócającego $\frac{U}{2}$ jeden raz i pod napięciem $\frac{U}{4}$ $(n-1)$ razy. Całkowite zmniejszenie się polaryzacji nie może przekroczyć dopuszczalnej wartości, np. 25%, czyli w najniekorzystniejszym przypadku dla jednego elementu zachodzi nierówność:

$$\Delta P_{r1/2} + (n-1)\Delta P_{r1/4} \leq 0,25P_r \quad (18)$$

lub inaczej:

$$\frac{P_r}{N_{1/2}} + (n-1) \frac{P_r}{N_{1/4}} \leq 0,25P_r \quad (19)$$

Stąd można obliczyć liczbę wierszy i kolumn matrycy kwadratowej:

$$n \leq 1 + 0,25 N_{1/4} \frac{N_{1/4}}{N_{1/2}} \quad (20)$$

Według [6] dla tytanianu baru $n \leq 101$. Ze względu więc na kasowanie się informacji sygnałami zakłócającymi można by budować matryce o $n = 100$, czyli o 100×100 elementach. Praktycznie jednak znacznie większy wpływ na ilość elementów matrycy ma stosunek napięć U_1/U_0 , tj. napięcia wyjściowego przy odczycie jedynki i zera i on często ogranicza pojemność pojedynczej matrycy. Parametr Δ dla matryc wynosi obecnie od 10 do 50. Oczywiście otrzymanie materiałów o bardziej prostokątnej pętli histerezy pozwoli na zwiększenie pojemności pamięci. Opierając się na materiałach otrzymanych dotychczas matryca o 25×25 elementach powinna pracować zadowalająco.

Wyrażenie (19) pozwala obliczyć częstotliwość regeneracji informacji przechowywanej w pamięci, posiadającej n wierszy. Kolejnym p zapisom całej matrycy odpowiada spadek polaryzacji

$$p \left[\frac{P_r}{N_{1/2}} + (n-1) \frac{P_r}{N_{1/4}} \right] \leq 0,25P_r$$

stąd częstotliwość regeneracji wynosi

$$p \leq 0,25 \left[\frac{1}{N_{1/2}} + (n-1) \frac{1}{N_{1/4}} \right]$$

Oczywiście częstotliwość ta będzie mniejsza niż w układzie rozpatrzonym poprzednio. Wpływ na to mają nie tylko mniejsze impulsy zakłócające, ale również brak zakłóceń przy odczycie.

Matryca pamięciowa na segnetoelektrykach posiada szereg zalet w stosunku do pamięci pracujących w innych układach i pamięci innych typów. Są to:

- 1) duża pojemność w połączeniu z małymi wymiarami,
- 2) mały pobór mocy,

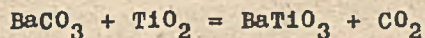
- 3) przechowanie informacji bez pobierania dodatkowej energii,
- 4) możliwość automatyzacji produkcji przez zastosowanie metod obwodów drukowanych do nanoszenia elektrod,
- 5) łatwość wybierania zapisanej informacji,
- 6) niewrażliwość na zaniki napięć zasilających.

Istotną wadę stanowią komplikacje natury technologicznej związane z otrzymaniem kryształów segnetoelektryków, a w szczególności tytanianu baru, odpowiedniej wielkości i jakości.

4. Technologia

Produkcja tytanianu baru polikrystalicznego i w postaci monokryształów wymaga stosowania wysokich temperatur i czystych składników wyjściowych.

Tytanian baru w formie polikrystalicznej otrzymuje się przez spiekanie dobrze zmielonych i dokładnie wymieszanych: dwutlenku tytanu TiO_2 oraz węglanu baru $BaCO_3$. Spiekanie następuje w temperaturze ok. $1400^{\circ}C$ [6] wg reakcji



Okazuje się, że z chemicznie czystych składników otrzymywano tytanian baru nie posiadający właściwości segnetoelektrycznych [2]. Dodając domieszki w ilości 2% AlO_3 lub 1% $SrCO_3$ (wagowo) uzyskiwano właściwości segnetoelektryczne.

Istnieje kilka metod produkcji monokryształów tytanianu baru. Najczęściej stosowaną i dającą najlepsze wyniki, a także najbardziej wypróbowaną jest metoda Remeiki [5,8]. Produkt wyjściowy stanowi tytanian baru polikrystaliczny. Mieszaninę przyrządzano według następującego składu: ok. 30% $BaTiO_3$ (wagowo), 0,2% tlenku żelaza, reszta - fluorek potasu KF. Składniki dobrze rozdrobnione i zmieszane umieszczone w zamkniętym tyglu platynowym wygrzewa się w piecu o temperaturze $1150-1200^{\circ}C$ w

ciągu 8 godzin, a następnie wolno chłodzi się do temperatury 850-900°C. Przy tej temperaturze nadmiar roztworu zlewa się i pozostałe kryształy powoli chłodzi się do temperatury pokojowej. Powolne chłodzenie stanowi warunek konieczny dla uniknięcia naprężeń w kryształach. Pozostały fluorek potasu rozpuszcza się w gorącej wodzie. Otrzymywane kryształy są bezbarwne i przezroczyste. Według Pulvariego [5] posiadają one powierzchnię 1-1,5 cm² i grubość 5-10μ. Badania szeregu wsadów wykazują, iż najwięcej kryształów uzyskuje się o grubości 6-10μ. Kryształy posiadają oś segnetoelektryczną skierowaną prostopadle do powierzchni płytki.

Metoda podana przez Matthiasa [10] polega na ogrzewaniu mieszaniny o składzie: 1 mol BaCl₂, ok. 0,53 mola BaCO₃, 0,26 mola TiO₂ (lub wagowo 50 g BaCl₂, 25 g BaCO₃ i 5 g TiO₂) w tyglu platynowym lub grafitowym w atmosferze azotu w temperaturze 1200°C, a następnie chłodzeniu do 800°C w ciągu kilku godzin. Kryształy otrzymane w tyglu platynowym mają zabarwienie od jasnożółtego do czerwonego, w tyglu grafitowym - niebieskie. Zanieczyszczenia platyną usuwa się wygrzewając kryształy przez kilka godzin w temperaturze 200°C, zabarwienie niebieskie - spowodowane zredukowanym tytanem, usuwa się przez wygrzewanie w temperaturze 600-800°C w atmosferze tlenu.

Kryształizacja metodą Blattnera [6] następuje ze składników wyjściowych identycznych jak w metodzie podanej wyżej z nieco zmienionymi proporcjami molowymi, a mianowicie: BaCl₂ : BaCO₃ : TiO₂ = (1-3,3) : (1,4-1,5) : 1. Celem zwiększenia oporności właściwej zaleca się dodawanie do składników tlenku żelaza w ilości 0,2% wagowych. Wygrzewanie następuje w temperaturze 1200-1350°C, czas wygrzewania przy temperaturze najwyższej nie może być zbyt długi. Chłodzenie odbywa się z prędkością 20-50°C na godzinę. W temperaturze 1000-1200°C zlewa się nadmiar roztworu. Otrzymywane kryształy mają dość dużą wielkość.

W [6] podaje się jeszcze jedną metodę kryształizacji BaTiO₃, a mianowicie tytanian baru z dodatkiem 1-2% wagowych węglanu strontu SrCO₃ nagrzewa się w tyglu platynowym w atmosferze azotu do temperatury ponad 1600°C i wolno chłodzi. Przy 1300°C atmosferę azotu zastępuje się tlenem.

Przygotowanie elektrod opisuje Pulvari [5]. Specjalnie skonstruowane szablony przykłada się z obu stron kryształu. W próżni następuje osadzenie się wyparowanego metalu. Elektrody sporządza się ze srebra lub złota. Tak spreparowaną matrycę można metodą ultradźwiękową pociąć na żądanej wielkości płytki. Połączenia elektrod z układem zewnętrznym wykonuje się klejem przewodzącym.

5. Wnioski

Omówione tu elementy segnetoelektryczne niewątpliwie mogą znaleźć wiele zastosowań w technice cyfrowej. Konieczne jest jednak pokonanie szeregu trudności i wad. Część z nich przedstawiona została w niniejszym artykule. Pomimo niewątpliwych wad segnetoelektryki posiadają także szereg zalet w porównaniu z innymi materiałami. Dalsze badania pozwolą zapewne na ich usunięcie i stworzą warunki do szerszego zastosowania w praktyce.

Rękopis złożono w Redakcji w dniu 24.VI.1964 r.

LITERATURA

- [1] Megaw Helen D.: *Ferroelectricity in Crystals*, London 1957, Methuen and Co Ltd.
- [2] Ржанов А.В.: Титанат бария - новый сегнетоэлектрик, *Успехи Физических Наук*, т. XXXVIII, выпуск 4, август 1949.
- [3] Вул Б.М.: *Сегнетоэлектричество*, Изд. АН СССР, Москва 1956.
- [4] Anderson J.R.: *Ferroelectric Storage Elements for Digital Computer and Switching Systems*, *Electrical Engineering*, vol. 71, N10, p. 916-922, 1952.

- [5] Pulvari C.F.: Ferroelectrics and Their Memory Applications, IRE Transactions and Component Parts, vol.CP-3,N1, March, str.3-11, 1956.
- [6] Червинский М.М.: Сегнетоэлектрики и перспективы их применения в вычислительной технике Госэнергоиздат, 1962.
- [7] Mertz W.J., Anderson J.R.: Ferroelectric Storage Devices, Bell Laboratories Record, 9/55, str.335-342.
- [8] Remeika J.P.: A Method for Growing Barium Titanate Single Crystals. Journal of the American Chemical Society, N3, vol.76, February 19, str.940-941, 1954.
- [9] Крайзмер Л.И.: Устройства хранения дискретной информации, Госэнергоиздат 1961.
- [10] Matthias B.: The Growth of Barium Titanate Crystals, Physical Review, vol.73, N7, str.808-809, 1948.
- [11] Drougard M.E.: Detailed Study of Switching Current in Barium Titanate, Journal of Applied Physics, vol.31, No 2, February, 1960, str.352-355.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ЗАПОМИНАЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО

Резюме

В статье дано обоснование применения сегнетоэлектриков в вычислительных машинах. Даны также основные физические свойства некоторых веществ с точки зрения возможности их применения в качестве сегнетоэлектриков, а особенно титаната бария. В следующем описано действие матричного запоминающего устройства на сегнетоэлектриках а особенно работу элементарного сегнетоэлектрического конденсатора, схему запоминающего устройства, работающего в двоичной системе счисления, а также строение запоминающей матрицы. Наконец, дано описание технологического процесса получения поликристаллического и монокристаллического титаната бария.

A FERROELECTRIC MEMORY MATRIX

Summary

The application of ferroelectric elements in electronic computers has been justified. The fundamental properties of certain chemical compounds with a special stress on the barium titanate have been discussed from the point of view of their applications as ferroelectric elements. The performance of a ferroelectric memory matrix has been described with a special attention to the performance of the elementary ferroelectric capacitance. The poly- and monocrystalline barium titanates technology has been described.