

6 Citraatroute voor de depositie van BiT, BLT en BLTV dunne films

6.1 Inleiding: spin-coating van waterige oplossingen

Wanneer een stabiele, waterige precursoroplossing bekomen is, kunnen hiermee door middel van spin-coating dunne films afgezet worden op verschillende substraten zoals SiO₂, Ir, IrO₂, RuO₂ en Pt. Een probleem is echter dat een slechte filmuniformiteit bekomen wordt door de onvoldoende bevochtiging (Eng. wetting) van het oppervlak met de waterige oplossing. De oplossing vertoont een onvoldoende affiniteit voor het substraat, zodat onbedekte zones ontstaan.

Eén mogelijke manier om dit probleem op te lossen bestaat erin aan de oplossing zogenaamde wetting agents (bijvoorbeeld polyvinylalcohol, PVA) toe te voegen. Op deze manier wordt de oppervlaktespanning en de viscositeit van de precursoroplossing gemodificeerd zodanig dat de bevochtiging verbetert en uniforme dunne films afgezet kunnen worden. Het wordt echter als een nadeel beschouwd dat op deze manier de chemische evenwichten, zoals die van complexvorming, in de precursoroplossing verstoord kunnen worden, zodat de controle hierover verloren gaat. Daarom wordt de voorkeur gegeven aan een tweede methode, die de bevochtiging tracht te verbeteren door het aanpassen van de eigenschappen van het substraatoppervlak zelf.

Aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Scheikunde van het LUC werd hiertoe door D. Nelis een droge en een natte route geëxploreerd [1,2]. Men gaat ervan uit dat indien alle hydrofobe onzuiverheden van het filmoppervlak verwijderd zijn en een zeer dunne oxidelaag die -OH groepen bezit, geïnduceerd is, de bevochtiging sterk zal verbeteren en een continue film bekomen kan worden. Een eerste methode om dit te bereiken is de droge UV/O₃ techniek. Het te zuiveren (Eng. clean) substraat wordt in een kamer geplaatst waarin ozon continu geproduceerd en vernietigd wordt door belichting van zuurstofgas met UV licht van twee verschillende golflengten. Hierbij wordt atomaire zuurstof als intermediair gevormd. Dit is een zeer sterk oxidans en verwijdert bijgevolg alle organische contaminanten van het substraatoppervlak door oxidatie. Een natte manier om hydrofobe organische contaminatie te verwijderen is de zogenaamde SPM-APM zuiveringsmethode (Sulfuric acid Peroxide Mixture-Ammonia Peroxide Mixture). SPM, of piranha, bestaat uit een mengsel van geconcentreerd zwavelzuur en waterstofperoxide in een verhouding 4:1. Uit dit mengsel wordt Caro's zuur, H₂SO₅, gevormd dat eveneens sterk oxiderende eigenschappen heeft zodat alle zware organische contaminatie geëlimineerd kan worden wanneer het substraat hierin ondergedompeld wordt. Het APM mengsel bestaat uit water, H₂O₂ en NH₃ in een verhouding 5:1:1 en zal zorgen voor de verwijdering van lichte organische contaminatie en sommige transitie-metalen die kunnen complexeren met NH₃, zoals Cu, Ag, Ni, Co en Cd.

Om de efficiëntie van de zuiveringsmethode na te gaan, worden contacthoekmetingen uitgevoerd. Hierbij laat men een druppel ultrazuiver water op het oppervlak vallen en vervolgens meet men de contacthoek. Hoe meer de druppel uitspreidt, hoe lager de contacthoek, hoe beter de affiniteit tussen het water en het oppervlak en dus hoe efficiënter de zuiveringsmethode. Door middel van de UV/O₃ techniek werd door D. Nelis op een Pt substraat een contacthoekverlaging vastgesteld tot minder dan 5° na cleaning, terwijl die

vóór cleaning meer dan 50° bedroeg [1]. Door middel van de SPM-APM zuiveringsmethode werd na cleaning een contacthoek van minder dan 15° bekomen [3]. Beide methodes bleken bijgevolg geschikt om de wetting van een Pt substraat met waterige oplossingen te verbeteren.

6.2 Een geschikte precursoroplossing: de citraatrout

De vereisten waaraan een waterige precursoroplossing moet voldoen om geschikt te zijn voor dunne-filmdepositie, zijn de volgende:

- De concentratie moet voldoende hoog zijn zodat voldoende dikke lagen kunnen afgezet worden in één cyclus van spin-coating en thermische behandeling;
- Er zijn best zo weinig mogelijk organische verbindingen en andere vluchtige verbindingen in de precursor aanwezig, die tijdens de thermische behandeling uit de film verwijderd moeten worden en mogelijk voor porositeit en verstoring van de uniformiteit kunnen zorgen;
- De oplossing moet zo lang mogelijk stabiel zijn, om gebruik over een zekere periode van tijd toe te laten;
- De oplossing moet een homogene gelfilm vormen na spin-drogen zodat fasesegregatie vermeden wordt;
- De gewenste kristallijne fase moet gevormd kunnen worden bij een zo laag mogelijke temperatuur.

Uit preliminaire spin-coating experimenten met BLT acetaat-citraat precursoren bleek dat hun concentratie (ca. 0.01 mol/l aan BLT) te laag was om een uniforme film te kunnen bekomen. Een mogelijke verklaring is dat tijdens het spinnen de film zo dun wordt dat er onvoldoende materiaal overblijft om het hele oppervlak te bedekken. De lage concentratie van de precursoroplossing is hoofdzakelijk te wijten aan de beperkte concentratie waarin de Bi(III)acetaatoplossing bereid kan worden. Verhogen van de concentratie door indampen van de oplossing, leidde echter tot een sterke beperking van de stabiliteit. Deze precursor bleek bijgevolg niet geschikt voor het afzetten van dunne films.

De BLT-citraat precursor bleek echter wel bereid te kunnen worden in relatief hoge concentraties (tot ca. 0.14 mol/l aan BLT) dankzij de hogere concentratie van de Bi³⁺-citraatoplossing (ca. 1 mol/l) en het gebruik van een sterk geconcentreerde Ti⁴⁺-oplossing (ca. 1 mol/l). Deze wordt gesynthetiseerd met een molaire verhouding van H₂O₂:Ti⁴⁺ = 1,1:1 en van CZ:Ti⁴⁺ = 2:1. Aan de warme oplossing (60°C), die bekomen wordt door toevoegen van het citroenzuur en het waterstofperoxide aan het hydrolyseproduct van Ti(iOPr)₄, wordt NH₃ toegevoegd tot pH = 6.5. Na afkoelen werd de pH exact ingesteld op 7.0 met NH₃. Uit preliminaire experimenten bleek echter dat een BLT-citraat precursor met concentratie 0.14 mol/l aanleiding gaf tot een slechte uniformiteit. Wanneer de precursoroplossing verdund werd tot 0.1 mol/l aan BLT, werden wel zeer uniforme afzettingen bekomen. De citraatoplossingen vertonen bovendien een zeer grote stabiliteit jegens precipitatie (minstens 6 maanden). Deze oplossingen genoten bijgevolg de voorkeur voor het uitvoeren van de spin-coating experimenten.

6.3 *Optimalisatie van de ferro-elektrische eigenschap P_r*

Er kunnen een bijzonder groot aantal factoren geïdentificeerd worden die een invloed hebben op de eigenschappen van de bekomen dunne films.

De samenstelling van de precursoroplossing speelt een belangrijke rol. Eens een stabiele oplossing bekomen is, die bovendien de mogelijkheid biedt om een uniforme film af te zetten, kan nog de substitutiegraad van Bi^{3+} door La^{3+} gevarieerd worden. Ook de eventuele substitutie van een gedeelte van de Ti^{4+} ionen met hoger valente ionen is een optie.

Voorts kan ook de Bi^{3+} -stoichiometrie in de precursoroplossing een rol spelen in de kristallisatietemperatuur van de gewenste fase, zoals bleek uit de HT-XRD studies op poeders (§5.6.4), en in het vermijden van een Bi^{3+} -deficiëntie in de film ten gevolge van verdampen.

De uniformiteit van de afgezette film wordt beïnvloed door de instellingen tijdens het spinnen, zoals spintijd en rotatiesnelheid, naast de eigenschappen (viscositeit, oppervlaktespanning) van de precursoroplossing. Ook de aard van het substraat, de gebruikte zuiveringsmethode en zelfs de waferdiameter hebben hierop een invloed.

Bovendien zal de aard van het substraat eveneens de elektrische eigenschappen van de bekomen film kunnen beïnvloeden, zoals bijvoorbeeld voor PZT (zie ook hoofdstuk 1).

Het aantal afgezette lagen en dus de totale filmdikte spelen ook een rol bij het bekomen van optimale eigenschappen.

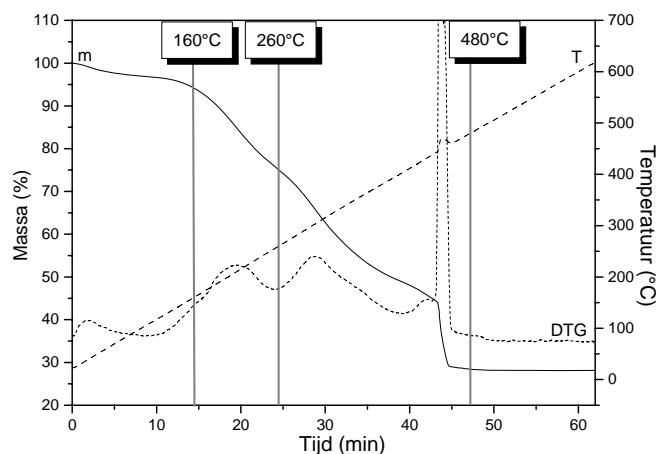
Tenslotte, maar niet het minst belangrijk, zullen ook de temperaturen, tijden en eventueel de atmosfeer tijdens de droog-, pyrolyse- en kristallisatiestappen in de thermische behandeling een rol kunnen spelen in de bekomen eigenschappen van de ferro-elektrische dunne film.

6.3.1 **Standaard werkwijze voor de depositie van dunne films**

Op basis van preliminaire experimenten werd een standaard werkwijze voor filmdepositie opgesteld.

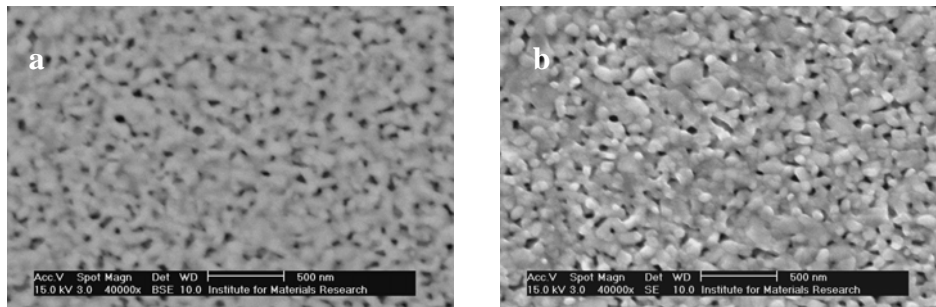
Als zuiveringsmethode werd gekozen voor de SPM-APM techniek. Deze methode wordt uitgevoerd in de cleanroom van IMEC, in de onmiddellijke nabijheid van de spin-coater en verwarmplaten (hotplates). Op deze manier kan het spin-coaten snel volgen op het zuiveren en is de hercontaminatie tot een minimum beperkt. Als substraat werd gekozen voor Pt/BKB (Best Known Barrier, Pt/IrO₂/Ir/Si) wafers, aangezien zij een betere stabiliteit vertonen bij hogere kristallisatietemperaturen (700°C) dan de meer courante Pt/TiO_x/SiO₂/Si. Om een uniforme natte film te bekomen, volstond het een BLT-citraatoplossing met een concentratie van 0.1 mol/l te spin-coaten aan een rotatiesnelheid van 3000 rpm gedurende 30 s. Er werd in eerste instantie geopteerd voor de compositie $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ omdat deze volgens Bu et al. de hoogste P_r zou hebben [4]. De temperaturen van de thermische behandeling op verwarmplaten werden gekozen in overeenstemming met de gegevens uit de thermische analyse van poedervormige BLT-citraatgels. Om een geleidelijke verwijdering van de organische componenten van het gel te bekomen, werd gekozen voor een droogstap bij 160°C en twee pyrolysestappen bij 260°C en 480°C respectievelijk, zoals weergegeven is in Figuur 1. Op deze manier bleek het mogelijk te zijn om de vorming van scheuren (Eng. cracks) in de film te vermijden. De baktijden bij elk van deze temperaturen zijn eveneens van groot belang voor het bekomen van reproduceerbare resultaten. Als deze tijd te kort is, zal immers een deel van de

ontbindingsreacties plaatsgrijpen tijdens het aanbrengen en verwijderen van de film op/van de verwarmplaat en eventueel nog voortgaan tijdens het afkoelen. Om ervoor te zorgen dat dit niet het geval was, werd een baktijd van 1 min gekozen voor de droogstap en 2 min voor de beide pyrolysestappen. Na de thermische behandeling op de verwarmplaten bij toenemende temperaturen, is de film onoplosbaar geworden en is het dus mogelijk om een volgende laag af te zetten zonder hierbij de vorige laag terug weg te spoelen. Om een voldoende dikke film te verkrijgen, worden 3 lagen op mekaar afgezet. Dit leverde immers de beste P_r op tijdens een preliminair experiment. Na de thermische behandeling op de verwarmplaten is de film nog steeds amorf. Daarom moet nog een kristallisatiestap toegevoegd worden aan het werkschema. Als kristallisatietemperatuur werd gekozen voor 650°C , aangezien dit de maximale toelaatbare temperatuur is, die nog compatibel is met de bestaande CMOS technologie. De kristallisatie werd uitgevoerd in een rapid thermal anneal oven (RTA of RTP, rapid thermal processing). De opwarmingssnelheid bedroeg 10°C/s , als kristallisatietijd werd 30 min aangehouden en de atmosfeer was zuivere zuurstof. Uit preliminaire experimenten bleek reeds dat op deze manier fasezuivere, kristallijne BLT dunne films gemaakt konden worden.

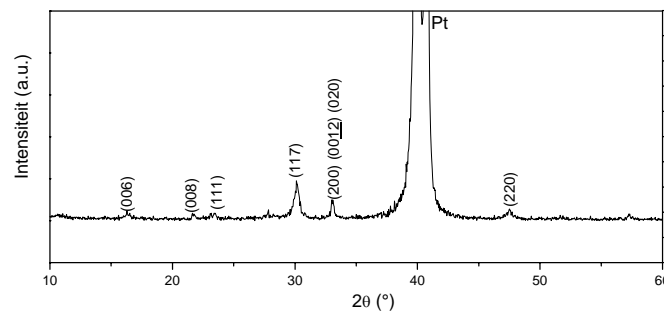


Figuur 1 TGA en DTG van BLT-citraatgel ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$ D.L.) met aanduiding van gekozen baktemperaturen

De op de bovenstaande manier gefabriceerde $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ film werd bestudeerd met SEM en XRD en zijn elektrische eigenschappen werden opgemeten. Uit het XRD patroon bleek dat de film bestaat uit de zuivere Aurivilliusfase, die een random oriëntatie heeft, aangezien de verhouding van piekintensiteiten overeenkomt met die van het referentiepatroon voor poedervormig BiT (JCPDS 35-795). Uit de BSE (back scattered electron) beelden bleek dat deze film een homogene chemische samenstelling heeft (Figuur 2a). Hij is ca. 180 nm dik en bestaat uit sferische korrels van ca. 100 nm diameter, zoals blijkt uit de SE (secundaire elektron) beelden (Figuur 2b). Maar hij is helaas eveneens poreus, wat leidt tot kortsluiting wanneer men de elektrische eigenschappen tracht te meten.

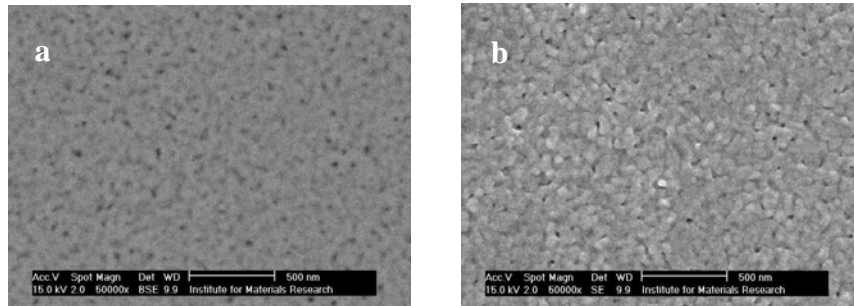


Figuur 2 SEM a) BSE en b) SE beeld van een BLT dunne film gemaakt volgens de standaard werkwijze, **zonder** intermediaire kristallisatie

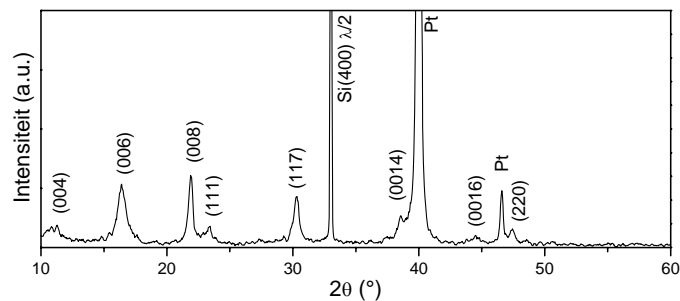


Figuur 3 XRD patroon van BLT-film gemaakt volgens de standaard werkwijze, **zonder** intermediaire kristallisatie

Om de porositeit te verlagen werden intermediaire kristallisatiestappen uitgevoerd. Dit houdt in dat elke laag afzonderlijk, na het uitvoeren van de thermische behandelingen op de verwarmplaten, gekristalliseerd wordt in de RTP-oven. De gekozen opwarmingssnelheid was hier 50°C/s , gevolgd door een isothermale periode van 30 s bij 650°C in 100 % zuurstof. De dunne-filmcapaciteit die op deze manier gemaakt werd, vertoonde wel een ferro-elektrische hysteresislus, met een weliswaar zeer lage $P_r \sim 1 \mu\text{C/cm}^2$ en een $E_c \sim 40 \text{ kV/cm}$. Uit het XRD patroon (Figuur 4) en het BSE beeld (Figuur 3a) blijkt duidelijk dat deze film eveneens bestaat uit fasezuiver BLT en chemisch homogeen is. Uit het SE beeld (Figuur 3b) wordt echter duidelijk dat deze film veel minder poreus is dan die zonder intermediaire kristallisatie, wat de mogelijkheid tot meten van een hysteresislus verklaart. De film heeft onder invloed van de intermediaire kristallisatie echter eveneens een c-as voorkeursoriëntatie gekregen, zoals blijkt uit het XRD patroon (Figuur 4). Aangezien de polarisatie langs de c-as kleiner is dan langs de a-as, zal dit een nadelige invloed hebben op de grootte van de bekomen waarde van P_r (zie ook hoofdstuk 1).

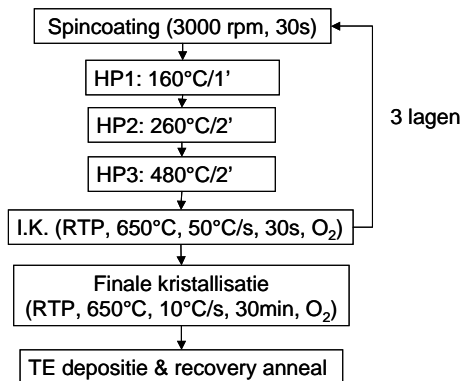


Figuur 3 SEM a) BSE en b) SE beeld van een BLT dunne film gemaakt volgens de standaard werkwijze, **met** intermediaire kristallisatie



Figuur 4 XRD spectrum van een BLT dunne film gemaakt volgens de standaard werkwijze, **met** intermediaire kristallisatie

Om een voldoende hoge dichtheid van de BLT dunne films te bereiken, is het echter een noodzakelijk kwaad dat deze intermediaire kristallisatiestap (I.K.) uitgevoerd wordt. Bijgevolg werd deze stap toegevoegd aan de standaard werkwijze voor de fabricage van BLT dunne-filmcapaciteiten. Een stroomschema dat de opeenvolgende stappen in dit proces samenvat, wordt gegeven in Figuur 5. De laatste stap hierin is de depositie door sputteren van Pt-topelektrodes (TE, 1 mm diameter) die nodig zijn als elektrisch contact. De TE-depositie wordt gevolgd door een korte thermische behandeling (10 min) bij een temperatuur 50°C beneden de kristallisatietemperatuur om het elektrisch contact tussen TE en BLT-film te verbeteren (recovery anneal). Dit leidt immers tot een sterke verbetering van de ferro-elektrische eigenschappen, zoals bleek uit preliminaire experimenten met en zonder recovery anneal.



Figuur 5 Stroomschema van de standaard werkwijze voor de fabricage van een BLT dunne-filmcapaciteit

Voor de optimalisering van de ferro-elektrische eigenschappen (P_r) van BLT-films bereid door middel van waterige CSD, werd gekozen voor een één-variabele-tegelijk aanpak. Zoals reeds uiteengezet in §5.7, heeft deze aanpak nadelen in vergelijking met een (fractioneel) factorieel ontworpen experiment, waarin allerlei factoren gelijktijdig gevarieerd worden. Er werd echter ook aangegeven dat er reeds enige kennis omtrent het onderzochte proces vereist is, alvorens het mogelijk is om een dergelijk experimenteel ontwerp op te stellen. Slechts met die kennis wordt het mogelijk om geschikte niveaus van de verschillende factoren te kiezen, en responsen te bekomen waarmee effecten berekend kunnen worden. Uit een preliminair fractioneel factorieel ontwerp bleek dat onvoldoende voorkennis voorhanden was omtrent het dunne-filmdepositie-proces. Vandaar dat in wat volgt telkens de invloed van één factor op de remanente polarisatie nagegaan wordt, terwijl de werkwijze voor alle overige factoren gelijk blijft aan de standaard. Hierbij stelden wij ons niet tot doel de relatieve belangrijkheid van de verschillende factoren na te gaan.

De microstructuur en de kristalstructuur van de films werden steeds gekarakteriseerd door middel van SEM en XRD, terwijl de ferro-elektrische eigenschappen (P_r en E_C) werden bepaald uit een meting van de hysteresislus. De filmdiktes werden bepaald door middel van SEM op dwarsdoorsnedes door de films. Aangezien uit de BSE (back scattered electron) beelden steeds bleek dat de films chemisch homogeen waren, worden enkel de secundaire elektron (SE) beelden getoond in wat volgt.

6.3.2 Invloed van de Bi^{3+} -stoichiometrie in de precursoroplossing [5]

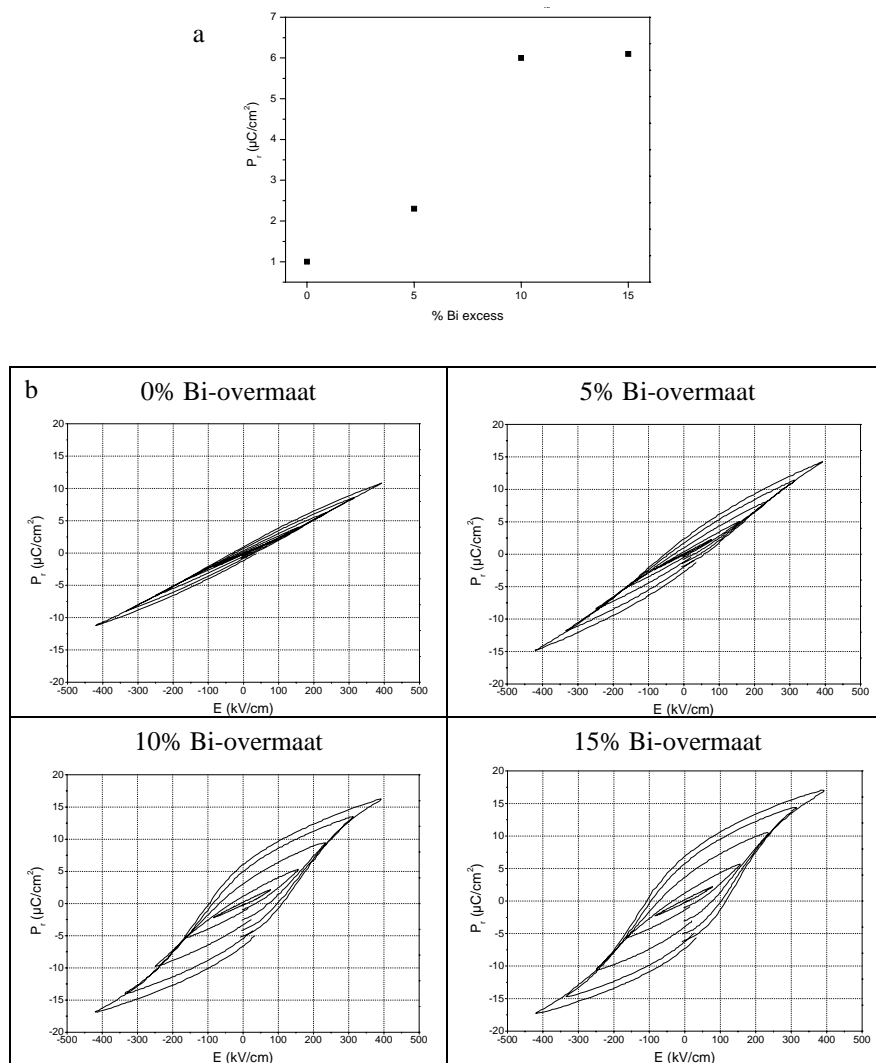
Controle over de Bi^{3+} -stoichiometrie tijdens kristallisatie van *SBT* dunne films bleek zeer belangrijk te zijn voor het bekomen van grote waarden voor de remanente polarisatie [6]. Om evaporatie van bismut uit het filmoppervlak en diffusie ervan in de bodemelektrode, leidend tot de vorming van de intermetallische verbinding Bi_2Pt [7], te voorkomen en stoichiometrie te bereiken, is meestal een overmaat Bi^{3+} noodzakelijk. Gezien de analogie in structuur tussen BLT en SBT werd deze parameter hier eveneens onderzocht.

De overmaat Bi^{3+} werd toegevoegd aan de BLT precursoroplossingen. Er werden aldus vier films afgezet met BLT-citraat precursoroplossingen waarin 0, 5, 10 en 15 mol% Bi^{3+} -overmaat aanwezig was. Uit preliminaire experimenten was reeds gebleken dat een 20% overmaat aanleiding gaf tot een grote lekstroom, zodanig dat deze waarde niet meer werd getest. De oorzaak van deze lekstroom wordt in de literatuur toegeschreven aan de

segregatie van de overmaat Bi-atomen naar de korrelgrenzen tijdens de kristallisatie, wat leidt tot de vorming van lekstroompaden [8].

In Figuur 6 worden de bekomen waarden van P_r , bij een aangelegd elektrisch veld van 5V, weergegeven in functie van het percentage Bi^{3+} -overmaat in de precursor. Hieruit blijkt duidelijk dat er een toename is van ca. $P_r = 0.9$ over $P_r = 2.3$ en 6 tot $P_r = 6.8$ bij toenemend Bi^{3+} -gehalte in de precursoroplossing. Het coercief veld bedroeg 30, 55, 100 en 110 kV/cm voor respectievelijk 0, 5, 10 en 15% Bi^{3+} -overmaat.

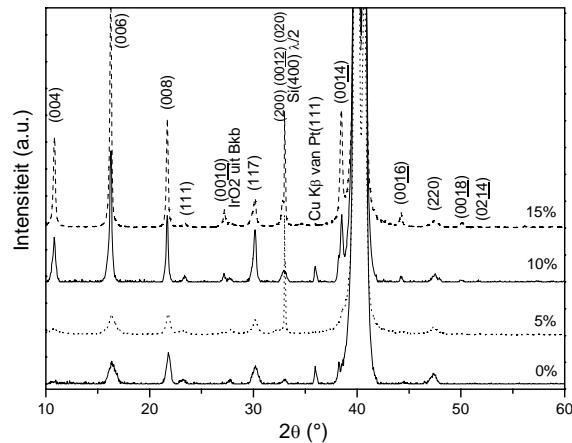
De positieve invloed van de overmaat Bi^{3+} op de P_r kan toegeschreven worden aan de afname van het aantal zuurstof vacante plaatsen in de BLT kristalstructuur, die verantwoordelijk gehouden worden voor de domain-pinning van de ferro-elektrische domeinen, zodat deze niet in staat zijn te switchen [9].



Figuur 6 a) Grafiek van P_r en b) hysteresislussen in functie van het mol% Bi^{3+} -overmaat in de BLT precursoroplossing

Er kan bijgevolg geconcludeerd worden dat het venster van het Bi^{3+} -gehalte in de precursoroplossing vrij smal is: bij de hogere Bi^{3+} -gehalten (>15 mol %) werd een hoge lekstroom bekomen, terwijl bij lagere Bi^{3+} -gehalten (<10 mol %) de ferro-elektrische eigenschappen degradeerden. Analoge vaststellingen werden reeds eerder gedaan voor BLT-films, maar dan op een Ru-elektrode, door Sato et al. [8].

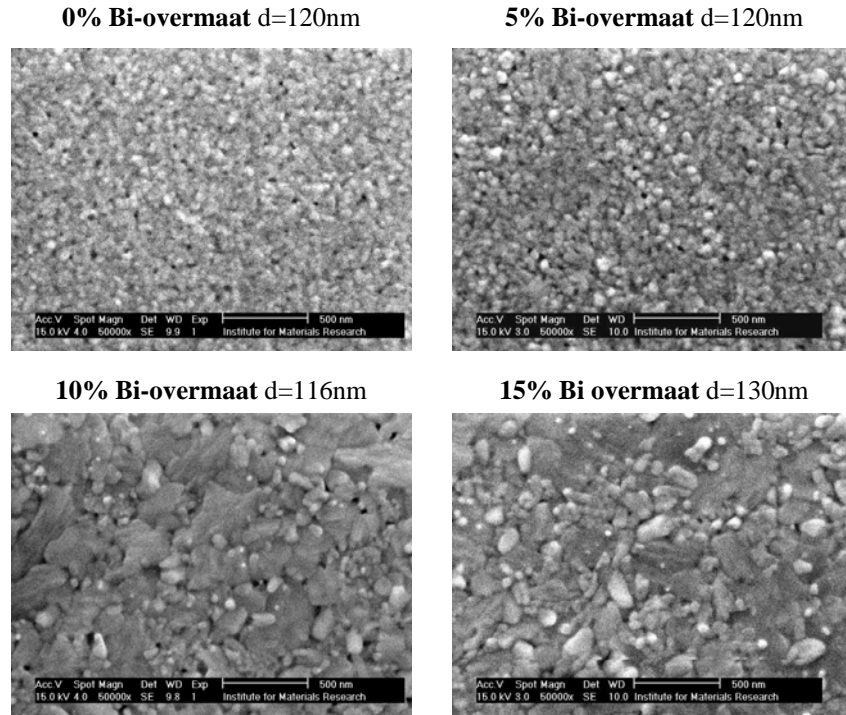
Verder blijkt uit XRD (Figuur 7) dat de overmaat Bi^{3+} een invloed heeft op de kristalgroei en op de oriëntatie van de BLT dunne film. Naarmate de hoeveelheid Bi^{3+} toeneemt, worden de diffractiepieken smaller (in overeenstemming met eerdere waarnemingen aan poeders), wat wijst op sterkere kristallietgroei. Tegelijk neemt de voorkeur voor c-as oriëntatie toe, zoals blijkt uit vergelijken van de I(117) en de I(00l). Er is geen spoor van een kristallijne Bi-rijke nevenfase, voor elk van deze films. De overmaat Bi^{3+} kan gedeeltelijk geïncorporeerd worden in het rooster, evaporeren als het oxide of diffunderen in de bodemelektrode.



Figuur 7 XRD patronen van dunne films in functie van mol% Bi^{3+} -overmaat in de BLT precursor

De SEM beelden (Figuur 8) bevestigen dat de overmaat Bi^{3+} leidt tot grotere korrels, wat eveneens bijdraagt tot een verhoging van de P_r . Men kan veronderstellen dat de hoge ionmobiliteit van Bi^{3+} de korrelgroei van de BLT Aurivilliusfase bevordert in de Bi^{3+} -rijke BLT-films [8]. Uit de BSE beelden (niet getoond) en EDX analyses bleek dat alle films chemisch homogeen waren. Er kon dus ook hier geen nevenfase vastgesteld worden.

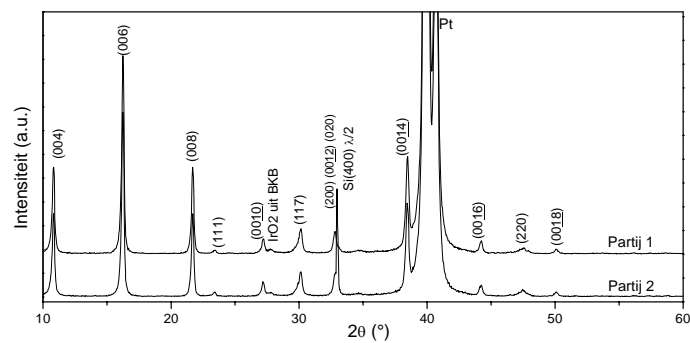
Er werd besloten voortaan *steeds* met 10% Bi-overmaat te werken, o.w.v. het positieve effect op de P_r , terwijl verder verhogen van de Bi^{3+} -overmaat geen grote invloed meer heeft.



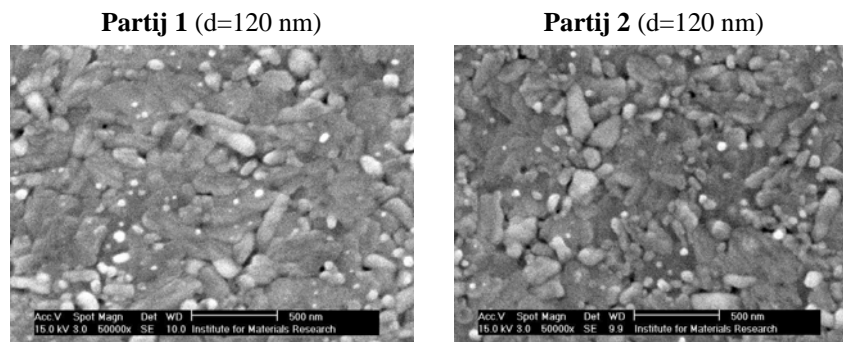
Figuur 8 Secundaire elektron SEM beelden van de BLT-films in functie van het mol% Bi^{3+} -overmaat in de precursoroplossing

6.3.3 Reproduceerbaarheid

De reproduceerbaarheid van de bekomen resultaten werd getest met twee nieuwe partijen van de oplossing ($x=0.5$, 10% Bi-overmaat). De P_r van de hiermee afgezette films bedroeg 5.6 en 5.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. De XRD patronen (Figuur 9) en de SEM beelden (Figuur 10) leveren eveneens zeer sterk gelijkende resultaten op. Bijgevolg wordt besloten dat de BLT-depositie met de waterige BLT-citraat precursoroplossing reproduceerbaar kan gebeuren.



Figuur 9 XRD patronen voor BLT-films uit reproduceerbaarheidstest



Figuur 10 Secundaire elektron beelden van BLT-films uit reproduceerbaarheidstest

6.3.4 Invloed van de temperatuur van de laatste pyrolysestap (T(HP3))

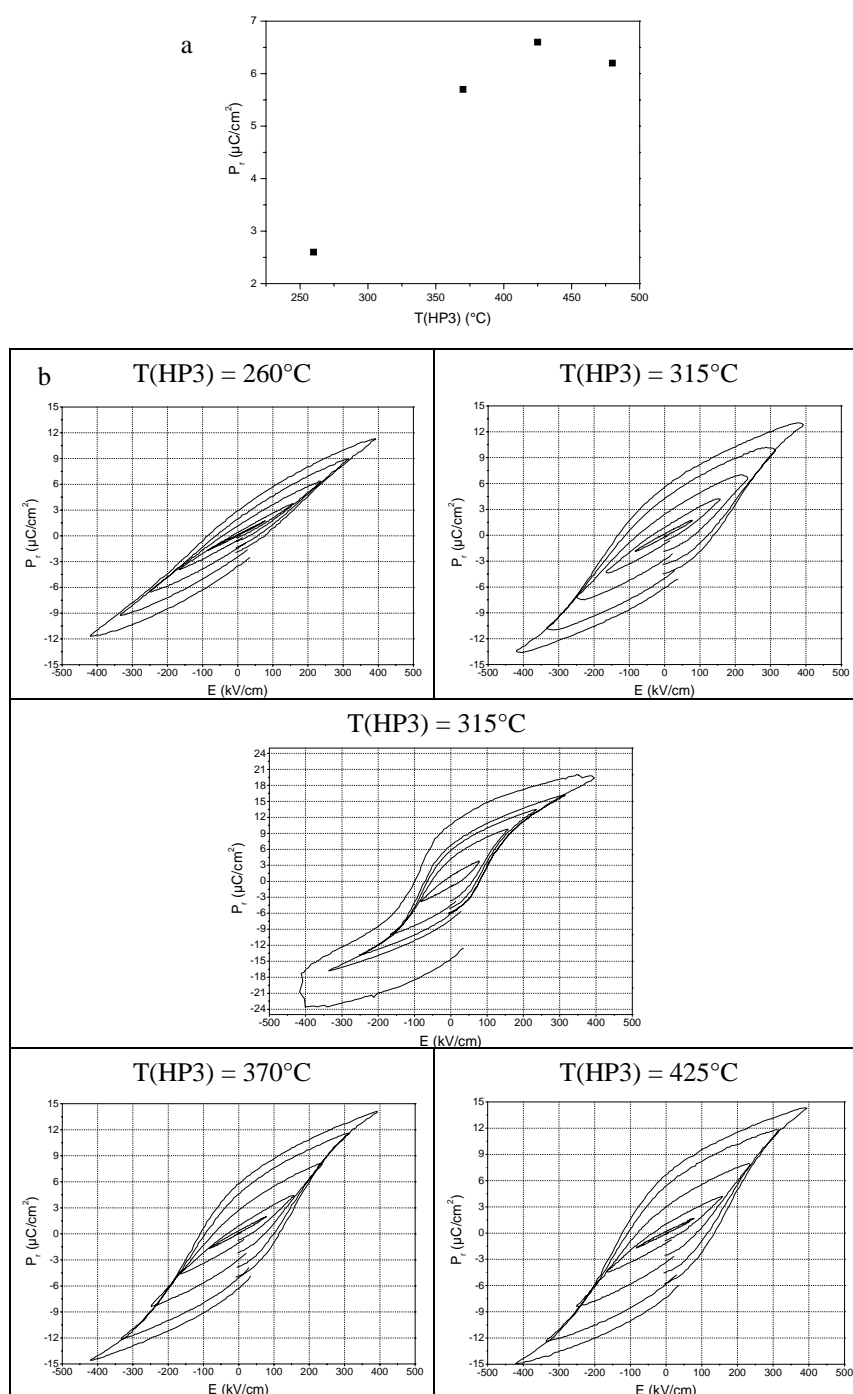
Er werden 5 films afgezet met een BLT precursor die 10 % Bi^{3+} -overmaat bevatte. De temperatuur van de derde hotplate (HP3) werd gevarieerd tussen 260°C, de temperatuur van de tweede hotplate en 480°C, de standaard temperatuur, gekozen volgens het TG-profiel van het poedervormige BLT-gel. Er werd tevens een film afgezet met 0 % Bi^{3+} -overmaat met $T(\text{HP3}) = 260^\circ\text{C}$, ter bevestiging van het besluit uit §6.3.2.

In Figuur 11 wordt de opgemeten P_r -waarde in functie van de ingestelde temperatuur van de derde verwarmplaat uitgezet. Enkele van de opgemeten hysteresislussen worden eveneens in deze figuur weergegeven.

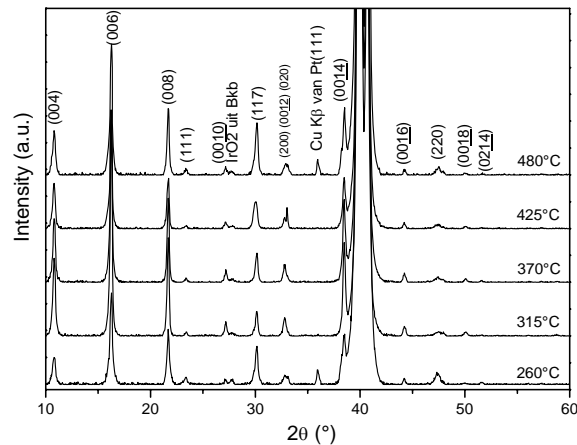
De P_r voor de films bereid uit precursoroplossingen met 0 en 10 % Bi-exces, met $T(\text{HP3}) = 260^\circ\text{C}$, bedroeg respectievelijk 1 en 2.9. Dit toont aan dat de conclusie uit paragraaf 6.3.2 geldig blijft: het toevoegen van 10 mol% Bi^{3+} -overmaat aan de precursor leidt tot een sterke verbetering van de P_r .

Het blijkt echter uit Figuur 11 dat de ferro-elektrische eigenschappen eveneens afhankelijk zijn van de temperatuur waarbij de laatste pyrolysestap uitgevoerd wordt. Voor $T(\text{HP3}) = 260, 315, 370, 425$ en 480°C werden respectievelijk E_c -waarden van ca. 30, 105, 110, 130 en 110 kV/cm en P_r -waarden van 2.9, 4.9, 5.7, 6.6 en 6.2 gemeten (bij een amplitude van 5V). Bij $T(\text{HP3}) = 315^\circ\text{C}$ werd evenwel een grote variatie van FeCAP tot FeCAP (ferro-elektrische capaciteit), dus bij meting op verschillende Pt topelektrodes, waargenomen. In grafiek 11a wordt daarom hiervoor geen waarde weergegeven. De hysteresislussen die getoond worden voor $T(\text{HP3})=315^\circ\text{C}$ in Figuur 11 worden gegeven als voorbeeld. Hieruit blijkt dat er eveneens capaciteiten aanwezig waren die lek waren vanaf een amplitude van 5V. Bovendien waren er ook FeCAPS kortgesloten.

De optimale waarde voor de temperatuur van de laatste pyrolysestap schijnt op basis van deze experimenten, 425°C te zijn.

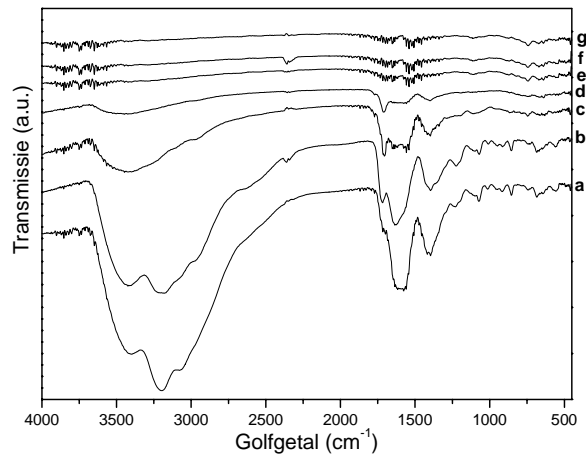
Figuur 11 a) Grafiek van P_r en b) hysteresislussen in functie van $T(\text{HP3})$

De diffractiepatronen van al deze films zijn sterk gelijkend. Alle films vertonen c-as voorkeursorientatie. De pieken zijn smal, wat duidt op een goede kristallisatie. Er kan hier dus geen verklaring gegeven worden voor de verschillen in ferro-elektrische eigenschappen op basis van verschillen in kristalstructuur of -oriëntatie. Toch is er een invloed op de gemeten P_r .



Figuur 12 XRD spectra van films gefabriceerd met $T(\text{HP3}) = x^\circ\text{C}$, x zoals aangegeven

Daarom werden de chemische veranderingen, die optreden in de organische fasen tijdens de hotplate behandeling, bestudeerd met absorptie-reflectie FTIR (Figuur 13). Er werden FTIR spectra opgenomen van het stadium voor thermische behandeling ("natte" film), na de eerste hotplate stap (160°C), na de tweede hotplate stap (260°C) en vervolgens bij toenemende temperaturen van de derde hotplate stap (315°C, 370°C, 425°C en 480°C).

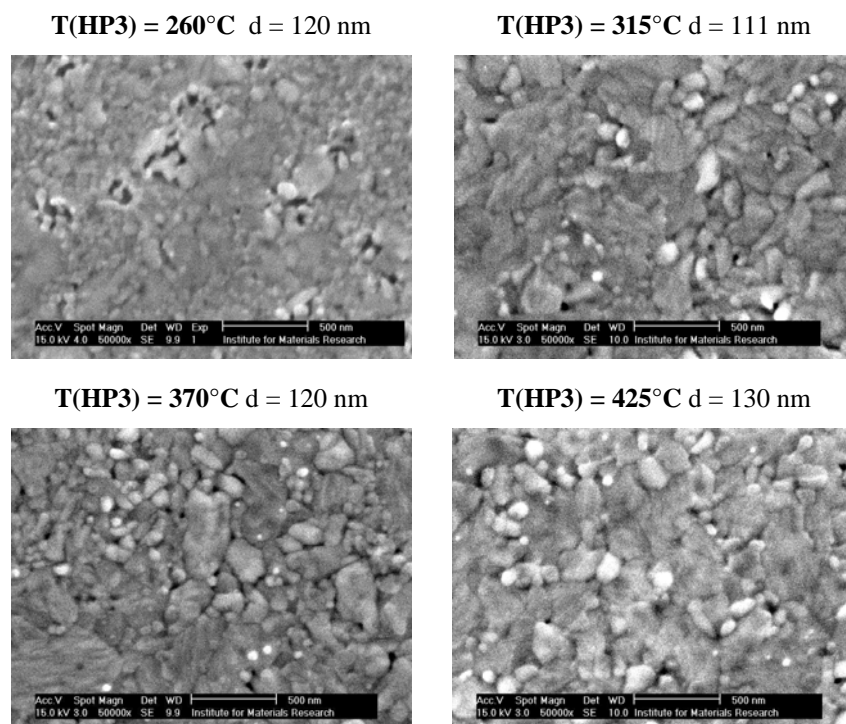


Figuur 13 AR-FTIR van BLT-films met verschillende hotplate behandelingen: a) natte film
 b) 160°C/1' c) 160°C/1', 260°C/2' d) 160°C/1', 260°C/2', 315°C/2' e) 160°C/1', 260°C/2', 370°C/2'
 f) 160°C/1', 260°C/2', 425°C/2' g) 160°C/1', 260°C/2', 480°C/2'

Het spectrum van de natte film komt overeen met dat van het BLT-gelpoeder (zie §5.3). De verwijdering van de organische componenten uit de gelfilm blijkt zeer geleidelijk te verlopen. Vanaf $T(\text{HP3}) = 370^\circ\text{C}$ kunnen geen organische componenten meer gedetecteerd

worden in het AR-FTIR spectrum, waaruit besloten kan worden dat reeds alle organische verbindingen, waaruit de dunne film precursor bestond, ontbonden en vervluchtigd zijn. In de AR-FTIR spectra worden bij golfgetallen $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ enkel nog banden te wijten aan atmosferisch water en CO_2 waargenomen.

Een SEM studie van de microstructuur en chemische homogeniteit werd eveneens op deze films uitgevoerd. Bij $T(\text{HP3}) = 260^\circ\text{C}$ worden er grote poriën gevormd. Vanaf een temperatuur van 315°C komen deze grote poriën niet meer voor en worden dichte films bekomen met gelijkaardige korrelgrootte.



Figuur 14 Secundaire elektron SEM beelden van de BLT-films in functie van de temperatuur van de tweede pyrolysestap ($T(\text{HP3})$)

De vorming van de poriën wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van een te grote hoeveelheid te ontbinden stoffen vlak vóór het uitvoeren van de intermediaire kristallisatie in de RTP-oven. De gassen die gevormd worden tijdens de RTP-behandeling veroorzaken scheurtjes in de film. Dit gebeurt niet bij voorbehandeling tot hogere temperatuur op de verwarmplaten (zie Figuur 14), wat kan verklaard worden door aan te nemen dat de hoeveelheid in de RTP te ontbinden, organische materie in deze gevallen verminderd is. Hierdoor is de gasontwikkeling en dus ook de scheurvorming minder in de RTP. De reden dat de film wel cracks vertoont na opwarmen in de RTP en niet na opwarmen op de verwarmplaat bij temperaturen boven 260°C , ligt waarschijnlijk aan de manier van opwarmen. Op een verwarmplaat gebeurt de temperatuurstijging vanaf het substraat, terwijl in de RTP-oven de opwarming langs boven én onder gebeurt. Dit kan leiden tot de vorming van een harde oxideschil aan het oppervlak van de film, terwijl in de bulk nog

ontbinding moet gebeuren. De gassen die vanuit het binnenste van de film ontsnappen, geven aanleiding tot de cracks.

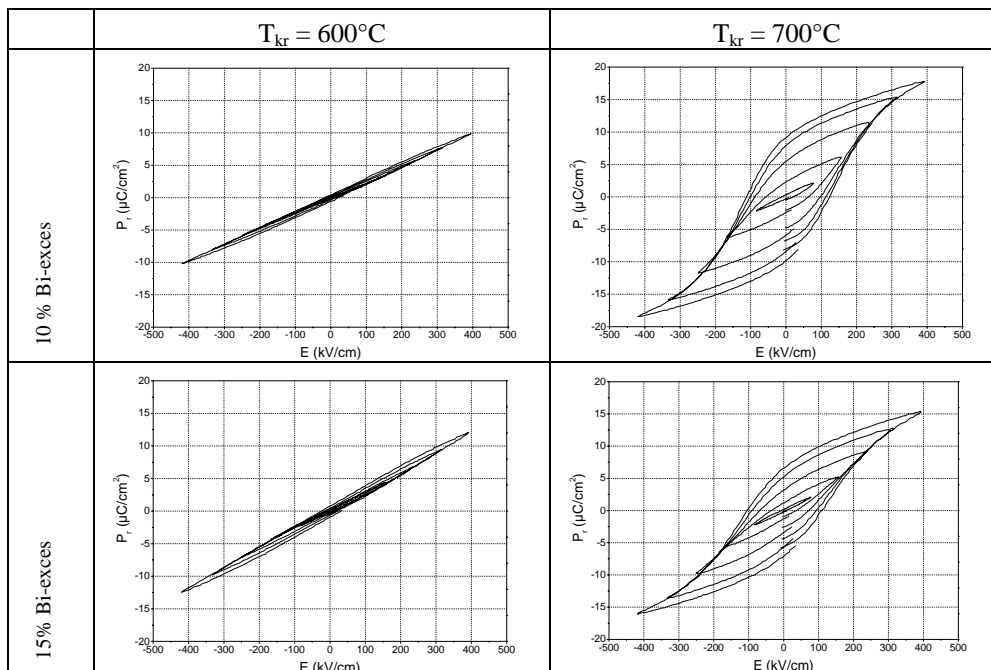
Uit deze experimenten blijkt duidelijk dat de aanwezigheid van een rest organisch materiaal in de dunne film tijdens de kristallisatiestap (zoals bij $T(\text{HP3}) = 260$ en 315°C) een negatieve invloed heeft op de densiteit en de ferro-elektrische eigenschappen van de dunne films. Dit effect neemt af naarmate minder organisch materiaal aanwezig is in de film, en dus naarmate de laatste pyrolysestap bij hogere temperaturen wordt uitgevoerd. De minimale temperatuur voor het bekomen van films met uniforme eigenschappen bleek 370°C te zijn.

Bij $T(\text{HP3}) = 425^\circ\text{C}$ worden zeer goede eigenschappen bekomen. Daarom werd op deze film een fatiguetest uitgevoerd (niet getoond). De P_r blijft nagenoeg constant tot 1.10^{10} switchcycli, waarna hij exponentieel begint af te nemen. Deze waarde is vergelijkbaar met de waarden die in de literatuur teruggevonden worden [6,8,10].

6.3.5 Invloed van de kristallisatietemperatuur voor twee verschillende Bi^{3+} -overmaten

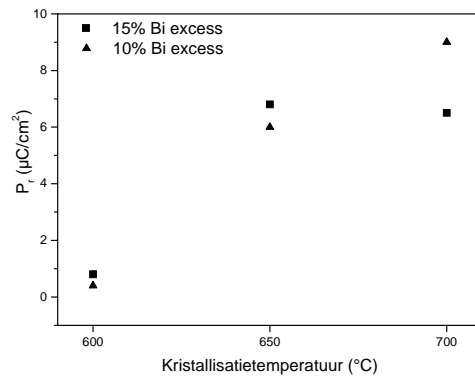
Er werden zes films afgezet, drie werden afgezet met een precursor die 10% Bi-exces bevatte en drie met een precursor die 15% Bi-exces bevatte. Deze werden gekristalliseerd bij respectievelijk 600°C , 650°C en 700°C (zowel I.K. als finale anneal).

In Figuur 15 worden de hysteresislussen die voor deze films werden opgemeten weergegeven; voor de hysteresislussen van de stalen gekristalliseerd bij 650°C wordt verwezen naar §6.3.2.



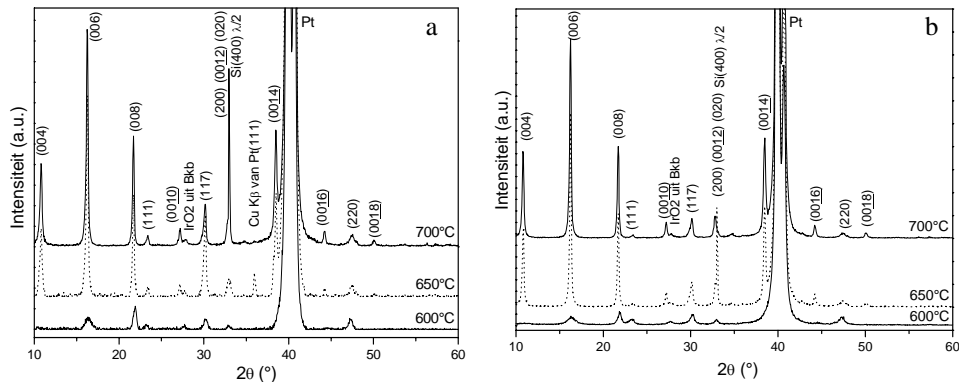
Figuur 15 Hysteresislussen in functie van de kristallisatietemperatuur voor 10 en 15 mol % Bi^{3+} -overmaat in de precursoroplossing

In Figuur 16 wordt een grafische weergave van de P_r als functie van de kristallisatietemperatuur (T_{kr}) gegeven voor beide overmaten aan Bi^{3+} in de precursor. Hieruit blijkt duidelijk dat de P_r positief beïnvloed wordt door de verhoging van de kristallisatietemperatuur voor beide Bi^{3+} overmaten. Bij 600°C is er nauwelijks sprake van enige hysteresislus, de P_r heeft een zeer kleine waarde (0.4 en 0.8 voor 10 en 15 mol % Bi-exces respectievelijk). Voor 10 mol % Bi-exces neemt de P_r nagenoeg lineair toe met de kristallisatietemperatuur tot een waarde van $6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bij 650°C en $9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bij 700°C , terwijl voor 15 mol % vanaf 650°C de P_r nagenoeg constant blijft (6.8 en $6.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Na kristallisatie bij 600 en 650°C leidt de 15 mol % Bi-exces precursor telkens tot een iets hogere P_r dan de 10 mol % Bi-exces precursor, maar bij 700°C keert de situatie om.



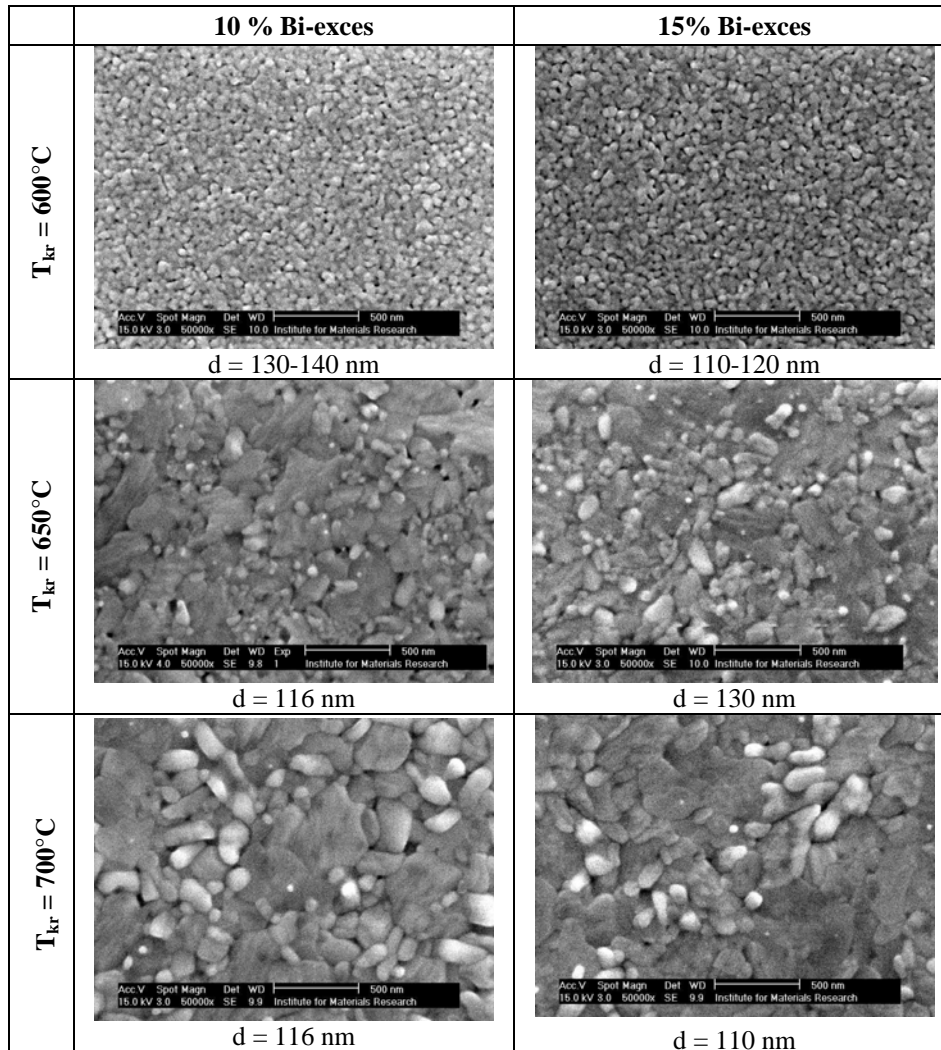
Figuur 16 Grafiek van P_r als functie van kristallisatietemperatuur voor 10 en 15 mol % Bi^{3+} -overmaat in de precursoroplossing

Voor beide films gekristalliseerd bij 600°C zijn de diffractiepieken in het XRD patroon erg weinig intens en breed, wat wijst op een slecht ontwikkelde kristallijne fase voor beide Bi^{3+} -overmaten (zie Figuur 17). Dit verklaart de haast onbestaande ferro-elektrische eigenschappen van deze films. Wanneer men de diffractiepatronen bij 650°C en bij 700°C met elkaar vergelijkt, blijkt dat de piekbreedtes en -intensiteiten hier nagenoeg gelijk zijn. In deze diffractiepatronen kunnen eveneens substraatpieken onderscheiden worden, te wijten aan het Pt en Si, maar ook aan IrO_2 , dat deel uitmaakt van de Pt/BKB substraten. Ook de Pt-topelektrodes kunnen bijdragen tot de Pt-pieken in het XRD patroon.



Figuur 17 XRD patronen voor films met a) 10 mol % en b) 15 mol % Bi^{3+} -exces in functie van de kristallisatietemperatuur

De secundaire elektron beelden, gemaakt tijdens een SEM studie van deze films, tonen een duidelijke toename van de korrelgrootte met de kristallisatietemperatuur (Figuur 18). Deze kan vervolgens gerelateerd worden aan de ferro-elektrische eigenschappen: voldoende grote korrels of kristallieten zijn klaarblijkelijk noodzakelijk voor het bekomen van een ferro-elektrische hysteresislus en een redelijke waarde van de P_r [11].

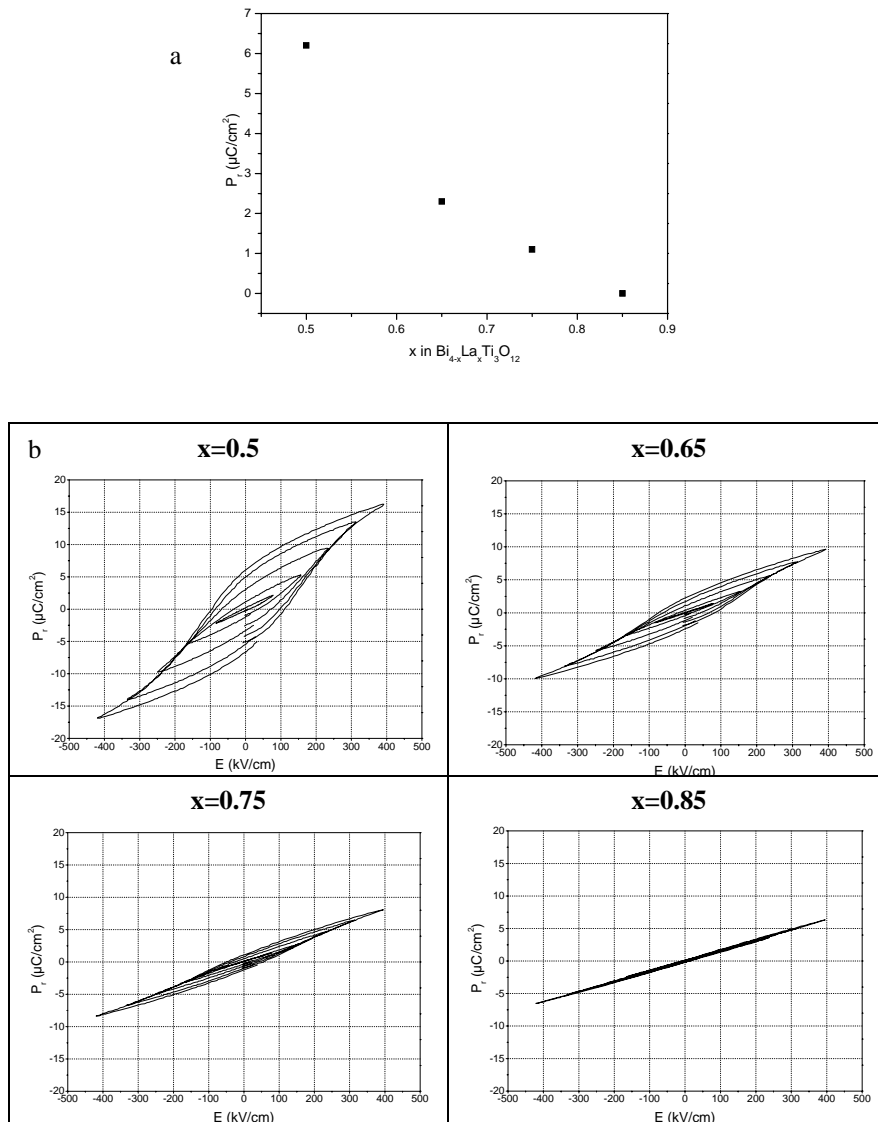


Figuur 18 SE SEM beelden van BLT dunne films voor 10 en 15 mol % Bi^{3+} overmaat in functie van de kristallisatietemperatuur

6.3.6 Invloed van de hoeveelheid gesubstitueerd La^{3+}

Er werden BLT-films afgezet met waterige precursoroplossingen (10% Bi-exces) waarin een variërende hoeveelheid gesubstitueerd La^{3+} aanwezig was ($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $x = 0.5, 0.65, 0.75, 0.85$). Voor $x > 1.25$ daalt de Curietemperatuur tot beneden 0°C [12], zodat het

materiaal bij kamertemperatuur geen ferro-elektrische eigenschappen vertoont en bijgevolg niet bruikbaar is voor toepassing in ferro-elektrisch RAM. Bovendien gebeurt de incorporatie van La^{3+} vanaf $x > 1$ niet meer alleen in de perovskietblokken, maar ook in de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -lagen [13], zodat het niet meer bijdraagt tot de stabilisatie van de zuurstofionen in de perovskietblokken [14,15]. Daarom werden dergelijke BLT composities niet uitgetest.



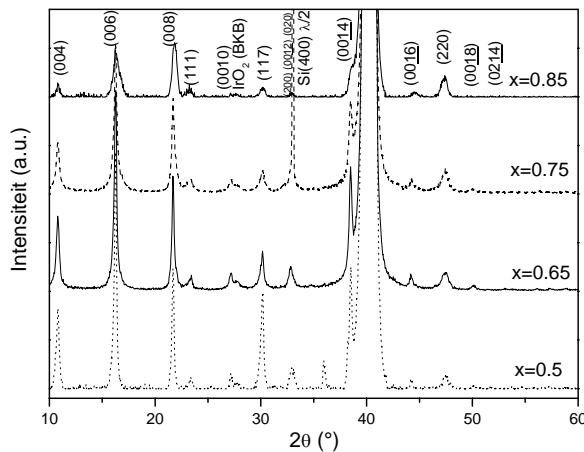
Figuur 19 a) Grafiek van P_r en b) ferro-elektrische hysteresislussen in functie van x in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

In figuur 19a wordt een grafische samenvatting weergegeven van de P_r als functie van de La^{3+} -substitutiegraad, x . De P_r bedroeg 6.2 , 2.3 , 1.1 en $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bij $x=0.5$, 0.65 , 0.75 en 0.85 respectievelijk. In figuur 19b worden de hysteresislussen getoond, die opgemeten

werden aan dezelfde films. De remanente polarisatie blijkt sterk af te nemen met toenemende hoeveelheid La^{3+} . Bij $x=0.85$ is er zelfs geen sprake meer van een hysteresislus, de P_r is bijgevolg gelijk aan 0.

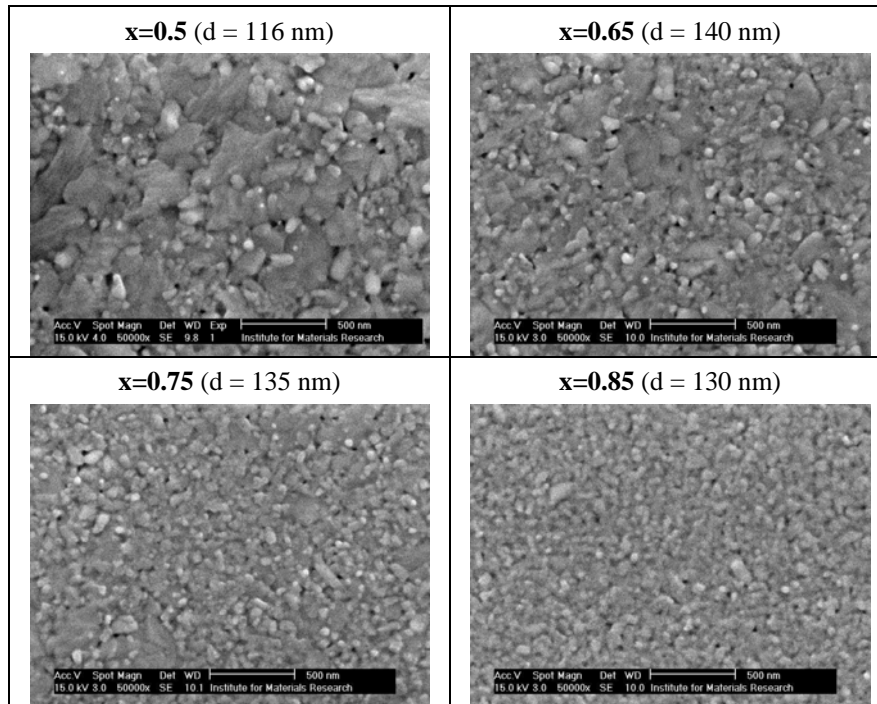
Uit de literatuur bleek dat een toenemende La^{3+} -substitutiegraad boven een optimale waarde, aanleiding geeft tot een vermindering van de P_r , al wordt die optimale waarde door verschillende auteurs aan verschillende substitutiegraden toegekend ($x=0.5$ [4,16], $x=0.75$ [10]). Toenemende substitutie met La^{3+} zou gepaard moeten gaan met een toename van de remanente polarisatie en het coërcief veld tot $x=0.75$ [12], maar uit onze experimenten blijkt het tegenovergestelde: de P_r , maar ook het E_c daalt naarmate x stijgt (ca. 105 kV/cm bij $x=0.5$, 80 kV/cm bij $x=0.65$ en 50 kV/cm bij $x=0.75$).

Bij toenemende substitutie van Bi^{3+} door La^{3+} neemt de intensiteit van de XRD-pieken sterk af en de piekbreedte neemt toe, zoals getoond wordt in Figuur 20. Dit wijst op een afname van de kristallietgrootte naarmate de hoeveelheid La^{3+} toeneemt. Alle films vertonen evenwel c-as voorkeursoriëntatie.



Figuur 20 XRD patronen in functie van de La^{3+} -substitutiegraad, x in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

De afname van de korrelgrootte blijkt eveneens zeer duidelijk uit de secundaire elektron SEM beelden die gemaakt werden van de filmpoppervlakken, Figuur 21.



Figuur 21 SE SEM beelden van BLT-films in functie van de La^{3+} substitutiegraad, x in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Uit deze experimenten kan besloten worden dat het La^{3+} een remmend effect heeft op de kristalliet- en korrelgroei, waardoor de ferro-elektrische eigenschappen drastisch verslechteren, maar dat een verandering in x geen verandering in de filmoriëntatie teweeg brengt. Er werd vervolgens eveneens een BiT-film afgezet, zonder gesubstitueerd La^{3+} . Deze film had echter een zeer grote lekstroom, zodat geen verdere besluiten konden getrokken worden.

6.3.7 Invloed van de gedeeltelijke substitutie van Ti^{4+} door V^{5+} in BLT: BLTV dunne-filmdepositie

Zoals in §1.1 reeds vermeld werd, is het niet alleen mogelijk vaste oplossingen te synthetiseren door substitutie van de Bi^{3+} ionen in bismuttitanaat, maar ook door substitutie van de Ti^{4+} ionen. Noguchi et al. [17] toonden voor gesinterde keramieken aan dat door substitutie van Ti^{4+} door V^{5+} in BiT een sterke toename van de P_r kon bekomen worden (zie ook §1.2.1). Op basis hiervan leek het interessant het effect van co-substitutie van Bi^{3+} door La^{3+} en van Ti^{4+} door V^{5+} te onderzoeken. Bijgevolg ontstond de nood aan een stabiele, waterige precursoroplossing voor V^{5+} .

6.3.7.1 Synthese van een waterige V^{5+} precursoroplossing

De synthese van een waterige V^{5+} precursoroplossing wordt bemoeilijkt door de hydrolysegevoeligheid van V^{5+} te wijten aan zijn hoge valentie. Bovendien kan het V^{5+} gereduceerd worden tot de oxidatietrappen IV, III en II, die vanzelfsprekend niet leiden tot

een afname van het aantal zuurstof vacante plaatsen en bijgevolg ook geen verbetering van de ferro-elektrische eigenschappen veroorzaken.

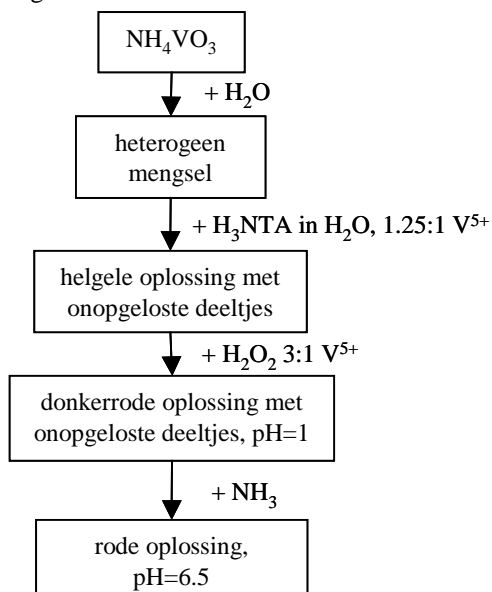
Om de chemische complexiteit van de precursoroplossingen zoveel mogelijk te beperken, werd in eerste instantie getracht stabiele waterige oplossingen te bekomen door complexatie van het V^{5+} met citroenzuur. Dat deze complexatie mogelijk is, werd reeds door Djordjevic et al. aangetoond [18]. Zij beschreven de synthese van kristallijne citratooxoperoxo-vanadaat(V)-complexen, maar alle aandacht ging naar het bekomen van kristallijne precipitaten en geen naar de stabiliteit van de bekomen oplossingen. Bovendien maakten zij steeds gebruik van KOH of NaOH, wat ontoelaatbaar is voor dunne-filmprecursoren van BLTV.

Vandaar dat wij eerst enkele verkennende experimenten uitvoerden, om wateroplosbare citraatcomplexen te bereiden met vermijden van K^+ en Na^+ . Hierbij werd gestart van ammoniummetavanadaat (NH_4VO_3) dat gemengd werd met water. Vervolgens werd waterstofperoxide (H_2O_2) toegevoegd in een molaire verhouding van tenminste 3:1 ten opzichte van V^{5+} , waardoor een heldere, lichtoranje-gele oplossing bekomen werd. Wanneer aan deze oplossing citroenzuur werd toegevoegd in verschillende verhoudingen ten opzichte van V^{5+} , trad er een kleurverandering op naar wijnrood en tegelijk ook een gasontwikkeling, wat zich uitte in bruisen. Dit wijst mogelijk op ontbinding van het H_2O_2 , met vorming van O_2 -gas. De bekomen oplossing bleek echter onstabiel en sloeg al snel neer, ook bij pH-verhoging met NH_3 . Er traden ook achtereenvolgende kleurveranderingen op in de onstabiele oplossing. Deze zouden kunnen wijzen op een reductie van V(V). Volgens Djordjevic et al. [19] zal immers meestal het verlies van waterstofperoxide uit de waterige oplossing, ten gevolge van decompositie, gevolgd worden door een reductie van het V(V). Dit proces is echter afhankelijk van het gebruikte heteroligand. Bijgevolg werd besloten dat citroenzuur niet geschikt is als ligand om tot een stabiele V(V) oplossing te komen. Het was dan ook nodig een ligand te zoeken waarmee het verlies van peroxide-groepen en de bijhorende reductie van V(V) kon voorkomen worden. Bovendien moesten de oplossingen van dit complex in water stabiel zijn tegen precipitatie ten gevolge van condensatiereacties.

Door Djordjevic et al. werd een peroxy-aminopolycarboxylato-vanadaat(V)-complex beschreven [20], waarin de aminopolycarboxylatogroep meer specifiek nitrilotriacetaat ($[N(CH_2COO)_3]^{3-}$, NTA) betrof. Dit complex was volgens hen zeer stabiel. Voor de synthese ervan gebruikten zij vanadiumpentoxide (V_2O_5) dat opgelost werd met behulp van KOH. Vervolgens werden nitrilotriazijnzuur ($N(CH_2COOH)_3$, H_3NTA) en H_2O_2 toegevoegd en de pH verhoogd tot 5 à 6 met KOH. Deze synthese kon dus weerom niet letterlijk overgenomen worden.

Er werd daarom een aangepaste syntheseroute ontworpen voor de bereiding van een 0.05 mol/l oplossing zoals weergegeven in onderstaand stroomschema (Figuur 22). Deze lage concentratie werd gekozen omdat, volgens Noguchi et al. [17] slechts een kleine hoeveelheid Ti^{4+} gesubstitueerd hoeft te worden in BiT keramieken om al een verbetering van de eigenschappen te bekomen. Op deze manier kan toch nog een voldoende groot volume, afmeetbaar met een micropipet, toegevoegd worden aan het BLT mengsel. Het verloop van de synthese is als volgt. Als uitgangspunt werd gebruik gemaakt van NH_4VO_3 . Dit werd gemengd met een minimale hoeveelheid water, waarna nitrilotriazijnzuur, eveneens gemengd met water, in een molaire verhouding van 1.25:1 V^{5+} werd toegevoegd. Dit gaf aanleiding tot de vorming van een helgele oplossing, waarin nog onopgeloste deeltjes aanwezig waren. Vervolgens werd aan het helgele mengsel H_2O_2 toegevoegd in een molaire verhouding van 3:1 V^{5+} . Op die manier ontstond een

donkerrode oplossing waarvan de pH = 1 was. Er bleven echter ook nog wat onopgeloste deeltjes aanwezig. Tenslotte werd de pH verhoogd tot 6.5 met behulp van NH_3 waarbij een volledig heldere oplossing bekomen werd.



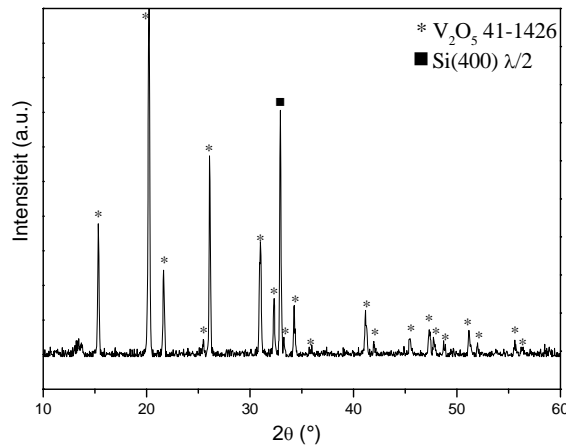
Figuur 22 Stroomschema van de synthese voor een stabiele, waterige V(V) precursoroplossing

De bekomen oplossing bleek stabiel te zijn gedurende tenminste een jaar. Er werd getest of deze oplossing ook stabiel blijft bij toevoegen van citroenzuur. Wanneer de V(V) precursor gemengd wordt met de precursoren voor La^{3+} , Bi^{3+} en Ti^{4+} zal het V(V) immers in contact komen met citroenzuur, dat hierin in overmaat aanwezig is. Er werden verschillende molaire verhoudingen van citroenzuur tot V^{5+} uitgetest, met name 1, 2, 3, 4 : 1, wat aanleiding gaf tot een daling van de pH van 6.5 tot 2.6-2.1 afhankelijk van de hoeveelheid citroenzuur. Dezelfde oplossingen werden bereid, maar hiervan werd vervolgens de pH verhoogd door middel van NH_3 tot ~ 8 . Uit deze tests bleek dat al deze oplossingen niet veranderden van kleur, wat hun stabiliteit bevestigt. De stabiliteit van het complex met NTA is blijkbaar hoger dan die van het complex met citroenzuur, zodat het ook in aanwezigheid hiervan toch kan blijven bestaan. Ook de vorming van V(V)-gels door evaporatie van deze oplossingen in Petri-schalen in een oven (60°C , perslucht) bleek mogelijk zonder kleurverandering. Hiervoor was het echter noodzakelijk een zo kort mogelijke tijd in de oven te nemen (1.5 h), aangezien langere tijden wel weer aanleiding gaven tot een kleurverandering en dus tot reductie van het V(V).

Een nitrilotriacetatoperoxovanadaat(V)-gel, bereid door evaporatie van de precursoroplossing met pH=6.5, werd thermisch ontbonden ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 100 ml/min droge lucht). Een XRD meting (Figuur 23) van het ontstane product toonde aan dat er bij 600°C uitsluitend V_2O_5 (JCPDS 41-1426) gevormd werd. De piek bij $32.9^\circ 2\theta$ (■) in dit diffractiepatroon is de Si(400) $\lambda/2$ piek afkomstig van de éénkristal staalhouder. Een HT-XRD meting (niet getoond) werd uitgevoerd op een gel bereid uit de V(V) precursoroplossing waaraan echter ook citroenzuur in een molaire verhouding 2:1 V^{5+} was toegevoegd, gevolgd door instellen van de pH = 7 met NH_3 . Hieruit bleek hoofdzakelijk

V_2O_5 (JCPDS 41-1426) gevormd te worden, maar ook het hydraat, $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ (JCPDS 40-1297) kwam voor.

Het nitrilotriacetatoperoxo-V(V) complex blijkt dus stabiel te zijn tegen reductie in de precursoroplossing, tijdens het geleren en tijdens de thermische ontbinding al dan niet in aanwezigheid van citroenzuur. Bijgevolg wordt geconcludeerd dat deze precursor zeer geschikt is voor de incorporatie van V(V) in BLT.



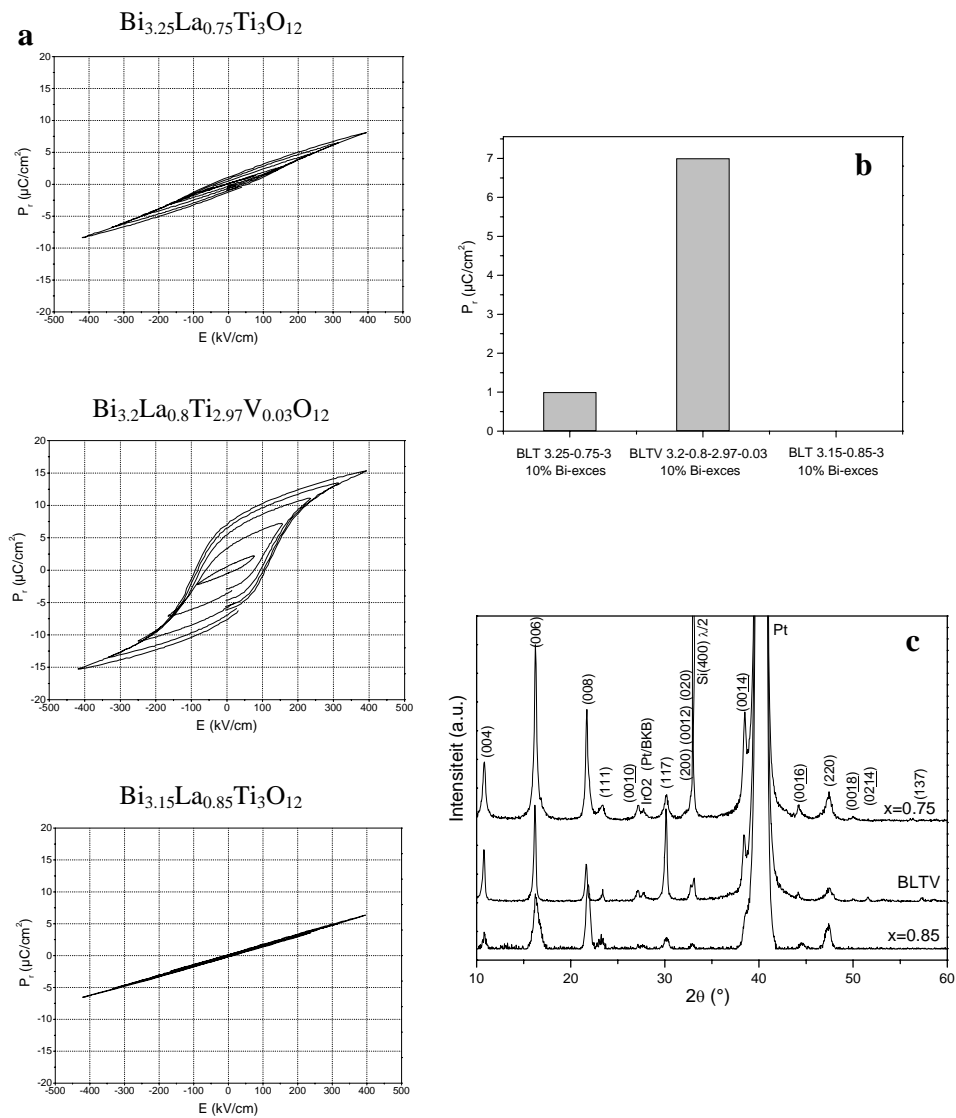
Figuur 23 XRD patroon van V_2O_5 , gevormd uit het nitrilotriacetatoperoxo-V(V)-gel bij 600°C

6.3.7.2 BLTV dunne-filmdepositie en eigenschappen

Voor nagaan van de karakteristieken van een BLTV dunne film, werd gekozen voor de samenstelling $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{2,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_{12}$ (+ 10 mol % Bi^{3+} -exces), ter vergelijking met de resultaten van Watanabe et al. [21]. Deze auteurs zetten een BLTV dunne film af met MOCVD bij 600°C .

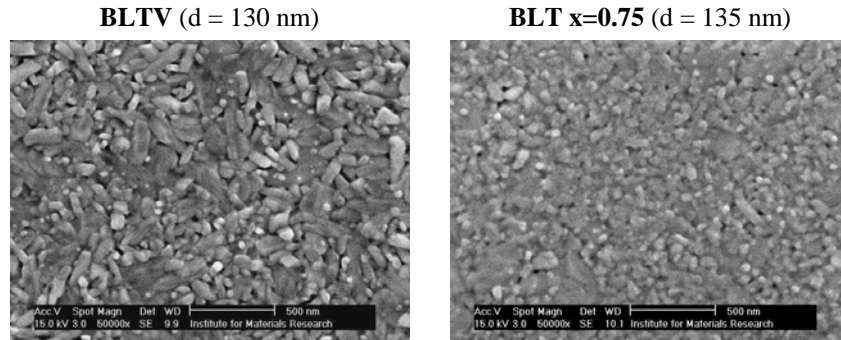
De aan onze BLTV-film opgemeten hysteresislus wordt vergeleken met de al eerder getoonde hysteresislussen voor BLT ($x=0.75$) en BLT ($x=0.85$) in Figuur 24a. De P_r -waarden zijn ca. 1, 7 en $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ voor BLT ($x=0.75$), BLTV en BLT ($x=0.85$) respectievelijk. Het is duidelijk dat de co-substitutie van Ti^{4+} door V^{5+} een enorme toename van de P_r tot gevolg heeft (zie Figuur 24b). Hierbij wordt opgemerkt dat de bekomen resultaten in de buurt liggen van deze die bekomen werden voor een BLT- $(x=0.5)$ -film.

Uit vergelijking van de XRD patronen (Figuur 24c) van deze films blijkt dat scherpere pieken, wijzend op grotere kristallieten, bekomen worden in de BLTV-film, ondanks de aanwezigheid van een vrij hoge concentratie La^{3+} (zie ook §6.3.6). De BLTV-film heeft eveneens een minder sterk uitgesproken c-as voorkeursoriëntatie, wat blijkt uit de relatieve toename van de (117) piekintensiteit ten opzichte van de (00l) pieken. Dezelfde vaststelling deden ook Watanabe et al. [21]. Deze lichte wijziging in voorkeursoriëntatie, te samen met de onderdrukking van het aantal zuurstof vacante plaatsen door substitutie met V^{5+} , wordt verantwoordelijk geacht voor de verbetering van de ferro-elektrische eigenschappen [17].



Figuur 24 a) Hysteresislussen, b) grafiek van P_r en c) XRD patronen van BLT ($x=0.75$), BLTV en BLT ($x=0.85$) dunne films

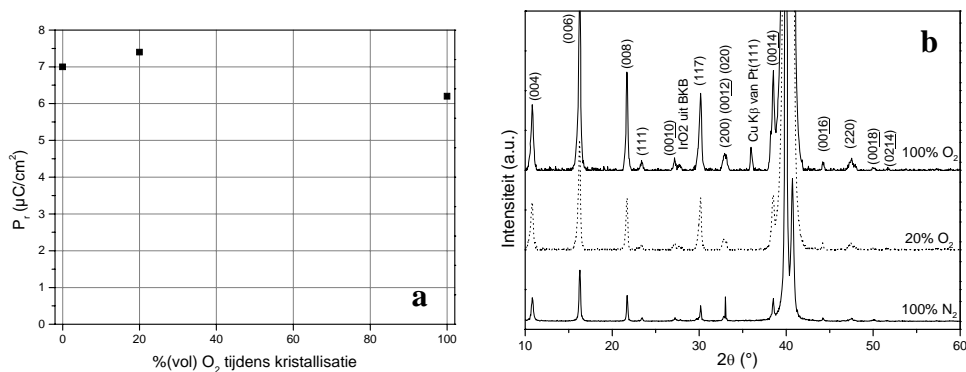
De secundaire elektron SEM beelden (Figuur 25) van het oppervlak van de BLTV-film tonen aan dat de korrels groter zijn dan voor de BLT- $(x=0.75)$ -film, in overeenstemming met de conclusies uit het XRD patroon. Er kunnen minder plaatvormige korrels, die typisch zijn voor preferentiële c -as oriëntatie [6,22,23], onderscheiden worden dan in de BLT-films met goede ferro-elektrische eigenschappen (zie vorige paragrafen), wat gerelateerd is aan de minder sterke c -as voorkeursoriëntatie van de BLTV-film.

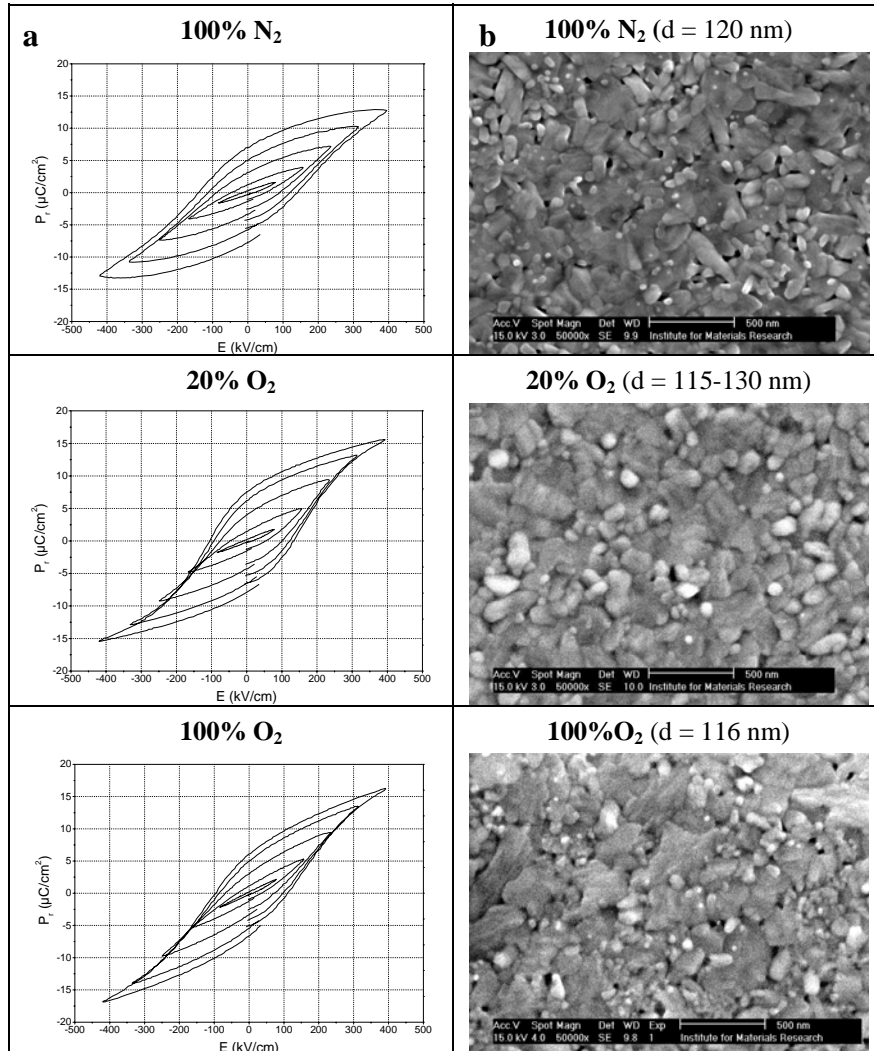
Figuur 25 SEM SE beelden van BLTV- en BLT-($x=0.75$)-films

6.3.8 Invloed van de kristallisatieatmosfeer (% $_{vol}(\text{O}_2)$)

BLT-($x=0.5$)-films werden gekristalliseerd (zowel intermediair als finaal) in 100% N_2 en 20% O_2 in plaats van de gewone 100% O_2 . Dit zou een invloed kunnen hebben op de hoeveelheid zuurstof vacante plaatsen die in de gekristalliseerde film aanwezig zijn, en bijgevolg ook op de ferro-elektrische eigenschappen die sterk beïnvloed worden door defecten.

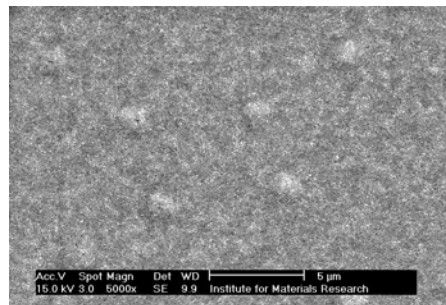
De P_r bedroeg 7, 7.3 en 6.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ na kristallisatie in 100% N_2 , 20% O_2 in N_2 en 100% O_2 respectievelijk. De hysteresislussen worden vergeleken in Figuur 27a. In Figuur 26a wordt een grafiek van de P_r in functie van het % $_{vol}(\text{O}_2)$ in de kristallisatieatmosfeer gegeven.

Figuur 26 a) Grafiek van P_r en b) XRD patronen in functie van het % (vol) O_2 in de kristallisatieatmosfeer



Figuur 27 a) Hysteresislussen en b) secundaire elektron SEM beelden van BLT-films gekristalliseerd in diverse $\%_{\text{vol}}(\text{O}_2)$

Uit de opgemeten hysteresislussen en afgeleide P_r -waarden blijkt dat de invloed van de kristallisatie-atmosfeer op de ferro-elektrische eigenschappen in dit geval verwaarloosbaar is. De XRD patronen (Figuur 26b) tonen aan dat alle drie de films een c-as voorkeursorientatie hebben. Uit de secundaire elektron SEM beelden (Figuur 27b) van de filmoppervlakken wordt duidelijk dat de morfologie van deze films eveneens sterk gelijkend is. In 100% N_2 werd echter bij kleinere vergroting ook hillocking vastgesteld (zie Figuur 5), waarschijnlijk te wijten aan de reductie van de IrO_2 -laag in de BKB-structuur.

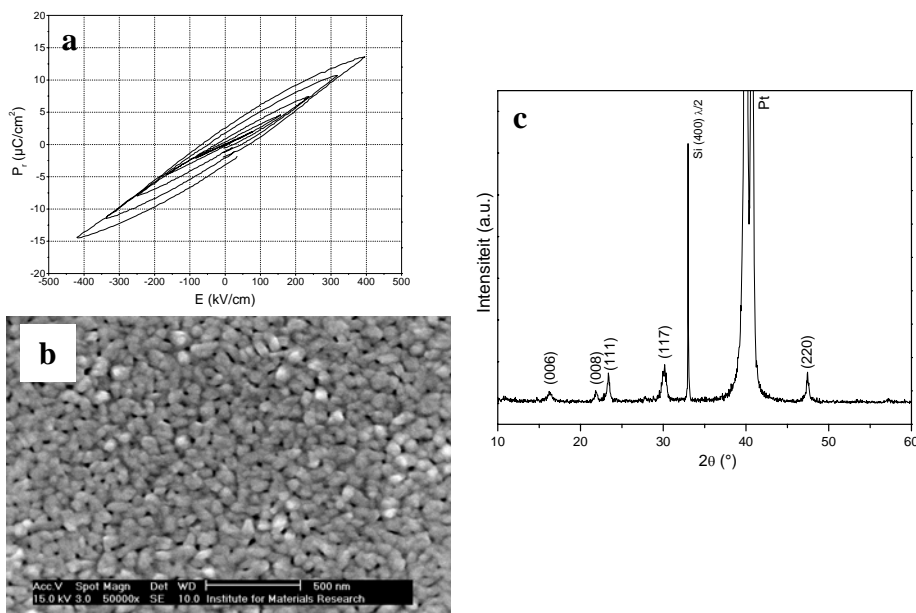


Figuur 28 SE SEM beeld van een BLT-film gekristalliseerd in 100 % N₂, hillocking

Bijgevolg wordt besloten dat de P_r van deze films onvoldoende verschilt om te kunnen spreken van een belangrijke invloed van het volumepercentage zuurstof in de kristallisatie-atmosfeer. Er kan wel besloten worden dat het gebruik van een N₂ atmosfeer nadelig is omwille van de aantasting van het substraat.

6.3.9 Invloed van de opwarmingssnelheid: 0.5°C/s

Er werd een film afgezet volgens de standaard werkwijze, maar deze werd opgewarmd aan 0.5°C/s (tussen 500 en 650°C, aangezien de film tijdens de hotplate behandeling reeds tot 480°C opgewarmd was) voor zowel de intermediaire als de finale kristallisatie (RTP oven).



Figuur 29 a) Hysteresislus, b) secundair elektron SEM beeld en c) XRD patroon van een BLT-film gekristalliseerd aan een opwarmingssnelheid van 0,5°C/s

Deze BLT-film heeft veel minder goede ferro-elektrische eigenschappen dan degene die bekomen worden bij snel opwarmen (50°C/s voor intermediaire kristallisatie en 10°C/s voor finale kristallisatiestap, vergelijk met §6.3.2). De P_r bedroeg slechts 2.7 µC/cm², bij

een coërcief veld van ca. 70 kV/cm. Hieruit wordt besloten dat een hoge opwarmingsnelheid de voorkeur moet krijgen.

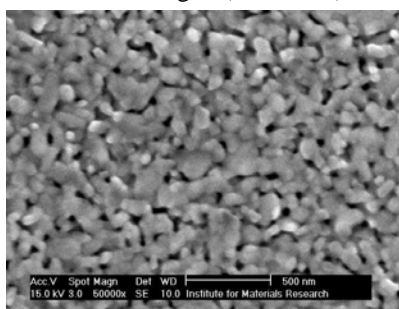
Uit het XRD patroon kan echter besloten worden dat de opwarmingsnelheid een belangrijke invloed heeft op de oriëntatie van de film. Deze film heeft immers geen c-as voorkeursoriëntatie meer, al weerspiegelt zich dat niet in de P_r -waarde. De random oriëntatie weerspiegelt zich in de aanwezigheid van enkel ronde korrels, die blijkt uit het secundair elektron beeld (Figuur 29b). Er zijn geen plaatvormige korrels aangetroffen. De korrels zijn relatief klein, wat een mogelijke verklaring vormt voor de minder goede remanente polarisatie die bekomen werd.

6.3.10 Alternatieve methode voor verhogen van de filmdensiteit

Zoals in §6.3.1 reeds werd vermeld, wordt zonder het uitvoeren van een intermediaire kristallisatiestap een te hoge filmporositeit bekomen. Hierdoor zijn deze films kortgesloten. Het inlassen van de intermediaire kristallisatiestappen bleek echter eveneens een nadeel te hebben, namelijk het leidde tot een preferentiële c-as oriëntatie in de films, wat de maximaal te bereiken remanente polarisatie beperkt. Daarom werd een alternatieve methode onderzocht om de filmdensiteit te verhogen. Er werd een BLT-multilaag-film gefabriceerd door het afwisselend afzetten van een dikke en een dunne laag, gebruik makend van een geconcentreerde en verdunde BLT precursoroplossing. De verdunde oplossing wordt verondersteld de poriën, die in de dikke film bestaan, op te vullen.

De film werd dus gemaakt door achtereenvolgens een 0.7 mol/l en een 0.2 mol/l BLT-oplossing te spin-coaten, gevolgd door de standaard thermische behandeling op de verwarmplaten. Deze opeenvolging van spin-coaten en thermische behandelingen werd drie maal herhaald met elke oplossing, zodat de film bestond uit een opeenvolging van zes lagen, afwisselend dik en dun. Tenslotte werden alle lagen tegelijk finaal gekristalliseerd in de RTA-oven volgens de standaard instellingen.

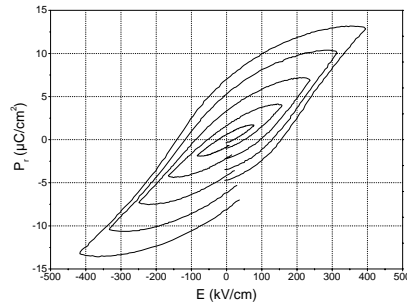
Uit de secundaire elektron SEM beelden (Figuur 30) blijkt dat de film erg poreus is vergeleken met de intermediair gekristalliseerde films. Hij is eveneens beduidend dikker ($d = 170-180$ nm) dan de intermediaire gekristalliseerde films (ca. 120 nm) door zijn lagere densiteit en door het bijkomend afzetten van de dunne lagen. De porositeit is vergelijkbaar met die van een film zonder dunne tussenlagen (zie §6.3.1).



Figuur 30 Secundair elektron SEM beeld van een 6-laags BLT-film, zonder intermediaire kristallisatie

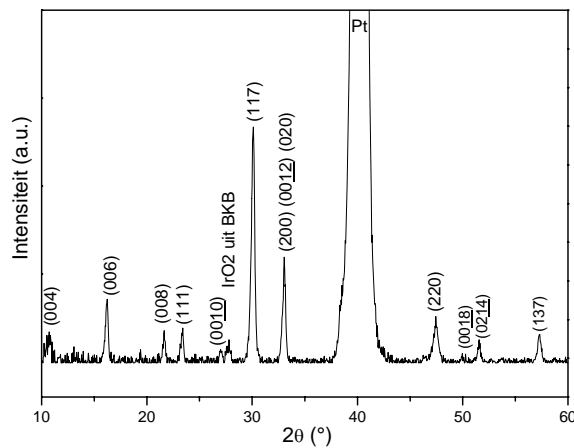
Desalniettemin werd een hysteresislus opgemeten, zij het dan met een hoge lekstroom (Figuur 31). Het is bijgevolg aangetoond dat deze methode geschikt is om ferro-

elektrische eigenschappen te kunnen opmeten aan de BLT-films, maar de bekomen eigenschappen zijn nog verre van optimaal.



Figuur 31 Hysteresislus van een 6-laags BLT-film, zonder intermediaire kristallisatie

Uit het diffractiepatroon (Figuur 32) blijkt dat deze film random georiënteerd is, wat ook vroeger al vastgesteld was voor films zonder intermediaire kristallisatiestap. Dit is bevorderlijk voor de grootte van de waargenomen P_r .

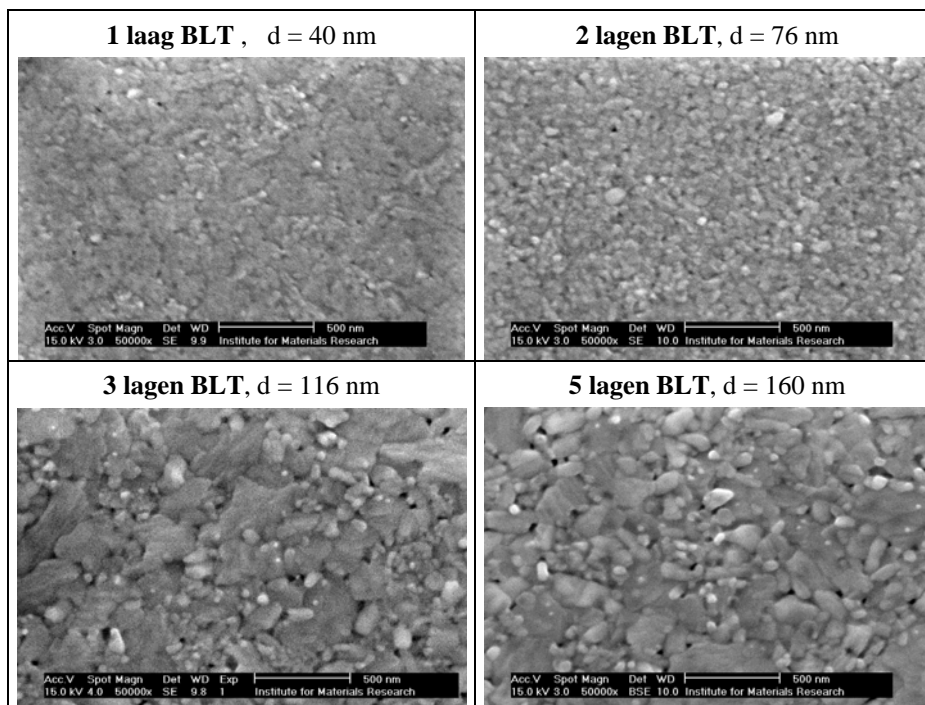


Figuur 32 XRD patroon van een 6-laags BLT-film, zonder intermediaire kristallisatie

6.4 Elektronenmicroscopische studie van de opbouw van een BLT-multilaag-film

Er werden films afgezet met een toenemend aantal lagen (1, 2, 3 en 5 lagen), volgens de standaard warmtebehandeling. Zo kreeg de film van 1 laag bijvoorbeeld als warmtebehandeling: HP1 (160°C/1'), HP2 (260°C/2'), HP3 (480°C/2'), I.K. (650°C, 30s, 50°C/s, 100% O₂), finale kristallisatie (650°C, 30min, 10°C/s, 100% O₂).

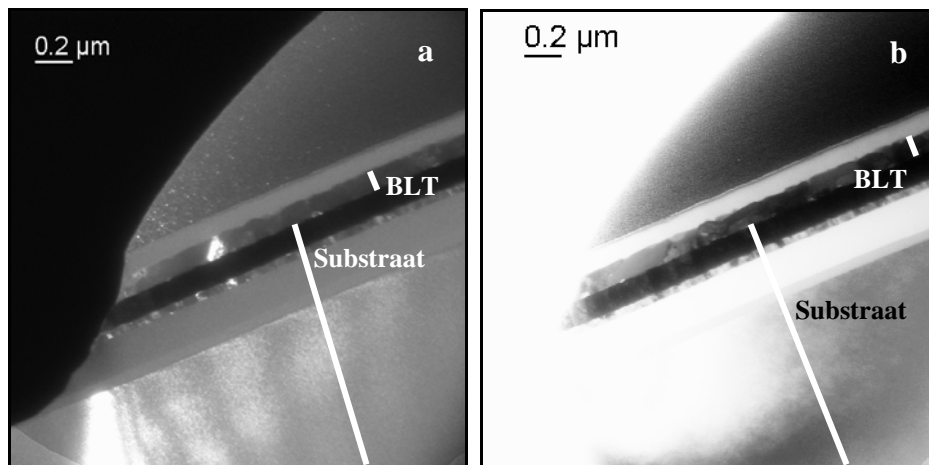
De oppervlakken en dwarsdoorsnedes van deze films werden bestudeerd met SEM (raster elektronenmicroscopie). Uit de dwarsdoorsnedes werd de filmdikte bepaald.



Figuur 33 Secundaire elektron SEM beelden van de oppervlakken van mono- en multilaag BLT dunne films

Het blijkt dat de filmdikte per gekristalliseerde laag ca. 40 nm bedraagt. Bij het afzetten van vijf lagen bekomt men echter een afwijkende, te kleine dikte. Dit kan mogelijk verklaard worden door een afname in de wettability voorbij een kritisch aantal gespinde lagen.

Uit de studie van de oppervlakken blijkt dat de korrelgrootte toeneemt met het aantal lagen, tot drie lagen (zie Figuur 33). Dit zou kunnen wijzen op een reactie tussen de reeds afgezette la(a)g(en) en de laatst afgezette. Uit een cross-sectie TEM studie van een BLT-film bestaand uit drie lagen, blijkt dat er kristallieten voorkomen die van het filmoppervlak tot het substraat reiken (Figuur 34), wat eveneens deze conclusie bevestigt. Tussen de film met 3 lagen en die met 5 lagen is er echter geen verschil meer. Dit zou kunnen wijzen op een maximale korrelgrootte, maar heeft mogelijk ook te maken met de minder sterke toename in filmdikte.



Figuur 34 Cross-sectie TEM a) dark field, b) bright field beelden van een BLT-film opgebouwd uit drie lagen afgezet door middel van spin-coating

6.5 Samenvatting en besluit

Door de hoge concentratie en daaruit volgende hoge viscositeit van de BLT-citraatoplossingen, waren deze precursoren zeer geschikt voor de spin-coating depositie van uniforme BLT dunne films op Pt-substraten. Om na thermische behandeling een voldoende hoge filmdensiteit te bekomen, die vereist is voor het bekomen van ferro-elektrische eigenschappen, bleek het noodzakelijk een intermediaire kristallisatiestap in te lassen voor elke laag afzonderlijk. Ook het toevoegen van een Bi^{3+} -overmaat aan de precursoroplossing bleek een must voor het bereiken van een voldoende kristalliet- en korrelgrootte, zodat redelijke ferro-elektrische eigenschappen bekomen werden. De ferro-elektrische eigenschappen konden daarnaast ook beïnvloed worden door het al dan niet aanwezig zijn van organische componenten in de film vlak voor kristallisatie in de RTA-oven, door de kristallisatietemperatuur, door de La^{3+} -substitutiegraad, door co-substitutie van Ti^{4+} met V^{5+} en door de opwarmnelheid tijdens kristallisatie, maar niet door de kristallisatie-atmosfeer. Een goede maximale remanente polarisatie ($P_r = 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) werd bereikt in de hier voorgestelde experimenten. Deze waarde is vergelijkbaar met waarden die in de literatuur vermeld worden voor polykristallijne BLT-films gemaakt met PLD of CSD [4,6].

Referenties

1. D. Nelis, M.K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L.C. Van Poucke, G. Vanhoyland, J. D'Haen, W. Laureyn en D.J. Wouters; Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films by aqueous chemical solution deposition. *Integrated Ferroelectrics*, **2002**, *45*, 205.
2. M.K. Van Bael, D. Nelis, A. Hardy, D. Mondelaers, K. Van Werde, J. D'Haen, G. Vanhoyland, H. Van den Rul, J. Mullens, L.C. Van Poucke, F. Frederix en D.J. Wouters; Aqueous chemical solution deposition of ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*, **2002**, *45*, 113.
3. D. Nelis; *Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrische $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ en $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ poeders en dunne lagen* - Doctoraatsthesis: Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek, België, 2004
4. S.D. Bu, B.S. Kang, B.H. Park en T.W. Noh; Composition dependence of the ferroelectric properties of lanthanum-modified bismuth titanate thin films grown by using pulsed-laser deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, **2000**, *36*, L9.
5. A. Hardy, D. Nelis, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, J. D'Haen en D.J. Wouters; Aqueous CSD of ferroelectric $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin films. *Integrated ferroelectrics*, **2003**, *in press*.
6. D.H. Bao, T.W. Chiu, N. Wakiya, K. Shinozaki en N. Mizutani; Structural and electrical characteristics of chemical-solution- derived $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films with various Bi_2O_3 template layers. *Journal of Applied Physics*, **2003**, *93*, 497.
7. J.P. Kim, Y.S. Yang, S.H. Lee, H.J. Joo, M.S. Jang, S. Yi en S. Kojima; Microstructure and dielectric properties of lanthanum bismuth titanate thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, **1999**, *35*, S1202.
8. T. Sato, T. Kuroiwa, K. Sugahara en H. Ishiwara; Preparation of $\text{Bi}_{3.25+x}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12+y}$ films on ruthenium electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **2002**, *41*, 2105.
9. J.F. Scott; *Ferroelectric memories*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, 2000
10. D. Wu, A.D. Li, T. Zhu, Z.F. Li, Z.G. Liu en N.B. Ming; Processing- and composition-dependent characteristics of chemical solution deposited $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Journal of Materials Research*, **2001**, *16*, 1325.
11. K. Tanaka, T. Uno en Y. Shimada; Ferroelectric characteristics of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films crystallized at low temperatures. *Integrated Ferroelectrics*, **2002**, *46*, 285.
12. T. Takenaka en K. Sakata; Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides. *Ferroelectrics*, **1981**, *38*, 769.
13. M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe en M. Funakubo; Cation distribution and structural instability in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **2001**, *40*, 5572.

14. B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee en W. Jo; Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, **1999**, 401, 682.
15. B.H. Park, S.J. Hyun, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, H.D. Kim, T.H. Kim en W. Jo; Differences in nature of defects between $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Applied Physics Letters*, **1999**, 74, 1907.
16. Y. Kageyama, T. Yoshida, Y. Mitsushima, K. Suzuki en K. Kato; Ferroelectric properties of alkoxy-derived lanthanum-modified bismuth titanate thin films. *Integrated Ferroelectrics*, **2001**, 36, 173.
17. Y. Noguchi, I. Miwa, Y. Goshima en M. Miyayama; Defect control for large remanent polarization in bismuth titanate ferroelectrics - Doping effect of higher-valent cations. *Japanese Journal of Applied Physics*, **2000**, 39, L1259.
18. C. Djordjevic, M. Lee en E. Sinn; Oxoperoxo(citrato)vanadates(V) and dioxo(citrato)vanadates(V) - Synthesis, spectra, and structure of a hydroxyl oxygen bridged dimer, $\text{K}_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, **1989**, 28, 719.
19. C. Djordjevic, M. Leerenslo en E. Sinn; Peroxo malato vanadates(V) - Synthesis, spectra and structure of the $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dimer with a rhomboidal V_2O_2 (hydroxyl) bridging core. *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 233, 97.
20. C. Djordjevic, P.L. Wilkins, E. Sinn en R.J. Butcher; Peroxo aminopolycarboxylato vanadate(V) of an unusually low toxicity - Synthesis and structure of the very stable $\text{K}_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 230, 241.
21. T. Watanabe, H. Funakubo, M. Osada, Y. Noguchi en M. Miyayama; Effect of co-substitution of La and V in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on the low-temperature deposition. *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 100.
22. C.L. Sun, S.Y. Chen, S.B. Chen en A. Chin; Effect of annealing temperature on physical and electrical properties of $\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Al_2O_3 -buffered Si. *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 1984.
23. P.A. Fuierer en B. Li; Nonepitaxial orientation in sol-gel bismuth titanate films. *Journal of the American Ceramic Society*, **2002**, 85, 299.

