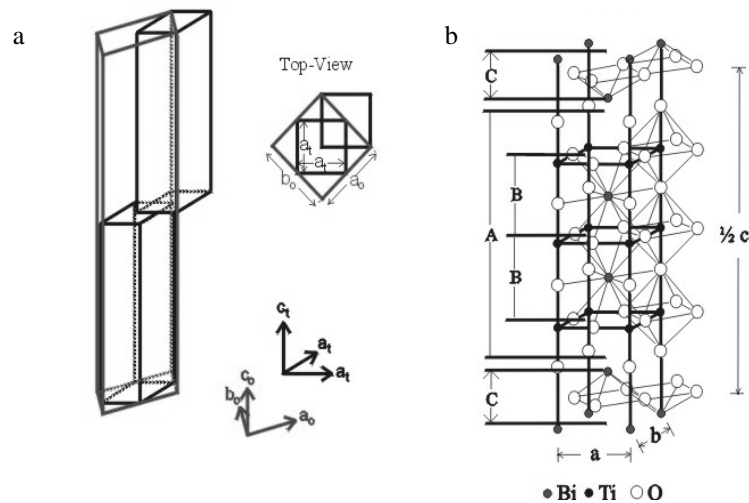


# 1 Situering

## 1.1 Bismuttitanaat en vaste oplossingen

De structuur van bismuttitanaat ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BiT) werd voor het eerst beschreven door B. Aurivillius, naar wie ze later vernoemd werd [1]. Deze structuur bestaat uit een opeenvolging van  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -lagen afgewisseld met  $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$ -lagen. Deze laatste hebben een structuur analoog aan de perovskietstructuur,  $\text{ABO}_3$ . Hierin neemt  $\text{Bi}^{3+}$  de A-site in en  $\text{Ti}^{4+}$  de B-site. BiT maakt deel uit van een grote familie van Aurivilliusfasen met algemene samenstelling  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , waarin n gelijk is aan het aantal octaëders in de perovskietlaag. A is een kation dat geschikt is voor 12-coördinatie zoals  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , ... terwijl de B-positie bezet kan worden door kationen die geschikt zijn voor een octaëdrische coördinatie zoals  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ , ... [2]

De eenheidscel van BiT bij kamertemperatuur werd door Aurivillius beschreven als orthorombisch, afgeleid van een tetragonale ouderstructuur. De relatie tussen deze beide wordt weergegeven in Figuur 1a. Eén helft van de pseudo-tetragonale eenheidscel wordt getoond in Figuur 1b. Met de letters B wordt hierin het perovskietblok aangeduid, met A de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$ -eenheid en met C de  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -lagen.



Figuur 1 a) Relatie tussen de orthorombische en pseudo-tetragonale eenheidscel van BiT, b) Helft van de pseudo-tetragonale eenheidscel, uit [3]

Op basis van optische en elektrische metingen werd echter een monokliene beschrijving van de structuur voorgesteld [4-6]. Deze werd later bevestigd door Rae et al. [7] door middel van X-stralen diffractie. Zij toonden aan dat de werkelijke structuur een samenvallende modulatie is van de orthorombische structuur. Hierin treden er onder andere rotaties van de  $\text{TiO}_6$ -octaëdra rond assen parallel met de a- en c-as op, in tegenstelling tot de tetragonale structuur. Verder gebeuren er verschuivingen van de Ti atomen uit het massacentrum van hun omringende O octaëdra. Men vindt tevens dat de Bi-O in de

$\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -lagen niet equidistant zijn, doordat de  $\text{Bi}^{3+}$  ionen een binding aangaan met een zuurstofion uit de top van de perovskietlaag [6]. Er treedt eveneens een verschuiving van het perovskiet  $\text{Bi}^{3+}$  ion langs de a-as op [8].

Bij  $675^\circ\text{C}$  (de ferro-elektrische Curietemperatuur,  $T_C$ ) ondergaat BiT een fasetransformatie, die een overgang is van de polaire ferro-elektrische naar de niet-polaire para-elektrische fase (zie 1.2.1). De hoge-temperatuurfase heeft een lichaamsgecentreerde tetragonale structuur ( $I4/mmm$ ) [9]. Bij de transitie naar de tetragonale fase bewegen o.a. de  $\text{Bi}^{3+}$  ionen in de perovskietblokken naar hun symmetrische positie.

Een gedeelte van de  $\text{Bi}^{3+}$  ionen kan gesubstitueerd worden door andere ionen met vorming van vaste oplossingen,  $\text{Bi}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Hiervoor werden onder meer  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  en zeldzame aarden, bijv.  $\text{La}^{3+}$ , gebruikt. Deze ionen vertonen allemaal een uitgesproken voorkeur voor de perovskietlaagpositie [10]. De ionstraal van het substituerende atoom moet bijgevolg voldoende groot zijn om aan twaalf-coördinatie te voldoen. Uit vergelijking van de eenheidscelvolumes van BiT en BLT ( $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $x=0.4$ ), blijkt dat de ionstralen van  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{La}^{3+}$  nagenoeg gelijk zijn, wat voordelig is voor de vorming van BLT. Het is op dit moment nog niet helemaal duidelijk op welke posities de substitutie optreedt. Uit Raman spectrometrie [11] werd afgeleid dat in het geval van  $\text{La}^{3+}$  vanaf  $x > 1$  substitutie in de  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  lagen voorkomt, naast substitutie in de perovskietblokken. Bij  $x=2$  zou dit 25% bedragen. Maar volgens Armstrong et al. [12] is het moeilijk om de  $\text{Bi}^{3+}$  ionen in de  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -laag te substitueren. Dit wordt toegeschreven aan de vierkant pyramidale coördinatie. Ook voor  $\text{Pb}^{2+}$ , dat nochtans net zoals  $\text{Bi}^{3+}$  in het uitwendig veld van de omringende ionen een eenzaam elektronenpaar bezit, worden geen stabiele vaste oplossingen gevormd. Dit schrijft men toe aan de afwezigheid van bindingen tussen de lagen, aangezien een  $\text{PbO}$ -laag elektrostatisch neutraal is. De substitutiegraad  $x$  is bijgevolg beperkt tot een maximale waarde. Voor  $\text{La}^{3+}$  werd  $x_{\text{max}} = 2.8$  gevonden [12].

Tenslotte kunnen ook de octaëdrale ionen ( $\text{Ti}^{4+}$ ) gesubstitueerd worden, maar de tolerantie hiervoor is meestal zeer klein [12]. Voorbeelden van kationen die hiervoor in aanmerking komen, zijn  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Nb}^{5+}$ .

## 1.2 Eigenschappen

### 1.2.1 Ferro-elektrische eigenschappen

BiT en BLT zijn ferro-elektrische materialen.

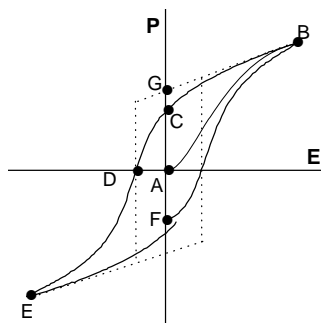
Ferro-elektrica vertonen een spontane polarisatie (netto elektrische dipool per eenheidsvolume) in een welbepaald temperatuursinterval, die omkeerbaar is door aanleggen van een uitwendig elektrisch veld, het coërcief veld  $E_C$ , dat kleiner is dan het “breakdown”- of doorslagveld  $E_B$  [13]. In deze definitie is de spontane polarisatie,  $P_S$ , de polarisatie van één enkel domein. Dit is een regio, die groter of kleiner kan zijn dan een korrel, waarin alle elektrische dipolen éénzelfde oriëntatie hebben.

De ferro-elektrische eigenschap vindt haar oorsprong in de kristalstructuur van het materiaal. Opdat het een spontane polarisatie zou bezitten, is het nodig dat de massacentra van positieve en negatieve ladingen niet samenvallen, zelfs in afwezigheid van een elektrisch veld. Daarenboven moeten er twee tegengestelde, maar beide thermodynamisch even stabiele gepolariseerde toestanden bestaan, waartussen een overgang mogelijk is.

Men zegt ook dat de ionen in een dubbele-put potentiaal zitten [13], aangezien de vrije energie als functie van de polarisatie  $P$  twee minima, overeenkomend met  $P_S^+$  en  $P_S^-$ , vertoont bij temperaturen beneden de Curietemperatuur.

De meest karakteristieke elektrische eigenschap is de polarisatiehysteresis (Figuur 2) [14]. Hieruit blijkt duidelijk dat de polarisatie  $P$  niet-lineair varieert met het elektrisch veld  $E$ . In Figuur 2 wordt d.m.v. de volle lijn de hysteresislus van een polykristallijn staal weergegeven terwijl d.m.v. de stippellijn die van een éénkristal, bestaand uit één domein, wordt gegeven.

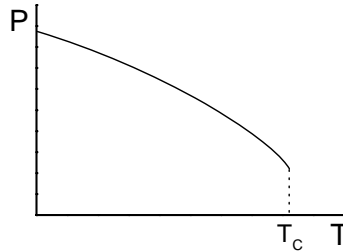
Voordat een polydomein materiaal voor het eerst gepolariseerd wordt, is de polarisatie van de verschillende domeinen willekeurig georiënteerd en compenseren zij elkaar ("maagdelijke toestand"). Hierdoor is de waargenomen polarisatie gelijk aan 0 (punt A). Bij aanleggen van een toenemend positief elektrisch veld, verandert  $P$  volgens de lijn AB en bereikt uiteindelijk de positieve saturatiepolarisatie  $P_{sat}^+$  (punt B). Bij wegnemen van het elektrisch veld neemt de polarisatie lichtjes af, ten gevolge van zogenaamde backswitching (reversiebele bijdrage tot de polarisatie), maar ze verdwijnt niet meer helemaal (irreversiebele bijdrage tot de polarisatie). Punt C komt aldus overeen met de remanente polarisatie  $P_r$ . Wanneer een negatief elektrisch veld wordt aangelegd, zal de polarisatie geleidelijk afnemen. De snijpunten van  $P(E)$  met de  $E$ -as komen overeen met het coërcief veld ( $E_C^-$ , punt D en  $E_C^+$ ). Dit is de minimale grootte van het elektrisch veld dat aanleiding geeft tot omschakelen (switchen) van de polarisatie van een positieve naar een negatieve waarde of omgekeerd.



Figuur 2 Hysteresis lus [15]

De punten E en F in de figuur komen overeen met de negatieve saturatiepolarisatie ( $P_{sat}^-$ ) en remanente polarisatie ( $P_r^-$ ) respectievelijk. De grootte van de hysteresislus, dus ook de  $P_r$  en  $E_C$ , neemt toe met de amplitude van het aangelegde elektrisch veld, totdat verzadiging bereikt wordt. Het punt G geeft de spontane polarisatie  $P_S$  aan.

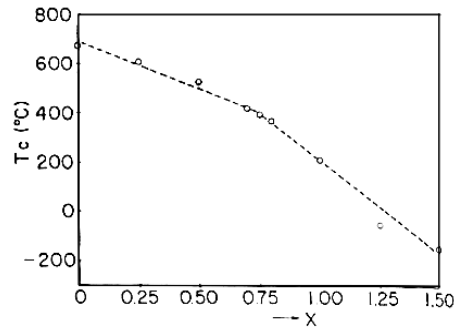
Bij toenemende temperatuur, neemt de polarisatie  $P$  geleidelijk af. Voor BiT treedt bij  $675^\circ\text{C}$ , de ferro-elektrische Curietemperatuur, de fasetransitie naar de para-elektrische, tetragonale fase op. Hierbij maakt de spontane polarisatie een plotse sprong van een eindige waarde naar 0, wat een eerste-ordetransitie genoemd wordt (Figuur 3) [6,13].



Figuur 3 Verwachte waarde van de polarisatie in functie van de temperatuur [13]

De ferro-elektrische eigenschappen van BiT en BLT zijn sterk anisotroop. De spontane polarisatie van een BiT éénkristal bedraagt aldus  $50 \pm 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  langs de a-as en slechts  $4 \pm 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  langs de c-as [5]. De hoofdcomponent van deze grote spontane polarisatie van BiT heeft zijn oorsprong in de grote verplaatsing van het  $\text{Bi}^{3+}$  ion langs de a-as weg van het centrum van het perovskietblok. De veel kleinere c-as component van de spontane polarisatie komt voort uit de rotatie van de  $\text{TiO}_6$ -octaëdra rond assen parallel met de c-as [8]. Het coërcief veld van het BiT éénkristal bedraagt 50 kV/cm in de a-richting en 4 kV/cm in de c-richting [5,16].

Wanneer in de centra van de perovskietblokken een toenemende hoeveelheid  $\text{Bi}^{3+}$  gesubstitueerd wordt door  $\text{La}^{3+}$ , neemt de orthorombische distortie van het rooster steeds meer af doordat  $\text{La}^{3+}$  een weinig polariseerbaar ion is. Als gevolg hiervan daalt ook de ferro-elektrische transitietemperatuur ( $T_C$ ) met toenemende x (Figuur 4) [11,17]. Tegelijkertijd neemt het coërcief veld toe. Voor de compositie  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  werd een maximale  $P_r$  van  $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  opgemeten bij een coërcief veld van 69 kV/cm aan een gesinterde keramiek [17].



Figuur 4  $T_C$  als functie van x in  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , uit [17]

Een nadelige eigenschap van BiT is het voorkomen van ferro-elektrische moeheid (Eng. “fatigue”). Men neemt een daling in de remanente polarisatie waar vanaf een bepaald aantal cycli van omschakelen tussen  $P_r^+$  en  $P_r^-$ . De oorzaak hiervan is een vermindering van het aantal eenheidscellen en domeinen dat omschakelt, mogelijk door het vastpinnen van de domeinmuren (= grenzen van het domein) aan korrelgrenzen, aan oppervlakken of defectsites zoals zuurstof vacante plaatsen (Eng. “domain pinning”) [13].

Er werd gezocht naar een verklaring voor het optreden van fatigue door vergelijken van verschillende ferro-elektrische materialen. Men vergeleek eerst SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , Aurivilliusstructuur) met PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , perovskietstructuur). Het eerste is fatigueresistent terwijl het tweede dit niet is op Pt-elektrodes. Hieruit bleek dat de netto elektrische lading van  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -lagen, aanwezig in SBT maar niet in PZT, kon compenseren voor de lading aan de elektrodes die ontstaat door herhaalde polarisatie-omschakeling [18], wat werd aangevoerd als verklaring voor het verschil in fatigue-eigenschappen van deze twee materialen. Maar ook BiT heeft  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -lagen, zodanig dat dit niet volstaat als verklaring voor de fatigueresistentie. Daarom vergeleken Park et al. [19] de aard van de zuurstof vacante plaatsen in BiT en SBT. Hieruit bleek dat door de aanwezigheid van  $\text{Sr}^{2+}$  in de perovskietlagen van SBT, tegenover de aanwezigheid van  $\text{Bi}^{3+}$  in die van BiT, de perovskietlagen van SBT een hogere stabiliteit hebben tegen de vorming van zuurstof vacante plaatsen. De reden is dat zuurstofionen in de buurt van  $\text{Bi}^{3+}$  ionen minder stabiel zijn, door de mogelijkheid tot verdampen van bismutoxide uit het rooster [19]. Door substitutie van het  $\text{Bi}^{3+}$  in de perovskietlagen met  $\text{La}^{3+}$ , dat geen vluchtig oxide vormt, worden de perovskietlagen in BLT gestabiliseerd.

De fatigueresistentie van BLT dunne filmen op Pt-elektrodes werd in 1999 aangetoond door Park et al. [20]. Dit is dan ook de belangrijkste reden waarom BLT het onderwerp is van voorliggend doctoraatsproefschrift.

Zoals boven reeds werd aangegeven, leidt domain pinning tot een reductie van de  $P_r$ . Om de domain pinning te verminderen, kan men het aantal zuurstof vacante plaatsen reduceren [21]. Dit is onder andere mogelijk door gedeeltelijke substitutie van de  $\text{Ti}^{4+}$  ionen in de BiT perovskietlaag B-sites met hoger valente kationen. Om ladingsneutraliteit te bereiken, zou substitutie met bijvoorbeeld  $\text{V}^{5+}$  of  $\text{W}^{6+}$  gepaard gaan met incorporatie van zuurstofionen in de zuurstof vacante plaatsen. Zodoende werd een veel hogere  $P_r$  ( $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) bekomen voor  $\text{V}^{5+}$  gesubstitueerd BiT vergeleken met BiT zelf ( $P_r = 7 - 13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  afhankelijk van thermische behandeling) [21]. De fatigue-eigenschappen waren echter ongewijzigd vergeleken met die van BiT.

Door gelijktijdig  $\text{Bi}^{3+}$  te substitueren met  $\text{La}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{4+}$  met  $\text{V}^{5+}$  kan men het beste van beide werelden combineren.

## 1.2.2 Thermische, mechanische en optische eigenschappen

Aangezien BiT en BLT ferro-elektrische materialen zijn, vertonen ze ook pyro-elektriteit. Dit betekent dat de spontane polarisatie afhankelijk is van de temperatuur, waardoor er elektrische ladingen verschijnen aan het oppervlak van de kristallen bij een temperatuurverandering [22]. De verandering in polarisatie ( $\Delta P$ ) is recht evenredig met de temperatuurverandering ( $\Delta T$ ), met als evenredigheidsconstante de pyro-elektrische coëfficiënt ( $p_{py}$ ) [15].

Verder zijn deze materialen ook piëzo-elektrisch, wat inhoudt dat wanneer er een mechanische druk wordt uitgeoefend op het kristal, er ladingen aan het oppervlak ontstaan en dus een elektrische polarisatie ontstaat, die evenredig is met de uitgeoefende druk (direct piëzo-elektrisch effect). Ook het omgekeerde geldt: het aanleggen van een elektrisch veld over het kristal, geeft aanleiding tot een vervorming ervan (omgekeerd piëzo-elektrisch effect).

Tenslotte is de brekingsindex  $n$  van ferro-elektrische materialen anisotroop, met een lagere waarde langs de polaire as (het verschil in brekingsindex langs de verschillende richtingen

is de birefringentie,  $\Delta n$ ). Wanneer een elektrisch veld wordt aangelegd, verandert  $\Delta n$ . Dit noemt men het elektro-optisch effect.

### 1.3 Toepassingen

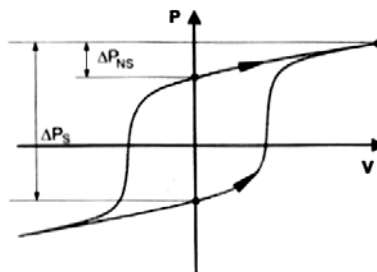
Gezien hun uitgebreide scala aan eigenschappen (zie §1.2), vinden talrijke ferro-elektrische materialen toepassing in een groot aantal gebieden. De specifieke materiaalvereisten voor elke toepassing nopen tot een selectie van specifieke materialen voor het bereiken van optimale resultaten. Enkel de verschillende toepassingen waarvoor BiT en BLT tot nog toe gebruikt worden, worden dan ook hieronder besproken.

#### 1.3.1 Niet-vluchtige ferro-elektrische geheugens

##### 1.3.1.1 Ferro-elektrisch RAM (FeRAM)

Het gebruik van ferro-elektrische materialen als capaciteit in RAM (random access memory), is gebaseerd op het bestaan van de twee thermodynamisch stabiele polarisatietoestanden (+ en -), die gebruikt kunnen worden voor het weergeven van de binaire code (1 en 0). Aangezien de polarisatie aanwezig blijft in afwezigheid van een elektrisch veld, zijn dergelijke geheugens niet-vluchtig. In de praktijk komen enkel dunne filmen hiervoor in aanmerking, aangezien zij omgeschakeld kunnen worden met een voldoende laag voltage [23], overeenkomend met standaard microchipvoltages ( $< 5V$ ).

Het werkingsprincipe van een ferro-elektrisch geheugen met destructieve uitleesmodus is als volgt. Veronderstel dat de positieve polarisatie van de kristallen overeenkomt met de "0" en de negatieve polarisatie met de "1". Om een 0 te schrijven in de geheugencel, moet de ferro-elektrische capaciteit een veld opgelegd worden dat groter is dan  $E_C^+$ . Hierdoor krijgt het ferro-elektricum een polarisatie  $P_{sat}^+$ . Na uitschakelen van het elektrisch veld blijft enkel de remanente polarisatie  $P_r^+$  over. Analoog zou door aanleggen van een negatief elektrisch veld een 1 geschreven kunnen worden. Om de geheugencel nadien uit te lezen, moet opnieuw een elektrisch veld aangelegd worden. Veronderstel dat dit een positief elektrisch veld is. Als de geheugencel een 0 bevat, hebben het aangelegd veld en de aanwezige polarisatie dezelfde richting. Bijgevolg zal de cel niet switchen en wordt er alleen een kleine polarisatieverandering,  $\Delta P_{ns}$ , gemeten zoals duidelijk wordt uit Figuur 5. Als er echter een 1 geschreven was, zal er wel een omkeer van de polarisatie gebeuren, waardoor de cel switcht en een veel grotere polarisatieverandering,  $\Delta P_s$ , wordt gedetecteerd (Figuur 5). Na afloop van de leesoperatie, is de cel steeds positief gepolariseerd met een waarde  $P_r^+$ , onafhankelijk van de oorspronkelijke toestand (destructief karakter). Daarom moet de oorspronkelijke informatie telkens herschreven worden na een leesoperatie.

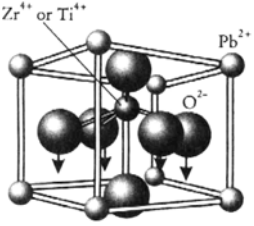
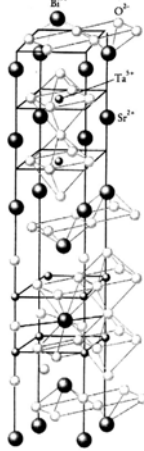
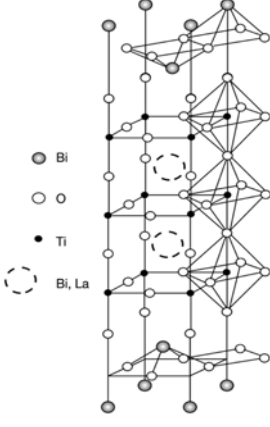


Figuur 5 Non-switching en switching polarisatieverandering van een ferro-elektrische capaciteit, uit [24]

Aan de kandidaat materialen worden onder andere de volgende vereisten gesteld:

- Zo groot mogelijke  $P_r$ , om ook bij doorgedreven miniaturisatie van de geheugencel nog een detecteerbaar signaal te verkrijgen,
- Zo laag mogelijk coërcief veld, zodat omschakelen kan gebeuren met een laag voltage, waardoor het stroomverbruik beperkt blijft,
- Zo laag mogelijke kristallisatietemperatuur ( $\leq 650^\circ\text{C}$ ), om compatibiliteit met CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) technologie te verzekeren en oxidatie van hechtlagen tussen de bodemelektrode en de plug (wolfrum) te vermijden in de stacked cell architectuur voor hoge dichtheits FeRAM,
- Voldoende fatigue resistentie, zodat het geheugen betrouwbaar is gedurende minstens 10 jaar ( $> 10^{15}$  lees/schrijf cycli), wat afhankelijk kan zijn van de aard van de elektrodematerialen gebruikt voor de opbouw van de capaciteit,
- Zo hoog mogelijke retentie, zodat de digitale informatie bewaard blijft gedurende minstens 10 jaar (retentieverlies is de afname van de  $P_r$  met de tijd).

Momenteel worden slechts drie materialen voor deze toepassing bestudeerd. PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) en SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), met een perovskiet- en een Aurivilliuskristalstructuur respectievelijk, worden reeds het langst bestudeerd. De structuren en enkele eigenschappen van PZT en SBT worden vergeleken met die van BLT in Tabel 1 [25].

Eenheidscel	<b>PZT</b> Perovskiet  $\text{Zr}^{4+}$ or $\text{Ti}^{4+}$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{O}^{2-}$	<b>SBT</b> Aurivillius  $\text{Bi}^{3+}$ $\text{O}^{2-}$ $\text{Ta}^{5+}$ $\text{Sr}^{2+}$	<b>BLT</b> Aurivillius  ● Bi ○ O ● Ti ○ Bi, La
$P_r$	20-50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	4-16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	12-20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
$E_C$	100 kV/cm	60 kV/cm	50-80 kV/cm
$T_{\text{kristallisatie}}$	450-600°C	700-850°C	600-700°C
Fatigue resistentie	Laag Loodbevattend	Hoog Loodvrij	Hoog Loodvrij

Tabel 1 Vergelijking van PZT, SBT en BLT dunne filmen op Pt-elektrodes [25]

Hierbij dient opgemerkt te worden dat de eigenschappen van PZT afhankelijk zijn van de verhouding Zr/Ti (hogere  $P_r$  en  $E_C$  naarmate de compositie rijker is aan  $\text{Ti}^{4+}$ ), en die van

BLT van de substitutiegraad (zie ook hoofdstuk 6) [26]. BiT zelf wordt bij gebrek aan fatigueresistentie niet meer bestudeerd voor FeRAM toepassingen.

Elk van deze materialen heeft zijn nadelen. Zo heeft PZT een groot coërcief veld, waardoor omschakelen van het geheugen het aanleggen van een groot elektrisch veld vereist. Verder vertoont PZT ook fatigue op Pt-elektrodes. Dit probleem kon echter opgelost worden door gebruik te maken van oxide-elektrodes (bijvoorbeeld  $\text{IrO}_2$ ). De aanwezigheid van lood tenslotte is een nadeel ten aanzien van milieu en veiligheid. SBT, het eerste voorgestelde alternatief, heeft geen last van fatigue op Pt-elektrodes, maar heeft een vrij lage  $P_r$  en een kristallisatietemperatuur die te hoog is om compatibel te zijn met de huidige CMOS technologie. Men zoekt momenteel naar een oplossing voor het eerste door wijziging van de ratio Sr/Bi [27] en voor het laatste door substitutie met  $\text{Nb}^{5+}$  [28]. Het meest recente en daardoor minst bekende materiaal is BLT, geïntroduceerd voor FeRAM toepassing in 1999 door Park et al. [20,25]. Het heeft een relatief hoog coërcief veld als minpunt.

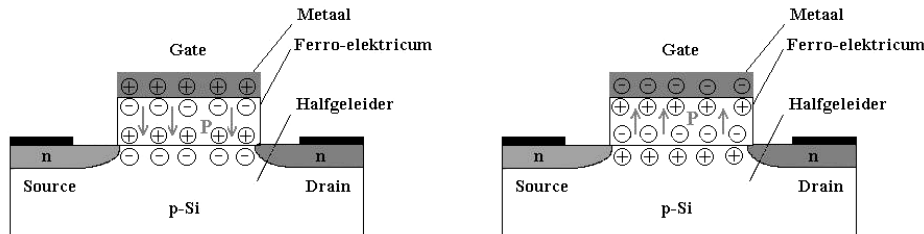
Ferro-elektrische geheugens kunnen een toepassing vinden in alle gebieden waar niet-vluchtigheid, een laag stroomverbruik en een hoge schrijfsnelheid vereist zijn [29]. Dit kunnen bijvoorbeeld digitale fototoestellen, videocamera's en audiotoeepassingen zijn. Ze kunnen een harde schijf vervangen in draagbare toestellen, zoals GSM's, palm PC's en laptops aangezien ze kleiner zijn en minder gevoelig voor schokken [24]. Momenteel worden FeRAM's gebruikt in zogenaamde smart cards die digitale informatie kunnen opslaan en verwerken door middel van een ingebedde microcontroller. Ze worden uitgelezen en geschreven door middel van een radiofrequent signaal.

### 1.3.1.2 Ferro-elektrische veld effect transistor (FeFET)

Een ferro-elektrische veld effect transistor (Ferroelectric field effect transistor, FeFET) kan eveneens gebruikt worden als een geheugenelement. Net als het FeRAM heeft de FeFET als voordelen niet-vluchtigheid en een laag stroomverbruik. Een bijkomend voordeel van de FeFET is het uitlezen van de gegevens op niet-destructieve wijze, zodat geen herprogrammering nodig is. Het destructieve uitleesschema van FeRAMs daarentegen heeft tot gevolg dat de ferro-elektrische capaciteit aan een groot aantal lees/schrijf cycli onderworpen wordt, wat zijn levensduur kan verkorten door optreden van fatigue. Een ander nadeel van een destructieve uitlezing is dat tijdens de lees/herschrijf operatie de gegevens gewist zouden worden indien er een stroomonderbreking voorkomt [30].

De werking van de FeFET is gebaseerd op die van een conventionele Si MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor), waarin het diëlektrisch gate materiaal vervangen is door een ferro-elektricum. Het principe wordt geïllustreerd in Figuur 6. Wanneer een positief elektrisch veld aangelegd wordt aan de gate dat groter is dan  $E_C$ , wordt de polarisatievector gericht naar het Si kanaal toe. Aan de grens van de halfgeleider met het ferro-elektricum accumuleren zich elektronen.

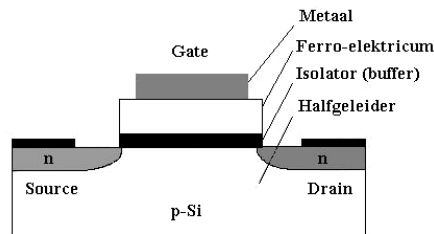




Figuur 6 Aan / Uit toestand van de FeFET na aanleggen van een positief / negatief voltage aan de gate, uit [30]

Hierdoor is de resistiviteit van het source-drain kanaal laag, zodat het zich in de “Aan” toestand (bijv. “1”) bevindt. Deze toestand is stabiel zo lang de remanente polarisatie voldoende groot blijft (retentie). De  $P_r$  blijft behouden in afwezigheid van een elektrisch veld, waardoor de toestand niet-vluchtig is. Wanneer aan de gate een negatief elektrisch veld aangelegd wordt, keert de  $P_r$  om en treedt er elektrondepletie op in het kanaal, waardoor de FeFET in de “Uit” toestand (bijv. “0”) terecht komt. Om de toestand van de FeFET uit te lezen hoeft enkel de source-drain kanaalgeleiding gemeten te worden.

Rechtstreeks afzetten van het ferro-elektricum op silicium gaf echter aanleiding tot reactie ermee. Om dit te voorkomen wordt een isolerende bufferlaag afgezet tussen het ferro-elektricum en het silicium. Op die manier ontstaat de MFIS (metaal ferro-elektricum isolator halfgeleider) FeFET (Figuur 7).



Figuur 7 MFIS concept voor FeFET, uit [30]

In tegenstelling tot het FeRAM, mag het ferro-elektrisch materiaal waarmee de MFIS FeFET geconstrueerd wordt geen al te grote remanente polarisatie bezitten. Recent werd aangetoond dat c-as georiënteerde BLT dunne filmen goede kandidaten zijn voor deze toepassing omdat de  $P_r$  voldoende laag is ( $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [31,32]. Als bufferlaag werden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , thermisch geoxideerd Si en YSZ (yttrium gestabiliseerd zirconia) gebruikt.

### 1.3.2 Pyro-elektrische sensoren

Aangezien een temperatuurverandering een verandering in de polarisatie tot gevolg heeft, is het mogelijk de hiermee gepaard gaande stroom te meten in een uitwendig circuit door aanbrengen van elektrodes op het ferro- en pyro-elektrisch materiaal. Een polykristallijn ferro-elektricum moet natuurlijk vooraf gepolariseerd worden. Gezien de goede pyro-

elektrische eigenschappen van preferentieel c-as georiënteerde BiT dunne filmen [33], is BiT zeer geschikt voor de constructie van warmtegevoelige sensoren.

Eén mogelijke toepassing zijn IR detectoren die werken bij kamertemperatuur. Zij kunnen bijvoorbeeld gebruikt worden als inbraak- of branddetectie. Om kleine warmtesignalen ( $\Delta T = 10^{-6} \text{K}$ ) te detecteren moet het pyro-elektrisch element een dunne laag zijn, zodat het snel opwarmt. Het moet tevens thermisch geïsoleerd zijn van de omgeving opdat een temperatuurverandering van de nabije lucht het niet zou activeren [34]. IR-absorberende gasen zoals  $\text{CO}_2$  en CO kunnen eveneens gedetecteerd worden [35]. Tenslotte behoort ook thermische beeldvorming tot de mogelijkheden, bijvoorbeeld voor gebruik in nachtkijkers en medische toepassingen [36].

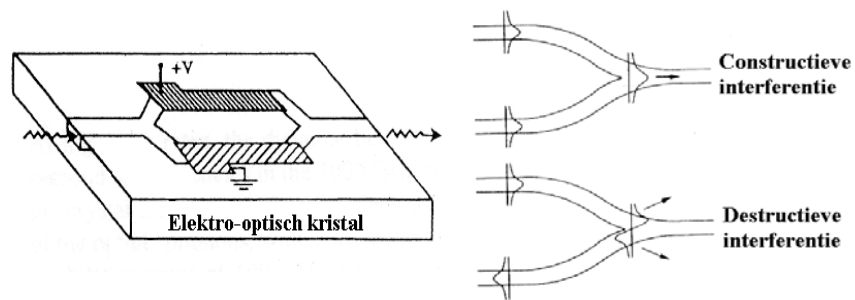
### 1.3.3 Piëzo-elektrische toepassingen

Piëzo-elektrische materialen kunnen vibraties of drukverschillen vertalen naar een elektrisch signaal. Dit principe wordt bijvoorbeeld toegepast in de microfoon. Geluidboxen werken volgens het omgekeerde effect [34]. Voor dit soort toepassing worden meestal dikke filmen (1-100  $\mu\text{m}$ ) of bulk keramieken aangewend. De piëzo-elektrische eigenschappen van filmen zijn kleiner dan die van de bulk keramieken wat te wijten is aan hinder vanuit het substraat. Recent worden ook dunne filmen meer en meer bestudeerd voor integratie in micro-elektromechanische systemen (MEMS). Een voorbeeld hiervan is de micro-actuator [36]. Dit is een toestel dat een microscopische verplaatsing kan bewerkstelligen in antwoord op een aangelegd elektrisch veld.  $\text{Nb}^{5+}$  gesubstitueerd bismuttinaat kan gebruikt worden voor piëzo-elektrische sensoren in een temperatuurgebied tot ca.  $500^\circ\text{C}$  [37].

### 1.3.4 Optische modulators

De elektro-optische eigenschappen van een ferro-elektrische dunne film kunnen aangewend worden in de communicatie via optische glasvezels. Hierin wordt een gepulseerd lichtsignaal, afkomstig van een laser, via een optische vezel getransporteerd. Wanneer het zijn bestemming heeft bereikt, wordt het vertaald in een elektrisch signaal door middel van een halfgeleider fotodetector. De omzetting van het continue lichtsignaal van de laser tot snelle pulsen gebeurt door ultrasnelle, transparante, ferro-elektrische modulators, die het licht afwisselend al dan niet doorlaten.

De werking is gebaseerd op de verandering van de brekingsindex  $n$  met het aangelegd elektrisch veld (Figuur 8). Het lichtsignaal wordt opgesplitst in twee takken. In elke tak is het ferro-elektrisch kristal onderworpen aan een elektrisch veld, maar met tegengesteld teken. Wegens het verschil in  $n$ , is de optische padlengte in de twee takken verschillend. Wanneer de twee optische signalen gerecombineerd worden aan het eind van de twee takken, kan constructieve of destructieve interferentie optreden. Het licht wordt dus al dan niet doorgelaten.



Figuur 8 Elektro-optische Mach-Zehnder modulator en werkingsprincipe, uit [38]

De belangrijkste materialen zijn  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  en  $\text{BaTiO}_3$ , maar ook BiT werd voorgesteld voor deze toepassing [39].

## Referenties

1. B. Aurivillius; Mixed bismuth oxides with layer lattices II. Structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Arkiv för Kemi*, **1949**, *1*, 499.
2. Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto en T. Hirai; Crystal-growth, dielectric and polarization reversal properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single-crystal. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **1992**, *31*, 3108.
3. cited 2003, Halle, Max Planck Institute. [Available online from [www.mpi-halle.mpg.de/~ferrohtc/Images/cry-str.jpg](http://www.mpi-halle.mpg.de/~ferrohtc/Images/cry-str.jpg).]
4. S.E. Cummins en L.E. Cross; Crystal symmetry, optical properties and ferroelectric polarization of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals. *Applied Physics Letters*, **1967**, *10*, 14.
5. S.E. Cummins en L.E. Cross; Electrical and optical properties of ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals. *Journal of Applied Physics*, **1968**, *39*, 2268.
6. R.E. Newnham, R.W. Wolfe en J.F. Dorrian; Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family. *Materials Research Bulletin*, **1971**, *6*, 1029.
7. A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers en A.C. Willis; Structure Refinement of commensurately modulated bismuth titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Acta Crystallographica*, **1990**, *B46*, 474.
8. R.L. Withers, J.G. Thompson en A.D. Rae; The crystal-chemistry underlying ferroelectricity in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, **1991**, *94*, 404.
9. L. Nistor, G. Van Tendeloo en S. Amelinckx; The paraelectric-ferroelectric phase transition of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  studied by electron microscopy. *Phase Transitions*, **1996**, *59*, 135.
10. R.W. Wolfe en R.E. Newnham; Rare earth bismuth titanates. *Journal of the Electrochemical Society: Solid state Science*, **1969**, *116*, 832.
11. 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.
12. R.A. Armstrong en R.E. Newnham; Bismuth titanate solid solutions. *Materials Research Bulletin*, **1972**, *7*, 1025.
13. J.F. Scott; *Ferroelectric memories*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, 2000
14. T.A. Bartic; *Physical modelling, characterization and design of ferroelectric non-volatile memories- Doctoraatsthesis*: Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 2001
15. D. Richter en S. Trolier-McKinstry *Ferroelectrics*. In *Nanoelectronics and Information Technology*; R. Waser Ed.; Wiley-VCH: New York.
16. R. Aoyagi, H. Takeda, S. Okamura en T. Shiosaki; Crystal growth and characterization of lanthanum substituted bismuth titanate single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **2001**, *40*, 5671.

17. T. Takenaka en K. Sakata; Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides. *Ferroelectrics*, **1981**, 38, 769.
18. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott en J.F. Scott; Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature*, **1995**, 374, 627.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. K. Uchino; *Ferroelectric Ceramics. Materials Science and Technology Vol. 11: Structure and properties of ceramics*; VCH publishers, 1994
23. O. Auciello, J.F. Scott en R. Ramesh; The physics of ferroelectric memories. *Physics Today*, **1998**, July, 22.
24. U. Böttger en S.R. Summerfelt; *Ferroelectric random access memories. Nanoelectronics and Information Technology*; Wiley-VCH: New York
25. T.W. Noh, B.S. Kang, S. Seo, Y.W. So, B.H. Park, S.D. Bu en J.G. Yoon; A new candidate materials for use in ferroelectric random access memory (FRAM). *Ferroelectrics*, **2002**, 267, 121.
26. 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.
27. Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano en F. Izumi; Crystal structures and ferroelectric properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ . *Applied Physics Letters*, **1999**, 74, 1904.
28. T.C. Chen, T.K. Li, X.B. Zhang en S.B. Desu; Structure development studies of  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$  thin films. *Journal of Materials Research*, **1997**, 12, 2165.
29. H. Takasu; The ferroelectric memory and its applications. *Journal of Electroceramics*, **2000**, 4, 327.
30. H. Kohlstedt en H. Ishiwara *Ferroelectric field effect transistors. In Nanoelectronics and Information Technology*; R. Waser Ed.; Wiley-VCH: New York.
31. T. Kijima, Y. Fujisaki en H. Ishiwara; Fabrication and characterization of  $\text{Pt}/(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  metal ferroelectric insulator semiconductor structure for FET-type ferroelectric memory applications. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **2001**, 40, 2977.
32. T. Choi, Y. Kim en J. Lee; Ferroelectric  $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) thin films for metal-ferroelectric-insulator-semiconductor (MFIS) structures. *Journal of the Korean Physical Society*, **2002**, 40, 188.

- 
33. R.C. Buchanan, R. Palan, A. Ghaffari, K. Tran en J.E. Sundeen; Orientation effects on polarization and pyroelectric properties of ferroelectric thin films on Si. *Journal of the European Ceramic Society*, **2001**, *21*, 1577.
  34. W. Gao en N.M. Sammes; *An introduction to electronic and ionic materials*; World Scientific Publishing Co., 1999
  35. S.B. Lang en D.K. Das-Gupta *Pyroelectricity: fundamentals and applications*. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices - Part 4: Ferroelectrics and Dielectrics*; H. Singh Nalwa Ed.; Academic Press, 2001.
  36. D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, W.H. Poisl, B.J.J. Zelinski en G. Teowee; Ferroelectric films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2000**, *19*, 53.
  37. D. Damjanovic; Materials for high temperature piezoelectric transducers. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1998**, *3*, 469.
  38. B.E.A. Saleh en M.C. Teich; *Fundamentals of photonics*; J. Wiley: New York, 1991
  39. S.L. Swartz en V.E. Wood; Ferroelectric thin films. *Condensed Matter News*, **1992**, *1*, 4.