



Univerza v Ljubljani

Fakulteta za matematiko in fiziko

Oddelek za fiziko

Feroelektriki

Izbrana poglavja iz uporabne fizike

Ljubljana, 24. 5. 2009

Avtor:

Andraž Krajnc

Mentor:

doc. dr. Primož Ziherl

POVZETEK

Seminar začnemo z definicijo feroelektrikov in krajšim zgodovinskim opisom, nato besede v nadaljevanju podkrepimo s teoretično podlago. Po razlagi domen, preklopa spontane polarizacije ter temperature odvisnosti preidemo na tematiko materialov in uporabe feroelektrikov v današnjem svetu. Sledi zaključek z možnostmi uporabe v prihodnosti.

KAZALO

1. UVOD	2
2. DIPOLNI MOMENT	2
3. POLARIZACIJA	3
3.1. DOMENE	4
3.2. PREKLOP POLARIZACIJE	5
4. TEMPERATURN A ODVISNOST	7
5. MATERIALI	8
5.1. BARIJEV TITANAT	8
5.2. PZT IN PLZT	9
5.3. FEROELEKTRIČNI RELAKSORJI	10
5.4. ILMENITNI FEROELEKTRIKI	11
5.5. MULTIFEROIKI	11
6. UPORABA	12
6.1. MIKROSISTEMI	12
6.2. MIKROVALOVNA ELEKTRONIKA	13
6.3. POMNILNE ENOTE	13
6.3.1. FeRAM	13
6.3.2. FeFET	14
6.3.3. VELIKA ELEKTRIČNA UPORNOST (GER)	15
7. ZAKLJUČEK	16
8. LITERATURA	17

1. UVOD

Feroelektrik je material, ki ima že po naravi spontano polarizacijo in mu jo lahko z nasprotnim zunanjim poljem, večjim od koercivnega polja E_c , obrnemo. Pri Curijevi temperaturi prehoda T_c feroelektrik preide v paraelektrično stanje, če se prej ne stali (primer poliviniliden fluorid – PDVF [1]). Vsi feroelektriki so piroelektriki (odziv polarizacije na spremembo temperature), vsi piroelektriki pa piezoelektriki. Obratno ni nujno res. ZnO je piroelektrik, ni pa tudi feroelektrik. Opazovanje lastnosti feroelektrikov sega že v davno leto 1920 [2], ko je Valasek raziskoval vzorec rošelske soli $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rošelsko sol so prvič sintetizirali v 16. stoletju za medicinsko rabo v francoskem mestecu La Rochelle. Dve stoletji za tem so opazili piroelektrične, okrog leta 1880 pa piezoelektrične lastnosti te snovi. Še 15 let za odkritjem feroelektričnosti so ljudje bili enotnega mnenja, da je rošelska sol edinstven primer. Med leti 1935 in 1938 sta Busch in Scherrer uspela sintetizirati več feroelektričnih snovi z enostavno strukturo, kot je denimo KH_2PO_4 . Proti koncu II. svetovne vojne so se pojavili dokumenti o raziskavah feroelektričnosti BaTiO_3 , ki je kazal nenavadno visoko temperaturno odvisno dielektrično konstanto. ZDA, VB, Japonska ter Sovjetska zveza so ta kristal uporabljali v kondenzatorjih že med vojno. Tega takrat niso pričakovali, saj so prve teorije o feroelektrikih slonele na vodikovih vezeh. Odkritje keramik PZT in PLZT (črke označujejo kemijske elemente: svinec, cirkonij, titan, lantan), do danes najbolj uporabnih feroelektrikov, sega v 60. leta prejšnjega stoletja. Leta 1977 je znanstvenikom uspelo pripraviti prvi tanki sloj feroelektrika, ki je v naslednjih desetletjih z razvojem sol-gel tehnike omogočil prve integracije na polprevodniških vezjih [2].

2. DIPOLNI MOMENT

Prvi pogoj za feroelektričnost je prisotnost spontanega električnega dipolnega momenta, ki se lahko spreminja ob prisotnosti električnega polja. Dipolni moment $\mathbf{p}$ definiramo kot

$$\mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r}dV, \quad (1)$$

kjer je $\rho(\mathbf{r})$ gostota električnega naboja na določenem mestu v snovi. Če lahko ione v kristalu obravnavamo kot točkaste nabite delce, lahko zgornji integral predelamo v vsoto po vseh ionih

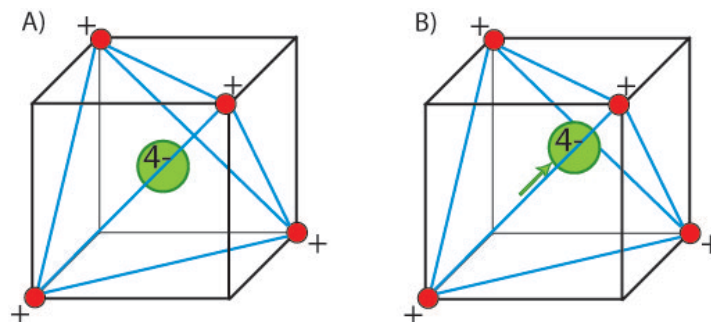
$$\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i, \quad (2)$$

kjer je q_i naboj i -tega iona in $\mathbf{r}_i$ razdalja do i -tega iona. Kristali s centrom inverzije ne morejo biti feroelektriki. V primeru, da ni centra inverzije, obstaja vsaj ena polarna os. Tisti, ki imajo ob odsotnosti zunanjega polja ter zunanje sile na snov polarno os, so feroelektriki, ostali pa piezoelektriki, kjer elastična sila spreminja polarizacijo. Feroelektrična snov je sestavljena iz več takšnih molekul, skupni dipolni moment je vsota po vseh

$$\mathbf{p} = \sum_{\text{molekule}} \mathbf{p}_{\text{molekula}}. \quad (3)$$

V feroelektričnih materialih obstaja stalni mrežni dipolni moment, ki sestoji iz vektorske vsote dipolnih momentov po vseh osnovnih celicah.

V prvem primeru na sliki 1 ni spontanega dipolnega momenta, saj težišči pozitivnega in negativnega naboja sovpadata (slika 1A). Če je centralni ion izmaknjen iz središča, je struktura polarna (slika 1B).



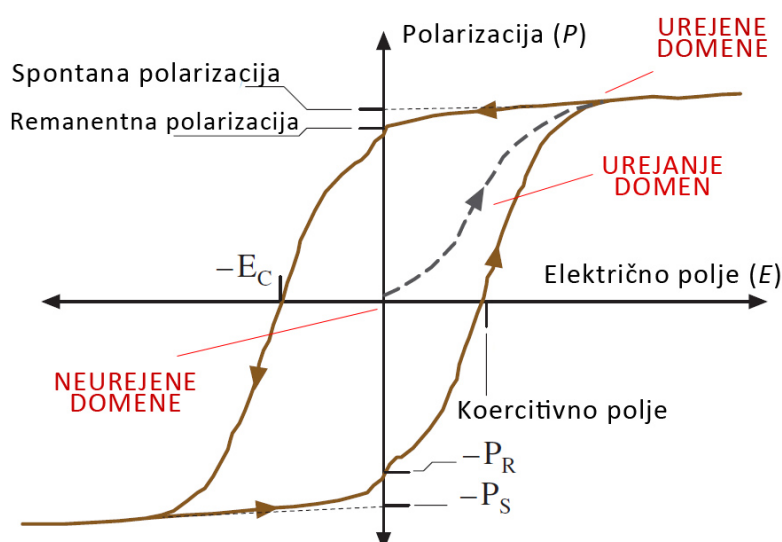
Slika 1 Primer kristala brez spontanega polarizacije in s spontano polarizacijo. Ko težišči pozitivnega in negativnega naboja sovpadata, v kristalu ni spontanega polarizacije (A), kadar pa je denimo en ion istega kristala izmaknjen iz prvotne lege, dobimo v smeri odmika spontano polarizacijo (B) [3].

3. POLARIZACIJA

Za lažje primerjave med različnimi tipi materialov definiramo polarizacijo $\mathbf{P}$ kot dipolni moment na enoto prostornine

$$\mathbf{P} = \frac{\sum \mathbf{p}}{V}. \quad (4)$$

Odziv polarizacije feroelektrika na zunanje električno polje opiše histerezna zanka (slika 2).



Slika 2 Histerezna zanka, značilna za feroelektrik. Pri novonastalem materialu so domene še neurejene in je spontana polarizacija enaka 0. Ko na vzorec pritismo napetost, se začnejo domene urejati in končni rezultat so urejene domene. E_C je koercitivno električno polje, pri katerem je spontana polarizacija enaka 0. Oznaka P_S nam pove, katero vrednost bo spontana polarizacija zavzela takoj po spremembi, P_R pa označuje vrednost pri kateri se polarizacija ustali, ko zunanje polje ni več [4].

3.1. DOMENE

V kristalu je mogoče, da dipolni momenti osnovnih celic v določenih območjih ležijo v istih smereh. Tem območjem pravimo domene. Če imamo feroelektrični kristal, ki je nesimetričen glede na os z , lahko pričakujemo, da bo polarizacija kazala bodisi navzgor ali navzdol. Če sta to edini smeri, je skupna polarizacija kristala kar enaka razliki prostornin nasprotnih domen. V tem primeru meje vedno ločujejo antiparalelne domene, imenujemo jih 180° stene. Skupni dipolni moment kristala se lahko spremeni s premikanjem sten med domenami ali z nastankom novih domen (nukleacija).

Obstajajo pa tudi kompleksnejši kristali, ki imajo več možnih orientacij polarizacije. BaTiO_3 ima tri možne antiparalelne pare polarizacije, kar povzroči prisotnost poleg 180° še 90° stene. V primerjavi s feromagnetnimi mejami med domenami so lahko feroelektrične precej ožje (1 celica pri BaTiO_3 v primerjavi s 300 pri feromagnetnem železu) [5]. Prav tako se spini na meji pri feromagnetu obračajo zvezno.

Ob spreminjanju polarizacije se domene med seboj uredijo tako, da je divergenca polarizacije enaka 0 v notranjosti, le na površini je različna od 0, kar opišemo z enačbo

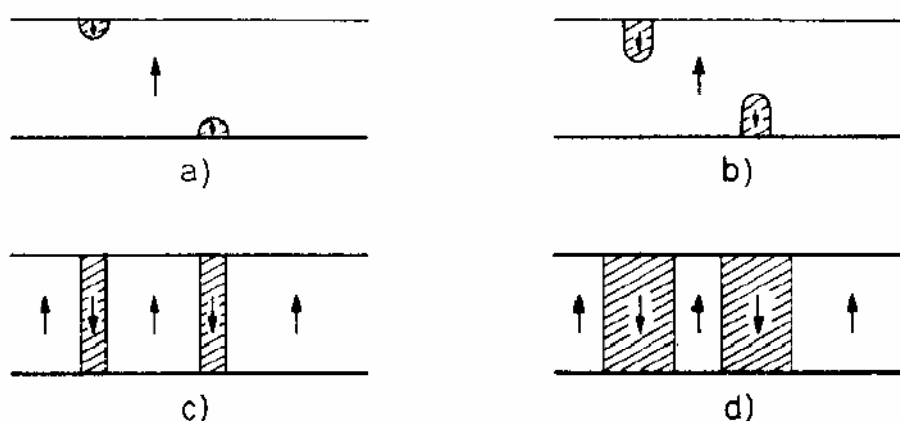
$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E}) + \nabla \cdot \mathbf{P} = \rho. \quad (5)$$

Prosti naboj ρ je prisoten na površini. V notranjosti lahko do spremembe v polarizaciji pride le ob prisotnosti notranjega polja $\mathbf{E}$, to pa je energijsko neugodno. Na mejni površini domen ni naboja. Če se vrnemo k primeru antiparalelnih domen, lahko sklepamo, da se te domene raztezajo prek celotne debeline vzorca in tvorijo pravi kot z elektrodami (slika 3a). V primeru 90° mej med domenami te tvorijo z elektrodami kot 45° , da se izognejo naboju površine 90° sten (slika 3b).



Slika 3 Domene v feroelektriku z eno polarno osjo se raztezajo prek debeline vzorca in oklepajo pravi kot z elektrodami (a). V feroelektriku z dvema osema se domene izognejo naboju površine 90° sten tako, da vklepajo meje z elektrodami kot 45° (b) [5].

V novonastalih kristalih se lahko zgodi, da je skupna polarizacija enaka 0, da je pretok električnega polja sklenjen. Sistem ima nižjo energijo, če se glave in repi domen stikajo. Na domene lahko vplivamo z električnim poljem. Počasi se le-te uredijo in povratka v prvotno stanje brez pomoči temperaturnih sprememb več ni. Material ima spontano polarizacijo ob odsotnosti zunanega polja. Na sliki 4 je prikaz spreminjanja domenske strukture monokristalne, monodomenske ploščice, ki je vtaknjena med elektrodi, pravokotni na smer polarizacije. Ko med elektrodi spustimo napetost, se najprej odvije nukleacija novih domen nasprotne polarizacije, sledi rast domen skozi debelino kristala. Ko domene zrastejo po debelini, se začno širiti, čemur pravimo stranska rast domen. Nazadnje sledi združevanje domen.

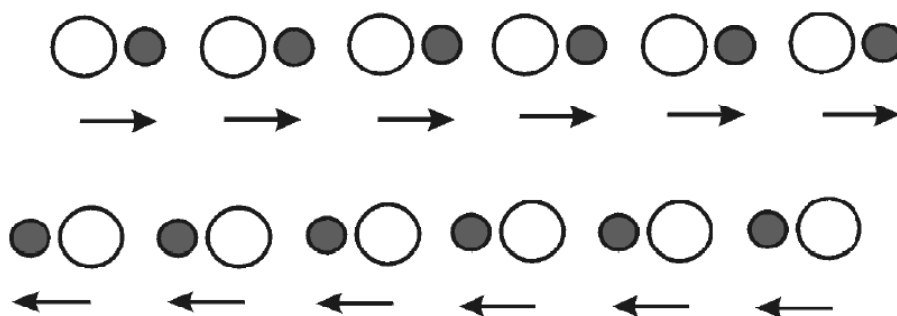


Slika 4 Dogajanje znotraj monodomenskega kristala ob prisotnosti zunanega električnega polja. Polarizacija snovi je označena s puščico, šrafure označujejo območja novonastalih domen, vzorec je med dvema vodoravnima elektrodama. Ko med elektrodi pritismo napetost tako, da kaže električno polje v nasprotni smeri polarizacije, se začne ob elektrodama proces nukleacije novih domen nasprotnne polarizacije (a), te rastejo naprej po debelini vzorca, dokler se ne dotikajo obeh elektrod (b). Nato se začno širiti po dolžini, čemur pravimo stranska rast domen (c) in nazadnje sledi združevanje domen (d). Končna domenska struktura je odvisna od velikosti zunanega električnega polja ter časa izpostavljenosti. [5].

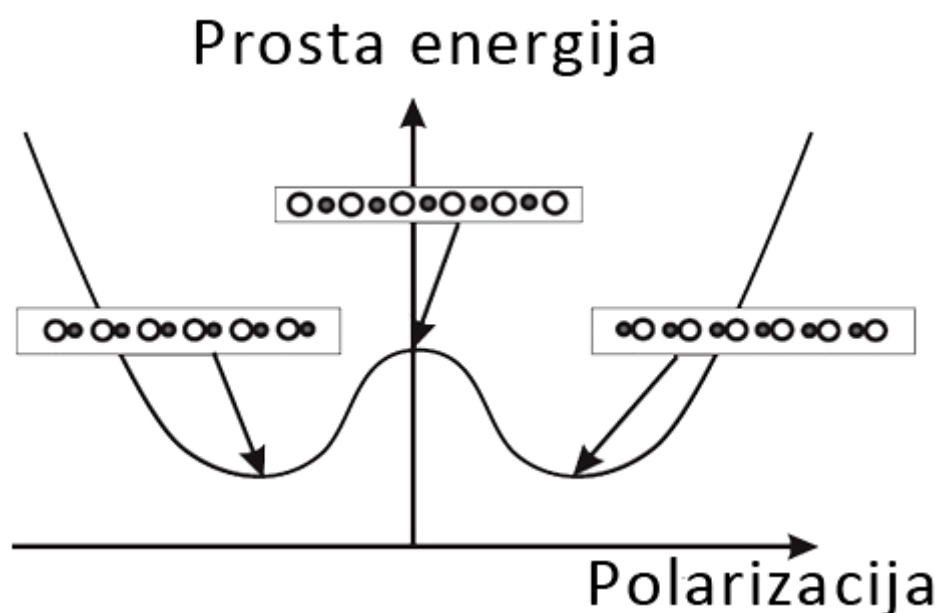
3.2. PREKLOP POLARIZACIJE

Ob prisotnosti zunanega električnega polja E nasprotni smeri spontani polarizaciji se feroelektriku zniža energija za $-PE$. Vsem domenam z dipolnimi momenti, ki so vzporedni z zunanjim poljem, se energija zmanjša, na tiste, ki so pravokotni na polje, slednje nima vpliva, antiparalelnim domenam pa se energija poveča za $+PE$. To povzroči spreminjanje smeri dipolnih momentov v domenah, tako da je energija sistema znova čim nižja.

Za lažjo predstavbo si pogledjmo enodimenzionalno kristalno verigo, sestavljeno iz dveh različno nabitih ionov (slika 5) [4]. Če vse ione istega naboja v verigi premaknemo, spremenimo smer polarizacije, sama snov pa ostane makroskopsko nespremenjena. Kristal ima najnižjo energijo v obeh primerih, manj ugodno je le na prehodu med tema stanjema. Da pridemo iz enega stanja v drugo, moramo premagati energijsko bariero (slika 6).

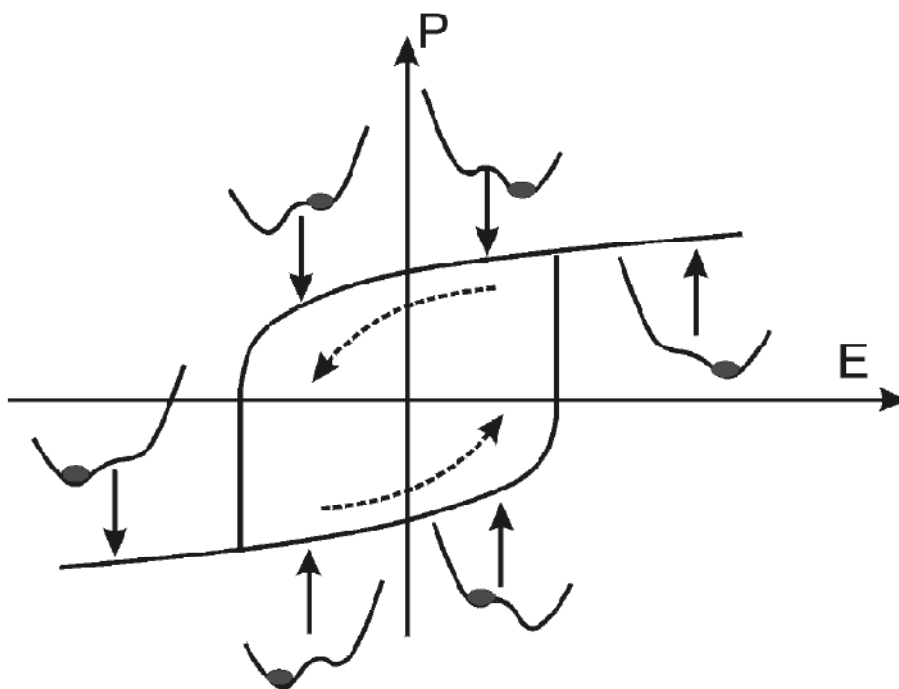


Slika 5 Verigi ionov sestavljata dva nasprotno nabita iona. Pobarvani krogi so ioni s pozitivnim nabojem, prazni pa z negativnim, puščice označujejo smeri dipolnih momentov. Če vse pozitivne ione premaknemo v desno, dobimo zopet enako verigo, a polarizacija kaže sedaj v nasprotno smer [4].



Slika 6 Odvisnost energije sistema od polarizacije, t.j. od pozicije pozitivnih (pobarvanih) ionov. Energija je najvišja, kadar so pozitivni ioni v verigi ravno med dvema negativnima. Stanji s $P \neq 0$ sta ravnovesni, torej ima vsako drugo stanje višjo energijo. To velja tudi za $P = 0$ [4].

V zunanjem električnem poljem stanji s $P > 0$ in $P < 0$ nista več enakovredni. Ob navzočnosti majhnega električnega polja se polarizacija še ne obrne permanentno, ampak se vrne v prvotni položaj kmalu zatem, ko polje izklopimo. Na zadevo lahko gledamo kot na potencialno jamo. Večje zunanje polje lahko potencialno jamo zvrne do te mere, da uspe stanje sistema premagati potencialno bariero in smer spontane polarizacije se obrne (slika 7).



Slika 7 Odvisnost polarizacije od zunanjega električnega polja nam da histerezo krivuljo. Na sliki je v različnih točkah histereze še prikaz energije stanja vzorca. Največji skok polarizacije v odvisnosti od polja se zgodi tik po premagatvi potencialne bariere [4].

4. TEMPERATURNA ODVISNOST

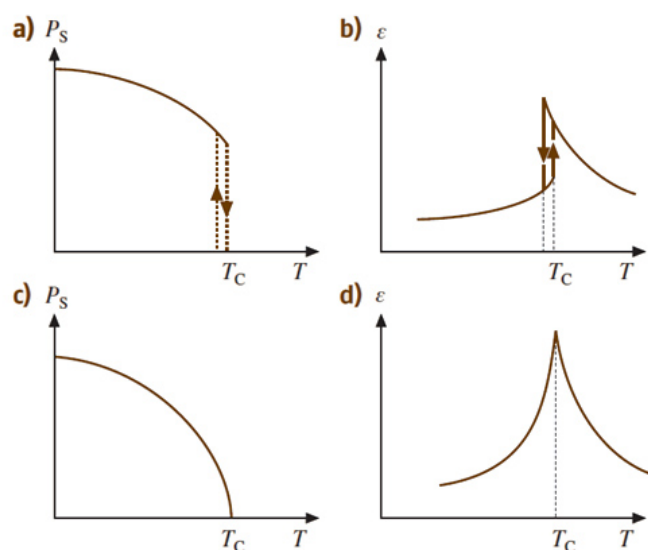
Feroelektričnost snovi je močno odvisna od temperature. Pri določeni temperaturi spontana polarizacija celo izgine, snov postane paraelektrična. Tej temperaturi pravimo Curiejeva temperatura. Če kristal znova ohladimo pod to temperaturo, imamo zopet nepolariziran kristal z naključno usmerjenimi domenami. Ta postopek imenujemo termična depolarizacija [2]. V tabeli 1 so za izbrane feroelektrike navedene Curiejeve temperature njihovih prehodov ter vrednosti spontanah polarizacij merjenih pri določenih temperaturah.

FORMULA	T_c [K]	P [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	pri	T [K]
KH_2PO_4	123	4,75		96
KD_2PO_4	213	4,83		180
RbH_2PO_4	147	5,6		90
RbD_2PO_4	218	-		-
BaTiO_3	393	26,0		300
PbTiO_3	763	>50		300
CdTiO_3	55	-		-
KNbO_3	708	30,0		523
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}^a$	297	0,25		278
	255			
$\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}^a$	308	0,25		278
	251			

^a Snov ima dve T_c

Tabela 1 Temperature prehoda za nekatere feroelektrične kristale [5].

Podobno kot pri teoriji superprevodnosti imamo tudi pri feroelektrikih prehode prvega ali drugega reda. Prvi je zvezen, pri drugem pa se zgodi skokovita sprememba. Prehode dobro opiše Landauova teorija [7]. Prosto energijo sistema zapišemo v obliki vsote sodih potenc polarizacije z dodatnim linearnim členom zaradi zunanega električnega polja. Najnižjo energijo dobimo z odvajanjem proste energije po spremenljivki – polarizaciji. Na sliki 8 je prikazana odvisnost spontan polarizacije ter dielektrične konstante od temperature za feroelektrike pri obeh prehodih.

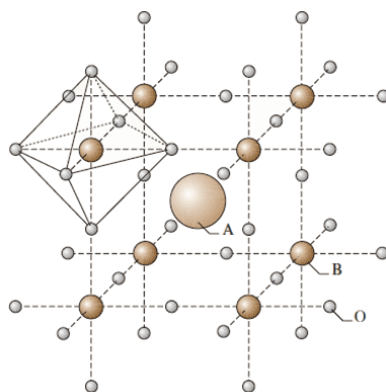


Slika 8 Prikaz temperaturnih odvisnosti spontan polarizacije in dielektrične konstante. Pri prehodu prvega reda spontana polarizacije skokovito pade na 0 pri T_c (a), dielektrična konstanta pa skokovito naraste (b). Prehod drugega reda je zvezen (c), dielektrična konstanta pa ima vrh pri T_c (d) [1].

5. MATERIALI

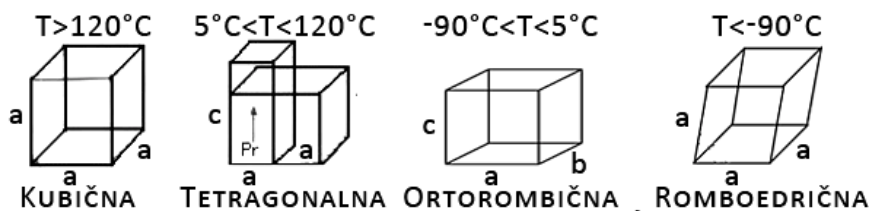
5.1. BARIJEV TITANAT

BaTiO_3 je najbolj znan feroelektrik s perovskitno strukturo ABO_3 . Pri tem A označuje kation s polmerom 0,12-0,16 nm, B kation z radijem 0,06-0,07 nm ter O kisikov anion [1]. Barijev titanat ima nad Curiejevo temperaturo 120°C kubično strukturo – ima center inverzije in nima spontanega dipolnega momenta. Njegov odziv na zunanje električno polje je linearen, kar je značilnost dielektrikov. Zanimivo postane, ko kristal ohladimo pod 120°C , saj preide iz kubične v tetragonalno strukturo in pri tem se zgodi prvo neujemanje centra simetrije za pozitivne ione v primerjavi z negativnim. Razlog za to je izmik titanovega iona, ki ga obdaja šest ionov kisika, ki tvorijo obliko oktaedra (slika 9). Ion je lahko izmaknjen v 6 smeri, torej vzdolž treh polarnih osi. Pri nižjih temperaturah se struktura BaTiO_3 še nekoliko spremeni (slika 10). Ostali bolj uporabni perovskiti, ki imajo pri sobni temperaturi tetragonalno strukturo so še PbTiO_3 , BiFeO_3 in KNbO_3 .

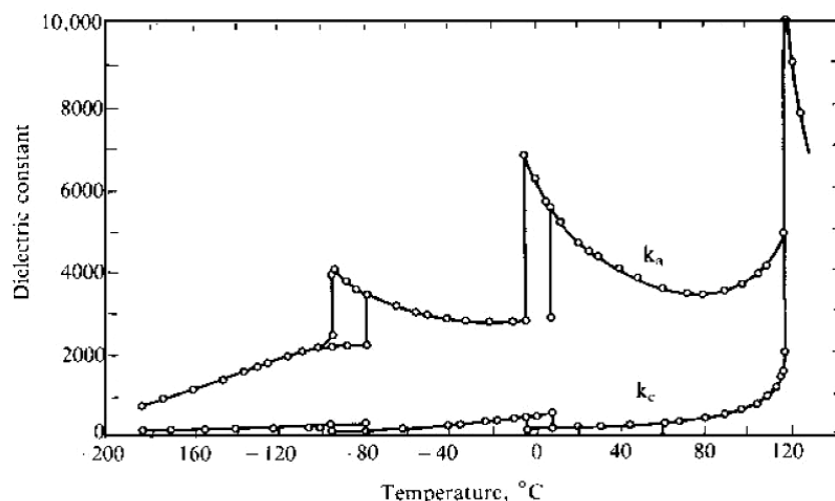


Slika 9 Kristalna struktura perovskita ABO_3 . Kation B je v centru oktaedra iz šestih kisikov in je pri feroelektriku izmaknjen v eno izmed šestih možnih smeri [1].

Nekoč so BaTiO_3 uporabljali za piezoelektrične naprave, vendar ga je počasi nadomestil PZT. Zaradi okoljevarstvenih razlogov in toksičnosti svine se poraja ideja o ponovni uporabi v te namene. Ima pa še vedno primat v industriji kondenzatorjev zaradi visoke dielektrične konstante. Kot vidimo na sliki 11, dielektrična konstanta močno naraste okrog Curiejeve temperature, zato želimo, da ima snov T_c pri temperaturi delovanja kondenzatorja. Ravno za ta namen barijevemu titanatu dodajajo različne aditive [2], ki lahko temperaturo prehoda znižajo (SrTiO_3 , PbTiO_3) in vrh zgladijo (MgZrO_3 , CaTiO_3). Z raznoraznimi dodatki je znanstvenikom uspelo dielektrično konstanto barijevega titanata dvigniti nad 100000. To je zelo veliko: dielektrična konstanta vode pri sobni temperaturi se giblje okrog 80.



Slika 10 Strukturna odvisnost barijevega titanata od temperature. Nad Curiejevo temperaturo 120°C ima osnovna celica obliko kocke, med 5°C in 120°C tetragonalno obliko, med -90°C ter 5°C ortorombsko, pod -90°C pa romboedrično [8].



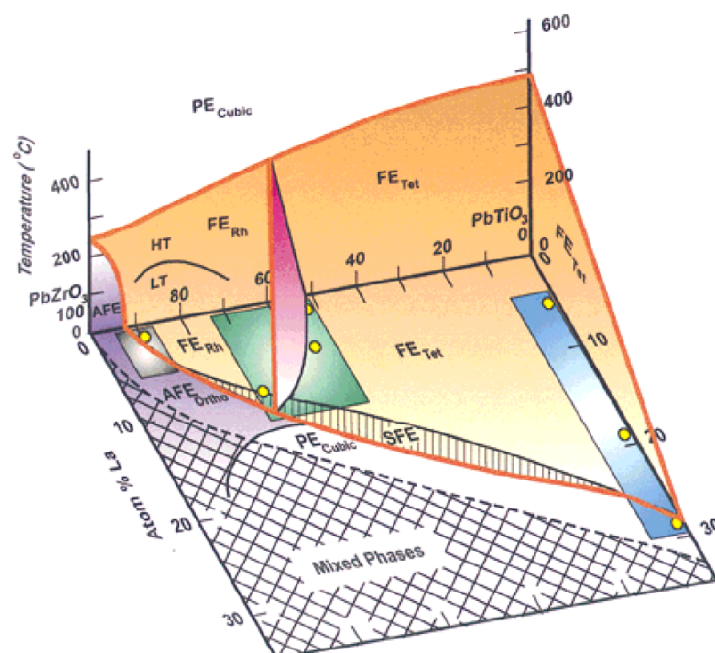
Slika 11 Dielektrična konstanta BaTiO_3 v odvisnosti od temperature. Merjena je v navpični (k_c) in vodoravni (k_a) osi. Konstanta ima zelo visoke vrednosti, pri temperaturah prehoda med različnimi osnovnimi celicami ima vrhove [8].

5.2. PZT IN PLZT

Zelo dobre feroelektrične lastnosti imajo perovskitni sistemi, ki so kompoziti PbZrO_3 ter PbTiO_3 (slika 12). Če dosežemo pravi molski delež PbTiO_3 v sistemu, pridemo v območje morfotropske fazne meje. To je meja med feroelektrično tetragonalno in romboedrično strukturo [2]. V območju tega faznega prehoda nastajajo v kristalu visoke napetosti, ki so odgovorne za visok elektromehanski sklopitveni koeficient. To uvršča keramike PZT med najbolj uporabne piezoelektrike in so zaradi visoke T_c tudi zelo enostavne za industrijsko obdelavo. Izkaže se, da je morfotropska fazna meja pri razmerju $\text{Ti} : \text{Zr} = 47 : 53$.

Tako kot pri barijevemu titanatu se tudi pri PZT keramikah lastnosti izboljšajo ob dodatku raznih aditivov. Če dodamo donorske ione Nb^{5+} v zameno za Zr^{4+} ali La^{3+} namesto Pb^{2+} , se materialu izboljša električna upornost za najmanj 3 velikostne rede. To pripomore k hitrejšemu preurejanju domen in posledično dobimo bolj kvadratno histerezno krivuljo, nižje koercitivno polje, višjo spontano polarizacijo, višjo dielektrično konstanto, izboljšan elektromehanski sklopitveni koeficient ter počasnejše staranje materiala [2]. Obratni efekt dosežemo ob dodatku akceptorskih ionov, npr. Fe^{3+} namesto Zr^{4+} ali Ti^{4+} . Dopanti se v kompozite vgrajujejo v majhnih količinah (do 3 atomske %), medtem ko so za doseganje različnih lastnosti materiala bolj priporočljivi enako valenčni dodatki (npr. Ba^{2+} in Sr^{2+} namesto Pb^{2+}).

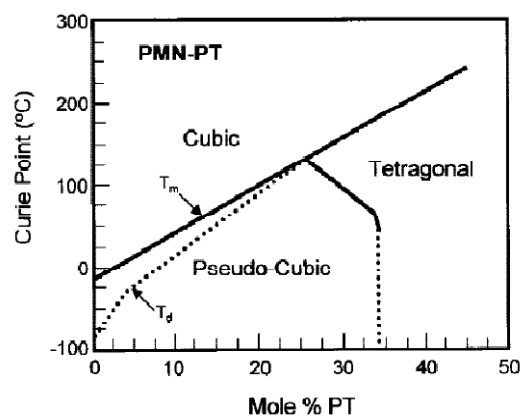
Kompozit, ki ima vse lastnosti optimizirane, imenujemo PLZT keramika. Torej ima dobre dielektrične, piezoelektrične, piroelektrične, feroelektrične in elektrooptične lastnosti. Dodatna črka L simbolizira najbolj uporaben aditiv v PLZT keramiki, t.j. lantan. Na sliki 12 je fazni diagram različnih deležev PbZrO_3 , PbTiO_3 ter atomov lantana. Pri določenem deležu atomov La dobimo mešano fazo vseh prej omenjenih lastnosti keramike. Ni povsem jasno, zakaj je lantan edini akceptor, ki doprinese k prosojnosti PLZT keramike. Tako so ta material uporabili kot elektrooptik pri razvoju PLZT očal za ameriške zračne vojaške sile. Ob pritisku napetosti na elektrode, ki obdajajo feroelektrik, je material prosojen, ko pa napetost izklopimo, se keramika zatemni. Znane so še druge aplikacije v elektrooptiki, npr. zajemanje fotografij, stereo TV, usmerjanje svetlobnih žarkov in optični skenerji [9].



Slika 12 PbZrO_3 – PbTiO_3 –La fazni diagram. Pri različnih molskih deležih teh treh snovi tvori kompozit različne strukture. Za lažjo identifikacijo so različni odseki označeni z barvami. Feroelektrična tetragonalna in romboedrična faza sta označeni z oranžno, ortorombična antiferoelektrična faza z vijolično, kubična paraelektrična faza z belo, meja MBP z roza. Področje kompozitov z najboljšimi piezoelektričnimi lastnostmi so označeni z modro, najboljši piezoelektrični pretvorniki z zeleno ter fazne naprave s sivo [2].

5.3. FEROELEKTRIČNI RELAKSORJI

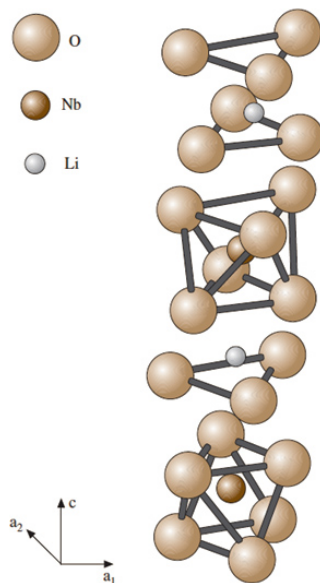
V zadnjih dvajsetih letih je bilo veliko zanimanja ravno za ta tip feroelektrikov [10]. Glavna značilnost feroelektričnega relaksorja je v tem, da prehod med paraelektrično in feroelektrično fazo ni več ostro določen pri neki Curiejevi temperaturi, ampak ga opazimo na širšem temperaturnem intervalu. Standardni primer je $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 (PMN-PT). Rezultati meritev okrog faznega prehoda za PMN-PT pokažejo, da sta dielektrična konstanta in temperatura prehoda odvisni od frekvence meritev (t.j. frekvence obračanja polarizacije) [1]. Te lastnosti so uporabne za visokonapetostne aktuatorje. Zaradi velike dielektrične konstante iz njih izdelujejo tudi kondenzatorje. Na sliki 13 je prikazan fazni diagram sistema PMN-PT. Ob 10 % molskem deležu je PMN-PT relaksor pri temperaturi 25°C.



Slika 13 Fazni diagram PMN-PT sistema. T_m je temperatura, pri kateri ima snov najvišjo dielektrično konstanto, T_d pa temperatura faznega prehoda med tetragonalno in delno kubično strukturo [2].

5.4. ILMENITNI FEROELEKTRIKI

Ilmenitna struktura je po formuli zelo podobna perovskitni ABO_3 , le da je kation A premajhen, da bi se razporedil v perovskitno strukturo. Tako tvori kristal heksagonalne zaprte plasti iz kisikovih ionov, v središču katerih se zapovrstjo nahajajo kation B, praznina in kation A (slika 14). Polarizacija ima tokrat možni le dve smeri – gor in dol. V takšnih snoveh obstajajo med domenami le 180° stene [1]. Najbolj znana predstavnika te skupine feroelektrikov sta LiNbO_3 in LiTaO_3 , ki imata temperature prehoda T_c pri 1483 K in 838 K, spontana polarizacija pri sobni temperaturi pa znaša $71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pri prvem in $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pri drugem [4].



Slika 14 Kristalna struktura LiNbO_3 . Kisiki tvorijo heksagonalne strukture, v središču katerih se nahajajo zapovrstjo Nb, praznina, Li [1].

5.5. MULTIFEROIKI

Obstajajo feromagnetni, feroelektrični in feroelastični materiali. Z izrazom multiferoiki pa poimenujemo takšne, ki imajo v isti fazi vsaj dve od naštetih lastnosti [11]. Magnetoelektrični multiferoiki so eni izmed bolj zanimivih na področju raziskav novih materialov, saj imajo hkrati spontano polarizacijo ter spontano magnetizacijo. Vzrok za spontano polarizacijo že poznamo, pri magnetizaciji pa gre predvsem za prisotnost ionov, ki imajo delno zasedene d -orbitale in posledično lokalne magnetne momente v snovi. Najizrazitejše feroelektrične in feromagnetne lastnosti hkrati ima BiFeO_3 . Po zadnjih eksperimentih naj bi polarizacija dosegla vrednosti $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, magnetizacija $0,05 \mu_B$ na vsak železov ion, merjeno pri sobni temperaturi [4]. Temperatura prehoda v paraelektrično stanje je pri 1100 K. S temi karakteristikami je bizmutov ferit še en kandidat za alternativo PZT, ki vsebuje okolju škodljivi svinec. Glavna pomanjkljivost je relativno visoka prevodnost tega materiala, kar povzroči tok, ko ga damo pod visoko napetost. Te slabosti odpravimo z dodatkom nekaterih dopantov (npr. La, Sm, Gd, Tb). Znanstveniki so se kmalu po odkritju BiFeO_3 lotili BiMnO_3 , saj je dober električni izolator. Žal se je pri slednjemu pokazala bistveno šibkejša spontana polarizacija ($0,15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pri 87 K) in nizka Curiejeva temperatura (100 K). Ostali magnetoelektrični multiferoiki, ki se trenutno bolj raziskujejo, so še YMnO_3 , TbMnO_3 ter nekateri kompoziti.

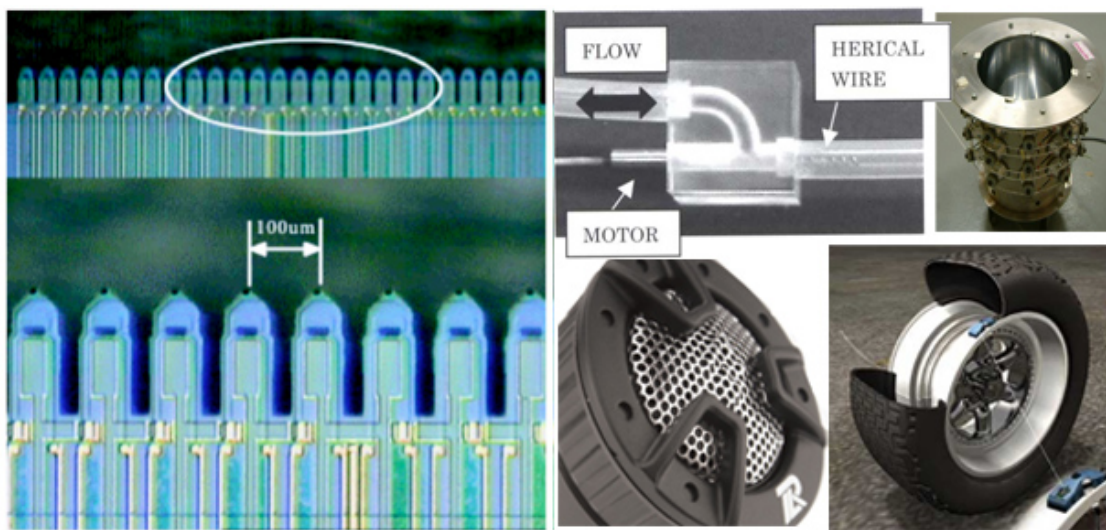
6. UPORABA

Feroelektriki so danes zanimivi predvsem v mikroelektroniki, saj imajo na majhnih skalah ravno tako zelo izrazite karakteristike in temu primerno nizko porabo elektrike. Po letu 1984 je proizvodnja tankoplastnih feroelektrikov za aplikacije na polprevodnikih razcvetela. Mikrosenzorji, pomnilniški moduli in visoko frekvenčne električne komponente so glavne veje, kamor je usmerjen razvoj na področju feroelektrikov [12].

6.1. MIKROSISTEMI

Feroelektrične tanke plasti, navadno iz PZT kompozitov, se vgrajujejo na polprevodniške mikroeletromehanske sisteme (MEMS), da so sposobni zaznavanja in proženja ob določenih pogojih v okolici. Tu pridejo feroelektriki v poštev zaradi piezoelektričnih in piroelektričnih lastnosti. Prednosti piezoelektrikov so visoka proizvedena sila ob pritisku napetosti, široko območje frekvenčnega delovanja in nizka poraba. Piroelektričnost pride do svojega izraza pri termičnih tipalih, saj že majhne temperaturne spremembe iz okolice na razdalji nekaj metrov povzročijo napetosti v vezju. Segrevanje je mogoče doseči na najrazličnejše načine: z absorpcijo sevanja iz okolice, z absorpcijo radioaktivnih žarkov, s kemično reakcijo ipd. Pomembno je, da plast feroelektrika dobro izoliramo, da toplota ne difundira v ohišje. Za piroelektrične naprave se najpogosteje uporabljajo monokristali LiTaO_3 ali pa PZT keramika. Feroelektrične plasti, ki so nanešene na MEMS, so tipično debeline od 0,5 do 5 μm . Zaradi cenejše proizvodnje se uporablja sol-gel tehnologija nanosa. Da bi bila čim bolj homogena, enakomerna feroelektrična plast, se predhodno po površini nanese 10 nm PbTiO_3 [12]. Končni feroelektrični mikroprodukti so ultrazvočni mikromotorji, mikročrpalke, mikroventili, akcelerometri, giroskopi, akustični detektorji, radiofrekvenčna in optična stikala, ultrazvočni oddajniki in sonarji.

V zadnjih letih je znanstvenikom uspelo narediti cele nize majhnih feroelektričnih senzorjev/aktuatorjev iz plasti PZT, ki so narazen zgolj 100 μm (slika 15). Podjetje Daewoo Microelectronics je leta 1998 predstavilo video projektor, katerega čip je vseboval 800 000 zrcal, ki so se premikala s pomočjo podobnega niza aktuatorjev [12].



Slika 15 Na levi je del niza piezoelektričnih konzol, oddaljenih zgolj 100 μm . Na desni je nekaj primerov uporabe feroelektrikov: mikročrpalka, ultrazvočni oddajnik, slušalke in merilnik tlaka v pnevmatikah [12].

6.2. MIKROVALOVNA ELEKTRONIKA

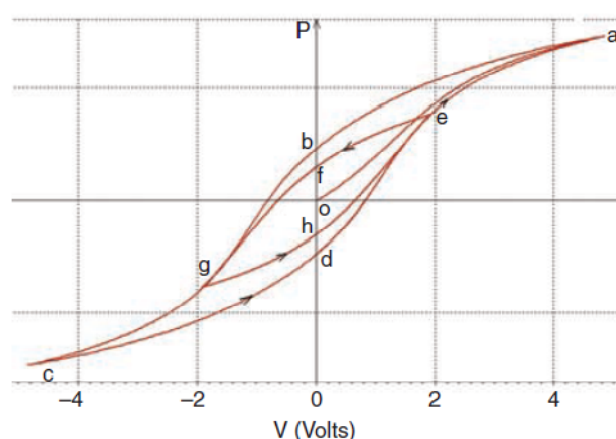
Pri mikrovalovnih elektronskih elementih je potrebno na polprevodnik nanesti zelo homogeni plasti elektrod. To se največkrat počne z epitaksijo. Med elektrodi vstavimo feroelektrik, največkrat LiNbO_3 . Z vzdolžnim električnim poljem primerne frekvence na feroelektriku ustvarimo akustične površinske valove. Ta pojav izkoristimo za izdelavo električnih filtrov, ki delujejo v območju 2-12 GHz, kjer je konvencionalne filtre težko narediti. Takšni filtri so denimo v mobilnikih (UMTS, GSM, Bluetooth) [12]. Valovna frekvenca je odvisna od debeline feroelektrične plasti (t) in hitrosti akustičnih valov v snovi (v) kot $\nu = v/2t$.

6.3. POMNILNE ENOTE

6.3.1. FeRAM

Feroelektrični RAM je eden izmed perspektivnejših izzivov tega področja. Med dve elektrodi se vstavi čim tanjša plast feroelektrika, saj s tem dosežemo pri enaki napetosti na kondenzatorju kar največje električno polje [9]. Prioriteta je namreč imeti histerezo s čim večjim koercitivnim poljem, da polarizacije ne preklopi kakšen zunanji vpliv. Biti se ne shranjujejo v kondenzator, ampak je informacija shranjena v obrnjenosti spontane polarizacije. FeRAM ne potrebuje zunanega napajanja za obstoj podatkov. Dostop oz. zapis podatkov je mnogo hitrejši kot pri konkurenčnih modulih Flash in EEPROM. Zapisovanje bita traja vsega 100 ns, kar je stokrat hitreje. So primerni za veliko ciklov branja in pisanja, saj obrabe zaradi pregrevanja ob tako nizki porabi energije skorajda ni. V primerjavi z ostalimi tehnologijami zapisa se za 32 bitov porabi zgolj 1 nJ energije, kar je dosti manj kot pri Flashu, kjer potrebujemo 2 μJ [13].

Sliši se obetavno, vendar obstajajo še določeni problemi, ki jih bo potrebno premostiti. Zelo pomembno za učinkovito delovanje je, da dodobra poznamo karakteristike in lastnosti vsakega feroelektrika znotraj spominskega modula. Poleg težke izdelave identičnih enot predstavlja pomemben del v razvoju samo modeliranje in karakterizacija. Feroelektrik lahko ima namreč poleg glavne histerezne krivulje še več manjših (slika 16).

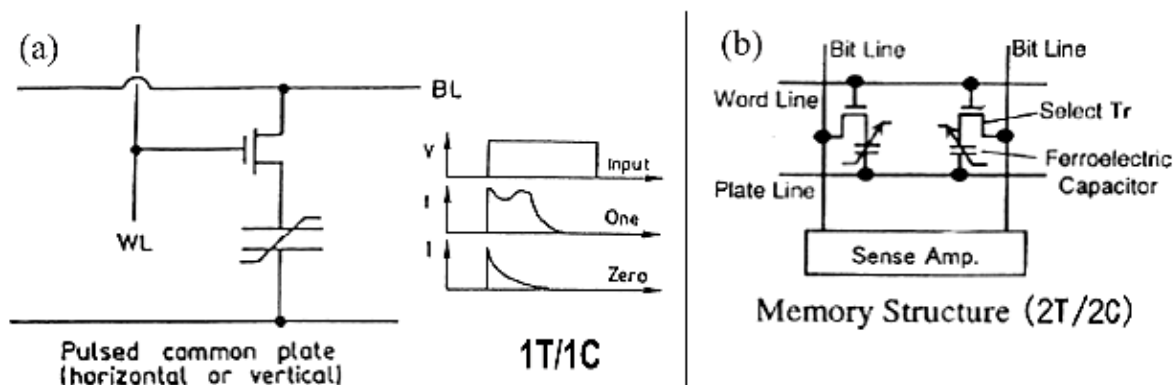


Slika 16 Glavna in manjša histerezna krivulja istega vzorca. S katero se bo feroelektrik odzval na napetost, je odvisno od zgodovine materiala [10].

Če smo denimo v točki e in zmanjšamo napetost na 0, je težko trditi, da bo naslednja meritev v točki d , če predhodno ne poznamo zgodovine materiala. Ker se je v preteklosti tvorila še ena histereza, bo najverjetneje naslednja meritev pri točki f . Zato je potrebno pred samo uporabo,

ko je kristal še nepolariziran, izvesti nekaj ciklov izmenične napetosti, da se formulira zgodovina histereze.

Naslednja pomanjkljivost je destruktivni način branja zapisa [14]. Če želimo ugotoviti, kako je vzorec polariziran, moramo skozi feroelektrik spustiti napetostni pulz, pri čemer merimo tranzientni tok. Hkrati spustimo enak pulz skozi referenčni feroelektrik, ki je vedno polariziran v eno smer. Iz razlike tokov ugotovimo v katero smer je kazala polarizacija spominskega elementa. Če je razlika zanemarljiva, sta bili polarizaciji obeh feroelektrikov obrnjeni v isto smer, sicer v obratno. Ko je bit prebran, ga je potrebno ponovno zapisati. Pri tipu feroelektrika 1T/1C imamo vedno samo en referenčni kondenzator (slika 17a), zato je v primerjavi s tipom 2T/2C zapis na površinsko enoto gostejši (slika 17b). Imamo pa drug problem, ki je pri 2T/2C precej manjši. Feroelektriki imajo to slabost, da se po določenem ciklu material utruje in lahko sčasoma pride do večjih razlik pri odštevanju odzivov obeh kondenzatorjev. Navkljub še nekaterim problemom sta veliki podjetji Fujitsu in Toshiba že namenila del sredstev v razvoj FeRAM komponent. V Playstationu 2 se kot v prvi komercialni proizvod vgrajuje 32 kbit 2T/2C tip feroelektričnega pomnilnika, v laboratorijih pa že obstajajo delujoči 64 Mbitni prototipi [12]. Ker so konkurenčne pomnilniške tehnologije v obstoju zapisa, gostoti in hitrosti branja še zelo daleč pred feroelektričnimi, gre precej manj denarja in zanimanja v razvoj le-teh. Kljub vsemu je FeRAM ena izmed boljših alternativ.

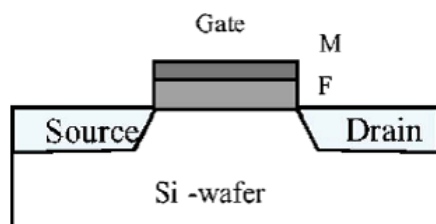


Slika 17 1T-1C tip FeRAM pomnilnika (a). Ko je med WL in BL napetost, je spominska celica v branju (pisanju). Grafa prikazujeta signal pri branju logične 0 in 1. Glavna razlika med tem tipom in 2T/2C je v tem (b), da ima slednji zraven vsake spominske celice še referenčno, pri 1T/1C pa je referenčna za vse spominske celice le ena [14].

6.3.2. FeFET

Če bi v FET tranzistorju nadomestili kovinska vrata s feroelektričnimi, bi imeli napravo z neuničljivim branjem bita (slika 18) [14]. S pozitivnim pulzom napetosti med izvorom in vratami bi polarizirali feroelektrik v smeri polprevodniškega kanala, ki bi prepuščal tok med izvorom in ponorom. Tako bi nam prepuščen tok sporočal logično 1. Ko bi med izvor in vrata poslali pulz negativne napetosti, bi se smer polarizacije obrnila in pretok elektronov med izvorom in ponorom bi prekinili. Zaradi neuničljivega načina branja bi se material manj utrujal, kot se to dogaja pri FeRAM. Takšna spominska celica bi bila primerljive velikosti s FLASH. Trenutno FeFET še ni zrel za resnejšo proizvodnjo, saj ostaja mnogo nerešenih tehničnih vprašanj. Največji problem je ravno na stiku feroelektrika s polprevodnikom, saj bi za učinkovito delovanje bilo potrebno preprečiti vsakršno interakcijo med tema snovema.

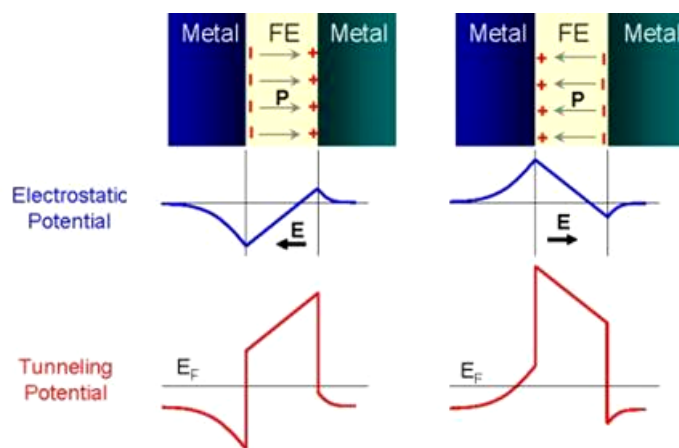
Poskušali so z dodajanjem različnih plasti na mejo med slojema, a se spontana polarizacija ni ohranila za več kot 30 dni. V industriji FeFET pomnilniških medijev je izpolnitev zahteve glede obstojnosti zapisa še daleč. Zapis mora biti berljiv najmanj 10 let, prestat pa mora vsaj 10^{15} ciklov zapisa.



Slika 18 Feroelektrični FET tranzistor. Je povsem analogen klasičnemu FET tranzistorju, le da ima poleg izvora (source), ponora (drain) ter kovinskih vrat (gate) še plast feroelektrika (F). Zaradi navzdol usmerjene spontane polarizacije teče tok med izvorom in ponorom, dokler ne pošljemo negativnega pulza napetosti med izvor in vrata [12].

6.3.3. VELIKA ELEKTRIČNA UPORNOST (GER)

Feroelektričnost opazimo tudi v zelo tankih plasteh, zato lahko feroelektrike uporabimo kot tunelske pregrade med kovinskima plastema (Ferroelectric Tunnel Junctions, FTJ) [15], kjer je feroelektrična plast debela nekaj nanometrov, tako da elektroni zlahka tunelirajo skozi. Površinski naboj, ki se zaradi polarizacije pojavi na feroelektriku, je senčen z obdajajočimi kovinami, na katerih se inducira nasprotni naboj. Eksperimenti kažejo, da je električna upornost odvisna od smeri spontane polarizacije feroelektrika (slika 19). Pravega teoretičnega modela, ki bi opisal ta pojav v literaturi še ni zaslediti. Kovini, ki oklepata feroelektrik, sta hkrati elektrodi za spreminjanje spontane polarizacije vmesnega sloja.



Slika 19 Grafični prikaz eksperimentalnih rezultatov raziskav velike električne upornosti. Ker je feroelektrična plast zelo tanka, naboj v kovinah ni povsem senčen, zato se v feroelektriku pojavi depolarizacijsko električno polje. Razlika tunelskih potencialov pri različnih usmerjenostih spontane polarizacije feroelektrika je različna od 0, kar je posledica električne upornosti [16].

7. ZAKLJUČEK

Feroelektriki so ponovno postali aktualni po napredku nanotehnologije, saj imajo tanke feroelektrične plasti zelo dobre lastnosti za uporabo v mikroelektroniki. Sprva so znanstveniki menili, da pri tankih plasteh feroelektrične lastnosti izginejo, vendar je danes jasno, da je bila to zgolj posledica robnih pogojev. Gotovo se nam ne bo uspelo izogniti vsaj eni izmed feroelektričnih rešitev na področju shranjevanja podatkov. Žal je prehitel razvoj drugih tehnologij (FLASH, DRAM, GMR) precej upočasnil razvoj alternativnih rešitev. Druga veja, ki veliko obeta, je povezava feroelektrikov s feromagnetni. Takšne materiale z obema lastnostma imenujemo multiferoiki. Lahko bi s kombinacijo polarizacije in magnetizacije v en multiferoik zapisali dva bita, kar bi podvojilo gostoto zapisa. Velik sektor so še vedno detektorji, saj feroelektriki s polarizacijo direktno sporočajo stanje v okolju (sila, temperatura). V ZDA so preizkušali na živalih feroelektrične vsadke z zdravili, ki jih aktiviramo na daljavo z ultrazvočnimi valovi in se sprostijo direktno v kri [17]. Večino dobrih lastnosti teh materialov že poznamo, zdaj je le še vprašanje tehnično dovršenih rešitev in ekonomske upravičenosti.

8. LITERATURA

- [1] S. Kasap in P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, (Springer, London, 2006).
- [2] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [3] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/index.php>.
- [4] K. M. Rabe in C. H. Ahn, *Physics of Ferroelectrics* (Springer, Berlin, 2007).
- [5] E. Fatuzzo in W. J. Merz, *Ferroelectricity* (North-Holland, Amsterdam, 1967).
- [6] N. W. Ashcroft in N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1966).
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen in D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (Wiley, New York, 2007).
- [9] K. Uchino, *Ferroelectric devices* (CRC Press, New York, 2000).
- [10] W. Heywang, K. Lubitz in W. Wersing, *Piezoelectricity* (Springer, Berlin, 2008).
- [11] W. Eerenstein, N. D. Mathur in J. F. Scott, *Nature Materials* **442**, 759 (2006).
- [12] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada in S. Streiffer, *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [13] D. Xiao-Hong in S. Bing, *IEEE Circuits & Devices Magazine* **12**, 10 (2002).
- [14] M. Dawber, K. M. Rabe in J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [15] M. Ye. Zhuravlev, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal in E. Y. Tsymlal, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246802 (2005).
- [16] http://physics.unl.edu/~tsymbal/tsymbal_files/FTJ/FTJ_files/page0001.html.
- [17] B. Snyder, S. Lee, N. B. Smith in R. E. Newnham, *J. Mater. Sci.* **41**, 211 (2006).