



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1007902A3  
INDIENINGSNUMMER : 09301444  
Internat. klassif. : H01L G11C  
Datum van verlening : 14 November 1995

---

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien  
inzonderheid artikel 22;  
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,  
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;  
Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op  
23 December 1993 te 10u00

## BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : PHILIPS ELECTRONICS N.V.  
Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA EINDHOVEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : STEENBEEK L., INTERNATIONAAL OCTROOIBUREAU, P.O. Box 220 -  
NL 5600 AE EINDHOVEN.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van  
de jaartaksen voor : SCHAKELELEMENT MET GEHEUGEN VOORZIEN VAN SCHOTTKY TUNNELBARRIERE.

UITVINDER(S) : Wolf Ronald M.; Blom Paulus W.M.; Krijn Marcellinus P.C.M., alle drie:  
Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn  
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van  
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 14 November 1995  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

G. DE CUYPERE  
Bestuurssecretaris

## Schakelement met geheugen voorzien van Schottky tunnelbarrière

De uitvinding heeft betrekking op een schakelement voorzien van twee elektrodes in de vorm van praktisch evenwijdige platen met daartussen een halfgeleidend diëlektricum, waarbij een elektrode een materiaal omvat, dat met het halfgeleidende diëlektricum een Schottky contact vormt, waarbij in bedrijf een ruimteladingsgebied van het Schottky contact een tunnelbarrière voor elektronen vormt. De uitvinding heeft ook  
5 betrekking op een geheugenelement.

Uit de Japanse octrooiaanvraag no. 60-182762 is een inrichting van de in aanhef genoemde soort bekend met een eerste elektrode van titaan, een diëlektricum van een n-type halfgeleidend oxyde van wolfram en een tweede elektrode van iridium. Het  
10 iridium van de tweede elektrode en het diëlektricum vormen een Schottky contact, waarbij een ruimteladingsgebied van dit contact in het diëlektricum de tunnelbarrière vormt voor elektronen, die van de ene naar de andere elektrode getransporteerd worden. Het bekende schakelement heeft een geheugen, dat verkregen wordt door verouderen van het schakelement m.b.v. een spanning over het diëlektricum. Door deze spanning  
15 worden ionen door het diëlektricum bewogen. Deze ionen beïnvloeden het ruimteladingsgebied van het Schottky contact en dus de tunnelbarrière, zodat schakeltoestanden ontstaan, waarbij meer of minder stroom wordt doorgelaten. De schakeltoestanden worden gedurende een zekere tijd vastgehouden.

De bekende, beschreven inrichting heeft als bezwaar, dat een schakeltoestand van het schakelement slechts kort wordt vastgehouden, namelijk slechts enkele  
20 tientallen seconden.

Met de uitvinding wordt onder meer beoogd, genoemd bezwaar te ondervangen.

Daartoe heeft de inrichting, volgens de uitvinding, als kenmerk, dat het  
25 diëlektricum een ferroëlektrisch materiaal omvat met een remanente polarisatie, die een grootte van de tunnelbarrière beïnvloedt. Onder grootte van de tunnelbarrière wordt hier verstaan een breedte en hoogte van een potentiaalsprong, die de tunnelbarrière vormt. Onder remanente polarisatie wordt verstaan, die polarisatie, die het ferroëlektrische

diëlektricum heeft, wanneer over het diëlektricum geen elektrisch veld wordt aangelegd.

Hierdoor is bereikt, dat een schakeltoestand van het schakelement praktisch onbeperkt kan worden vastgehouden. Vermoed wordt dat het volgende

5 fysische proces een rol speelt. In bedrijf is in een gedeelte van het diëlektricum grenzend aan de elektrode met de hogere werkfunctie een ruimteladingsgebied behorend bij het Schottky contact gevormd. Elektronen kunnen van de ene naar de andere elektrode getransporteerd worden door tunnels door het ruimteladingsgebied en door transport door het verdere gedeelte van het halfgeleidende diëlektricum. In het ruimteladingsgebied wordt de remanente polarisatie voornamelijk door het grote interne elektrische veld, veroorzaakt door de ruimtelading, bepaald. Door over de elektrodes een spanning te zetten en zo een additioneel elektrisch veld in het diëlektricum te introduceren kan de remanente polarisatie van het diëlektricum buiten het ruimteladingsgebied en eventueel ook binnen het ruimteladingsgebied veranderd worden. De polarisatierichtin-

15 gen van het diëlektricum binnen en buiten het ruimteladingsgebied kunnen parallel of antiparallel staan. Wanneer de polarisatierichtingen in en buiten het ruimteladingsgebied parallel staan wordt de dikte van het ruimteladingsgebied kleiner door een sterke kromming van de elektronen energiebanden in het diëlektricum. De potentiaalsprong behorend bij de tunnelbarrière wordt dan minder breed en/of hoog. Elektronen kunnen dan makkelijker door het ruimteladingsgebied tunnels. Het schakelement is dan "dicht". Wanneer daarentegen de polarisatierichtingen in en buiten het ruimteladingsgebied antiparallel staan dan wordt de dikte van het ruimteladingsgebied groter en wordt de bandbuiging minder. De potentiaalsprong wordt dan breder en hoger. Elektronen kunnen dan minder gemakkelijk door de Schottky barrière tunnels. Het schakele-

20 element staat dan "open". Het schakelement kent dus verschillende schakeltoestanden. De schakeltoestand wordt vastgehouden totdat de remanente polarisatie van het diëlektricum buiten het ruimteladingsgebied verandert.

Opgemerkt wordt dat er aanwijzingen zijn dat bepaalde wolfraamoxydes bij zeer lage temperaturen van ca. -130 tot -200°C en bij zeer hoge temperaturen rond

30 ca. 700°C ferroëlektrische eigenschappen hebben. Bij normale gebruikstemperaturen heeft wolfraamoxyde echter een monokliene centrosymmetrische structuur, die niet ferroëlektrisch is. Er is geen enkele aanwijzing dat het bekende schakelement op zeer lage of zeer hoge temperaturen gebruikt wordt. Het schakelement volgens de uitvin-

ding wordt bedreven op temperaturen, zoals gebruikelijk voor halfgeleiderinrichtingen, namelijk op temperaturen gelegen tussen  $-50$  en  $+250^{\circ}\text{C}$ .

Opgemerkt wordt verder dat ferroëlektrische schakelementen, zogenaamde varistors, bekend zijn. Deze schakelementen houden echter een schakeltoestand niet  
5 vast, zij hebben geen geheugen.

Een ferroëlektrische materiaal kan van een polarisatietoestand in een andere gebracht worden door over het materiaal een zodanige spanning te zetten, dat in het ferroëlektrische materiaal een elektrisch schakelveld behorend bij dat ferroëlektrische materiaal overschreden wordt. In het ferroëlektrische materiaal verandert dan de  
10 richting van de polarisatie. In het schakelement volgens de uitvinding wordt het diëlektrische materiaal buiten het ruimteladingsgebied van de ene polarisatierichting in de andere geschakeld om verschillende schakeltoestanden te realiseren. Daartoe wordt een spanning over de elektrodes van het schakelement gezet. In de praktijk staat een groot deel van deze spanning over het ruimteladingsgebied, namelijk als de potentiaalsprong behorend bij de tunnelbarrière, en slechts een klein deel over het diëlektricum  
15 buiten het ruimteladingsgebied. De breedte en de hoogte van de potentiaalsprong over het ruimteladingsgebied zijn slechts in geringe mate afhankelijk van de dikte van het gehele diëlektricum, waarbij de dikte van het diëlektricum gedefinieerd wordt in een richting loodrecht op de elektrodeplaten. De spanning over het ruimteladingsgebied  
20 moet echter beperkt blijven, aangezien bij te hoge spanning over het ruimteladingsgebied doorslag optreedt. Bij voorkeur heeft het diëlektricum een zodanige kleine dikte, dat met een elektrische spanning over de elektrodes een schakelveld van het ferroëlektrische materiaal bereikt kan worden in een gebied van het diëlektricum buiten het ruimteladingsgebied zonder dat in het ruimteladingsgebied doorslag optreedt. In de praktijk  
25 blijkt dat bij een dikte van het diëlektricum kleiner dan  $5000 \text{ \AA}$  geen problemen met doorslag van het ruimteladingsgebied optreden.

De remanente polarisatie in een ferroëlektrisch materiaal kan verschillende groottes in verschillende richtingen hebben afhankelijk van de structuur van het diëlektricum. De grootte en de richting van de remanente polarisatie beïnvloedt de  
30 grootte, d.w.z. de breedte en de hoogte van de potentiaalsprong behorend bij de Schottky tunnelbarrière. Bij voorkeur is een richting van een grootste component van de remanente polarisatie praktisch loodrecht op deze platen. De richting van deze grootste component van de remanente polarisatie is dan parallel of antiparallel aan het elektrische

veld tussen de elektrodes. Het effect van de remanente polarisatie op de grootte van de tunnelbarrière is dan het grootst.

Een dergelijk materiaal wordt verkregen als het ferroëlektrische diëlektricum epitaxiaal is aangebracht op een elektrode van een metallisch geleidend oxyde. Het ferroëlektrisch diëlektricum kan op verschillende manieren halfgeleidend gemaakt worden, bijvoorbeeld door het aanbrengen van doteringsatomen of door het aanbrengen van lege roosterplaat-  
5 sen, zogenaamde "vacancies" in niet geleidende metaaloxiden. De groeirichting van het ferroëlektrische diëlektricum wordt bij voorkeur zo gekozen, dat een voorkeurspolari-  
satie as van het ferroëlektrische materiaal, die aangeeft hoe de grootste component van  
10 de remanente polarisatie staat, praktisch loodrecht op de platen staat. Het diëlektricum heeft dan een zodanige structuur dat de remanente polarisatie qua grootte maximaal is, terwijl de richting van de polarisatie evenwijdig is aan het aan te leggen elektrische veld tussen de elektrodes.

De metallisch geleidende elektrode en het ferroëlektrische diëlektricum kunnen op een  
15 niet-kristallijne ondergrond worden aangebracht. Bij voorkeur echter is de metallisch geleidende elektrode aangebracht op een monokristallijn substraat. Het monokristallijne substraat heeft bij voorkeur een redelijke roosterpassing (+-10%) t.o.v. het gebruikte geleidende oxyde van de elektrode en het ferroëlektrische diëlektricum. Een epitaxiaal aangebracht ferroëlektrisch diëlektricum is dan relatief eenvoudig te vervaardigen.

20 In een verdere uitvoeringsvorm omvat het diëlektricum twee of meer ferroëlektrische materialen, die bij verschillende elektrische schakelvelden de richting van hun remanente polarisatie veranderen. Het schakelement heeft dan meer dan twee schakeltoestanden. Het diëlektricum kan bijvoorbeeld in de vorm van twee lagen met verschillende ferroëlektrische eigenschappen op een eerste elektrode zijn aangegroeid.  
25 Op deze lagen is dan een tweede elektrode aangebracht. In deze uitvoeringsvorm hoeft slechts het ferroëlektrische diëlektricum behorend bij het Schottky contact halfgeleidend te zijn. In een verdere uitvoeringsvorm is tussen de verschillende ferroëlektrische materialen een geleidende laag aangebracht, zodat het schakelement een aantal in serie geschakelde elementen omvat. Een schakelement omvat dan bijvoorbeeld een structuur  
30 als  $M_1FM_2F'M_3$ , waarbij  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  geleidende elektrodematerialen zijn en F en F' ferroëlektrische halfgeleidende materialen, die bij verschillende elektrische schakelvelden de richting van hun remanente polarisatie veranderen. Bij voorkeur is hierbij slechts één Schottky contact aanwezig. Afhankelijk van de grootte en de richting van de

remanente polarisaties van de ferroëlektrische diëlektrica F en F' wordt de stroom groter of kleiner, zodat het schakelement meer dan twee schakeltoestanden heeft. De aanwezigheid van een elektrode tussen twee diëlektrica voorkomt bovendien koppeling van diëlektrische domeinen in de beide ferroëlektrische materialen.

5 De uitvinding heeft ook betrekking op een geheugenelement, dat een schakelement volgens de uitvinding omvat. Bekende geheugenelementen omvatten capaciteiten, waarbij de grootte van lading op de capaciteiten een maat voor de informatie is. De uitlezing van bekende geheugenelementen is lastig. Bij uitlezing wordt een bepaalde spanning op een capaciteit gezet, waarna de lading, die naar de capaciteit  
10 stroomt gemeten wordt. De grootte van deze lading is een maat voor de lading, die op de capaciteit aanwezig was. Na uitlezen is de oorspronkelijk aanwezige informatie verdwenen, zodat deze informatie weer op de capaciteit ingeschreven moet worden. Bij een geheugenelement volgens de uitvinding wordt bij het uitlezen een spanning over het schakelement aangelegd, waarna de stroom door dit element gemeten wordt. Het  
15 meten van een stroom is veel eenvoudiger dan het meten van lading. De informatie in het schakelement wordt door het uitlezen niet beïnvloed. De uitleesprocedure voor een geheugenelement volgens de uitvinding is dus veel eenvoudiger dan de procedure bij een bekend geheugenelement.

20

De uitvinding wordt in het navolgende, bij wijze van voorbeeld, nader toegelicht aan de hand van een uitvoeringsvoorbeeld met de bijbehorende schematische tekening. Hierin tonen:

Fig. 1. een schakelement volgens de uitvinding.

25 Fig. 2. een stroom-spannings karakteristiek van een schakelement volgens de uitvinding.

Fig. 3. een schrijf-lees cyclus voor een geheugenelement volgens de uitvinding.

30 Fig. 4. een schakelement volgens de uitvinding, waarbij het diëlektricum twee ferroëlektrische materialen met verschillende elektrische schakelvelden omvat.

De figuren zijn zuiver schematisch en niet op schaal getekend. Overeenkomstige delen zijn in de figuren in het algemeen met dezelfde verwijzingscijfers aangeduid.

Figuur 1 toont een schakelement voorzien van twee elektrodes 1, 2 in de vorm van praktisch evenwijdige platen met daartussen een halfgeleidend diëlektricum 3, waarbij een elektrode 2 een materiaal omvat, dat met het halfgeleidende diëlektricum 3 een Schottky contact vormt, waarbij in bedrijf een ruimteladingsgebied 3' van het Schottky contact een tunnelbarrière voor elektronen vormt.

Een dergelijk schakelement is bekend, waarbij ionen in het diëlektricum 3 het ruimteladingsgebied 3' beïnvloeden. De ionen kunnen m.b.v. een spanning over de elektrodes 1, 2 van de ene plaats in het diëlektricum 3 naar een andere plaats gestuurd worden. Afhankelijk van de plaats van de ionen wordt het ruimteladingsgebied 3' groter of kleiner. Het bekende schakelement heeft op deze wijze schakeltoestanden, die enkele tientallen seconden vast gehouden kunnen worden. In veel toepassingen is het echter gewenst dat het schakelement een bepaalde schakeltoestand zoals open/dicht langer vasthoudt. Bovendien is het vaak gewenst dat een schakelement snel van de ene schakeltoestand in een andere gezet kan worden. Het transport van ionen in het bekende schakelement is relatief traag.

Volgens de uitvinding omvat het diëlektricum 3 een ferroëlektrisch materiaal met een remanente polarisatie, die een grootte van de tunnelbarrière beïnvloedt. Het schakelement heeft dan afhankelijk van de remanente polarisatie van het diëlektricum 3 verschillende schakeltoestanden. Hierdoor is bereikt, dat de schakeltoestand van het schakelement praktisch onbeperkt kan worden vastgehouden. Vermoed wordt dat het volgende fysische proces een rol speelt. In een gedeelte van het diëlektricum 3 grenzend aan de elektrode 2 is een ruimteladingsgebied 3' behorend bij het Schottky contact gevormd. Elektronen kunnen van de ene naar de andere elektrode 1, 2 getransporteerd worden door tunnels door het ruimteladingsgebied 3' en door transport door het verdere gedeelte 3'' van het halfgeleidende diëlektricum 3. In het ruimteladingsgebied 3' is het interne elektrische veld t.g.v. ruimtelading zeer sterk. De remanente polarisatie van het ferroëlektrische diëlektricum 3 in het ruimteladingsgebied 3' wordt dan ook door dit sterke elektrische veld bepaald. Door over de elektrodes 1, 2 een spanning te zetten en zo een additioneel elektrisch veld in het diëlektricum 3 te introduceren kan de polarisatie van het verdere gedeelte 3'' van het diëlektricum 3 buiten het ruimteladingsgebied 3' gericht worden. Deze polarisatie kan parallel of antiparallel aan de polarisatie in het ruimteladingsgebied 3' staan. Wanneer de polarisaties in en buiten het ruimteladingsgebied parallel staan wordt de dikte van het ruimteladingsgebied 3' groter.

dingsgebied 3' kleiner door een sterke buiging van de elektronen energiebanden in het diëlektricum 3. Elektronen kunnen dan makkelijker door het ruimteladingsgebied 3' tunnelen. Het schakelelement is dan "dicht". Wanneer daarentegen de polarisaties in en buiten het ruimteladingsgebied 3' antiparallel staan dan wordt de dikte van het ruimteladingsgebied 3' groter en wordt de bandbuiging minder. Elektronen kunnen dan minder gemakkelijk door de Schottky barrière tunnelen. Het schakelelement staat dan "open". Het schakelelement kent dus verschillende schakeltoestanden. De schakeltoestand wordt vastgehouden totdat de remanente polarisatie van het verdere gedeelte 3" van het diëlektricum 3 buiten het ruimteladingsgebied 3' verandert.

10 Het ferroëlektrische diëlektricum 3 kan van een polarisatietoestand in een andere geschakeld worden door over het diëlektricum 3 een zodanige spanning te zetten, dat in het diëlektricum 3 een elektrisch schakelveld van het ferroëlektrische materiaal overschreden wordt.

Figuur 2 toont een stroom-spanningskarakteristiek van een schakelelement volgens de uitvinding. Hierbij is tussen elektrode 1 en het diëlektricum 3 een ohms contact gevormd, terwijl tussen elektrode 2 en het diëlektricum 3 het Schottky contact gevormd is. De stroom-spanningskarakteristiek van figuur 2 is opgebouwd uit twee curves 5,6, die corresponderen met verschillende richtingen van de remanente polarisatie.

Wanneer op het schakelelement geen spanning  $V$  staat dan vloeit er geen stroom  $I$  door het element (punt O in figuur 2). Wanneer de spanning  $V$  over het diëlektricum 3 toeneemt en de remanente polarisatie in het diëlektricum 3'' buiten het ruimteladingsgebied staat parallel aan het aangelegde elektrische veld dan neemt de stroom toe volgens curve 5. Bij punt 8 op curve 5 wordt in het ferroëlektrische diëlektricum het schakelveld voor het omschakelen van de polarisatie bereikt. De remanente polarisatie in het ferroëlektrische diëlektricum 3'' verandert dan van parallel naar antiparallel aan het elektrische veld. De stroom door het schakelelement neemt dan af tot punt 9 op curve 6 bereikt wordt. Wanneer na het bereiken van punt 9 de spanning afneemt dan volgt de stroom volgens curve 6. Er loopt dan praktisch geen stroom door het schakelelement, het schakelelement staat open. Wanneer punt 10 op curve 6 bereikt wordt dan is het elektrische veld zo groot, dat de remanente polarisatie van het diëlektricum weer van richting omschakelt. De stroom neemt dan af tot de waarde behorend bij punt 11 op curve 5 bereikt wordt. Indien de spanning verder afneemt zal de stroom afnemen volgens curve 5, totdat het diëlektricum bezwijkt. Wanneer na het bereiken van punt 11



de spanning toeneemt dan volgt de stroom volgens curve 5.

In de praktijk wordt het schakelement geschakeld door een spanningspuls over het diëlektricum te zetten, die zodanig groot is dat de remanente polarisatie van het diëlektricum verandert. Het schakelement wordt dan uitgelezen bij spanningen lager  
5 dan de spanning behorend bij het schakelveld van de remanente polarisatie.

Figuur 3 toont een schrijf-lees cyclus van het schakelement. Hierbij staat op de horizontale as de tijd  $t$ , terwijl verticaal de spanning  $V$  over het schakelement (Fig. 3a) en de stroom  $I$  door het schakelement (Fig. 3b) is uitgezet. Op tijdstip  $t=0$  wordt op de elektrodes een zodanig grote positieve schrijfpuls  $V_s$  gezet, dat het positieve  
10 schakelveld van het diëlektricum 3 overschreden wordt. De stroom-spanningsrelatie wordt dan gegeven door curve 6 van figuur 2. Dan wordt voor het uitlezen van de schakeltoestand van het schakelement op de elektrodes 1, 2 een lees puls met een amplitude tussen 0 en  $-V_t$  Volt gezet (zie figuur 2). Er loopt dan praktisch geen stroom door het schakelement. Het schakelement staat open. Op tijdstip  $t=t_s$  wordt op de  
15 elektrodes een zodanig grote negatieve schrijfpuls  $-V_s$  gezet, dat het negatieve schakelveld van het diëlektricum 3 overschreden wordt, zodat de stroom-spanningsrelatie gegeven wordt door curve 5 van figuur 2. Dan wordt voor het uitlezen van de schakeltoestand van het schakelement op de elektrodes 1, 2 wederom de lees puls met een amplitude tussen 0 en  $-V_t$  gezet (zie figuur 2). Er loopt dan een relatief grote stroom  $I$   
20 door het schakelement. Het schakelement staat dicht.

In het schakelement volgens de uitvinding wordt het diëlektrische materiaal 3'' buiten het ruimteladingsgebied 3' van de ene polarisatierichting in de andere geschakeld om verschillende schakeltoestanden te realiseren. Daartoe wordt een spanning over de elektrodes 1, 2 van het schakelement gezet. In de praktijk staat een groot deel van  
25 deze spanning over het ruimteladingsgebied 3' en slechts een klein deel over het diëlektricum 3'' buiten het ruimteladingsgebied 3'. De dikte van en de spanningsval over het ruimteladingsgebied 3' zijn slechts in geringe mate afhankelijk van de dikte van het gehele diëlektricum 3. De spanning over het ruimteladingsgebied 3' moet echter beperkt blijven, aangezien bij te hoge spanning over het ruimteladingsgebied 3' doorslag  
30 optreedt. Bij voorkeur heeft het diëlektricum 3 een zodanige kleine dikte, dat met een elektrische spanning over de elektrodes 1, 2 een schakelveld van het ferroëlektrische materiaal bereikt kan worden in een gebied van het diëlektricum 3'' buiten het ruimteladingsgebied 3' zonder dat in het ruimteladingsgebied 3' doorslag optreedt. In de

praktijk blijkt dat bij een dikte van het diëlektricum kleiner dan 5000 Å geen problemen met doorslag van het ruimteladingsgebied 3' optreden.

De remanente polarisatie in een ferroëlektrisch materiaal kan verschillende groottes in verschillende richtingen hebben afhankelijk van de structuur van het diëlektricum 3. De grootte en de richting van de remanente polarisatie beïnvloedt de grootte, d.w.z. de breedte en de hoogte van de potentiaalsprong behorend bij de Schottky barrière. Bij voorkeur is de richting 4 van een grootste component van de remanente polarisatie praktisch loodrecht op de platen. De richting 4 van deze grootste component van de remanente polarisatie is dan parallel of antiparallel aan het elektrische veld tussen de elektrodes 1, 2. Het effect van de polarisatie op de hoogte en de breedte van de tunnelbarrière is dan het grootst.

Een dergelijk materiaal wordt verkregen als het ferroëlektrische diëlektricum 3 epitaxiaal is aangebracht op een elektrode 1 van een metallisch geleidend oxyde. Er ontstaat dan een ohms contact tussen deze elektrode 1 en het diëlektricum 3. De metallisch geleidende oxydelagen omvatten bijvoorbeeld bekende materialen als lanthaanstrontiumcobaltoxyde, strontiumruthenaat, strontiumvanadaat of gedoopt tinoxyde. Als halfgeleidend ferroëlektrisch diëlektricum 3 kunnen verschillende metaaloxiden gebruikt worden, die bijvoorbeeld door het aanbrengen van doteringsatomen of door het aanbrengen van lege roosterplaatsen, de zogenaamde "vacancies" halfgeleidend zijn. Zo voldoen bijvoorbeeld titanaten met een perovskiet structuur goed. De groeirichting van het ferroëlektrische diëlektricum 3 wordt zo gekozen, dat een voorkeurspolarisatie as van het ferroëlektrische materiaal, die aangeeft hoe de grootste component van de remanente polarisatie staat, praktisch loodrecht op de platen staat. Het diëlektricum 3 heeft dan een zodanige structuur dat de remanente polarisatie qua grootte maximaal is, terwijl de richting 4 van de polarisatie evenwijdig is aan het aan te leggen elektrische veld tussen de elektrodes 1, 2. De elektrode 1 van metallisch geleidend oxyde en het ferroëlektrische diëlektricum 3 worden m.b.v. standaard technieken als "pulsed laser deposition" (PLD), "sputtering", "molecular beam epitaxy" (MBE) of "metal organic chemical vapour deposition" (MOCVD) aangebracht. De materialen kunnen op een niet-kristallijne ondergrond worden aangebracht. Bij voorkeur echter is de metallisch geleidende elektrode aangebracht op een monokristallijn substraat 15. Het monokristallijne substraat 15 heeft bij voorkeur een redelijke roosterpassing (+-10%) t.o.v. het gebruikte geleidende oxyde van de elektrode 1 en het ferroëlektrische diëlektricum 3.

Een epitaxiaal aangebracht ferroëlektrisch diëlektricum 3 is dan relatief eenvoudig te vervaardigen. Als monokristallijn substraat 15 kan bijvoorbeeld strontiumtitanaat, magnesiumoxyde, magnesiumaluminiumoxyde of lithiumniobaat gebruikt worden. Maar ook substraten 15 van silicium of galliumarseen kunnen met geschikte bufferlagen als  
 5 bijvoorbeeld  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{MgO}$  of yttrium gestabiliseerd zirkoonoxyde (YSZ) gebruikt worden.

Een uitvoeringsvorm van het schakelement wordt als volgt vervaardigd. Als substraat 15 wordt een éénkristallijn magnesiumaluminaat kristal gebruikt. Een  
 10 dergelijk kristal heeft een redelijke passing t.o.v. het als elektrode 1 gebruikt lantaanstrontiumcobaltaat ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ). Het lantaanstrontiumcobaltaat wordt m.b.v. PLD aangebracht bij  $600^\circ\text{C}$  onder 0.2 mbar zuurstofatmosfeer. Als ferroëlektrisch diëlektricum 3 wordt een laag loodtitanaat ( $\text{PbTiO}_3$  (PT)) van  $2000 \text{ \AA}$  aangebracht op dezelfde wijze als het lantaanstrontiumcobaltaat van de elektrode 1 is aangebracht, waarbij een p-  
 15 type halfgeleidend loodtitanaat gemaakt wordt. De laag 3 heeft dan een epitaxiale structuur. De remanente polarisatie is circa  $.75 \text{ C/m}^2$ . Op de laag loodtitanaat 3 wordt een goudlaag als elektrode 2 aangebracht. Goud vormt een Schottky contact met het loodtitanaat 3. De elektrode 2 en het diëlektricum 3 worden dan in patroon gebracht m.b.v. een standaard lithografieproces en door etsen m.b.v. reactive ion etching of  
 20 m.b.v. Ar "ion etching". De structuur wordt doorgeëtsd tot in de elektrode 1. Er is dan een schakelement volgens figuur 1 ontstaan met lanthanstrontiumcobaltaat elektrode 1, een  $2000 \text{ \AA}$  dik loodtitanaat diëlektricum 3 en een goud elektrode 2. De stroom-spanningscurve van een dergelijk schakelement wordt getoond in figuur 2.

Een tweede uitvoeringsvorm van het schakelement wordt als volgt  
 25 vervaardigd. Als substraat 15 wordt een éénkristallijne GaAs plak gebruikt. De GaAs plak wordt voorzien van een bufferlaag  $\text{MgO}$ .  $\text{MgO}$  heeft een redelijke passing (7%) t.o.v. als elektrode 1 gebruikt strontiumruthenaat ( $\text{SrRuO}_3$ ). Het strontiumruthenaat wordt m.b.v. sputteren aangebracht bij een substraattemperatuur van  $600^\circ\text{C}$  in een zuurstofbevattende atmosfeer tot een dikte van  $500 \text{ \AA}$ . Op deze elektrode 1 wordt als  
 30 ferroëlektrisch diëlektricum een laag van  $1000 \text{ \AA}$   $\text{PbTiO}_3$  aangebracht m.b.v. MOCVD bij  $700^\circ\text{C}$  en een zuurstof partiaaldruk van 4 mbar. Hierdoor wordt halfgeleidend  $\text{PbTiO}_3$  verkregen. De laag 3 heeft een epitaxiale structuur. De remanente polarisatie is circa  $0.75 \text{ C/m}^2$ . Op de laag loodtitanaat 3 wordt een platina laag als elektrode 2 aange-

bracht. Platina heeft een hoge werkfunctie en vormt een Schottky contact wanneer  
 aangebracht op het loodtitanaat van het diëlektricum 3. De elektrode 2 en het diëlektri-  
 cum 3 worden dan in patroon gebracht m.b.v. een standaard lithografieproces en door  
 etsen m.b.v. reactive ion etching of m.b.v. Ar "ion etching". De structuur wordt  
 5 doorgeëtsd tot in de elektrode 1.

Er is dan een schakelelement volgens figuur 1 ontstaan met een strontiumruthenaat  
 elektrode 1, een 1000 Å dik loodtitanaat halfgeleidend diëlektricum 3 en een platina  
 elektrode 2.

In een verdere uitvoeringsvorm omvat het diëlektricum 3 meerdere  
 10 ferroëlektrische materialen, die bij verschillende elektrische schakelvelden de richting  
 van hun remanente polarisatie veranderen. Het schakelelement heeft dan meer dan twee  
 schakeltoestanden. Figuur 4 toont een schakelelement, waarbij het diëlektricum 3 in de  
 vorm van twee lagen 3, 6 met verschillende ferroëlektrische eigenschappen op een  
 eerste elektrode is aangegroeid. Op dit diëlektricum 3, 6 is een tweede elektrode 2  
 15 aangebracht. Als voorbeeld wordt wederom een strontiumtitanaat substraat 15 genomen  
 met een eerste elektrode 1 van strontiumruthenaat. Op deze elektrode 1 wordt met  
 MOCVD een loodzirkoon-titanaat laag 3 van 500 Å aangebracht analoog aan de  
 werkwijze in het eerste uitvoeringsvoorbeeld. Op deze laag 3 wordt op de in uitvoe-  
 ringsvoorbeeld 1 beschreven wijze een tweede ferroëlektrische laag 6 van loodtitanaat  
 20 aangebracht, waarbij op bekende wijze de samenstelling zodanig gekozen wordt dat in  
 deze laag een ander schakelveld en remanente polarisatie gerealiseerd wordt dan in de  
 loodzirkoon-titanaat laag 3. Diëlektricum 3 heeft een schakelveld van  $10^6$  V/m en een  
 remanente polarisatie van  $0.23$  C/m<sup>2</sup>. Diëlektricum 6 heeft een schakelveld van  $8 \times 10^6$   
 V/m en een remanente polarisatie van  $0.75$  C/m<sup>2</sup>. Een dergelijk schakelelement heeft  
 25 vier schakeltoestanden afhankelijk van de richting van de remanente polarisatie van de  
 diëlektrica. Wanneer we de richting 4 van de polarisatie met  $\rightarrow$  of  $\leftarrow$  aanduiden voor  
 een polarisatie gericht resp. van elektrode 1 naar 2 of omgekeerd dan zijn de vier  
 schakeltoestanden: no. 1: diëlektricum 3  $\rightarrow$  diëlektricum 6  $\rightarrow$ ; no. 2: diëlektricum 3 -  
 $\rightarrow$  diëlektricum 6  $\leftarrow$ ; no. 3: diëlektricum 3  $\leftarrow$  diëlektricum 6  $\rightarrow$ ; no. 4: diëlektricum  
 30 3  $\leftarrow$  diëlektricum 6  $\leftarrow$ . Bij gelijke grootte van de remanente polarisatie zijn er slechts  
 drie schakeltoestanden, schakeltoestand no. 2 en 3 zijn dan identiek. Het schakelelement  
 kan ook meer dan twee verschillende ferroëlektrische diëlektrica omvatten. Het  
 schakelelement krijgt dan evenredig meer schakeltoestanden.

In een verdere uitvoeringsvorm is tussen de verschillende ferroëlektrische materialen een geleidende laag van  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  aangebracht, zodat het schakelelement een aantal in serie geschakelde elementen omvat. Een schakelelement omvat dan bijvoorbeeld een structuur als  $\text{M}_1\text{FM}_2\text{F}'\text{M}_3$ , waarbij  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{M}_3$  geleidende elektrodematerialen zijn en F en F' ferroëlektrische materialen, die bij verschillende elektrische schakelvelden de richting van hun remanente polarisatie veranderen. Tussen een van de geleidende lagen en het ferroëlektrische diëlektricum is een Schottky contact aanwezig. Afhankelijk van de grootte en de richting van de remanente polarisaties van de ferroëlektrische diëlektrica F en F' wordt de stroom groter of kleiner, zodat het schakelelement meer dan twee schakeltoestanden heeft. De aanwezigheid van een elektrode tussen twee diëlektrica voorkomt bovendien koppeling van diëlektrische domeinen in de beide ferroëlektrische materialen.

De uitvinding heeft ook betrekking op een geheugenelement, dat een schakelelement volgens de uitvinding omvat. Bekende geheugenelementen omvatten capaciteiten, waarbij de grootte van lading op de capaciteiten een maat voor de informatie is. De uitlezing van bekende geheugenelementen is lastig. Bij uitlezing wordt een bepaalde spanning op een capaciteit gezet, waarna de lading, die naar de capaciteit stroomt gemeten wordt. De grootte van deze lading is een maat voor de lading, die op de capaciteit aanwezig was. Na uitlezen is de oorspronkelijk aanwezige informatie verdwenen, zodat de oorspronkelijk aanwezige informatie weer op de capaciteiten ingeschreven moet worden. Bij een geheugenelement volgens de uitvinding wordt bij het uitlezen een spanning op het schakelelement gezet, waarna de stroom door het element gemeten wordt (zie figuur 3). Het meten van een stroom is veel eenvoudiger dan het meten van lading. De informatie in het schakelelement wordt door het uitlezen niet beïnvloed. De uitleesprocedure voor een geheugenelement volgens de uitvinding is dus veel eenvoudiger, dan de procedure bij een bekend geheugenelement.

In de praktijk wordt het geheugenelement van de ene geheugentoestand in een andere geschakeld door een spanningspuls over het diëlektricum te zetten, die zodanig groot is dat de remanente polarisatie van het diëlektricum, of indien meerdere diëlektrica aanwezig zijn, één van de diëlektrica, verandert. Het geheugenelement wordt dan uitgelezen door de stroom door het schakelelement te meten bij spanningen lager dan de spanning behorend bij een schakelveld van de remanente polarisatie van het diëlektricum.

De uitvinding is niet beperkt tot de hiervoor beschreven uitvoeringsvoorbeelden. Zo kunnen i.p.v. een enkel schakelelement vele schakelementen op het substraat 15 aanwezig zijn, terwijl naast de schakelementen ook andere elementen als transistoren, weerstanden of condensatoren aanwezig kunnen zijn, met name wanneer  
5 een silicium plak als substraat gebruikt wordt. Of met andere woorden het schakelelement kan een onderdeel uitmaken van een geïntegreerde schakeling.

In de uitvoeringsvoorbeelden is tussen een van de elektrodes 1, 2 en het diëlektricum een Schottky contact aanwezig, terwijl tussen de andere elektrode en het diëlektricum een ohms contact aanwezig is. Het is ook mogelijk dat tussen beide elektrodes en het  
10 diëlektricum een Schottky contact aanwezig is. Het schakelelement omvat dan twee in serie geschakelde Schottky barrières. Het diëlektricum moet in zo'n geval voldoende dik zijn om beïnvloeding van de bij de Schottky contacten behorende ruimteladingsgebieden door de polarisatie van een gebied buiten de ruimteladingsgebieden mogelijk te maken. Het ferroëlektrische diëlektricum 3 kan gecombineerd worden met niet ferroëlektrische  
15 materialen. Zo kan het diëlektricum 3 een dunne laag ferroëlektrisch materiaal omvatten met daarnaast een halfgeleidende niet ferroëlektrische laag. Hierbij kan het niveau, waarop geschakeld wordt beïnvloed worden, of het effect van het schakelen kan beïnvloed worden. Ook is het mogelijk het ferroëlektrische diëlektricum te combineren met een antiferroëlektrisch diëlektricum. Op die wijze is het mogelijk extra schakeltoe-  
20 standen van het schakelelement te realiseren.

Het schakelelement kan ook als een onderdeel van een transistor gebruikt worden. Daartoe wordt bijvoorbeeld het schakelelement volgens de uitvinding gecombineerd met halfgeleidende p of n-type gebieden. Er ontstaat dan een structuur volgens  $M_1FPNM_2$ , met  $M_1$ ,  $M_2$  resp. elektrodes 1, 2, met F een halfgeleidend ferroëlektrisch diëlektricum  
25 en P en N resp. een p- of n-type geleidend halfgeleidermateriaal. De elektrode 1 fungeert dan bijvoorbeeld als emitteraansluiting, het p-type gebied als basisgebied en het n-type gebied als collectorgebied. Bovengenoemde transistor heeft een geheugenfunctie, d.w.z. ze kan bepaalde schakeltoestanden vasthouden.

Conclusies:

1. Schakelelement voorzien van twee elektrodes in de vorm van praktisch evenwijdige platen met daartussen een halfgeleidend diëlektricum, waarbij een elektrode een materiaal omvat, dat met het halfgeleidende diëlektricum een Schottky contact vormt, waarbij in bedrijf een ruimteladingsgebied van het Schottky contact een tunnel-  
5 barrière voor elektronen vormt **met het kenmerk, dat** het diëlektricum een ferroëlektrisch materiaal omvat met een remanente polarisatie, die een grootte van de tunnelbarrière beïnvloedt.
2. Schakelelement volgens conclusie 1, **met het kenmerk, dat** het diëlektricum een zodanige kleine dikte heeft, dat met een elektrische spanning over de elek-  
10 trodes een schakelveld van het ferroëlektrische materiaal bereikt kan worden in een gebied van het diëlektricum buiten het ruimteladingsgebied zonder dat in het ruimteladingsgebied doorslag optreedt.
3. Schakelelement volgens conclusie 2, **met het kenmerk, dat** de dikte van het diëlektricum kleiner dan 5000 Å is.
- 15 4. Schakelelement volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk, dat** de richting van een grootste component van de remanente polarisatie praktisch loodrecht op de platen is.
5. Schakelelement volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk, dat** het ferroëlektrische diëlektricum epitaxiaal is aangebracht op een elektrode  
20 van een metallisch geleidend oxyde.
6. Schakelelement volgens conclusie 5, **met het kenmerk, dat** de metallisch geleidende elektrode is aangebracht op een monokristallijn substraat.
7. Schakelelement volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk, dat** het diëlektricum twee of meer ferroëlektrische materialen omvat, die bij  
25 verschillende elektrische schakelvelden de richting van hun remanente polarisatie veranderen.
8. Schakelelement volgens conclusie 7, **met het kenmerk, dat** tussen de verschillende ferroëlektrische materialen een geleidende laag is aangebracht, zodat het schakelelement een aantal in serie geschakelde elementen omvat.
- 30 9. Geheugenelement **met het kenmerk, dat** het geheugenelement een schakelelement volgens een der voorgaande conclusies omvat.

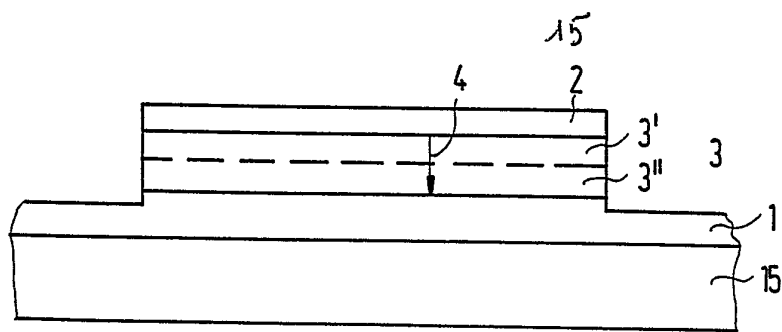


FIG. 1

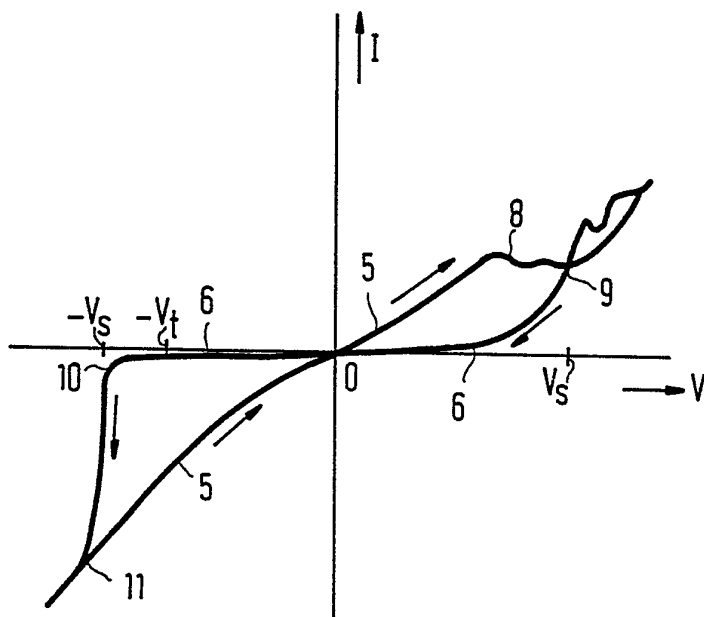


FIG. 2

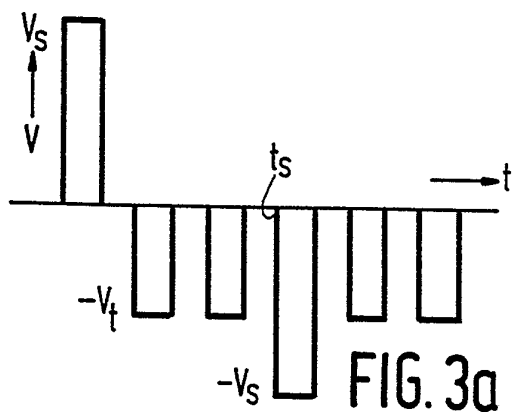


FIG. 3a

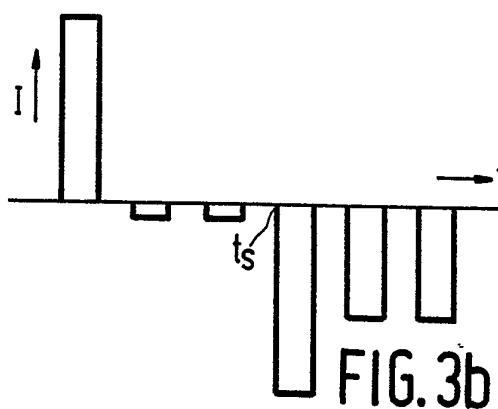


FIG. 3b

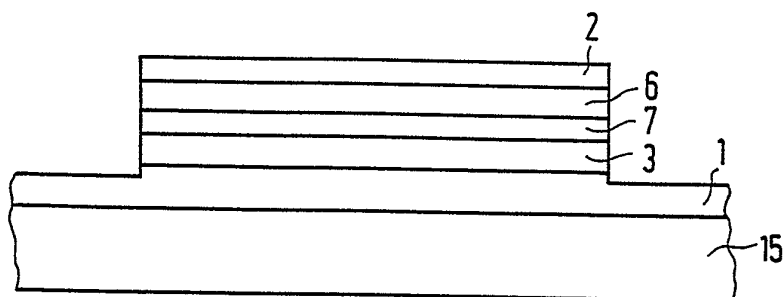


FIG. 4





Europees  
Octrooibureau

**VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK**

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2  
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien  
van 28 maart 1984

Nummer van de  
nationale aanvraag:

BO 4892  
BE 9301444

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (Int.Cl.5)
X	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN., deel14, nr.4, September 1971, NEW YORK US bladzijden 1250 - 1251 L. L. CHANG EN L. ESAKI 'Nonvolatile Schottky diode with barrier height controlled by ferroelectric polarization'	1	H01L27/115 H01L29/92 H01L27/10 G11C11/22
A	* het ganse dokument * ---	2,3	
A	APPLIED PHYSICS LETTERS, deel63, nr.18, 1 November 1993, NEW YORK US bladzijden 2570 - 2572 C.B. EOM ET AL. 'Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO3) isotropic metallic oxide electrodes' * blz. 2570 en blz. 2572 * ---	5,6	
A	US-A-5 206 788 (RAMTRON CORPORATION) 27 April 1993 * kolom 1, regel 61 - kolom 2, regel 43; figuur 3G * -----	8	
			ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK (Int.Cl.5)
			H01L G11C
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Vooronderzoeker	
7 September 1994		Fransen, L	
<p><b>CATEGORIE VAN DE VERMELENDE LITERATUUR</b></p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur ..... &amp; : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur</p>			

1

EPO FORM 02.83 (P04C47)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE  
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,  
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR.**

BO 4892  
BE 9301444

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per  
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;  
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

07-09-1994

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-5206788	27-04-93	EP-A- 0546325	16-06-93
-----			