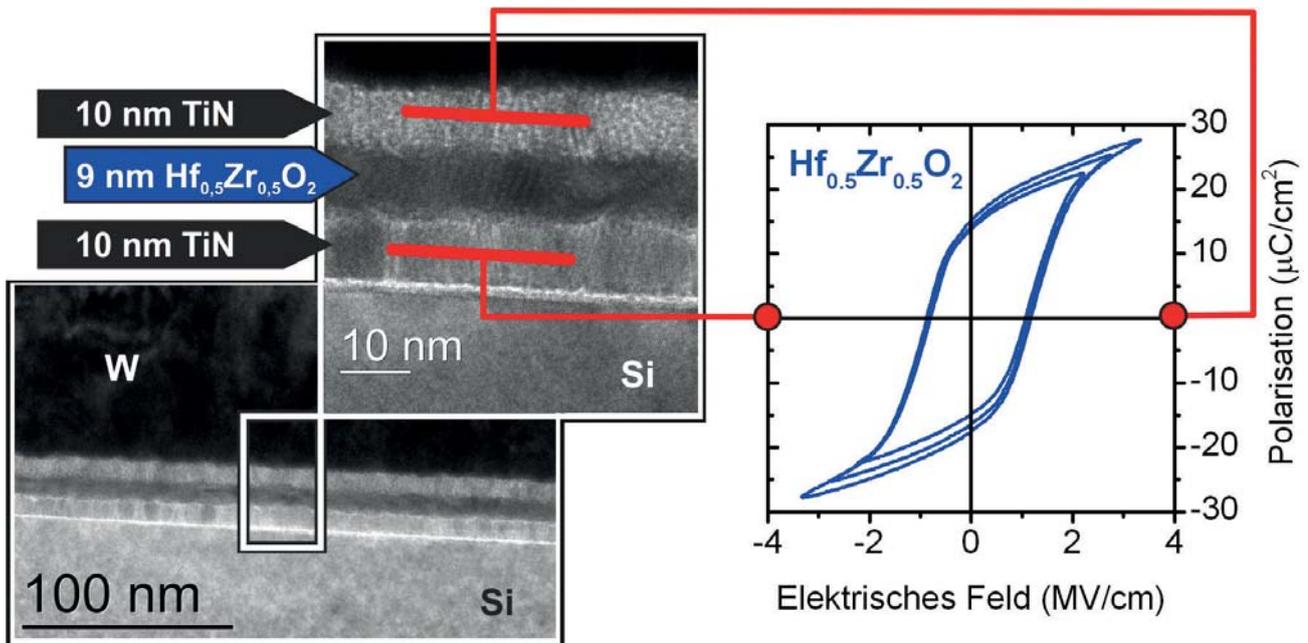


Johannes Müller

## Ferroelektrizität in Hafniumdioxid und deren Anwendung in nicht-flüchtigen Halbleiterspeichern



Fraunhofer-Institut  
für Photonische Mikrosysteme IPMS

Ferroelektrizität in Hafniumdioxid und  
deren Anwendung in nicht-flüchtigen  
Halbleiterspeichern

Johannes Müller

FRAUNHOFER VERLAG

**Kontaktadresse:**

Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme IPMS  
Maria-Reiche-Straße 2  
D-01109 Dresden  
Telefon: 0351-8823-0  
Fax: 0351 8823-266  
[www.ipms.fraunhofer.de](http://www.ipms.fraunhofer.de)

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über [www.dnb.de](http://www.dnb.de) abrufbar.

ISBN: 978-3-8396-0846-3

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2014

Druck: Mediendienstleistungen des  
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2015

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB  
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart  
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart  
Telefon 07 11 9 70-25 00  
Telefax 07 11 9 70-25 08  
E-Mail [verlag@fraunhofer.de](mailto:verlag@fraunhofer.de)  
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Technische Universität Dresden

**Ferroelektrizität in Hafniumdioxid  
und deren Anwendung in nicht-flüchtigen Halbleiterspeichern**

**Johannes Müller**

von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur**  
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Hubert Lakner		
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick	Tag der Einreichung:	28.05.2014
	Prof. Dr. rer. nat. Lothar Frey	Tag der Verteidigung:	08.12.2014

## Abstract

The recent success of smartphones and tablet computers has accelerated the R&D of fast and energy efficient non-volatile semiconductor memories, capable of replacing the conventional SRAM-DRAM-Flash memory hierarchy. These so called emerging memories usually leverage on the fact that certain materials possess the capacity for remembering their electric, magnetic or caloric history. For the extensively investigated ferroelectrics this ability to memorize manifests in atomic dipoles switchable in an electric field. This unique property renders them the perfect electric switch for semiconductor memories. Subsequently, only a few years after the realization of a working transistor the first ferroelectric memory concepts were proposed.

More than 60 years and several iterations later it is now clear that the success or failure of ferroelectric memories is mainly determined by the proper choice and engineering of the ferroelectric materials. Perovskite ferroelectrics and related electrode systems underwent an extensive optimization process to meet the requirements of CMOS integration and are now considered the front up solution in manufacturing. However, those perovskite systems require complex integration schemes and pose scaling limitations on 1T and 1T/1C memory cells that until now remain unsolved.

With the recent demonstration of ferroelectric polarization hysteresis in Si-doped  $\text{HfO}_2$ , a CMOS-compatible, manufacturable and highly scalable contender has emerged that significantly expands the material choice for future ferroelectric memories. The goal of the present work is twofold. It aims towards the understanding of the physical origin of this unexpected phenomenon in a binary oxide, as well as towards an assessment of its applicability to ferroelectric memories. For the purpose of an extensive electrical and structural investigation, atomic layer deposited and differently doped  $\text{HfO}_2$  thin films were integrated into metal-ferroelectric-metal (MFM) capacitors as well as metal-ferroelectric-insulator-semiconductor field effect transistors (MFIS-FET).

As a result this work presents experimental evidence that the occurrence of ferroelectric polarization hysteresis in  $\text{HfO}_2$  thin films is not restricted to the Si-doped system or originated by defect states introduced by the dopant atom itself. With the demonstration of a comparable polarization hysteresis in Y- and Al-doped  $\text{HfO}_2$ , as well as in the  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solution the anticipated relation to a structural phase change is evidenced and a generalized stabilization mechanism can be postulated. Similar like in some conventional ferroelectrics this structural change is found to depend on temperature, doping, film thickness, mechanical confinement and thermal treatments. It is argued that in some cases, e.g. pure  $\text{ZrO}_2$ , the narrow distribution of phase stability additionally allows for a field driven phase transition resulting in a double loop hysteresis.

It is further shown that ferroelectric  $\text{HfO}_2$ -based MFM-capacitors and MFIS-FETs follow a time and field dependent switching kinetic characteristic for ferroelectrics and display a RC-time limited switching speed in the nanosecond range. Additionally a high stability of the polarization state, expected to be sufficient for 10 year data storage, was found in the MFM, as well as in the MFIS-FET, which is usually prone to retention loss by an intrinsic depolarization field. These characteristics as well as the renewed scaling potential of the MFIS-FET are attributed to the high coercive field strength of ferroelectric  $\text{HfO}_2$ . At the same time, however, these high switching fields were found to limit the MFM-capacitor cycling endurance by hard dielectric breakdown to about  $10^8$  and the MFIS-FET endurance by charge injection into the gate stack to about  $10^4$ . Based on a supporting MFIS-FET device simulation, possibilities to circumvent this reliability concern are discussed.

## Kurzfassung

Durch den gegenwärtigen Erfolg von Smartphones und Tablet-Computern erfährt die Suche nach einem schnellen und energieeffizienten Halbleiterspeicher als Ersatz für die herkömmliche SRAM-DRAM-Flash Speicher-Hierarchie neuen Antrieb. Die derzeit im Fokus stehenden, als aufstrebende Speichertechnologien bezeichneten Konzepte machen sich dabei das einigen Materialien innewohnenden elektrischen, magnetischen, oder kalorischen Gedächtnis zu nutze. Im Falle der intensiv erforschten Ferroelektrika manifestiert sich dieses Erinnerungsvermögen in atomaren, in einem elektrischen Feld schaltbaren Dipolen. Diese Möglichkeit der elektrischen Ansteuerung macht sie zu einem idealen Schalter für die Mikroelektronik. Die ersten ferroelektrischen Speicherkonzepte wurden daher bereits wenige Jahre nach der Einführung des Transistors vorgeschlagen.

Mehr als 60 Jahren und viele Iterationen später wird jedoch deutlich, dass der Erfolg oder Misserfolg der ferroelektrischen Speichertechnologien eng an die Wahl und Beherrschung des ferroelektrischen Materials geknüpft ist. Um die heute in der Fertigung ferroelektrischer Speicher ausschließlich eingesetzten Perowskite und ihre zugehörigen Elektrodensysteme nutzen zu können, musste zunächst ein erheblicher Forschungsaufwand betrieben werden. Neben der komplexen und damit kostspieligen Integration ist der Einsatz dieser Materialien auch für die nach wie vor ungelöste Skalierungsproblematik ferroelektrischer 1T und 1T/1C Zellkonzepte verantwortlich.

Mit der erst kürzlich gemachten Beobachtung einer ferroelektrischen Polarisationshysterese in Si-dotierten  $\text{HfO}_2$  kann jedoch der Kreis potentieller Materialien für den Einsatz in ferroelektrischen Speichern um eine CMOS-kompatibel, fertigungsnahe und skalierbare Alternative erweitert werden. Basierend auf diesem Themengebiet setzt die hier vorliegende Arbeit zwei Schwerpunkte. Ziel ist es zum einen den physikalischen Ursprung dieses, in einem binären Oxid unerwarteten Phänomens näher zu beleuchten und zum anderen dessen Einsatz in nicht-flüchtigen Halbleiterspeichern zu bewerten. Zu diesem Zweck wurden unterschiedlich dotierte  $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten mittels Atomlagenabscheidung gewachsen und in Metall-Ferroelektrikum-Metall (MFM) Kondensatoren und Metall-Ferroelektrikum-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MFIS-FET) eingebettet. Die resultierenden  $\text{HfO}_2$ -basierten Dünnschichten und Bauelemente wurden anschließend einer detaillierten strukturellen und elektrischen Charakterisierung unterzogen.

Als Ergebnis dieser Arbeit wird der experimentelle Nachweis erbracht, dass das Auftreten einer ferroelektrischen Polarisationshysterese in  $\text{HfO}_2$  sich weder auf den Einsatz der Si-Dotierung beschränkt noch auf der Einbringung von elektrischen Defektniveaus durch den Dotanden selbst beruht. Mit der Demonstration einer ferroelektrischen Polarisationshysterese in Y- und Al-dotierten  $\text{HfO}_2$  sowie im  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxid kann vielmehr ein struktureller Zusammenhang aufgezeigt werden und ein generalisierter Stabilisierungsmechanismus der ferroelektrischen Phase im  $\text{HfO}_2$  postuliert werden. Es wird gezeigt, dass in Übereinstimmung mit anderen Ferroelektrika dieser Phasenübergang durch Temperatur, Dotierung, Schichtdicke, mechanische Verkapselung sowie verschiedene thermischen Nachbehandlungen beeinflusst werden kann. Zusätzlich kann aufgrund der nur geringen Energiedifferenz zwischen den spezifischen Phasen in einigen Fällen, bspw. im reinen  $\text{ZrO}_2$ , ein feldinduzierter, in einer Doppelschleifen-Polarisationshysterese resultierender Phasenübergang beobachtet werden.

Des Weiteren wird gezeigt, dass auf ferroelektrischem  $\text{HfO}_2$ -basierende MFM-Kondensatoren und MFIS-FETs einer für Ferroelektrika typischen zeit- und feldabhängigen Schaltkinetik gehorchen und eine RC-Zeit-limitierte Schaltgeschwindigkeit im Nanosekunden-

denbereich aufweisen. Zusätzlich wird eine hohe Stabilität des Polarisationszustands sowohl im MFM-Kondensator, als auch im depolarisationsanfälligen MFIS-FET nachgewiesen. Die Beobachtung dieser, den Einsatz als nicht-flüchtigen Speicher rechtfertigenden Datenhaltung sowie das wiedererlangte Skalierungspotential der MFIS-FETs wird der hohen Koerzitivfeldstärke des ferroelektrischen  $\text{HfO}_2$  zugeschrieben. Die damit verbundenen hohen Schaltfelder resultieren jedoch in einem beschleunigten, harten dielektrischen Durchbruch des MFM-Kondensators nach ca.  $10^8$  Schaltzyklen und einer signifikanten Ladungsträgerinjektion im MFIS-FETs und dessen Ausfall nach ca.  $10^4$  Zyklen. In Anlehnung an eine begleitend durchgeführte Modellierung des MFIS-FETs werden abschließend verschiedene Möglichkeiten diskutiert diese kritische Feldverteilung im MFIS-FET zu optimieren und dessen Zyklenfestigkeit zu erhöhen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Polare Oxide . . . . .	5
2.1.1 Ferroelektrika . . . . .	7
2.1.2 Antiferroelektrika, Ferrielektrika und Relaxoren . . . . .	13
2.1.3 Herstellungsverfahren ferroelektrischer Dünnschichten . . . . .	16
2.1.4 Dünnschichteigenschaften ferroelektrischer Materialien . . . . .	18
2.2 Ferroelektrische Speicher . . . . .	22
2.2.1 Kondensatorbasiert . . . . .	24
2.2.2 Ferroelektrischer Feldeffekttransistor . . . . .	27
<b>3 Hafnium- und Zirconiumdioxid</b>	<b>35</b>
3.1 Grundlegendes und der Einsatz dünner Schichten in der Mikroelektronik . . .	35
3.1.1 Kristallphasen und deren Stabilität im Volumen und in Dünnschichten	36
3.1.2 Phasenstabilisierung mit Hilfe tri- und tetravalenter Dotanden . . . .	38
3.1.3 Einsatz als hoch- $\epsilon$ Dielektrikum in der Mikroelektronik . . . . .	41
3.2 Strukturelle und elektrische Schichteigenschaften dotierter Systeme . . . . .	45
3.2.1 Atomlagenabscheidung der mehrkomponentigen Schichtsysteme . . . .	46
3.2.2 Einfluss von Prozesstemperatur und Ozonpulszeit . . . . .	51
3.2.3 Dotier- und Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur	55
3.2.4 Phasenstabilität in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Dotierung	63
<b>4 Ferroelektrizität in Hafniumdioxid-basierten Dünnschichten</b>	<b>69</b>
4.1 Ferroelektrizität im tetravalent dotierten Si:HfO <sub>2</sub> -System . . . . .	69
4.1.1 Elektrischer und elektromechanischer Nachweis . . . . .	70
4.1.2 Strukturelle Untersuchungen zum Ursprung der Ferroelektrizität . . .	76
4.1.3 Temperaturabhängigkeit und der Einfluss der Temperung . . . . .	83
4.1.4 Einfluss der abdeckenden Metallelektrode auf die Phasenstabilität . .	92
4.1.5 Leckstromverhalten und Konditionierung der P-E-Hysterese . . . . .	99
4.2 Ferroelektrizität im HfO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> Mischkristall . . . . .	103
4.2.1 Antiferroelektrisches ZrO <sub>2</sub> und ferroelektrisches HfO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> . . . . .	104
4.2.2 Struktureller, elektrischer und elektromechanischer Nachweis . . . . .	105
4.2.3 Einfluss von Temperatur, Schichtdicke und Temperung . . . . .	110
4.3 Ferroelektrizität in HfO <sub>2</sub> -Dünnschichten mittels trivalenter Dotierung . . . .	114

4.3.1	Strukturelle und elektrische Charakterisierung des Y:HfO <sub>2</sub> -Systems . .	115
4.3.2	Strukturelle und elektrische Charakterisierung des Al:HfO <sub>2</sub> -Systems .	120
4.4	Anwendungspotential der ferroelektrischen Phase und deren Phasenübergang	126
<b>5</b>	<b>Hafniumdioxid-Ferroelektrika in nicht-flüchtigen Speicherbauelementen</b>	<b>135</b>
5.1	Ferroelektrischer Kondensator . . . . .	135
5.1.1	Schaltkinetik und Datenhaltung . . . . .	135
5.1.2	Fatigue und Imprint . . . . .	140
5.1.3	Skalierungsdilemma und das Potential HfO <sub>2</sub> -basierter Ferroelektrika .	144
5.2	Ferroelektrischer Feldeffekttransistor . . . . .	146
5.2.1	Grundlegende Funktionalität und Schaltkinetik . . . . .	147
5.2.2	Ferroelektrisches Schalten unter parasitärer Landungsträgerinjektion .	151
5.2.3	Datenhaltung und Zyklfestigkeit . . . . .	165
5.2.4	Skalierungspotential und Simulation von Optimierungsansätzen . . . .	170
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerung</b>	<b>179</b>
6.1	Eine neue Klasse HfO <sub>2</sub> -basierter Ferroelektrika . . . . .	179
6.2	Anwendungspotential ferroelektrischer HfO <sub>2</sub> -Dünnschichten . . . . .	182
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>A</b>	<b>Prozessierung und Charakterisierung</b>	<b>XXVII</b>
A.1	Fertigung der Kondensator- und Transistorteststrukturen . . . . .	XXVII
A.2	Physikalische und elektrische Charakterisierungsverfahren . . . . .	XXIX
A.3	Prozessentwicklung der Atomlagenabscheidung . . . . .	XXXI
<b>B</b>	<b>Anhang zur Dissertation</b>	<b>XXXIX</b>
B.1	Danksagung . . . . .	XXXIX
B.2	Publikationsliste . . . . .	XL
B.3	Lebenslauf . . . . .	XLV

# Abkürzungen und Formelzeichen

$A_{FE}$ u. $A_{IL}$	Fläche des Ferroelektrikums u. des Isolators
AFE	antiferroelektrisch
ALD	engl. atomic layer deposition
BEoL	engl. back end of line
BLT	$Bi_{1-x}La_xTi_3O_{12}$
BNT	$(Bi_{1/2}^{3+}Na_{1/2}^{1+})TiO_3$
BT	$BaTiO_3$
$C_{BL}$ und $C_{PL}$	Bitleitungs- und Plateleitungskapazität
$C_{IL}$ , $C_F$ u. $C_S$	Kapazitätsdichte des Isolators, Ferroelektrikums u. Siliziumsubstrats
$C_{lin}$ und $C_{FE}$	linearer und ferroelektrischer Anteil der Kapazitätsdichte des Ferroelektrikum
$C_{Stapel}$	Kapazitätsdichte des MOS- oder MFIS-Gatestacks
CET	engl. capacitance equivalent thickness
CMOS	engl. complementary metal oxide semiconductor
CSD	engl. chemical solution deposition
CVD	engl. chemical vapor deposition
$d_{33}$	piezoelektrischer Koeffizient
$d_{FE}$ und $d_{IL}$	Schichtdicke des Ferroelektrikums und des Isolators/Paraelektrikums
$\epsilon_{FE}$ , $\epsilon_{IL}$ und $\epsilon_S$	Dielektrizitätskonstante des Ferroelektrikums, Isolators und Siliziums
$E_{c+}$ , $E_{c-}$ und $E_c$	Koerzitivfeldstärke (positiv, negativ und Betrag)
$E_{dep}$	der ferroelektrischen Polarisation entgegengerichtetes Depolarisationsfeld
$E_{FE}$ u. $E_{IL}$	elektrisches Feld im Ferroelektrikum u. im Isolator/Paraelektrikum
EOT	engl. equivalent oxide thickness

FE	ferroelektrisch
FeFET	Ferroelektrischer Feldeffekttransistor
FEoL	engl. front end of line
FERRI	ferrielektrisch
FRAM	engl. ferroelectric random access memory
G	freie Energie (GIBBS-Energie)
GPC	engl. growth per cycle
$I_D$	Drainstrom (Feldeffekttransistor)
KAI	KOLMOGOROV-AVRAMI-ISHIBASHI
MBE	eng. molecular beam epitaxy
MEMS	engl. microelectromechanical systems
MFIS	engl. metal-ferroelectric-insulator-semiconductor
MFM	engl. metal-ferroelectric-metal
MFS	engl. metal-ferroelectric-semiconductor
MIM	engl. metal-insulator-metal
MIS-FETs	engl. metal-insulator-semiconductor field effect transistor
MOCVD	engl. metal organic chemical vapor deposition
$N_A$	Substratdotierung (Akzeptorkonzentration)
n	Dimensionalitätsfaktor des KAI-Modells
NLS	engl. nucleation limited switching
$\phi_{MS}$	Austrittsarbeitsdifferenz Metallelektrode-Silizium
$\psi_F$	Fermilevel
$\psi_{FE}, \psi_{IL}$ u. $\psi_S$	Spannungsabfall im Ferroelektrikum, Isolator u. Silizium
$\Delta P_+$	Diferenz aus $P_{sw+}$ und $P_{ns+}$ (FRAM Speicherfenster)
$\Delta V_{BL}$	Diferenz aus $V_{BL}(1)$ und $V_{BL}(0)$ (FRAM Speicherfenster)
$P_S$	spontane Polarisation
$P_{FE}, P_{lin}$ und P	Polarisation (ferroelektrisch, linear und Gesamtpolarisation)
$P_{r+}, P_{r-}$ und $P_r$	remanente Polarisation (positiv, negativ und Betrag)
$P_{sw+}$ und $P_{ns+}$	schaltende und nicht-schaltende positive Polarisation
PDA	engl. post deposition anneal

PE	paraelektrisch
PECVD	engl. plasma enhanced chemical vapor deposition
PIN	$Pb(In_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+})O_3$
PLZT und PLZST	La und Sn und La dotiertes $Pb(Zr, Ti)O_3$
PMA	engl. post metallization anneal
PMN	$Pb(Mg_{1/3}^{2+}Nb_{2/3}^{5+})O_3$
PNR	polare Nanoregionen
PNZST	Sn und Nb dotiertes $Pb(Zr, Ti)O_3$
PSN	$Pb(Sc_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+})O_3$
PST	$Pb(Sc_{1/2}^{3+}Ta_{1/2}^{5+})O_3$
PT	$PbTiO_3$
PVD	engl. physical vapor deposition
PZ	$PbZrO_3$
PZT	$Pb(Zr, Ti)O_3$
$Q_S$	Oberflächenladung des Siliziumkanals
R	Relaxor
RMS	engl. root mean square
$S_3$	longitudinale Verformung
SBT	$SrBi_2Ta_2O_9$
STO	$SrTiO_3$
$T_{cryst.}$	Kristallisationstemperatur
$T_{sub}$	Substrattemperatur während der ALD
$\Theta$	CURIE-Temperatur
$\tau$	charakteristische ferroelektrische Schaltzeit
$\Delta V_c$	Differenz aus $V_{c+}$ und $V_{c-}$ (Imprintverhalten)
$V_D$	Drainspannung (Feldeffekttransistor)
$V_g$	Gatespannung (Feldeffekttransistor)
$V_L$	Lesespannung am Gate (MFIS-FET)
$V_{BL}(1)$ und $V_{BL}(0)$	Bitleitungspotential für logisch 1 und 0
$V_{DD}$	Betriebsspannung

$V_{FB+}$ , $V_{FB-}$ u. $\Delta V_{FB}$	Flachbandspannung des MFIS-FET (programmiert, gelöscht u. Speicherfenster)
$V_{REF}$	Referenzpotential für die Auswertung von $V_{BL}(1)$ und $V_{BL}(0)$
$V_{t+}$ , $V_{t-}$ und $\Delta V_t$	Einsatzspannung des MFIS-FET (programmiert, gelöscht und Speicherfenster)
$V_{c+}$ u. $V_{c-}$	positive und negagative Koerzitivspannung

# 1 Einleitung

Das Jahr 2013 markierte das erste Jahr in der über 50-jährigen Geschichte der Mikroelektronik und Halbleitertechnik, in dem portable und stationäre Personal Computer nicht mehr das meistverkaufte Produkt dieser Branche repräsentieren. Der aufstrebende Markt der Smartphones und Tablet-Computer hat mit über einer Milliarde verkauften Einheiten diese Spitzenposition übernommen. Es wird prognostiziert<sup>1</sup>, dass sich der Markt dieser mobilen Endgeräte auch in den nächsten Jahren mit zweistelligen Wachstumsraten von dem stagnierenden Markt der Personal Computer distanzieren wird.

Ihren großen Erfolg verdanken diese mobilen Anwendungen dabei hauptsächlich ihrer kompakten Bauform, langen Batterielaufzeit, intuitiven Benutzung und Vielseitigkeit sowie ihrer schnellen Einsatzbereitschaft aufgrund eines energieeffizienten Dauerbetriebs. Diese Eigenschaften revolutionieren damit nicht nur das Kommunikationsverhalten eines jeden Einzelnen, sondern stellen auch die bisher auf maximale Rechenleistung und Speicherdichte fokussierte Halbleiterindustrie vor neue Herausforderungen. Mehr als je zuvor rückt dies die Entwicklung energieeffizienter Logikschaltkreise und Speicherlösungen in den Vordergrund der F&E-Bemühungen in diesem Sektor.

Gegenwärtig ist ausgehend von der Recheneinheit eines mobilen Endgerätes i.d.R. eine SRAM (flüchtig) / DRAM (flüchtig) / NAND-FLASH (nicht-flüchtig) Speicherabfolge Stand der Technik. Dies entspricht auch gleichzeitig einer aufsteigenden Sortierung nach Speicherdichte und einer absteigenden Sortierung nach Zugriffszeit. Mit Blick auf die oben genannten Merkmale mobiler Endgeräte sind neben nicht-flüchtigen Varianten des SRAM oder DRAM, auch eine Vereinigung von zwei bzw. im Idealfall aller drei Speicherkonzepte erstrebenswert.

Eine Vielzahl unter dem Oberbegriff der „Emerging Memories“<sup>2</sup> zusammengefasste Speicherkonzepte streben dieses Ziel an. Zu den aussichtsreichsten Vertretern zählen die resistiven Speicher, deren Speicherprinzip auf einen hochohmigen und einen niederohmigen Zustand zurückgreift. Diese Zustände können durch unterschiedlichste physikalische Prinzipien hervorgerufen werden. Dabei kann eine Beeinflussung des Widerstands durch ein verschieden geartetes, leitendes Filament (Oberbegriff RRAM<sup>3</sup>), eine Phasenänderung (PCRAM<sup>4</sup>) oder auch durch einen magnetisch beeinflussten Tunnelprozess erfolgen (STTRAM<sup>5</sup>) [1]. Sowohl der Schaltprozess, als auch das Auslesen des Speicherzustands wird dabei von einem elektrischen Strom gesteuert.

Eine Alternative dazu bilden die auf Basis ortsfester, atomarer Dipole und damit elektrostatisch schaltenden, ferroelektrischen Speichertechnologien (FRAM<sup>6</sup>). Dieses damit hochgradig energieeffiziente Speicherkonzept wird seit Ende der 80er Jahre intensiv erforscht und konnte seither in mehreren Nischenanwendungen kommerzialisiert werden [5, 6]. Eine größere, die

---

<sup>1</sup>Studie des Marktforschungsunternehmens Gartner: "Forecast: Devices by Operating System and User Type, Worldwide, 2010-2017, 3Q13 Update."

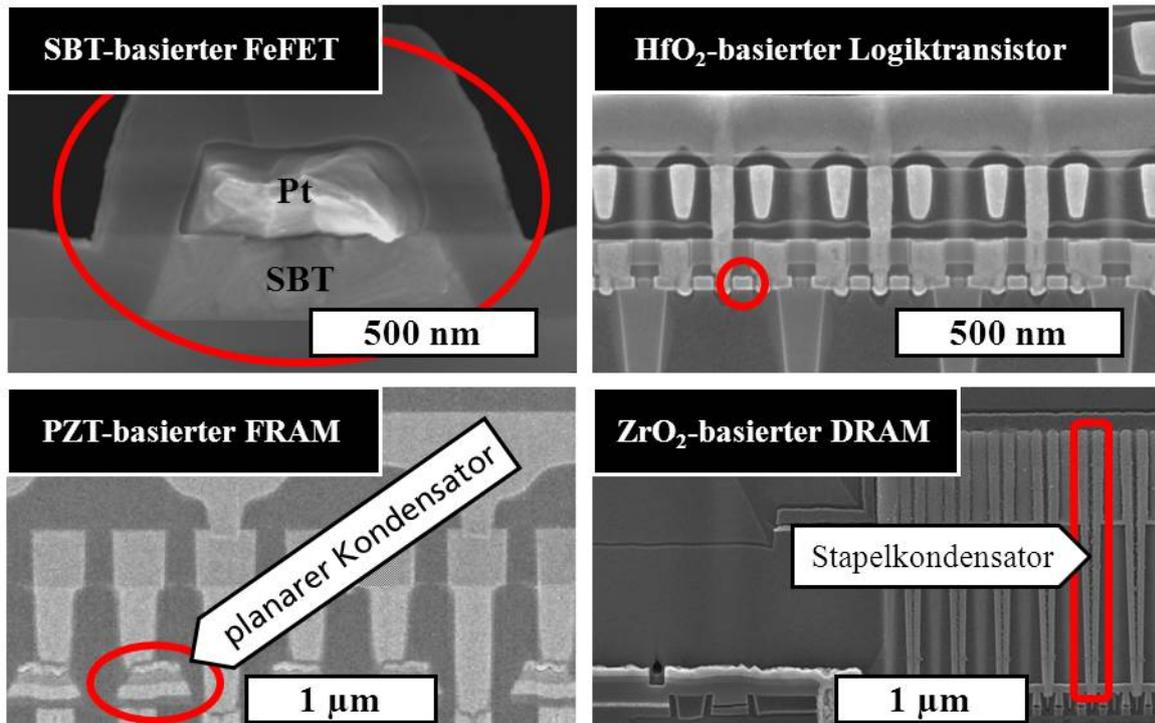
<sup>2</sup>engl. Bezeichnung für aufstrebende, nicht-flüchtige Speichertechnologien, die bisher nur in begrenztem Umfang in den Halbleitermarkt eingeführt wurden.

<sup>3</sup>engl. resistive random access memory

<sup>4</sup>engl. phase change random access memory

<sup>5</sup>engl. spin transfer torque random access memory

<sup>6</sup>engl. ferroelectric random access memory



**Abbildung 1.1:** (oben) Maßstabsgetreue Gegenüberstellung eines  $\text{HfO}_2$ -basierten hoch- $\epsilon$ /Metallgate Transistors mit einer Gatelänge von 20 nm [2] und eines SBT-basierten ferroelektrischen Feldeffekttransistors mit einer Gatelängen von 560 nm [3]. (unten) Maßstabsgetreue Gegenüberstellung eines  $\text{ZrO}_2$ -basierten DRAM-Stapelkondensators der 65 nm Generation (Quelle: UBM Techinsights) und eines PZT-basierten planaren FRAM-Kondensators auf einer 130 nm CMOS-Plattform [4].

hohen Entwicklungskosten dieses Speicherkonzepts aufwiegende Verbreitung konnte für den FRAM bisher jedoch nicht erreicht werden. Als Gründe hierfür sind vor allem die mangelnde Skalierbarkeit, limitierte CMOS-Kompatibilität und unzureichende Dünnschichttechnologien der eingesetzten Perowskit-Ferroelektrika und Elektroden zu nennen ([6–8] und Referenzen darin).

Diese Einschränkungen machen sich sowohl in der als ferroelektrischer Feldeffekttransistor (FeFET) bezeichneten  $1\text{T}^7$  FRAM-Zelle, als auch in der dem  $1\text{T}/1\text{C}^8$ -DRAM engverwandten  $1\text{T}/1\text{C}$ -FRAM-Zelle bemerkbar. Abb. 1.1 zeigt den gegenwärtigen Stand der Technik anhand eines SBT-basierten FeFET (oben) und eines PZT-basierten  $1\text{T}/1\text{C}$ -FRAM (unten). Aufgrund der, in beiden Materialsystemen mit fallender Schichtdicke, einsetzenden Degradation der ferroelektrischen Eigenschaften ist eine weitere Skalierung der Bauelementgröße und Betriebsspannungen nicht mehr uneingeschränkt möglich [9, 10].

Im Falle des FeFET kommt erschwerend hinzu, dass sich Schichtdicke und Koerzitivfeldstärke der ferroelektrischen Schicht direkt proportional zu dem maximal erreichbaren Speicherfenster verhalten. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Koerzitivfeldstärke der Perowskit-Ferroelektrika ist hier folglich eine weitere Limitation der Schichtdickenskalierung gegeben.

Die limitierten CMOS-Kompatibilität liegt in der Komplexität und Zusammensetzung der Perowskit Ferroelektrika begründet. Dies resultiert in Einschränkungen bei der thermischen Prozessführung und macht den Einsatz verschiedener Diffusionsbarrieren erforderlich. Diese schützen nicht nur CMOS und Metallisierung während der Fertigung des Ferroelektrikums,

<sup>7</sup>ein Transistor Speicherzelle

<sup>8</sup>ein Transistor ein Kondensator Speicherzelle

sondern auch das Ferroelektrikum selbst vor den Auswirkungen der CMOS-Prozessierung ([6–8] und Referenzen darin). Zusätzliche Prozessschritte und eine damit verbundenen Kostenerhöhung sind damit unvermeidlich.

Auch die unzureichende Verfügbarkeit ausgereifter Dünnschichtverfahren ist als weitere Folge der Komplexität und Zusammensetzung der eingesetzten Perowskit-Ferroelektrika zu betrachten. Ein Verlassen der planaren Kondensatorgeometrie hin zu dreidimensionalen Graben- oder Stapelkondensatoren konnte im Falle des 1T/1C-FRAM-Konzept bisher nicht erreicht werden [9, 11]. Um auch in Zukunft höhere Speicherdichten erreichen zu können, ist dieser Schritt jedoch unumgänglich. Im 1T/1C-DRAM wurde dieser Übergang zu einer dreidimensionalen Erweiterung der Kondensatorfläche bereits vor über 20 Jahren bei der 4 MBit Generation vollzogen [12]. 1T/1C-FRAM ist jetzt bei dieser Generation angelangt während 1T/1C-DRAM zum gegenwärtigen Zeitpunkt in der 8 Gbit Generation erhältlich ist.

Einen deutlichen Gegensatz dazu bilden die in der Mikroelektronik als hoch- $\epsilon$  Dielektrika eingesetzten binären Oxide des Hafnium und Zirkonium. Seit ihrer Einführung in die industrielle Fertigung, haben sie sich sowohl bei der Realisierung hoch dichter, flüchtiger Speicherbauelemente (2004 Einführung in den DRAM [13]), als auch bei der fortschreitenden Skalierung des Feldeffekttransistors (2007 Einführung des hoch- $\epsilon$ /Metallgate Transistors [14]) als Schlüsseltechnologie erwiesen und als Standard etabliert. Sie genügen dabei einem Kompromiss aus einer gegenüber den zuvor eingesetzten Siliziumoxinitriden zwar nur moderat erhöhten Permittivität, einer jedoch ausreichenden chemischen Stabilität und elektrischer Isolation gegenüber dem Siliziumkanal bzw. den eingesetzten Elektroden. Aufgrund ihrer hohen CMOS-Kompatibilität und Skalierbarkeit sowie der Verfügbarkeit ausgereifter Depositionsverfahren wird der Einsatz dieser Dielektrika auch in zukünftigen Technologiegenerationen erwartet [15]. Wie Abb. 1.1 anhand eines  $\text{HfO}_2$ -basierten hoch- $\epsilon$ /Metallgate Transistors mit einer Gatelänge von 20 nm (oben) und eines  $\text{ZrO}_2$ -basierten DRAM-Stapelkondensators der 65 nm Generation zeigt, kann mit diesen Materialien eine weitaus höhere Integrationsdichte erreicht werden, als in vergleichbaren Strukturen mit ferroelektrischer Funktionalität.

Nicht zuletzt aufgrund ihrer mittlerweile breiten Verfügbarkeit ergibt sich auch eine Schnittmenge  $\text{HfO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -basierten Materialsysteme mit nicht flüchtigen Speicherkonzepten. Häufig diskutiert wird dabei bspw. die Verwendung des  $\text{HfO}_2$  als Oxidschicht in resistiven Speichern [16] oder auch als hoch- $\epsilon$  Blockoxid oder Ladungsspeicherschicht in FLASH-Speicherzellen [17]. Sogar im Kontext ferroelektrischer Speichertechnologien finden sie im Rahmen ihrer hoch- $\epsilon$  Eigenschaften als Pufferschicht in SBT-basierten FeFETs Erwähnung [3].

Eine grundlegend neue Betrachtungsweise des Einsatzgebietes des  $\text{HfO}_2$  eröffnete sich jedoch mit der von BÖSCKE et al. [18] gemachten Beobachtung ferroelektrischen Verhaltens in siliziumdotiertem  $\text{HfO}_2$  ( $\text{Si:HfO}_2$ ). Ausgehend von dieser Beobachtung wurde die Möglichkeit eines strukturellen, ferroelektrischen Phasenübergangs in diesem Materialsystem vorgeschlagen und damit dessen Anwendungsspektrum um ein Vielfaches erweitert. Wie der in Abb. 1.1 gezeigte Technologievergleich zeigt, bietet sich nun die Möglichkeit bereits existierende und hoch dichte  $\text{HfO}_2$ - oder  $\text{ZrO}_2$ -basierte Bauelemente mit den nicht-flüchtigen Eigenschaften eines ferroelektrischen Speichers zu verknüpfen. Neben einer grundlegenden Untersuchung des Phänomens der Ferroelektrizität in einem binären Oxid bildet dies den Anknüpfungspunkt der hier vorliegenden Arbeit.

Diese Arbeit verfolgt zwei übergeordnete Ziele. Dies ist zum Einen die Aufklärung des dem Phänomen der Ferroelektrizität in  $\text{Si:HfO}_2$  zugrundeliegenden Mechanismus und dessen Übertragbarkeit auf vergleichbare Systeme und zum Anderen die Anwendung und Bewertung

dieses Effekts in ferroelektrischen Speichertechnologien. Die genaue Kenntnis des physikalischen Ursprungs dieses Phänomens ist für dessen Anwendung als Informationsspeicher zwar nicht zwingend erforderlich, bildet jedoch die Basis für eine schnelle und zielgerichtete Optimierung.

Die Strukturierung dieser Arbeit erfolgt dabei ausgehend von einer grundlegenden Betrachtung der strukturellen und isolierenden Eigenschaften HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Systeme, hin zu einer Korrelation dieser Eigenschaften zu dem Auftreten eines ferroelektrischen Phasenübergangs und dessen Anwendung. So erfolgt nach dem grundlegenden Kapitel 2, in Kapitel 3 zunächst eine ausführliche Beschreibung der kristallographischen Morphologie HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Systeme und deren Beeinflussung durch das Einbringen von Dotanden. Ergänzend zu dem tetravalenten Dotanden Silizium wurden auf Basis dieser Literaturstudie weitere Materialsysteme mit vergleichbarem Phasenübergang identifiziert und für eine weiterführende Charakterisierung hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften ausgewählt. Neben dem Referenzsystem Si:HfO<sub>2</sub> sind dies die trivalent-dotierten Y:HfO<sub>2</sub>- und Al:HfO<sub>2</sub>-Systeme sowie das Mischoxid aus HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>. Die für die Herstellung dieser Dünnschichtsysteme notwendige ALD<sup>9</sup>-Prozessentwicklung und deren Optimierung hinsichtlich Kristallisations- und Isolationsverhalten ist ebenfalls Gegenstand von Kapitel 3.

In Kapitel 4 erfolgt anschließend eine strukturelle, elektrische und elektromechanische Betrachtung des ferroelektrischen Phasenübergangs in Si:HfO<sub>2</sub> sowie eine hinsichtlich dieser Eigenschaften detaillierte Untersuchung der engverwandten Systeme Y:HfO<sub>2</sub>, Al:HfO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der strukturell vergleichbaren Phasenabfolge dieser Systeme und deren Auswirkungen auf das dielektrische Verhalten. Speziell das in [18] postulierte Modell einer mechanisch verkapselten Kristallisation als Ursache des ferroelektrischen Phasenübergangs in Si:HfO<sub>2</sub> wird hier zur Diskussion gestellt. Des Weiteren wird im Rahmen dieses Kapitels das über eine Speicheranwendung hinausgehende Anwendungspotential des ferroelektrischen Phasenübergangs näher betrachtet.

Abschließend wird in Kapitel 5 eine perspektivische Anwendung der ferroelektrischen Phase in HfO<sub>2</sub>-basierten Systemen im Kontext einer 1T/1C- bzw. -1T-FRAM-Speicherzellen bewertet. Eine Charakterisierung des Materialsystems bezüglich Zyklfestigkeit, Datenhaltung und Schaltkinetik erfolgt dabei sowohl anhand von MFM<sup>10</sup>-Kondensatoren, als auch anhand von MFIS<sup>11</sup>-FETs. Die Analyse des Schaltverhaltens sowie die Optimierung des MFIS-FET-Konzepts wird dabei von einer statischen Modellierung begleitet.

Eine Zusammenfassung und abschließende Bewertung der in dieser Arbeit erreichten Ergebnisse findet sich in Kapitel 6. Weiterführende Information bezüglich der ALD-Prozessentwicklung, der verwendeten elektrischen und physikalischen Charakterisierungsmethoden sowie eine Beschreibung der Bauelementfertigung findet sich in Anhang A.

---

<sup>9</sup>engl. atomic layer deposition.

<sup>10</sup>engl. metal-ferroelectric-metal

<sup>11</sup>engl. metal-ferroelectric-insulator-semiconductor

## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet eine kurze Zusammenfassung der elektrischen und strukturellen Eigenschaften polarer Oxide (Abschnitt 2.1) sowie deren praktischer Anwendung in der Mikroelektronik (Abschnitt 2.2). Dabei stehen neben der phänomenologischen Beschreibung der Ferroelektrizität in kristallinen Festkörpern vor allem die Eigenschaften und Herstellung dünner Schichten und deren Anwendung in nicht-flüchtigen Speicherbauelementen im Vordergrund. Die Erarbeitung der Grundlagen erfolgt dabei hauptsächlich anhand der ausführlich untersuchten, polaren Vertreter der Perowskite. Eine klassische, nicht-polare Betrachtung der in dieser Arbeit behandelten Materialsysteme erfolgt erst in den einleitenden Abschnitten zu Kapitel 3. Nichtsdestotrotz bilden die hier gezeigten Grundlagen einen wichtigen Vergleichspunkt für die Beurteilung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse.

### 2.1 Polare Oxide

Funktionale Oxide zeichnen sich durch eine Vielzahl interessanter, physikalischer Eigenschaften aus, die ihnen gegenwärtig sowohl in der Grundlagenforschung, als auch in der Entwicklung neuer Anwendungen zu großer Aufmerksamkeit verhelfen. Neben supraleitenden, ionenleitenden oder auch magneto-resistiven Materialien konnten sich hier vor allem die polare Oxide ein breites Anwendungsfeld erschließen [8, 19].

Insbesondere die dielektrischen, magnetischen, elektromechanischen, optischen und thermo-elektrischen Eigenschaften der Perowskite und Übergangsmetalloxide sind dabei Gegenstand intensiver Forschung und sind aus vielen Anwendungsbereichen wie bspw. der Automobilindustrie oder der Nachrichten- und Kommunikationstechnik nicht mehr wegzudenken. Speziell die piezo- oder auch pyroelektrischen Eigenschaften dieser Materialien ermöglichen dabei eine Vielzahl praktischer Anwendungen. Neben einem Einsatz dieser Materialien als großvolumig gesintertes Keramikbauteil besteht jedoch aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung im Bereich der MEMS<sup>1</sup> und Mikroelektronik auch ein stetig wachsendes Interesse an polaren Dünnschichtsystemen.

In Abschnitt 2.1.1 werden zunächst, die aus strukturellen und thermodynamischen Überlegungen folgenden, elektrischen Eigenschaften polarer Materialien und dort speziell der Ferroelektrika, näher betrachtet. Das Phänomen einer durch ein äußeres Feld induzierten polaren Struktur wird anschließend in Abschnitt 2.1.2 aus verschiedenen Blickwinkeln thematisiert. Dabei werden die elektrischen und strukturellen Eigenschaften antiferroelektrischer, ferrielektrischer und Relaxor-Materialien näher beschrieben. Abschließend erfolgt in den Abschnitten 2.1.4 und 2.1.3 eine kurze Übersicht der üblicherweise verwendeten Herstellungsverfahren ferroelektrischer Dünnschichten sowie deren von Volumensystemen abweichenden Eigenschaften. Eine allgemeine, über die im Abschnitt 2.2 der Grundlagen beschriebenen Speichertechnologien hinausgehende Betrachtung der Anwendungsfelder ferroelektrischer oder auch feldinduziert polarer Materialien erfolgt erst im Kontext der in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme (Abschnitt 4.4).

---

<sup>1</sup>engl. microelectromechanical systems

## 2 Grundlagen

**Tabelle 2.1:** Unterteilung der 7 BRAVAIS-Gitter in 32 Punktgruppen nach HERMANN-MAUGUIN-Symbolik. Für Punktgruppen ohne Inversionszentrum erfolgt eine weitere Unterteilung in piezoelektrische und zusätzlich pyroelektrische Systeme [20]. Neben den blau hervorgehobenen Raumgruppen des HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> sind bekannte Systeme aus dem Bereich der polaren Oxide angeführt.

Kristallsystem	Punktgruppe	Inversionsz.	Piezo	Pyro	Raumgruppen relevanter Oxide
triklin	1	nein	ja	ja	
	$\bar{1}$	ja	nein	nein	
monoklin	2	nein	ja	ja	
	m	nein	ja	ja	<i>Cm</i> : PZT [21]
	$\frac{2}{m}$	ja	nein	nein	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> : ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> [22]
orthorhombisch	222	nein	ja	nein	
	mm2	nein	ja	ja	<i>Pbc2<sub>1</sub></i> : ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> [22, 23] <i>A2<sub>1</sub>am</i> : SBT [24] <i>Amm2</i> : BT [25]
	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	ja	nein	nein	<i>Pmna</i> u. <i>Pbca</i> : ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> [22] <i>Pbam</i> : PZ u. PZT [26]
tetragonal	4	nein	ja	ja	
	$\bar{4}$	nein	ja	nein	
	$\frac{4}{m}$	ja	nein	nein	
	422	nein	ja	nein	
	4mm	nein	ja	ja	<i>P4mm</i> : PT , PZT u. BT [25, 27]
	$\bar{4}2m$ $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	nein ja	ja nein	nein nein	<i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> : ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> [28, 29] <i>I4mmm</i> : SBT [24]
trigonal	3	nein	ja	ja	
	$\bar{3}$	ja	nein	nein	
	32	nein	ja	nein	
	3m	nein	ja	ja	<i>R3m</i> : PZT u. BT [25, 30] <i>R3c</i> : PZT [30]
	$\bar{3} \frac{2}{m}$	ja	nein	nein	
hexagonal	6	nein	ja	ja	
	$\bar{6}$	nein	ja	nein	
	$\frac{6}{m}$	ja	nein	nein	
	622	nein	ja	nein	
	6mm	nein	ja	ja	
	$\bar{6}m2$ $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	nein ja	ja nein	nein nein	
kubisch	23	nein	ja	nein	
	$\frac{2}{m} \bar{3}$	ja	nein	nein	
	432	nein	nein	nein	
	$\bar{4}3m$	nein	ja	nein	
	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	ja	nein	nein	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i> : ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> [22] <i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> : PT, PZ, PZT u. BT [25, 27]

### 2.1.1 Ferroelektrika

Im Jahre 1880 entdeckten die Brüder CURIE die bestimmten kristallinen Festkörpern innewohnende Eigenschaft der Piezoelektrizität, d.h. die Fähigkeit eines Festkörpers unter mechanischer Belastung eine proportionale Potentialdifferenz aufzubauen und. im kausalen Umkehrschluss sich unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes zu Verformen. Es dauerte jedoch weitere 40 Jahre bis der tschechische Physiker VALASEK durch seine Beobachtungen am Seignettesalz die Eigenschaft der Ferroelektrizität als weitere Unterteilung der Piezoelektrika identifizierte [27].

Die namensgebende Analogie zum Ferromagnetismus resultiert dabei aus der Ausbildung einer, den WEISSCHEN-Bezirken der Ferromagneten sehr ähnlichen Domänenstruktur. Eine ferroelektrische Domäne repräsentiert dabei einen räumlich begrenzten Bereich gerichteter elektrischer Dipole. Dieser Zusammenhang wurde in den dreißiger Jahren von KURČATOV beschrieben und theoretisch begründet [31]. Die Bezeichnung Seignettelektrizität geht ebenfalls auf den russischen Physiker zurück, ist heutzutage jedoch weniger gebräuchlich. Das Phänomen der Ferroelektrizität gehört seither zu den populärsten und bestuntersuchten Eigenschaften kristalliner Festkörper und soll im Folgenden sowohl strukturell, als auch thermodynamisch näher beschrieben werden.

#### Ferro-, Pyro- und Piezoelektrizität als Folge der Kristallsymmetrie

Ein grundlegendes Verständnis der elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften polarer Oxide erhält man bei einer Betrachtung ihrer Kristallstruktur. Analysiert man diesbezüglich zunächst die Gesamtheit der in 32 Punktgruppen unterteilten Kristallsysteme, so fällt auf, dass nur 11 Punktgruppen die hohe Symmetrieanforderung eines Inversionszentrums erfüllen. Aufgrund der daraus folgenden Zentrosymmetrie ist die Ausbildung einer Vorzugsrichtung der Polarisation bzw. eine anisotrope Anordnung der elektrischen Ladungsschwerpunkte in diesen Punktgruppen nicht möglich. In allen übrigen 21 Punktgruppen ermöglicht die nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur eine gerichtete Polarisation und damit die Kopplung zwischen elektrischer und mechanischer Energie. Eine Ausnahme bildet Punktgruppe  $432$ , die durch eine Kombination anderer Symmetrieelemente das Fehlen eines Inversionszentrums kompensiert und folglich keine piezoelektrische Aktivität zulässt [19].

Während in 10 der 20 piezoelektrischen Punktgruppen eine polare Vorzugsrichtung erst durch Einwirkung einer gerichteten mechanischen Verformung bzw. in Gegenwart eines elektrischen Feldes auftritt, so kann in den 10 verbleibenden Punktgruppen auch ohne das Einwirken äußerer Kräfte eine makroskopische Polarisation auftreten. Dieses temperaturabhängige und als spontane Polarisation bezeichnete Eigenschaft kristalliner Festkörper wird in der Regel durch Oberflächenladungen aus der Umgebung kompensiert und wurde infolgedessen als Pyroelektrizität bezeichnet. Der Begriff der Ferroelektrizität bezeichnet dabei eine Gruppe der Pyroelektrika, deren spontane Polarisation sich unter Einwirkung eines äußeren Feldes umkehren lässt. Diese damit nur empirische, u.a. an die Durchbruchfeldstärke und Materialqualität geknüpfte Eigenschaft, ist jedoch von hoher praktischer Relevanz, so dass in der Regel der Begriff der Ferroelektrika Verwendung findet.

Tab. 2.1 zeigt eine Übersicht der 32 Punktgruppen sowie deren Klassifizierung bezüglich potentieller piezo- oder pyroelektrischer Aktivität. Erweitert man den Begriff der Punktgruppen um eine Translationsoperation so erhält man alle potentiell möglichen Raumgruppen dieser piezo- bzw. pyroelektrischen Punktgruppen. Neben den Raumgruppen des  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  sind die Raumgruppen bekannter polarer Materialien wie die der perowskitbasierten Ferro-

elektrika BaTiO<sub>3</sub> (BT), SBT und PbTiO<sub>3</sub> (PT) sowie dessen Mischoxid PZT aufgeführt. Eine Übersicht aller möglichen pyroelektrischen Raumgruppen wurde von LITVIN berechnet und kann in [32] eingesehen werden.

Wie Tab. 2.1 jedoch weiter zeigt beinhaltet der Polymorphismus der hier aufgeführten Ferroelektrika neben einer ferroelektrischen Phase immer auch eine zentrosymmetrische und damit weder piezo- noch pyroelektrische Struktur. Diese oberhalb der CURIE-Temperatur  $\Theta$  auftretenden Phasen beschreiben den paraelektrischen Ausgangszustand der Ferroelektrika, der erst durch eine Symmetrierniedrigung in einen polaren Zustand überführt werden kann. Die thermodynamische Betrachtung eines derartigen Phasenübergangs und der Ausbildung einer spontanen Polarisation wird im Folgenden anhand der LANDAU-DEVONSHIRE Theorie näher erläutert.

Im Vorgriff auf Kapitel 4 zeigt Tab. 2.1, dass auch in den binären Oxiden HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> eine nicht-zentrosymmetrische und potentiell piezo- und pyroelektrische Phase bereits referenziert wurde. Diese  $Pbc2_1$ -Raumgruppe des HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> ist wie auch die Raumgruppen der FE-Phasen des SBT und BT der orthorhombischen  $mm2$ -Punktgruppe zuzuordnen. Des Weiteren zeigt sich, dass sich die zwei verbleibenden orthorhombischen Phasen des HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> eine Punktgruppe mit der AFE-Phase des PbZrO<sub>3</sub> (PZ) teilen. Auch die zentrosymmetrischen Punktgruppen der tetragonalen und kubischen PE-Phasen der in Tab. 2.1 aufgeführten Perowskite stimmen mit den Punktgruppen der tetragonalen und kubischen Hochtemperaturphase des HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> überein.

### LANDAU-DEVONSHIRE Theorie des ferroelektrischen Phasenübergangs

Die im Jahre 1937 von LANDAU [33, 34] entwickelte Theorie zur phänomenologischen Beschreibung von kontinuierlichen Phasenübergängen bildete die Grundlage für die von DEVONSHIRE [35] im Jahre 1949 vorgeschlagene thermodynamische Betrachtung ferroelektrischer Materialien. Diese seither als LANDAU-DEVONSHIRE-Theorie bekannten Modellvorstellung geht für den speziellen Fall eines ferroelektrischen Phasenübergangs in Festkörpern davon aus, dass die makroskopische Polarisation  $P$  am Phasenübergang als ein Ordnungsparameter des Systems betrachtet werden kann. Gemäß der allgemeinen LANDAU-Theorie [33, 34] kann folglich die freie Energie  $G$  (GIBBS-Energie) des Systems in einer Potenzreihe der Polarisation entwickelt werden. Unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes im Ferroelektrikum  $E_{FE}$  erhält man schließlich die freie Energie des PE-Ausgangszustands zu

$$G = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - E_{FE}P. \quad (2.1)$$

Wie im Zuge der Symmetrieüberlegungen erwähnt, besitzen paraelektrische Kristalle ein Inversionszentrum, so dass Entwicklungsterme ungerader Potenz nicht betrachtet werden müssen. Die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  der geradzahlgigen Potenzen sind folglich ausreichend, um das System konsistent zu beschreiben.

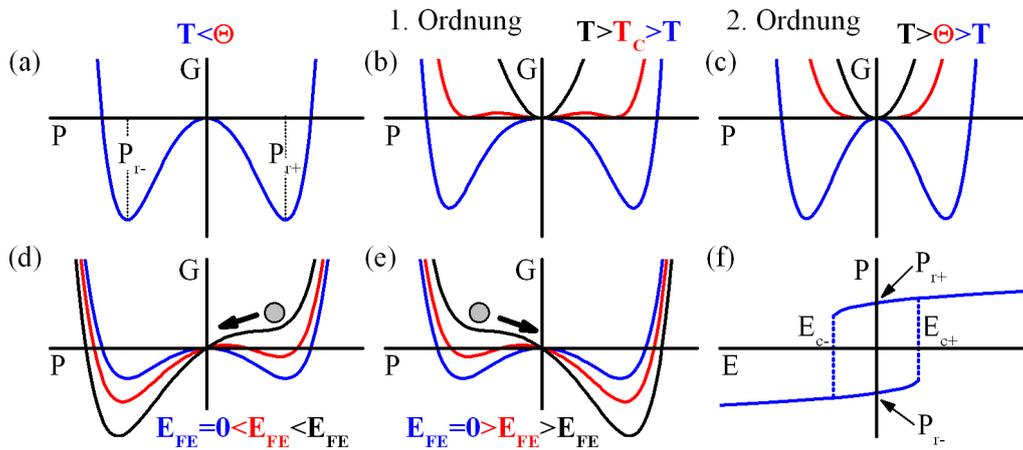
Stabile Zustände des Systems, d. h. lokale oder absolute Minima, können nun über die erste Ableitung von Glg. 2.1 identifiziert werden (Glg. 2.2).

$$\frac{\partial G}{\partial P} = P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4) = 0 \mid E_{FE} = 0, P \neq 0 \quad (2.2)$$

Für den PE-Zustand liefert  $P=0$  die triviale Lösung. Unter der Annahme eines FE-Zustands ( $P \neq 0$ ) und positiven Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  kommt dem temperaturabhängigen Koeffizienten  $\alpha$  jedoch besondere Bedeutung zu.

$$\alpha(T) = \frac{T - \Theta}{C} \quad (2.3)$$

Um eine nicht triviale Lösung zu finden muss  $\alpha$  zwingend einen negativen Wert einnehmen. Dies ist der Fall wenn eine als CURIE-Temperatur  $\Theta$  bezeichnete Temperatur unterschritten wird. Die charakteristische Temperatur  $\Theta$  kennzeichnet folglich den PE-FE-Phasenübergang des Materials.  $C$  repräsentiert dabei eine materialspezifische Konstante.



**Abbildung 2.1:** (a) Auftragung der freien Landauenergie über dem Ordnungsparameter Polarisation für ein Ferroelektrikum ( $\alpha < 0$ ) unterhalb von  $T_C$  nach Glg. 2.1. (b-c) Betrachtung der freien Landauenergie am Phasenübergang erster ( $\beta < 0$ ) bzw. zweiter Ordnung ( $\beta > 0$ ) eines Ferroelektrikums ( $\alpha(T)$ , Glg. 2.1). (d-e) Schaltvorgang der Polarisation im Bild der freien Landauenergie für  $E_{FE} > 0$  und  $E_{FE} < 0$ . (f) Ferroelektrische P-E-Hysteresis als Resultat der partiellen Ableitung der freien Landauenergie nach der Polarisation (Glg. 2.7). Der durch die Koerzitivfelder begrenzte Bereich kleiner Feldstärken enthält unstete Lösungen und ist nur teilweise gezeigt (siehe dazu auch Abschnitt 4.4).

Wie die grafische Darstellung von Glg. 2.1 in Abb. 2.1a zeigt, resultiert ein negatives  $\alpha$  in einem Doppelbodenpotential der freien Energie. Um den Zustand niedrigster Energie einzunehmen, ist das System demzufolge gezwungen einen der beiden remanenten Polarisationszustände  $P_{r+}$  oder  $P_{r-}$  auszubilden.

Da  $\beta$  in realen Systemen jedoch nicht immer als positiv angenommen werden darf, sind bei der Temperaturabhängigkeit des PE-FE-Phasenübergangs zwei Fälle zu unterscheiden. Glg. 2.4 und Glg. 2.5 liefern die Lösungen der nicht-trivialen Nullstellensuche mittels Glg. 2.2 für  $\beta < 0$  bzw.  $\beta > 0$ .

$$\implies P^2 = \frac{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma C^{-1}(T - \Theta)}}{2\gamma} \mid \beta < 0, \frac{\partial^2 G}{\partial^2 P} > 0 \text{ (Übergang 1. Ordnung)} \quad (2.4)$$

$$\implies P^2 = \frac{\Theta - T}{\beta C} \mid \beta > 0, \frac{\partial^2 G}{\partial^2 P} > 0 \text{ (Übergang 2. Ordnung)} \quad (2.5)$$

Die grafische Darstellung dieses als Phasenübergang erster (Glg. 2.4) bzw. zweiter (Glg. 2.5) Ordnung bezeichneten Phänomens ist in Abb. 2.1b und c gezeigt. Während bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung das Doppelbodenpotential bei  $\Theta$  verschwindet, verbleiben bei einem Phasenübergang erster Ordnung dem negativen  $\beta$  geschuldete Nebenminima der freien

Energie erhalten. Dies hat zur Folge, dass nach Glg. 2.5 für einen Phasenübergang zweiter Ordnung die Polarisierung (Position des Minimums der freien Energie) mit steigender Temperatur graduell abnimmt, während bei einem Phasenübergang erster Ordnung (Glg. 2.4) die Anhebung der Nebenminima einen Sprung von einer endlichen Polarisierung auf Null verursacht. Die tatsächliche FE-PE-Übergangstemperatur  $T_C$  unterscheidet sich dabei von der CURIE-Temperatur und es gilt  $\Theta < T_C$ .

Ein besseres Verständnis der elektrisch messbaren Eigenschaften ferroelektrischer Materialien erhält man durch die Betrachtung der Auswirkung eines elektrischen Feldes  $E_{FE}$  auf das Doppelbodenpotential der freien Energie. Wie Abb. 2.1d und e zeigt, wird entsprechend der angelegten Polarität, durch eine Verzerrung des Potentials, der eine oder andere Polarisationszustand energetisch begünstigt. Mit steigender Feldstärke wird dabei aus einem zuvor globalen zunächst ein lokales Minimum bevor dieses dann gänzlich verschwindet. Das Umschalten der Polarisierung aus einem lokalen Minimum heraus kann demnach als thermisch aktivierter Prozess verstanden werden.

Durch Hinzunahme des externen elektrischen Feldes erhält man schließlich aus Glg. 2.2 den Zusammenhang zwischen  $P$  und  $E_{FE}$  und damit die P-E-Hysterese als eine makroskopisch messbare Größe der Ferroelektrika.

$$E_{FE} = P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4) \quad (2.6)$$

Abb. 2.1 f veranschaulicht diesen Zusammenhang durch eine grafische Auftragung von  $P$  über  $E_{FE}$  aus Glg. 2.6. Durch den Ausschluss von Bereichen, die lokale Maxima der freien Energie repräsentieren ( $\frac{\partial^2 G}{\partial^2 P} > 0$ ), und der direkten Verbindung der daraus resultierenden Unstetigkeiten erhält man die charakteristische Polarisierungshysterese ferroelektrischer Materialien.

Eine weitere messbare und charakteristische Eigenschaft ferroelektrischer Materialien ergibt sich bei einer genaueren Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi_{FE} (\approx \epsilon_{FE})$ , welche sich aus der zweiten Ableitung der freien Energie nach der Polarisierung ergibt.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial^2 P} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 = \frac{1}{\chi_{FE}}. \quad (2.7)$$

Im PE-Fall oberhalb  $\Theta$  ergibt sich aufgrund von  $P=0$  die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{FE}$  aus Glg. 2.7 zu

$$\chi_{FE}(T) = \frac{1}{\alpha(T)} = \frac{C}{T - \Theta} \mid T > \Theta, P = 0. \quad (2.8)$$

Daraus ergibt sich in der PE-Phase ein reziproker, als CURIE-WEISS-Gesetz bekannter Abfall der Suszeptibilität mit steigender Temperatur. Durch Einsetzen von Glg. 2.5 (Nullstellenlösung des Phasenübergangs 2. Ordnung) in Glg. 2.7 erhält man dem gegenüber die Temperaturabhängigkeit der FE-Phase für Temperaturen unterhalb von  $\Theta$  zu

$$\chi_{FE}(T) = \frac{C}{2(\Theta - T)} \mid T < \Theta, P \neq 0. \quad (2.9)$$

Hier zeigt sich der in Ferroelektrika zu beobachtende starke Anstieg der Suszeptibilität  $\chi_{FE}$  bei Annäherung an die CURIE-Temperatur und erklärt in Verbindung mit Glg. 2.8 das dort auftretende Suszeptibilitätsmaximum.

Eine allgemeinere Anwendung der LANDAU-Theorie auf ferroelektrische Phasenübergänge liefert die GINZBURG-LANDAU-Theorie ([36] und Referenzen darin). Im Gegensatz zur LANDAU-DEVONSHIRE-Theorie ist es mit diesem komplexeren Ansatz möglich auch Systeme

me wie bspw. polykristalline Dünnschichten zu betrachten. Diese Systeme können nicht mehr als unendlich ausgedehntes Volumen beschrieben werden und der Ordnungsparameter  $P$  kann nicht länger als homogen angenommen werden, so dass Randbedingungen an Oberflächen und eine örtliche Variation der Polarisierung dort Berücksichtigung finden müssen.

### Real messbare P-E-Hysteresen

Der aus Glg. 2.7 resultierende und in Abb. 2.1f illustrierte, nichtlineare Zusammenhang zwischen  $P$  und dem externen elektrischen Feld  $E_{FE}$  in einem Metall-Ferroelektrikum-Metall-Kondensator wird als P-E-Hysterese bezeichnet. Der qualitative Verlauf dieser Hysterese-schleifen ist von entscheidender Bedeutung für die Charakterisierung ferroelektrischer Materialien und unterstreicht erneut die namensgebende Analogie zum Ferromagnetismus.

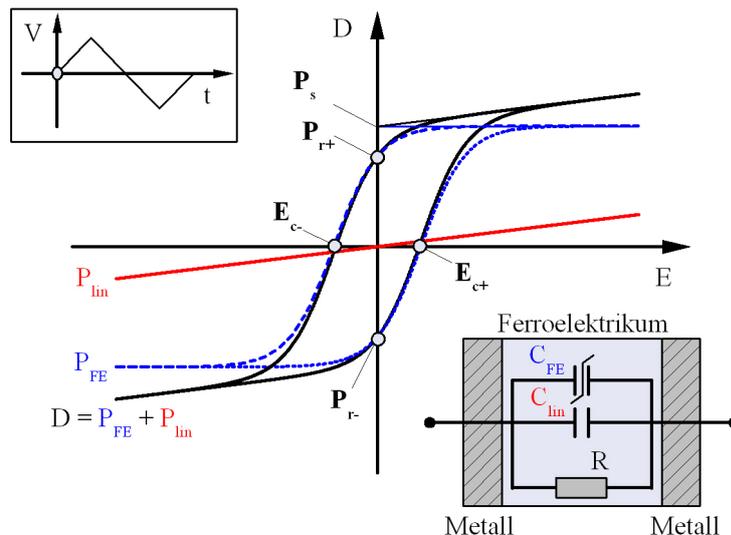
Ausgehend von einem linearen Dielektrikum im unendlich ausgedehnten Plattenkondensator lässt sich die skalare Definition der real messbaren Verschiebungsdichte  $D$  aus dem elektrischen Feldbeitrag im Vakuum und dem Polarisationsbeitrag des Dielektrikum  $P$  zusammensetzen. Im Falle eines Ferroelektrikums ist es allerdings notwendig diesen Polarisations-term um den Beitrag  $P_{FE}$  zu erweitern, um so den sich im angelegten elektrischen Feld ausrichtenden ferroelektrischen Domänen Rechnung zu tragen.

$$D = \varepsilon_0 E_{FE} + P = \varepsilon_0 E_{FE} + \varepsilon_0 \chi_{FE} E_{FE} + P_{FE}(E_{FE}) = \underbrace{\varepsilon_0 \varepsilon_{FE} E_{FE}}_{P_{lin}} + P_{FE}(E_{FE}) \quad (2.10)$$

Auch hier beschreibt  $\chi_{FE}$  die Suszeptibilität und  $\varepsilon_{FE} = 1 + \chi_{FE}$  die relative Dielektrizitätskonstante des Ferroelektrikums. Eine derartige Aufspaltung in einen linear vom angelegten elektrischen Feld abhängigen Polarisations-term  $P_{lin}$  und einen nicht linearen, die ferroelektrischen Eigenschaften beschreibenden Term  $P_{FE}$ , verdeutlicht, dass die aus der ersten Ableitung von  $P$  nach  $E_{FE}$  resultierende Dielektrizitätskonstante nun ebenfalls vom elektrischen Feld abhängt. Erst bei hohen Feldern, für die die Änderung des linearen Polarisationsanteil  $P_{lin}$  dominiert, nimmt  $\varepsilon_{FE}$  einen konstanten Wert an.

Abb. 2.2 verdeutlicht diesen Zusammenhang anhand einer grafischen Zerlegung der messbaren Verschiebungsdichte  $D$  (schwarze Kurve) in  $P_{lin}$  (rote Kurve) und  $P_{FE}$  (blaue Kurve). Im Idealfall ist dies gleichbedeutend mit der ebenfalls in Abb. 2.2 gezeigten Parallelschaltung eines linearen und eines ferroelektrischen Kondensators. Wie im Ersatzschaltbild mit dem Widerstand  $R$  angedeutet, können in realen Systemen Leckströme durch das Ferroelektrikum den gemessenen Verschiebestrom signifikant beeinflussen und müssen daher mitbetrachtet werden (siehe u.a. Abschnitt 4.1.1).

Ausgehend von einer negativen Vorpolarisation des Ferroelektrikums kann nun startend von einer negativen remanenten Polarisierung  $P_r$  die Hysterese gemäß des ebenfalls in Abb. 2.2 dargestellten Spannungssignals durchlaufen werden. Die schrittweise Erhöhung des elektrischen Feldes führt zunächst zu einer Neuorientierung einzelner Domänen. Ist keine Vorzugsrichtung der Domänen mehr dominant, verschwindet die nach außen messbare makroskopische Polarisierung und im Nulldurchgang der Polarisierung kann die Koerzitivfeldstärke  $E_{c+}$  abgelesen werden. In diesem Wendepunkt weist die P-E-Hysterese die höchste Steigung auf. Eine kleine Spannungsänderung führt hier zu einer hohen Anzahl schaltender Dipole. Wird die elektrische Feldstärke weiter erhöht, richten sich mehr und mehr Domänen in Feldrichtung aus. Dies geschieht solange bis alle schaltbaren Domänen ausgerichtet sind und die ferroelektrische Polarisierung  $P_{FE}$  in dem als spontane Polarisierung  $P_S$  bezeichneten Wert sättigt. Im



**Abbildung 2.2:** Exemplarische Darstellung der P-E-Hysterese eines Ferroelektrikums als Summe des linearen und ferroelektrischen Polarisationsanteils  $P_{\text{lin}}$  bzw.  $P_{\text{FE}}$ . Im Ersatzschaltbild wird das Ferroelektrikum durch eine Parallelschaltung eines linearen und eines ferroelektrischen Kondensators  $C_{\text{lin}}$  bzw.  $C_{\text{FE}}$  sowie eines Widerstands  $R$  repräsentiert. (Modellierung der P-E-Hysterese nach Glg. 2.17 für  $R=\infty$ ).

Falls der messbaren Verschiebungsdichte  $D$  resultiert jede weitere Erhöhung der elektrischen Feldstärke lediglich in einer feldinduzierten Polarisationserhöhung im Sinne des linearen Polarisationsanteils  $P_{\text{lin}}$ . In der Praxis erhält man durch Extrapolation dieses linearen Anteils im Ordinatenabschnittspunkt die spontane Polarisation  $P_S$ .

Fällt die elektrische Feldstärke anschließend wieder, kommt es noch vor Erreichen des feldfreien Falls  $E_{\text{FE}} = 0$  zu einem Rückschalten einzelner Domänen, so dass die im Ordinatenabschnittspunkt ablesbare remanente Polarisation  $P_r$  immer unterhalb der spontanen Polarisation  $P_S$  liegt ( $P_r/P_S < 1$ ). Der die Hysterese vervollständigende negative Feldverlauf kann analog behandelt werden.

Die bei der Beschreibung des Polarisationsverlaufs bereits erwähnten Schaltvorgänge ober- und unterhalb der Koerzitivfeldstärke resultieren in einer Abweichung von der für ein idealisiertes Ferroelektrikum zu erwartenden rechteckförmigen Hysterese ( $P_r/P_S = 1$ ). Ein unstetiger Polarisationsprung als Folge eines singulären Schaltvorgangs im Bereich der Koerzitivfeldstärke, wie es diese ideale Hysterese impliziert, ist in realen Multi-Domänen-Systemen daher nicht zu erwarten. Grenzflächen, auf Verunreinigungen basierende Störstellen sowie Kristalldefekte und -orientierung sind in den meist polykristallinen Materialien als Ursache für eine statistische Verteilung der Schaltvorgänge zu nennen.

Die Aufzeichnung der P-E-Hysterese zählt zu den wichtigsten Werkzeugen für die Beschreibung ferroelektrischer Materialien. Anders als bei der Charakterisierung ferromagnetischer Materialien setzt dies aber die Einbindung des zu untersuchenden Materials in eine MFM-Struktur voraus. Es gilt daher zu beachten, dass alle extrahierten Größen und daraus resultierende Folgerungen über die intrinsischen Eigenschaften des Ferroelektrikums immer im Kontext des gesamten Elektroden-Ferroelektrikum-Systems behandelt werden müssen. Neben den unterschiedlichen Austrittsarbeiten und Leitfähigkeiten der Elektrodenmaterialien spielen prozessbedingte Effekte wie Rauigkeit und parasitäre Grenzflächenschichten eine entscheidende Rolle bei der Charakterisierung des Gesamtsystems. Aufgrund der Vielzahl

der möglichen Depositionsverfahren und Prozessschritte ist deshalb gerade im Bereich der ferroelektrischen Dünnschichten die Vergleichbarkeit formal identischer Schichtstapel nicht immer gegeben.

### 2.1.2 Antiferroelektrika, Ferrielektrika und Relaxoren

Die charakteristischen Eigenschaften antiferroelektrischer (AFE) und ferrielektrischer (FERRI) Materialien sowie einer als Relaxor (R) bezeichneten Gruppe der Ferroelektrika ist im Kontext dieser Arbeit von besonderer Bedeutung. Diese Materialklassen zeigen unter gewissen Voraussetzungen eine feldinduzierte, ferroelektrische Polarisierung (Doppelschleife der P-E-Hysterese) und damit phänomenologisch ähnliches Verhalten (Abb. 2.3a-c). Auch ein direkter Übergang zwischen PE- und FE-Phase ist durch eine feldinduzierter Erhöhung der CURIE-Temperatur bereits beschrieben worden und äußert sich in einer vergleichbaren P-E-Charakteristik (Abb. 2.3d).

Um die möglichen Ursachen für das Auftreten einer derartigen Einschnürung der P-E-Hysterese im Koordinatenursprung der P-E-Charakteristik vollständig wiederzugeben, sollte an dieser Stelle jedoch auch ein als Alterung bezeichnetes Imprint-Verhalten ferroelektrischer Materialien (siehe auch Abschnitt 2.2.1) Erwähnung finden. Die Einschnürung der P-E-Hysterese eines gealterten Ferroelektrikums ist in Abb. 2.3e am Beispiel des BT illustriert [37,38].

Wie Kapitel 4 zeigt und weiter diskutiert, ist auch in den in dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen ein zusammensetzungs- und temperaturabhängiges Auftreten einer derartige Doppelschleifenhysterese zu beobachten. Im Verlauf dieser Arbeit wird diese P-E-Charakteristik bei der phänomenologischen Beschreibung vereinfacht als AFE-Verhalten bezeichnet. Wie im Folgenden gezeigt, muss der physikalische Ursprung dieses Phänomens jedoch differenziert betrachtet werden. Dabei gilt es zu beachten, dass selbst innerhalb eines Materialsystems der Übergang zwischen den möglichen Ursachen der Doppelschleifenhysterese oft fließend stattfindet und häufig aufgrund unzureichender struktureller Daten nach wie vor kontrovers diskutiert wird ([39,40] und Referenzen darin).

### Antiferroelektrizität und Ferrielektrizität

Wie auch die Ferroelektrizität findet die Antiferroelektrizität ihr namensgebendes Analogon im Magnetismus und wurde auf Basis dieser Annahme von KITTEL [41] im Jahre 1951 zunächst theoretisch vorhergesagt. Die Ausrichtung magnetischer Dipole in Antiferromagneten in Gegenwart eines Magnetfeldes dient hier als Vorbild der feldinduzierten Ausrichtung zunächst antiparallel angeordneter elektrischer Dipole in Antiferroelektrika.

AFE-Verhalten beschreibt demzufolge einen makroskopisch unpolaren Zustand der über das Anlegen eines elektrischen Feldes in einen polaren FE-Zustand überführt werden kann. Strukturell betrachtet weisen AFE-Materialien folglich eine unpolare, zentrosymmetrische Kristallstruktur auf. Die antiparallele Anordnung elektrischer Dipole ist dabei als eine alternierende Verschiebung von benachbarten Ionen zu verstehen, die zwar eine lokale Polarisierung ausbildet, insgesamt betrachtet jedoch in keiner spontanen Polarisierung im feldfreien Zustand resultiert.

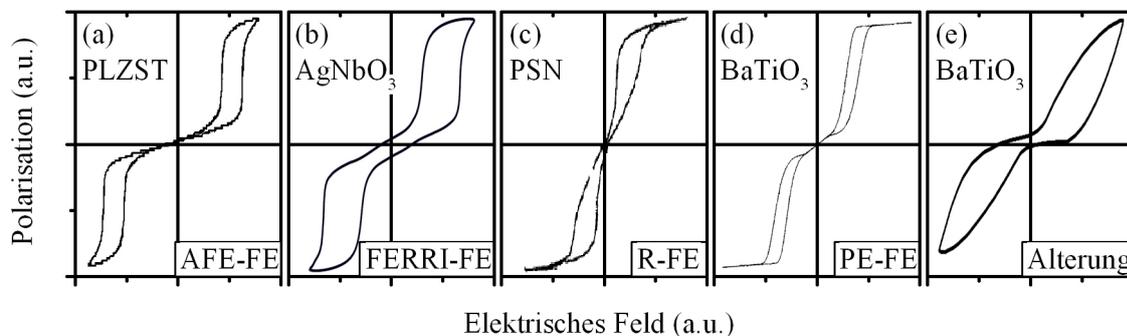
Dies äußert sich in der für AFE-Materialien typischen, remanenzfreien Doppelschleife der P-E-Hysterese (Abb. 2.3a). Der feldinduzierte Übergang in eine FE-Phase ist dabei durch einen sprunghaften Anstieg der Polarisierung gekennzeichnet. Bezogen auf den einzelnen Quadranten

der P-E-Darstellung ähnelt das hysteretische Verhalten dieses AFE-FE Übergangs folglich der ferroelektrischen P-E-Hysterese.

Klassische Vertreter der Antiferroelektrika aus der Gruppe der Perowskite sind das ausgiebig untersuchte Modellsystem PZ ([42] und Referenzen darin) bzw. der Zr-reiche Bereich des PZT-Phasendiagramm und dessen Modifikationen. Zu diesen mehrkomponentigen Modifikationen zählen beispielsweise die mit Sn und Nb (PNZST [43, 44]) oder mit Sn und La (PLZST [45, 46]) dotierten PZT-Systeme. Der feldinduzierte AFE-FE-Phasenübergang in PLZST dient in Abb. 2.3a zur Illustration der P-E-Doppelschleifenhysterese in perowskitbasierten Materialien. AFE-Verhalten ist jedoch auch in organischen Materialien ([47] und Referenzen darin) und Flüssigkeiten ([48] und Referenzen darin) sowie nicht-perowskitischen, inorganischen Materialien ([40] und Referenzen darin) vorzufinden.

Ferrielektrische Materialien können als unkompenzierte Antiferroelektrika betrachtet werden. Das heißt in der FERRI-Anordnung atomarer Dipole sind diese ebenfalls antiparallel angeordnet, besitzen jedoch unterschiedliche Dipolmomente. Anders als bei klassischen Antiferroelektrika tritt demzufolge eine kleine spontane Polarisation im feldfreien Zustand auf und eine nicht-zentrosymmetrische, polare Kristallstruktur ist vorauszusetzen. Das Anlegen eines externen Feldes führt wie bei Antiferroelektrika schließlich zu einer FE-Phasentransformation und resultiert phänomenologisch in der hier diskutierten Doppelschleife der P-E-Hysterese.

Obwohl der Begriff der Ferrielektrizität bereits im Jahre 1960 durch PULVARI [49] die erste Erwähnung fand, gibt es bisher nur eine begrenzte Anzahl Forschungsarbeiten und bekannte Materialien. Der in Abb. 2.3b zur Illustration genutzte FERRI-FE-Phasenübergang des  $AgNbO_3$  repräsentiert dabei den bisher bestuntersuchten Übergang dieser Art [50, 51]. Das Perowskit ( $Bi_{1/2}^{3+}Na_{1/2}^{1+}TiO_3$ (BNT) [52] und einige Multilagenflüssigkristalle [53] können als weitere Beispiele ferrielektrischer Systeme angeführt werden.



**Abbildung 2.3:** Qualitative Reproduktion einer P-E-Doppelschleifenhysterese als Resultat des feldinduzierten (a) AFE-FE Übergangs in  $Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.85}Sn_{0.13}Ti_{0.02})O_3$  [45], (b) FERRI-FE Übergangs in  $AgNbO_3$  [54], (c) R-FE Übergangs in  $Pb(Sc_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+})O_3$  [55], (d) PE-FE Übergangs in  $BaTiO_3$  bei  $\Theta$  [56] und (e) dessen feldinduzierter Dipolorientierung im gealterten Zustand [57].

## Relaxoren

Eine in den 1950er Jahren entdeckte und durch eine Vielzahl noch nicht vollständig verstandener Eigenschaften ausgezeichnete Untergruppe der Ferroelektrika bilden die Relaxoren ([58] und Referenzen darin). Die hohe Unordnung und atomaren Defektdipole dieser Systeme erlauben die Ausbildung einer lokalen, spontanen Polarisation in einer zwar leicht polarisierbaren, ansonsten jedoch nicht-polaren Matrix. Prominente Vertreter dieser Relaxor-

Ferroelektrika sind die  $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_2$ -basierten<sup>2</sup> Perowskite. Das hochgradig fehlgeordnete  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ -System (PMN) wird zusammen mit dessen durch Dotierung weiter modifizierten Varianten dabei häufig als Prototyp-Relaxor angeführt ([59] und Referenzen darin). Aber auch bezüglich der A-Gitterplätze ungeordneten Perowskite, wie beispielsweise das  $\text{Pb}_{1-3x/2}^{2+}\text{La}_x^{3+}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ -System (PLZT) sowie dessen B-Gitterplatz Modifikationen, können die Eigenschaften eines Relaxors aufweisen ([60] und Referenzen darin). In Abhängigkeit von der La-Konzentration und der Besetzung der B-Gitterplätze kann in diesen PZT-basierten Systemen jedoch sowohl ein R-Verhalten [61], als auch ein in phänomenologisch sehr ähnlicher AFE-Verhalten [46] beobachtet werden.

Das physikalische Verständnis der Relaxor-Materialien ist nach wie vor Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen. Den Ursprung der zusammensetzungs- und temperaturabhängigen Polarisation dieser Materialien vermutet man in der Ausbreitung polarer Nanoregionen (PNR), wie sie erstmalig von BURNS und DACOL [62] im Jahre 1983 vorgeschlagen wurden.

Weiterführende strukturelle Untersuchungen konnten zeigen, dass die PNRs der Relaxor-Materialien die Symmetriebrechung ferroelektrischer Systeme aufweisen und damit in der Lage sind eine Polarisation in der sie umgebenden Kristallmatrix zu influenzieren ([63] und Referenzen darin). Während bei tiefen Temperaturen und steigender Polarisierbarkeit damit annähernd klassisches FE-Verhalten in Relaxoren zu beobachten ist, werden die langreichweitigen Wechselwirkungen mit steigender Temperatur jedoch schwächer und ein makroskopisches FE-Verhalten kann aufgrund der stärker werdenden thermischen Dipolfuktuationen nicht mehr beobachtet werden. Es kommt zu einem Ferroelektrikum-Relaxor Übergang (FE-R). Nichtsdestotrotz bleiben die PNRs in dieser R-Phase über einen großen Temperaturbereich stabil und erst mit weiter steigender Temperatur kommt es zu einem Übergang in eine PE-Phase. Bei diesem diffusen R-PE Übergang zeigen Relaxoren ein hohes, aber auch sehr breites Maximum in  $\epsilon_{\text{FE}}(\text{T})$ . Sowohl die Höhe dieses Maximum, als auch die Temperatur bei der es auftritt zeigt eine starke Abhängigkeit von der Frequenz des extern angelegten Feldes. Diese namensgebende Eigenschaft der Relaxoren wird als ein Anzeichen einer Vielzahl von Relaxationsprozessen mit unterschiedlichen Zeitskalen verstanden ([60] und Referenzen darin).

Im Kontext dieser Arbeit ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass auch eine große Anzahl an Defektdipolen nicht notwendigerweise die Eigenschaften eines Relaxor-Ferroelektrikums hervorrufen. Das Verhalten von Defektdipole in einer nur schwach polarisierbaren dielektrischen Kristallmatrix wurde in diesem Zusammenhang bereits mehrfach diskutiert ([64] und Referenzen darin). Dabei konnte gezeigt werden, dass selbst bei sehr tiefen Temperaturen und im Bereich der Löslichkeitsgrenze der Defekte keine weitreichenden Wechselwirkungen zwischen diesen Defekte auftreten und damit kein konjugiertes FE-Verhalten möglich ist.

Ein makroskopisches FE-Verhalten, wie es in Relaxor-Ferroelektrika bei tiefen Temperaturen zu beobachtet ist, ist folglich immer an eine stark polarisierbare Kristallmatrix bzw. an die Eigenschaften eines „beginnenden“<sup>3</sup> Ferroelektrikums geknüpft. Sind diese Randbedingungen jedoch erfüllt, fungieren Defektdipole als Nukleationskeim einer FE-Phase und sind damit entscheidend an der Ausbildung einer spontanen Polarisation in diesen Materialien beteiligt. Ferroelektrika und Relaxor-Ferroelektrika dürfen daher nicht als sich gegenseitig ausschließende Erscheinungen betrachtet werden.

<sup>2</sup>in diesen fehlgeordneten Perowskiten werden die B-Gitterplätze durch aliovalente Kationen B' und B'' zufällig besetzt.

<sup>3</sup>engl. incipient ferroelectric

Im Bezug auf die Ausbildung einer Doppelschleifen-Hysterese in Relaxor-Materialien ist ein Temperaturbereich in der R-Phase anzunehmen, in dem sich die PNRs in einem externen Feld zwar ausrichten lassen, sich insgesamt jedoch keine stabile remanente Polarisation ausbildet. Erst mit sinkender Temperatur kondensiert einer der Polarisationszustände und eine metastabile FE-Phase kann beobachtet werden.

Ein derartiger, feldinduzierter Übergang von polaren Mikrodomänen zu polaren Makrodomänen wurde unter anderem in den Relaxoren  $Pb(Sr_{1/2}^{3+}Ta_{1/2}^{5+})O_3$  (PST) [65, 66],  $Pb(Sr_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+})O_3$  (PSN) [55], PMN-PbTiO<sub>3</sub> [67] sowie dessen Modifikation mit  $Pb(In_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+})O_3$  (PIN) [68] und der Gruppe der BNT-Relaxoren [69,70] beobachtet und manifestiert sich in einer der AFE-Doppelschleifenhysterese sehr ähnlichen P-E-Charakteristik (Abb. 2.3c).

Wie im Zusammenhang mit dem PLZT-System erwähnt, ist eine genaue Klassifizierung dieses Übergangs jedoch nicht trivial. So kann beispielsweise im Relaxor-System BNT neben einer klassischen FE-Phase zusätzlich eine unkompenzierte AFE-Phase (FERRI) beobachtet werden. Damit ist das BNT-System genau genommen nicht als „Relaxor-Ferroelektrika“ sondern als „Relaxor-Ferrielektrika“ einzustufen ([39] und Referenzen darin). Das PIN-System weist demgegenüber neben der R-Phase eine klassische AFE-Phase auf und ist folglich ein „Relaxor-Antiferroelektrika“ ([40] und Referenzen darin). Berücksichtigt man des Weiteren noch das Phänomen der Alterung in diesen Systemen, so muss in einem Materialsystem nicht selten gleich zwischen drei Ursachen für die Entstehung einer Doppelschleifenhysterese unterschieden werden. Diese Beispiele verdeutlichen noch einmal die Komplexität der in diesem Abschnitt beschriebenen Klassifizierung feldinduzierter FE-Phasenübergänge und bilden eine wichtige Grundlage für die Beurteilung der hier untersuchten, neuen Materialklasse.

### 2.1.3 Herstellungsverfahren ferroelektrischer Dünnschichten

Die Integration ferroelektrischer Materialien in der Mikroelektronik bzw. Nanotechnologie erfordert den Einsatz dünnster Schichten. Neben der Mikroelektronik führt auch die fortschreitende Miniaturisierung im Bereich der Sensorik und Aktorik zu Forschungs- und Entwicklungsbemühungen auf diesem Gebiet. Allem voran steht dabei die Entwicklung geeigneter Verfahren für die Abscheidung dünner Schichten mit kontrollierbarer und damit nach wie vor ferroelektrischer Zusammensetzung.

#### Chemische Flüssigphasenabscheidung

Bei den unter dem Oberbegriff chemische Flüssigphasenabscheidung (CSD<sup>4</sup>) zusammengefassten Dünnschichttechnologien wird zunächst eine Präkursorlösung der Kationen des meist oxidischen Zielsystems auf die Substratoberfläche aufgeschleudert bzw. in einem Tauchbad aufgebracht. In der sich anschließenden, schrittweisen, thermischen Nachbehandlung werden sukzessive die Stadien der Trocknung, Pyrolyse und Kristallisation bzw. Verdichtung durchlaufen.

Im Vergleich zu der nachfolgend erläuterten physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung ist die chemische Flüssigphasenabscheidung nicht auf Vakuumprozessführung angewiesen und daher als schnelles und kostengünstiges Verfahren vor allem in der universitären Forschung angesiedelt. Der wohl größte Teil wissenschaftlicher Abhandlungen auf dem Gebiet der ferroelektrischen Dünnschichten basiert daher auf mittels CSD erzeugten Perowskiten, de-

---

<sup>4</sup>engl. chemical solution deposition.

ren Schichtdicke in der Regel jedoch einen 3-stelligen Nanometer-Bereich nicht unterschreitet ([71] und Referenzen darin). Das Aufschleudern von Materialien wie PZT oder SBT und deren Integration in mikroelektronische Bauelemente ist jedoch prinzipiell möglich. Bei einer vergleichenden Studien bezüglich des Einsatzes von CSD- und CVD<sup>5</sup>-PZT in FRAM-Kondensatoren wurden allerdings deutliche Nachteile der mittels CSD erzeugten Schichten bezüglich Datenhaltung und maximal erreichbarer, remanenter Polarisation aufgezeigt [9]. Perspektivisch ist aufgrund der Beschränkung auf planare Strukturen und der unzureichenden Schichtdickenkontrolle der Einsatz von CSD in stark skalierten Bauelementen ohnehin fraglich.

### Chemische Gasphasenabscheidung

Basierend auf der Reaktion oder Dekomposition eines oder mehrerer Präkursoren aus der Gasphase können mit Hilfe des CVD-Verfahrens bei niedrigem Druck und vergleichsweise hohen Substrattemperaturen ( $\sim 600$  °C) amorphe, kristalline bis hin zu epitaktischen Schichten abgeschieden werden. Eine weitere Unterteilung kann anhand der Prozessführung bzw. der verwendeten Präkursoren getroffen werden. So gibt es die plasmagestützten PECVD<sup>6</sup>-Verfahren und das große Feld der auf metallorganischen Präkursoren basierenden MOCVD<sup>7</sup>.

Einen Grenzfall des CVD-Verfahrens bildet die ALD. Der sequentielle Einsatz sowie der selbstlimitierende Wachstumsprozess der verwendeten Präkursoren ermöglicht eine Schichtdicken- und Zusammensetzungskontrolle im Bereich atomarer Monolagen. Die auch in dieser Arbeit eingesetzte thermische ALD von Übergangsmetalloxiden basiert auf der selbstlimitierenden Chemisorption eines Metallkomplexes und der anschließenden Oxidation mittels Wasserdampf, Sauerstoff oder Ozon. Das Schichtwachstum und der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus werden demnach in erster Linie von der Wahl des Präkursors und des verwendeten Oxidanten beeinflusst.

Speziell in der Mikroelektronik finden sowohl CVD-, als auch ALD-Verfahren ein breites Anwendungsfeld. Die konforme Abscheidung und exakte Schichtdickenkontrolle stehen bei ihrem Einsatz in der Halbleiterfertigung im Vordergrund. Auch im speziellen Fall der ferroelektrischen Speichertechnologien ist das MOCVD-Verfahren die Methode der Wahl [9]. Für zukünftige Speichergenerationen ist aufgrund der fortschreitenden Schichtdickenskalierung des Ferroelektrikums und dessen Integration in 3-dimensionale Strukturen davon auszugehen, dass die Wahl einer geeigneten Dünnschichttechnologie weiter an Bedeutung gewinnt (siehe auch Abschnitt 2.2.1 und 5.1.3). Stoßen dann auch konventionelle CVD-Verfahren bezüglich des zu beschichtenden Aspektverhältnisses an ihre Grenzen, ist letztendlich die Entwicklung und Einführung geeigneter ALD-Prozesse zwingend erforderlich. Aufgrund der deutlich komplexeren Entwicklung geeigneter ALD-Präkursoren steht dieses Vorhaben noch am Anfang.

### Physikalische Gasphasenabscheidung

Alle Dünnschichttechnologien deren Schichtwachstum auf der Kondensation eines Materialdampfes im Vakuum basiert, werden in der großen Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD<sup>8</sup>) zusammengefasst. Eine weitere Unterteilung erfolgt hauptsächlich

<sup>5</sup>engl. chemical vapor deposition.

<sup>6</sup>engl. plasma enhanced chemical vapor deposition

<sup>7</sup>engl. metal organic chemical vapor deposition.

<sup>8</sup>engl. physical vapor deposition.

anhand der verwendeten Methodik, die eine Überführung des Feststoffes in die Gasphase ermöglicht. Dies kann für das als Target bezeichneten Ausgangsmaterial durch Kathodenzerstäubung, Elektronenstrahl, Laser, Lichtbogenentladung oder auch thermisch erfolgen. Da das Schichtwachstum selbst aber nicht durch eine thermisch aktivierte Reaktion bestimmt wird, können PVD-Prozesse bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ( $\sim$  RT) betrieben werden.

Anders als bei der stark von der Präkursorentwicklung abhängigen chemischen Gasphasenabscheidung, sind physikalische Bedampfungsverfahren nur selten durch die Verfügbarkeit geeigneter Ausgangsmaterialien eingeschränkt. Gerade in der Grundlagenforschung und speziell bei der Untersuchung neuer Materialkombinationen und Dotierstoffen werden deshalb vorwiegend PVD-Verfahren eingesetzt.

Im Bereich ferroelektrischer Dünnschichten ist dies nicht anders. So basiert ein großer Teil der wissenschaftlichen Untersuchungen zu dünnen Ferroelektrika auf mittels PVD erzeugten Proben. Speziell mit der ebenfalls zu den PVD-Verfahren zählenden Molekularstrahlepitaxie (MBE<sup>9</sup>) konnten große Fortschritte bei der Herstellung ferroelektrischer Schichten im Sub-Nanometer-Bereich erzielt werden [72].

### 2.1.4 Dünnschichteigenschaften ferroelektrischer Materialien

Für eine praktische Anwendung dünner Ferroelektrika ist eine genaue Kenntnis der Auswirkungen einer Schichtdickenreduktion auf die ferroelektrischen Eigenschaften zwingend erforderlich. Bei der Skalierung des FRAM ist beispielsweise die Schichtdickenabhängigkeit von  $P_r$ ,  $E_c$  und  $\Theta$  für die Funktionalität des Speicherkonzepts ein entscheidender Faktor [73]. Jedoch auch aus Sicht der Grundlagenforschung ist ein genaueres Verständnis der räumlichen Dimensionierung des Phänomens Ferroelektrizität ein interessanter Aspekt und daher Hauptschwerpunkt vieler jüngerer Forschungsbemühungen in diesem Bereich ([74, 75] und Referenzen darin).

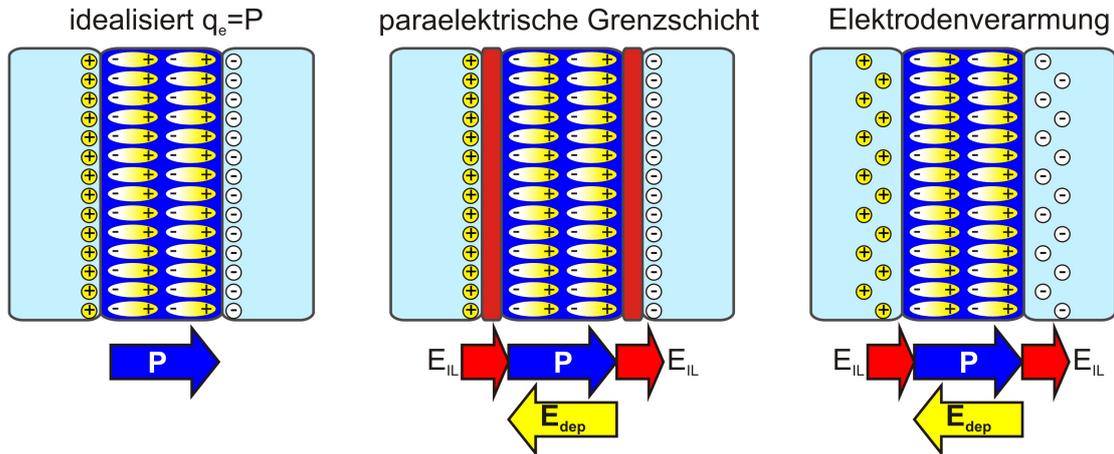
Aufgrund der Komplexität dieses Themas und der in der Literatur nach wie vor kontrovers geführten Diskussion, werden im Folgenden hauptsächlich die für eine praktische Anwendung wichtigsten Eigenschaften schichtdickenskalierter Ferroelektrika zusammengefasst. Eine laterale Dimensionierung wird hingegen nicht betrachtet. Vorab ist es an dieser Stelle hilfreich einige Charakteristika der Ferroelektrizität erneut zu betrachten, die eine hohe Sensitivität gegenüber einer räumlichen Einschränkung bereits implizieren:

- Ferroelektrizität nimmt ihren Ursprung in jeder einzelnen Elementarzelle eines kristallinen Materialsystems, ist als kooperatives Phänomen jedoch gleichsam auf das Vorhandensein eines gewissen Volumens angewiesen.
- Ferroelektrizität resultiert, wie in Abschnitt 2.1.1 ausgeführt, aus einer Symmetrierniedrigung bzw. Verzerrung einer höher symmetrischen Phase. Strukturelle Spannungen und Polarisation sind folglich gekoppelt. Speziell in Dünnschichten und Nanopartikeln spielen Filmspannungen bzw. Grenz- und Oberflächenspannungen eine entscheidende Rolle und nehmen damit Einfluss auf das FE-Verhalten.
- Die Grenzfläche zwischen Elektrode und Ferroelektrikum ist weder strukturell noch chemisch perfekt und kann in einer von den Volumeneigenschaften abweichenden Grenzflächenschicht mit endlicher Ausdehnung resultieren (Abb. 2.4, Mitte). Auch die Kompensation der Oberflächenladung des Ferroelektrikums durch eine reale Elektrode ist nie

---

<sup>9</sup>eng. molecular beam epitaxy

ideal und wird durch eine für das Elektrodenmaterial charakteristische Abschirmlänge begrenzt (Abb. 2.4, rechts). Als Folge dessen kommt es zur Ausbildung einer paraelektrischen Grenzflächenschicht und eines Depolarisationsfeldes  $E_{\text{dep}}$  im Ferroelektrikum. Bezugnehmend auf eine verminderte Permittivität oder auch fehlende FE-Eigenschaften werden diese Grenzschichten in der Literatur häufig als Totschichten<sup>10</sup> bezeichnet [76]. Da die Ausdehnung dieser Totschichten weitestgehend schichtdickenunabhängig ist, gewinnen sie mit sinkender Schichtdicke des Gesamtsystems stetig an Bedeutung.



**Abbildung 2.4:** Illustration der idealisierten (links), der durch eine paraelektrische Grenzschicht (Mitte) bzw. Elektrodenverarmung (rechts) beeinflussten Ladungskompensation eines MFM-Kondensators.

### Remanente Polarisation

Eine Vielzahl theoretischer und auch einige experimentelle Arbeiten befassen sich mit dem in obiger Aufzählung erstgenannten Punkt. Die Frage nach dem ultimativen Skalierungslimit der Ferroelektrizität lässt sich dabei aber nicht ohne weiteres beantworten. Eine Vielzahl zuvor postulierter Skalierungsgrenzen wurden später revidiert und nach unten korrigiert ([77] und Referenzen darin). Zuletzt gelang FONG et al. [78] der anhand theoretischer Arbeiten [79] vorhergesagte Nachweis ferroelektrischen Verhaltens in einer drei Einheitszellen überspannenden Dünnschicht des PT. Basierend auf diesen Beobachtungen erscheint eine Diskussion des intrinsischen Skalierungslimits für den Anwendungsfall eines ferroelektrischen Speichers irrelevant.

Auch der als zweites genannte Aspekt der Spannungszustände in dünnen Schichten ist Gegenstand vieler theoretischer Modellierungsbemühungen. Dabei konnten jedoch speziell einige experimentelle Arbeiten großes Aufsehen erregen. Während i.d.R. eine unter Spannung stehende Dünnschicht die Ausbildung einer FE-Phase erschwert, konnte durch die Arbeitsgruppe von SCHLOM der gegenteilige Effekt nachgewiesen werden. So konnte gezeigt werden, dass erst die Verspannung einer dünnen, epitaktischen Schicht des  $\text{SrTiO}_3$  (STO), Ferroelektrizität in diesem ansonsten paraelektrischen Material ermöglicht [72]. Ein materialsystemübergreifendes Skalierungslimit der Ferroelektrizität kann folglich auch anhand des Spannungszustands dünner Schichten nicht gegeben werden.

Fakt ist jedoch, dass mit abnehmender Dicke des Ferroelektrikums i.d.R. auch eine Abnahme der remanenten Polarisation zu beobachten ist [9, 10]. Folglich sei an dieser Stelle

<sup>10</sup>engl. dead layers

darauf hingewiesen, dass die bisher diskutierten Punkte zwar keine intrinsische Limitationen aufzeigen und die Möglichkeit implizieren Ferroelektrizität in der Skala von Einheitszellen zu erhalten, jedoch gleichsam als epitaktische mittels MBE erzeugte Spezialfälle einzustufen sind.

Letztgenannter und in Abb. 2.4 illustrierter Punkt der oben angeführten Aufzählung tritt als extrinsische Erscheinung in den meisten Ferroelektrikum-Metall oder Ferroelektrikum-Halbleiter Kontakten auf und ist daher immer als mögliche Erklärung für die auftretenden Dünnschichtigenschaften bzw. als ergänzendes Phänomen in Betracht zu ziehen [80, 81]. Die elektrischen Auswirkungen einer paraelektrischen und damit parasitären Schicht in Reihenschaltung mit dem Ferroelektrikum können analytisch beschrieben werden und soll im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert werden.

In einem idealisierten Kontakt zwischen Metall und Ferroelektrikum kommt es zu einer vollständigen Kompensation der Oberflächenladungsdichte  $P$  durch die sich direkt an der Grenzfläche befindlichen freien Ladungsträger  $q_e$  der Elektrode.

$$E_{FE} = \frac{q_e + P}{\epsilon_{FE}\epsilon_0} = 0 \mid q_e = -P \quad (2.11)$$

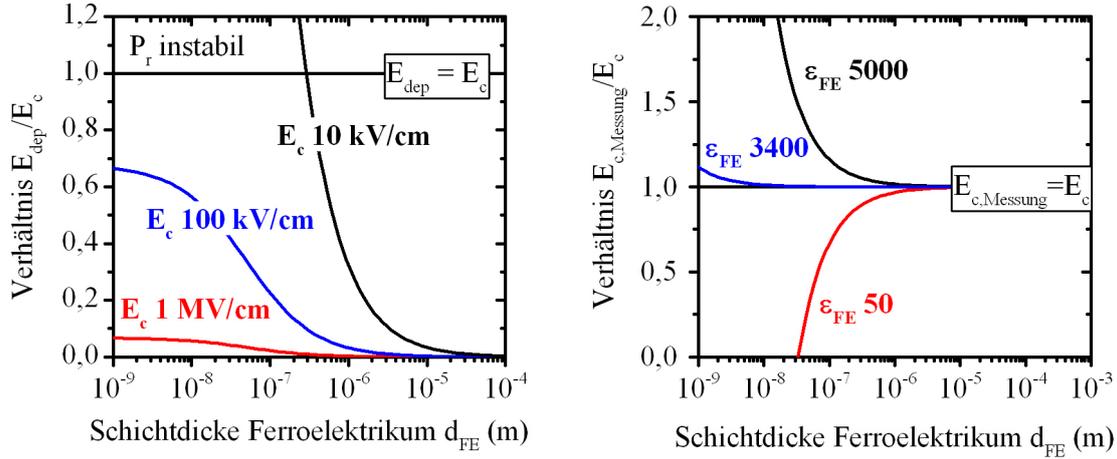
Im Grenzfall eines Ferroelektrikums im Vakuum fehlt diese Ladungskompensation vollständig und das Feld im Ferroelektrikum ist nicht länger null, sondern der Polarisation entgegen gerichtet. Das auf diese Weise maximal erreichbare Depolarisationsfeld  $E_{dep}$  kann damit für  $q_e=0$  aus Glg. 2.11 berechnet werden. In allen realen Systemen ist weder der eine noch der andere Grenzfall gegeben. Es kommt, wie in Abb. 2.4 gezeigt, stattdessen zu einer Elektrodenverarmung oder zu einer parasitären Zwischenschicht. Diese paraelektrische Grenzflächenschicht kann durch eine Schichtdicke  $d_{IL}$  und eine Permittivität  $\epsilon_{IL}$  beschrieben werden.  $E_{dep}$  kann folglich aus dem kapazitiven Spannungsteiler der paraelektrischen Grenzflächenschicht und dem Ferroelektrikum berechnet werden.

$$E_{dep} = \frac{P}{\epsilon_{FE}\epsilon_0} \left(1 + \frac{\epsilon_{IL}d_{FE}}{\epsilon_{FE}d_{IL}}\right)^{-1}. \quad (2.12)$$

$E_{dep}$  ist dabei umso höher je höher die Polarisation bzw. je ungünstiger dieser kapazitive Spannungsteiler ausfällt. Ausgehend von einem vereinfachten System mit den schichtdickunabhängigen Parametern  $P$ ,  $\epsilon_{FE}$ ,  $\epsilon_{IL}$  und  $d_{IL}$  ist der Spannungsteiler und folglich  $E_{dep}$  nur noch von  $d_{FE}$  selbst abhängig. Abb. 2.5 (links) illustriert diesen Zusammenhang für drei Beispielsysteme. Gezeigt ist das Verhältnis zwischen  $E_{dep}$  und  $E_c$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_{FE}$  für verschiedenen  $E_c$ . Erreicht  $E_{dep}$  mit steigendem  $d_{FE}$  einen gewissen Anteil von  $E_c$  oder übersteigt dieses sogar, ist die Stabilität des Polarisationszustands gefährdet und eine Abnahme der remanenten Polarisation bzw. im Anwendungsfall des kondensatorbasierten FRAM des Speicherfensters und der Datenhaltung zu erwarten (siehe Abschnitt 2.2.1). Im Kontext der in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist anzumerken, dass ein hohes  $E_c$ , wie Abb. 2.5 weiter zeigt, in diesem Fall von Vorteil ist. Selbst für die Annäherung an den Grenzfall  $q_e \rightarrow 0$  und  $d_{FE} \rightarrow 0$  (Glg. 2.11 und 2.12) kann für das Modellsystem ( $E_c = 1 \text{ MV/cm}$ ,  $P = 30 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ) das Überschreiten von  $E_c$  durch  $E_{dep}$  verhindert werden.

## Koerzitivfeld

Seit über 50 Jahren wird die Schichtdickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  in Dünnschichtferroelektrika mit dem semi-empirischen Skalierungsgesetz  $E_c(d_{FE}) \propto d_{FE}^{-2/3}$  beschrie-



**Abbildung 2.5:** Schichtdickenabhängigkeit von  $E_{\text{dep}}/E_c$  für verschiedenen  $E_c$  nach Glg. 2.12 (links) bzw. von  $E_{c,\text{Messung}}/E_c$  für verschiedenen  $\epsilon_{\text{FE}}$  nach Glg. 2.13 (rechts). Modellsystem mit schichtdickennunabhängiger, paraelektrischer Grenzflächenschicht:  $P = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $d_{\text{FE}}$  variabel,  $d_{\text{IL}} = 1 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{IL}} = 100$ , ( $\epsilon_{\text{FE}} = 5000$ ,  $E_c = 100 \text{ kV}/\text{cm}$ ).

ben. Dieses aus den Untersuchungen am BT und Triglycinsulfat (TGS) als JANOVEC-KAY-DUNN (JKD) bekanntgewordene Gesetz ist ein häufig beobachteter Verlauf von  $E_c$  mit abnehmender Schichtdicke [82, 83]. Der Anstieg von  $E_c$  wird dabei auf die in dünnen Schichten limitierte Dimensionalität des Domänenwachstums und eine höhere Nukleationsenergie zurückgeführt. Es ist interessant anzumerken, dass das in Abschnitt 3.2.3 diskutierte Phänomen eines verzögerten Kristallisationsverhaltens in dünnen Schichten kinetisch mit der hier diskutierten Thematik vergleichbar ist.

Eine weitere Einflussnahme der in diesem Abschnitt beschriebenen Reihenschaltung aus einer paraelektrischen und einer ferroelektrischen Kapazität zeigt sich jedoch auch in der Schichtdickenabhängigkeit von  $E_c$ . Aufgrund des kapazitiven Spannungsteilers kommt es zu einer Diskrepanz zwischen der tatsächlichen Koerzitivfeldstärke  $E_c$  und der gemessenen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,\text{Messung}}$ .

$$E_{c,\text{Messung}} = (E_c - E_{\text{dep}}) \left(1 + \frac{\epsilon_{\text{FE}} d_{\text{IL}}}{\epsilon_{\text{IL}} d_{\text{FE}}}\right) \quad (2.13)$$

Der auch in  $E_{\text{dep}}$  (Glg. 2.12) enthaltene kapazitive Spannungsteiler bewirkt dabei zwei gegenläufige Effekte. Zum einen erniedrigt er  $E_{c,\text{Messung}}$  aufgrund der den Schaltvorgang unterstützenden Wirkung von  $E_{\text{dep}}$ , zum Anderen erhöht er  $E_{c,\text{Messung}}$  durch den zusätzlichen Spannungsabfall in der paraelektrischen Grenzflächenschicht. Durch Einsetzen von Glg. 2.12 in Glg. 2.13. ergibt sich folglich der Verlauf der Schichtdickenabhängigkeit von  $E_{c,\text{Messung}}$ . Das Verhältnis zwischen der  $E_{\text{dep}}$  bestimmenden Polarisation  $P$  und der  $E_{\text{dep}}$  nur geringfügig beeinflussenden Permittivität des Ferroelektrikums  $\epsilon_{\text{FE}}$  ist damit für den Verlauf der Schichtdickenabhängigkeit entscheidend. Wie Abb. 2.5 (rechts) erneut anhand dreier Modellsysteme illustriert, ist bei gleichbleibender Polarisation  $P$  mit steigendem  $\epsilon_{\text{FE}}$  ein Übergang von einem in der praktischen Messung unterschätzten zu einem überschätzten  $E_c$  zu beobachten. Die Notwendigkeit dieser Korrektur des Koerzitivfeldes wurde von DAWBER et al. [81] vorgeschlagen und konnte erfolgreich dazu eingesetzt werden das empirische  $E_c(d_{\text{FE}}) \propto d_{\text{FE}}^{-2/3}$  Gesetz besser an den experimentellen Befund in vielen Materialien anzupassen. Für Ferroelektrika mit vergleichsweise geringer Permittivität, wie es bspw. für die in dieser Arbeit

untersuchten Materialsysteme der Fall ist, kann dies bedeuten, dass ein Anstieg des intrinsischen  $E_c$  mit fallender Schichtdicke zwar stattfindet, aufgrund der Abnahme von  $E_{c, \text{Messung}}$  jedoch nicht beobachtet werden kann.

## 2.2 Ferroelektrische Speicher

Im Bereich der Mikroelektronik werden ferroelektrische Dünnschichten vorwiegend in Speicherbauelementen eingesetzt. Hier ist zunächst die grundlegende Unterscheidung zwischen flüchtigen und nichtflüchtigen Speichertechnologien zu treffen. Im Falle flüchtiger Speicheranwendung beschränkt sich das potentielle Anwendungsfeld eines ferroelektrischen Materials vorwiegend auf das eines linearen Dielektrikums. D.h. man bedient sich ausschließlich der an ihrem Phasenübergang hohen Permittivität ferroelektrischer Materialien. Der Einsatz eines Ferroelektrikums wie BaSrTiO<sub>3</sub> (BST) oder auch des auf der Schwelle zur Ferroelektrizität befindlichen STO als Gate- oder Kondensatordielektrikum erscheint daher vielversprechend ([84] und Referenzen darin). Das hohe Aspektverhältnis und die niedrigen Betriebsspannungen aktueller DRAM-Speicherkondensatoren sowie die aktuellen Dimensionen integrierter MIS-FETs<sup>11</sup> machen für dieses Anwendungsgebiet eine drastische Schichtdickenskalierung des Ferroelektrikums jedoch zwingend erforderlich. Unter Anderem aufgrund der in Abschnitt 2.1.4 behandelten Skalierungsproblematik ferroelektrischer Dünnschichten und der nicht selten erforderlichen Integration alternativer Elektrodenmaterialien wurde ein auf diesem Ansatz basierendes Produkt bisher nicht demonstriert.

Eine weitaus erfolgreicherer Anwendungsfeld der Ferroelektrika findet sich im Gebiet der nichtflüchtigen Halbleiterspeicher. Wie in Abschnitt 2.1.4 bereits erwähnt, können ferroelektrische Materialien aufgrund der von ihrer Spannungsvorgeschichte abhängigen elektrischen Eigenschaften als digitale Datenspeicher genutzt werden. Die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes größer  $E_c$  definierbare positive oder negative remanente Polarisation  $P_{r\pm}$  der ferroelektrischen Dünnschicht dient dabei als Informationsträger. Folglich sind für diese nichtflüchtigen Speicheranwendungen vor allem die polaren Eigenschaften  $P_r$  und  $E_c$  der FE-Materialien von Interesse. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, dass dieses vergleichsweise kleine Anwendungsfeld, damit als einziges auch tatsächlich auf die ferroelektrischen Eigenschaften dieser Materialien angewiesen ist. Alle anderen Anwendungen nutzen lediglich die für gewöhnlich hohe Permittivität oder die piezoelektrischen und nichtlinearen, elektrooptischen Eigenschaften dieser Materialklasse und sind damit nicht spezifisch auf Ferroelektrika beschränkt [6].

Für eine sinnvolle Implementierung ferroelektrischer Speicher ist jedoch auch hier die Schichtdickenskalierung der Ferroelektrika von entscheidender Bedeutung. Nur so können hohe Speicherdichten und niedrige Betriebsspannungen im FRAM realisiert werden. Neben dieser Skalierungsproblematik ist die nur begrenzte CMOS-Kompatibilität der i.d.R. eingesetzten Perowskit-Ferroelektrika und ihrer Elektrodensysteme ([6–8] und Referenzen darin) sowie die unzureichende Verfügbarkeit ausgereifter Dünnschichtverfahren [9, 11] als weitere Herausforderung zu nennen. So müssen beispielsweise Einschränkungen in der thermischen Prozessführung hingenommen werden und verschiedene Diffusionsbarrieren eingesetzt werden um CMOS und Metallisierung während der Fertigung des Ferroelektrikums bzw. das Ferroelektrikum selbst zu schützen. Dies äußert sich in einer Vielzahl von zusätzlichen Prozessschritten und einer damit verbundenen Kostenerhöhung.

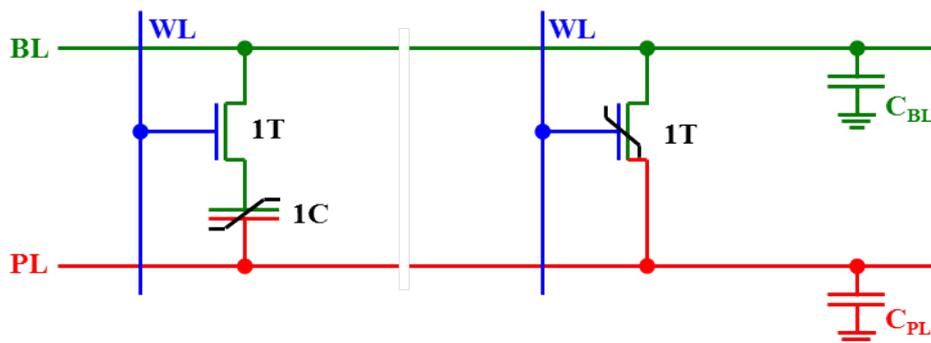
---

<sup>11</sup>engl. metal-insulator-semiconductor field effect transistor

Nichtsdestotrotz wird die Realisierung und Weiterentwicklung ferroelektrischer Speichertechnologien nach wie vor durch die Besonderheit des ferroelektrischen Schaltvorgangs motiviert. Die Kombination aus einer hohen Energieeffizienz des Schaltvorgangs bei gleichzeitig hoher Stabilität des geschriebenen Zustands ist ideal für den Einsatz in nicht-flüchtigen Halbleiterspeichern geeignet. Bei minimalem Energieverbrauch ermöglicht dies dem FRAM (Metall/Ferroelektrikum Kombinationen Ir-IrO<sub>2</sub>/PZT) Schaltzeiten im Nanosekundenbereich bei einer gleichzeitigen Datenhaltung von mehr als 10 Jahren sowie einen zuverlässigen Betrieb für mehr als 10<sup>14</sup> Schaltzyklen [85]. Vergleichbare Charakteristika konnten bisher nur in den integrativ ebenfalls äußerst komplexen magnetoresistiven Speichern nachgewiesen werden [86]. Eine weiterführende Bewertung des FRAM und dessen Einordnung in den Bereich der aktuellen sowie aufstrebenden nicht flüchtigen Speichertechnologien kann in [87], [88] und [89] vertieft werden.

Betrachtet man die Gesamtheit der nichtflüchtigen, ferroelektrischen Speichertechnologien muss zunächst eine konzeptionelle Unterteilung vorgenommen werden. Wie Abb. 2.6 illustriert, unterscheidet man grundsätzlich die Ausführung des informationstragenden Speicherelements als Kondensator, wie es beispielsweise im Zellkonzept eines 1T/1C FRAM realisiert wird, von der direkten Einbindung des Ferroelektrikums in den Schichtstapel eines MISFET, wie es der ferroelektrische Feldeffekttransistor (1T FRAM) erforderlich macht. Über die schaltbare Flächenladung eines ferroelektrischen Gateoxids kann in letzterem Fall der Kanal gesteuert und somit der Schwellspannungszustand des Transistors als Informationsspeicher genutzt werden. In kondensatorbasierten Ansätzen wird hingegen die bei einer Umpolarisation des Ferroelektrikums verschobene Ladung detektiert und damit der Polarisationszustand des Kondensators ermittelt. Damit unterscheiden sich beide Ansätze nicht nur in ihrer Zellgröße, sondern auch in ihrer Leseoperation. D. h., während im Falle des FeFET das Auslesen der Schwellspannung zerstörungsfrei ist, muss im Falle der kondensatorbasierten Lösungen nach jedem Lesevorgang der zerstörte Speicherzustand zurückgeschrieben werden.

Im folgenden Abschnitt 2.2.1 erfolgt zunächst eine grundlegende Beschreibung des Funktionsprinzips sowie der Fehlermechanismen des 1T/1C-FRAM. Abschnitt 2.2.2 beschäftigt sich abschließend mit der Modellierung und Herleitung des Funktionsprinzips des deutlich komplexeren 1T FRAM.



**Abbildung 2.6:** Schaltungstechnische Einbindung eines MFM-Kondensators (links) und eines ferroelektrischen Feldeffekttransistors (rechts) in einer 1T/1C- bzw. 1T-FRAM-Zelle. WL - Wort-Leitung, BL - Bit-Leitung, PL - Plate-Leitung. Ebenfalls eingezeichnet ist die für den Lesevorgang relevante Bitleitungskapazität  $C_{BL}$  sowie die für größere Zellenfelder relevante Plateleitungskapazität  $C_{PL}$ .

### 2.2.1 Kondensatorbasiert

Der kondensatorbasierte FRAM kann in verschiedenen Ausführungen realisiert werden. So gibt es neben der hier behandelten, kompakten 1T/1C-Zelle, bspw. auch den Ansatz einer 2T/2C-Zelle. Diese selbstreferenzierende Zelle zeichnet sich durch eine höhere Stabilität der Speicheroperation aus, ist jedoch bezüglich ihrer erreichbaren Speicherdichte benachteiligt. Die 1T/1C-Zelle ist daher in den meisten Anwendungsfällen das angestrebte Ziel und wurde bereits als 8 Mbit Speicherprodukt realisiert [85].

Wie Abb. 2.6 zeigt, setzte sich eine 1T/1C-FRAM-Zelle aus einem über die Wortleitung ansteuerbare Auswahltransistor und einem an Bit- und Plateleitung angeschlossenen Kondensator zusammen. Damit ist sie zunächst nicht von einer konventionellen 1T/1C-DRAM-Zelle zu unterscheiden. Ein essentieller Unterschied zur DRAM-Zelle besteht jedoch in der ansteuerbaren Plateleitung der FRAM-Zelle. Würde diese wie im DRAM auf Masse liegen, wäre das bipolare Schalten des ferroelektrischen Kondensators mit  $V_{DD}$  nicht möglich und folglich auch kein Speicherzustand definierbar.

Der Speicherzustand des FRAM lässt sich anhand der in Abb. 2.7 (links) gezeigten P-E-Hysterese eines Ferroelektrikums veranschaulichen. Betrachtet man bspw. den Fall einer mit  $V_{DD}$  beschalteten Plateleitung kommt es zu einer Polarisierung des Ferroelektrikums in positiver Spannungsrichtung und dem Einschreiben des positiven Polarisationszustands  $P_{r+}$ . War dieser Zustand vor dem Anlegen von  $V_{DD}$  der Polarisationszustand des Ferroelektrikums kommt es lediglich zu einer kleinen, als  $P_{ns+}$  bezeichneten Umladung des MFM-Kondensators. War jedoch der gegenteilige Zustand  $P_{r-}$  der zuvor eingeschriebene Zustand, kommt es zu einem Schaltvorgang des Ferroelektrikums und damit zu einer großen, als  $P_{sw+}$  bezeichneten Ladungsverschiebung. Aus der Differenz zwischen  $P_{sw+}$  und  $P_{ns+}$  ergibt sich folglich das für eine Unterscheidung der beiden Polarisationszustände nutzbare Speicherfenster  $\Delta P_+$  (Glg. 2.14). Wie auch im DRAM wird dieses Speicherfenster über die Aufladung der Bitleitungskapazität  $C_{BL}$  detektiert und von der Fläche des Kondensators  $A$  entscheidend beeinflusst Glg. 2.15.

$$\Delta P_+ = P_{sw+} - P_{ns+} \quad (2.14)$$

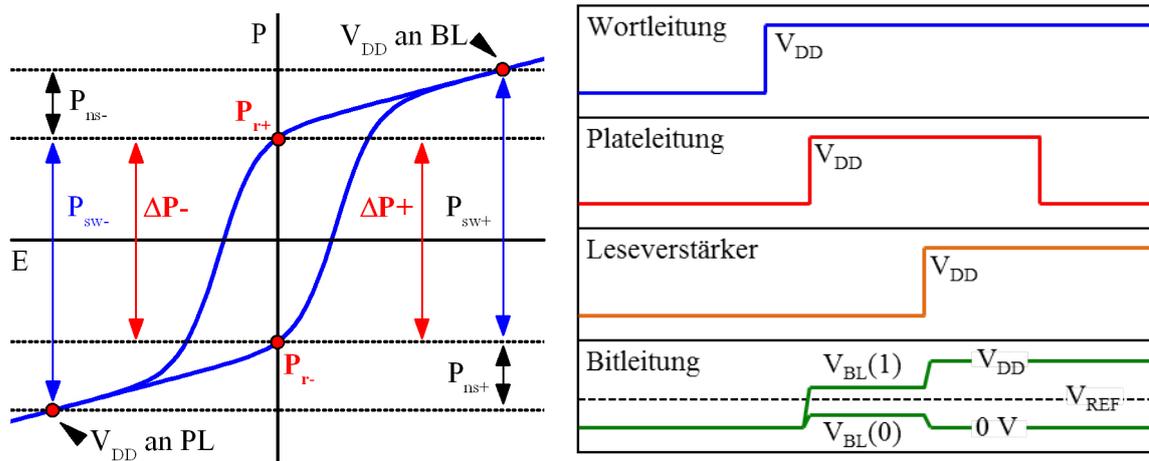
$$V_{BL}(1) = \frac{A}{C_{BL}} P_{sw+}; \quad V_{BL}(0) = \frac{A}{C_{BL}} P_{ns+}; \quad \Delta V_{BL} = \frac{A}{C_{BL}} (\Delta P_+). \quad (2.15)$$

$V_{BL}(1)$  und  $V_{BL}(0)$  beschreiben dabei das Bitleitungspotential nach einer Aufladung von  $C_{BL}$  mit  $P_{sw+}$  (Speicherzustand „1“) bzw.  $P_{ns+}$  (Speicherzustand „0“). Das zu detektierende Speicherfenster findet sich folglich in einer Potenzialdifferenz der Bitleitung  $\Delta V_{BL}$  wieder. Die Detektion des Speicherzustands erfolgt schließlich mit Hilfe eines Leseverstärkers und dessen Referenzierung einer zwischen  $V_{BL}(1)$  und  $V_{BL}(0)$  liegende Spannung  $V_{REF}$ . Wie bereits erwähnt, wird der Speicherzustand des Ferroelektrikums während der Leseoperation im kondensatorbasierten FRAM zerstört und muss anschließend zurückgeschrieben werden. Damit lässt sich das gesamte Funktionsprinzip des FRAM an der im Folgenden beschriebenen Leseoperation nachvollziehen.

#### Leseoperation des 1T/1C FRAM

Abb. 2.7 (rechts) illustriert anhand der Beschaltung der Wort-, Plate- und Bitleitung sowie des Bitleitungsleseverstärker das Funktionsprinzip eines kondensatorbasierten FRAMs. Erfolgt ein Lesezugriff wird zunächst die Wortleitung der gewünschten Zelle mit  $V_{DD}$  selektiert und die Bitleitung auf 0 V vorgeladen und anschließend spannungsfrei geschaltet. Durch einen

anschließenden  $V_{DD}$ -Spannungspuls an der Plateleitung kommt es zu einem Spannungsabfall im Ferroelektrikum und je nach Vorpolarisation zu einer Umladung von  $P_{sw+}$  oder  $P_{ns+}$ . Dies führt zu der in Abb. 2.7 (rechts) illustrierten Erhöhung des Bitleitungspotentials auf  $V_{BL}(1)$  oder  $V_{BL}(0)$ . Der Leseverstärker der Bitleitung referenziert diese Potentiale gegenüber  $V_{REF}$  und erhält so den Speicherzustand der Zelle. Handelt es sich bei dem Speicherzustand um  $V_{BL}(0)$  lädt der Leseverstärker dabei die Bitleitung auf 0 V. Aufgrund der nach wie vor mit  $V_{DD}$  beschalteten Plateleitung wird der zuvor geschriebene Zustand noch einmal bestärkt. Handelt es sich bei dem Speicherzustand jedoch um  $V_{BL}(1)$  lädt der Leseverstärker die Bitleitung auf  $V_{DD}$ . Nach Beendigung des  $V_{DD}$ -Plateleitungspulses wird folglich der initiale, durch den Lesezugriff zerstörte Zustand der Speicherzelle zurückgeschrieben.



**Abbildung 2.7:** (links) Illustration der für die Funktion des kondensatorbasierten FRAM entscheidenden Größen  $P_{sw+}$ ,  $P_{ns+}$  und  $\Delta P_+$  anhand der P-E-Hysterese eines Ferroelektrikums. (rechts) Beschaltung der Wort-, Plate- und Bitleitung sowie des Bitleitungs-Leseverstärkers während des Lesezugriffs auf eine 1T/1C-FRAM-Zelle.

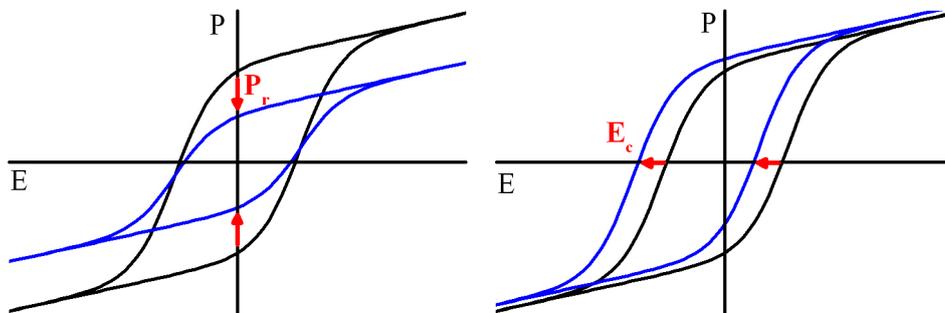
### Fatigue und Imprint

Für die Zuverlässigkeit der Speicheroperation des kondensatorbasierten FRAM ist die Stabilität der P-E-Hysterese gegenüber äußeren Einflüssen sowie einer kontinuierlichen Nutzung entscheidend. Neben der Temperaturstabilität der P-E-Hysterese ( $\vartheta \gg$  Betriebstemperatur) sind dabei vor allem die Degradationserscheinungen Fatigue und Imprint von zentraler Bedeutung. Wie Abb. 2.8 zeigt, ist im Falle der als Fatigue bezeichneten Ermüdung der P-E-Hysterese eine Abnahme der remanenten Polarisation  $P_r$  zu beobachten, während in dem als Imprint bezeichneten Phänomen eine Verschiebung der P-E-Hysterese entlang der Spannungsachse zu beobachten ist. Diese Veränderungen in der P-E-Hysterese gefährden damit die Stabilität der in Abb. 2.7 (links) aufgezeigten Speichergrößen und folglich die in Abb. 2.7 (rechts) beschriebene Referenzierung des Speicherzustands.

Wenngleich Einigkeit über einen defektbasierten Mechanismus besteht, konnte eine abschließende Erklärung für das Fatigueverhalten ferroelektrischer Materialien bisher noch nicht gegeben werden ([6, 90] und Referenzen darin). Die drastische Abnahme der Ermüdungserscheinungen der P-E-Hysterese bei Verwendung oxidischer Elektroden bestärkt jedoch die Annahme, dass grenzflächennahe Defekte in Form von Sauerstofffehlstellen an diesem Phänomen beteiligt sein könnten. Eine mit steigender Zyklenzahl ansteigende Dichte sowie Beladung dieser Defekte wäre folglich für die Fixierung einzelner, ferroelektrischer Domänen

verantwortlich. Diese dann teilweise kompensierten Dipole nehmen nicht mehr am Schaltvorgang teil und ihr Einfluss auf die resultierende Oberflächenladung ist deutlich reduziert. Es kommt zu der mit steigender Zyklenzahl beobachteten Abnahme von  $P_r$  bzw. der für die Speicherfunktionalität relevanten Größe  $P_{sw+}$ . Der experimentelle Nachweis einer derartigen Fixierung einzelner Domänen wurde erst kürzlich durch eine direkte Observation mittels PFM<sup>12</sup> von YANG et al. [91] erbracht.

Das Imprintverhalten von MFM-Kondensatoren tritt im Gegensatz zu der Fatigueproblematik nicht durch kontinuierliche Polarisationsumkehr auf, sondern mit steigender Haltezeit des Polarisationszustands. Die Verschiebung der P-E-Hysterese entlang der Spannungsachse, d.h. die simultane Änderung der positiven Koerzitivspannung  $V_{c+}$  und negativen Koerzitivspannung  $V_{c-}$  erfolgt dabei zu Gunsten des gehaltenen Zustands. Als Folge dieses Imprints wird das Erreichen des gegenläufigen Polarisationszustands deutlich erschwert und dessen Stabilität im spannungsfreien Zustand erniedrigt. Eine Quantifizierung des Imprintverhaltens kann anhand der auch in dieser Arbeit genutzten Größe  $\Delta V_c$  erfolgen (Glg. 2.16).



**Abbildung 2.8:** Veränderung der initialen P-E-Hysterese (schwarz eingezeichnet) als Folge der Degradationsmechanismen Fatigue (links) und Imprint (rechts).

$$\Delta V_c = V_{c+} - V_{c-} \quad (2.16)$$

Als mögliche Ursache für das Imprintverhalten der perowskitbasierten Ferroelektrika wird meist die Fixierung von ferroelektrischen Domänen durch geladene Defekte (bspw. Sauerstofffehlstellen im PZT [92, 93] oder BT [93, 94]) oder die Ausbildung eines internen Feldes durch injizierte Ladungsträger angegeben [95, 96]. Die Injektion von Ladungsträgern wird dabei durch das in einer paraelektrischen Grenzschicht auftretende elektrische Feld begünstigt (siehe dazu auch Abschnitt 2.1.4).

Wie in Abschnitt 4.1.5 für den Fall der Alterung ferroelektrischer Materialien beschrieben, kann jedoch auch durch die Ausrichtung von Defekten entlang ferroelektrischer Domänen eine Vorzugsrichtung der Polarisierung entstehen. Die rückstellende Kraft der Defektdipole oder das durch Ladungsträgerinjektion ausgebildete interne Feld erhöht das für den gegenläufigen Zustand zu überwindende Koerzitivfeld und es kommt zu der beobachteten Verschiebung der P-E-Hysterese auf der Spannungsachse. Diese Vorgänge sind i.d.R. reversibel und führen nicht zu einer Entstehung neuer Defekte oder einer anderweitigen Degradation der Schicht. Nichtsdestotrotz ist dieser Vorgang im Bezug auf die Speicheroperation des FRAM als kri-

<sup>12</sup>engl. piezoresponse force microscopy. Rasterkraftmikroskopieverfahren zur Detektion piezoelektrischer Aktivität in Dünnschichten.

tisch einzustufen, da er die Unterscheidbarkeit von  $P_{sw+}$  und  $P_{ns+}$  gefährdet und in starker Ausprägung den Verlust der gespeicherten Information bewirkt.

### 2.2.2 Ferroelektrischer Feldeffekttransistor

Im Jahre 1957 und damit noch vor den ersten Überlegungen hinsichtlich eines kondensatorbasierten ferroelektrischen Speichers, patentierte ROSS [97], Wissenschaftler der Bell Telephone Laboratories<sup>13</sup>, das Konzept eines ferroelektrischen Gateoxids. Ein derartiger MFS<sup>14</sup>-Stapel oder auch der technologisch einfachere und daher gebräuchlichere MFIS-Stapel (Abb. 2.9, rechts) erlaubt es über einen definierten Gatespannungspulse die Richtung der ferroelektrischen Polarisierung zu ändern und damit die Schwellspannung des Transistors zu beeinflussen. Wird die zum Auslesen des nun programmierbaren Drain-Sourcestroms  $I_D$  benötigte Lese-Spannung  $V_L$  so gewählt, dass sie unterhalb der zum Schalten der Polarisierung benötigten Spannung liegt, lässt sich anders als im kondensatorbasierten FRAM ein zerstörungsfreier Lesezugriff realisieren (NDRO<sup>15</sup>).

Wie Abb. 2.6 zeigt, ist die Beschränkung auf nur ein Bauelement pro Speicherzelle als weiterer Vorteil des FeFET gegenüber dem klassischen FRAM Konzept zu nennen. Im Zusammenspiel mit dem Skalierungspotential des konventionellen MIS-FET wären demnach hohe Speicherdichten denkbar. Nichtsdestotrotz blieb dem auch als 1T FRAM bezeichneten ferroelektrischen Feldeffekttransistor im Gegensatz zu den bereits kommerzialisierten 1T/1C und 2T/2C FRAM-Zellkonzepten die Produktreife und damit auch der Sprung in die industrielle Fertigung bisher versagt. Neben der unzureichenden Skalierbarkeit des perowskitbasierten MFIS-FET ist als Hauptursache für diesen Umstand die typischerweise nur im Bereich einiger Tage liegende Datenhaltung der meisten bisher untersuchten Systeme zu nennen (siehe dazu auch Diskussion in Abschnitt 5.2.3). Das sowohl in der MFS- als auch in der MFIS-Konfiguration unvermeidliche Depolarisationsfeld  $E_{dep}$  und dessen Auswirkungen auf Ladungsträgerinjektion und Stabilität des Polarisationszustands wird häufig als mögliche Ursache für den schnellen Datenverlust dieser Bauelemente herangezogen [98].

### Modellierung des MFIS-FET

Genaueren Einblick in das Funktionsprinzip des ferroelektrischen Feldeffekttransistors und damit auch in die Entstehung des Depolarisationsfeldes  $E_{dep}$  erhält man über die mathematische Beschreibung nach MILLER und McWORTHER [99]. Folgt man diesem Modellansatz kann mit Hilfe des ebenfalls in [99] näher beschriebenen numerischen Iterationsverfahren der Polarisationsverlauf des Ferroelektrikums im Transistor berechnet werden. Sowohl die daraus ableitbare Strombeschreibung des Transistors, als auch die nähere Betrachtung der internen Feldverläufe liefert wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Einflussgröße einzelner Bauelementparameter und ist damit zentraler Bestandteil vieler theoretischer Arbeiten zum ferroelektrischen Feldeffekttransistor [100] [101] [102]. Für eine begleitende Modellierung der in Abschnitt 5.2 charakterisierten MFIS-FET wurde auch im Rahmen dieser Arbeit ein numerisches Iterationsverfahren auf Basis der in [99] gegebenen Gleichungen aufgesetzt.

Für die Beschreibung eines ferroelektrischen Gateoxids wird zunächst ein mathematisches Modell für die in Abschnitt 2.1.1 beschriebene P-E-Hysterese benötigt. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden und eine einfache Handhabung liefert die hyperbo-

<sup>13</sup>bedeutende US-amerikanische Forschungseinrichtung.

<sup>14</sup>engl. metal-ferroelectric-semiconductor.

<sup>15</sup>engl. nondestructive read-out.

## 2 Grundlagen

liche Tangensfunktion [103]. Der gesättigte Polarisationsverlauf mit zunehmendem elektrischen Feld kann folglich durch

$$P_{sat}^+(E_{FE}) = P_s \tanh\left(\frac{E_{FE} - E_c}{2\delta}\right), \quad (2.17)$$

mit

$$\delta = E_c \left[ \ln\left(\frac{1 + P_r/P_s}{1 - P_r/P_s}\right) \right]^{-1} \quad (2.18)$$

beschrieben werden. Unter der Annahme einer symmetrischen P-E-Hysterese erhält man analog dazu den Ast des abnehmenden Feldverlaufs über die Beziehung

$$P_{sat}^-(E_{FE}) = -P_{sat}^+(-E_{FE}). \quad (2.19)$$

Eine grafische Veranschaulichung einer derart berechneten P-E-Hysterese ist in Abb. 2.2 gegeben. Es sei an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen, dass es sich hierbei lediglich um eine mathematische Nachbildung der gesättigten P-E-Hysterese nicht aber um deren physikalische Beschreibung handelt.

Entscheidend für die Flexibilität der Modellierung ist die Möglichkeit, den Polarisationsverlaufs auch dann abbilden zu können, wenn die Amplitude des angelegten Signals nicht ausreicht um die Polarisation in Sättigung zu treiben bzw. ein frei wählbarer, gegebenenfalls unsymmetrischer Spannungsverlauf vorliegt. Eine mathematische Beschreibung dieser ungesättigten Subschleifen kann über die ebenfalls von MILLER et al. [104] vorgeschlagene numerische Integration der nach dem elektrischen Feld abgeleiteten P-E-Hysterese erfolgen.

$$P_{FE}(E_{FE_m}) = P_{FE}(E_{FE_{m-1}}) + (E_{FE_m} - E_{FE_{m-1}}) \frac{\partial P_{FE}}{\partial E_{FE}} \Big|_{m-1}. \quad (2.20)$$

Ausgehend von der gesättigten P-E-Hysterese erhält man die in Glg. 2.20 für die Integration benötigte Ableitung über den Zusammenhang

$$\frac{\partial P_{FE}}{\partial E_{FE}} \Big|_{m-1} = \Gamma \frac{\partial P_{sat}}{\partial E_{FE}} \Big|_{m-1} \quad (2.21)$$

mit der Annäherungsfunktion

$$\Gamma = 1 - \tanh\left[\left(\frac{P_{FE}(E_{FE_{m-1}}) - P_{sat}(E_{FE_{m-1}})}{\xi P_s - P_{FE}(E_{FE_{m-1}})}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \quad (2.22)$$

Dabei gilt  $\xi = +1$  für eine zunehmende und  $\xi = -1$  für eine abnehmende elektrische Feldstärke. Die Funktion  $\Gamma$  ist dabei so gewählt, dass alle Subschleifen innerhalb der gesättigten P-E-Hysterese liegen und eine asymptotische Annäherung an den gesättigten Verlauf stattfindet.

Auf diese Weise ist die Abhängigkeit der Polarisation  $P_{FE}$  von der Vorgeschichte des elektrischen Feldes  $E_{FE}$  explizit bekannt und die ferroelektrische Schicht kann in den Gatestapel eingebracht werden.

Ausgehend von dem in Abb. 2.9 (rechts) dargestellten Schichtaufbau des Gatestapels resultiert das Anlegen einer Gatespannung  $V_g$  in einem Spannungsabfall in den einzelnen Schichten. Der Spannungsabfall im Siliziumsubstrat sei dabei als  $\psi_S$  bezeichnet, der Spannungsabfall in der dielektrischen Zwischenschicht als  $\psi_{IL}$ , und der Spannungsabfall über dem Ferroelektri-

kum als  $\psi_{FE}$ . Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Metallelektrode und Silizium  $\phi_{MS}$  erhält man folglich

$$V_g = \psi_S + \psi_{IL} + \psi_{FE} + \phi_{MS}. \quad (2.23)$$

Aufgrund der Ladungserhaltung, ist die im Silizium induzierte Oberflächenladung  $Q_S(\psi_S)$  auf die Gateelektrode und damit auch auf jede Grenzfläche der kapazitiven Reihenschaltung abgebildet. So erhält man

$$\psi_{IL} = \frac{d_{IL}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{IL}} Q_S(\psi_S) \quad (2.24)$$

für den Spannungsabfall in der dielektrischen Zwischenschicht und dazu analog den um den nicht linearen Polarisationsanteil aus Glg. 2.10 erweiterten Spannungsabfall im Ferroelektrikum

$$\psi_{FE} = \frac{d_{FE}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{FE}} (Q_S(\psi_S) - P_{FE}(E_{FE_m})). \quad (2.25)$$

Durch Ausmultiplikation von Glg. 2.25 und Einführung der flächenbezogenen Gatestapelkapazität  $C_{Stapel}$  ergibt sich somit nach Einsetzen in Glg. 2.23

$$V_g = \psi_S - \frac{Q_S(\psi_S)}{C_{Stapel}} - \frac{d_{FE}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{FE}} P_{FE}(E_{FE_m}) + \phi_{MS}. \quad (2.26)$$

$$C_{Stapel} = \left( \frac{d_{IL}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{IL}} + \frac{d_{FE}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{FE}} \right)^{-1} \quad (2.27)$$

Dividiert man nun Glg. 2.25 durch die Dicke des Ferroelektrikums  $d_{FE}$  erhält man das elektrische Feld im Ferroelektrikum

$$E_{FE_m} = \frac{-Q_S(\psi_S) - P_{FE}(E_{FE_m})}{\varepsilon_0 \varepsilon_{FE}} \quad (2.28)$$

und durch Substitution von  $E_{FE_m}$  in Glg. 2.20 die Berechnungsgrundlage für die P-E-Hysterese im MFIS-Gatestapel

$$P_{FE}(E_{FE_m}) = \frac{P_{FE}(E_{m-1}) - [(Q_S(\psi_S) / \varepsilon_0 \varepsilon_{FE}) - E_{m-1}] \frac{\partial P_{FE}}{\partial E_{FE}} |_{m-1}}{1 + (1 / \varepsilon_0 \varepsilon_{FE}) \frac{\partial P_{FE}}{\partial E_{FE}} |_{m-1}}. \quad (2.29)$$

Unabhängig von den auf die Siliziumoberfläche aufgetragenen dielektrischen Schichten erhält man den nun noch fehlenden Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und Potential  $Q_S(\psi_S)$  über die eindimensionale Lösung der Poissongleichung

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_S} \quad (2.30)$$

nach der in [105] beschriebene Herleitung zu

$$Q_S(\psi_S) = \text{SGN}(\psi_S) \frac{\sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_S}}{\beta L_D} \sqrt{(e^{-\beta \psi_S} + \beta \psi_S - 1) + \left(\frac{n_i}{N_A}\right)^2 (e^{\beta \psi_S} - \beta \psi_S - 1)}. \quad (2.31)$$

Hierbei steht  $n_i$  für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration,  $N_A$  für die Substratdotierung,  $L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_S}{\beta q N_A}}$  für die Debeye-Länge und Faktor  $\beta$  ersetzt  $\frac{q}{k_B T}$ . Damit ist Glg. 2.26 durch 2.29 und 2.31 vollständig bestimmt und kann über die schrittweise Variation von  $\psi_S$  den gewünschten Gatespannungsverlauf abbilden. Unter Verwendung der nun vorhandenen

mathematischen Beschreibung der MFIS-Struktur kann im nächsten Schritt der Drainstrom  $I_D$  eines ferroelektrischen Transistor berechnet werden. Die Strombeschreibung adaptiert dabei das von BREWS [106] eingeführte Modell einer eindimensionalen Ladungsschicht im Kanal. Eine ausführliche Herleitung dieser Vorgehensweise kann in [100] [107] [108] [99] nachempfunden werden.

### Grundlegende Funktionalität des ferroelektrischen Feldeffekttransistors

Im Folgenden sollen die charakteristischen Merkmale des ferroelektrischen Transistor anhand der Simulationsergebnisse des in Abb. 2.9 (links) dargestellten Beispiel-FeFET veranschaulicht werden. Abb. 2.9 (rechts) zeigt dabei zunächst das Oberflächenpotential im Silizium in Abhängigkeit von der am Transistor anliegenden Gatespannung  $V_g$ . Das Oberflächenpotential durchläuft dabei die typischen Betriebszustände des Feldeffekttransistor: Akkumulation, Verarmung und Inversion. Die Austrittsarbeit der Metallelektrode wurde dabei so gewählt, dass im Falle eines ansonsten identischen MIS-Gatestapels ( $P_r = 0$ ) der Flachbandfall  $\psi_s = 0 V$  bei  $V_g \approx 0 V$  auftritt und somit das Oberflächenpotential durch den Koordinatenursprung verläuft. Definiert man die Schwellspannung  $V_t$  des Transistors am Übergang von schwacher zu starker Inversion kann diese ebenfalls grafisch in Abb. 2.9 (rechts) abgelesen bzw. für den Fall  $P_r = 0$  durch Einsetzen von  $\psi_S = 2\psi_F$  in Glg. 2.26 berechnet werden [105].

$$V_t = 2\psi_F - \frac{Q_S(2\psi_F)}{C_{Stapel}} + \phi_{MS} = 2\psi_F + \frac{\sqrt{4\varepsilon_s q N_A \psi_F}}{C_{Stapel}} + \phi_{MS} \quad (2.32)$$

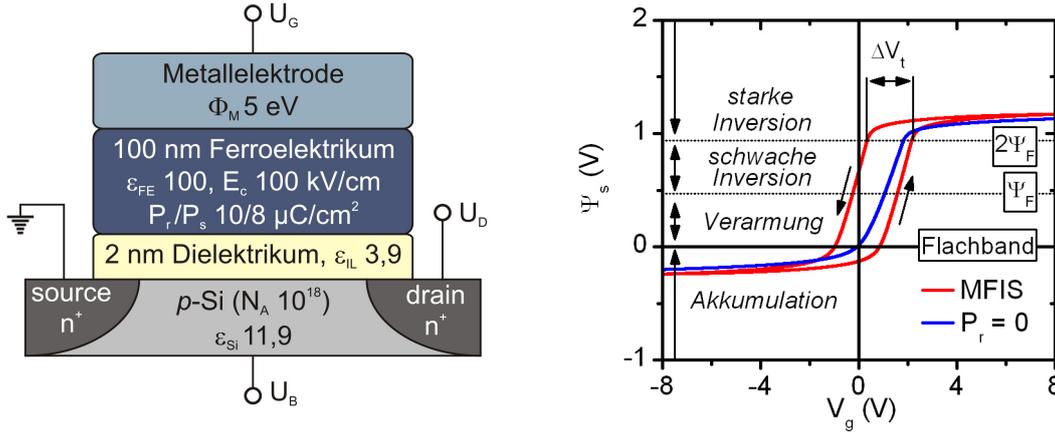
Aufgrund der, von der elektrischen Vorgeschichte des Transistors abhängigen, nicht linearen Polarisationsanteile ist eine derartige Berechnung im MFIS-Stapel nicht möglich. Eine Gatespannung, die das Schwellspannungskriterium  $\psi_S = 2\psi_F$  erfüllt, ist nun keine intrinsische und über Glg. 2.32 bestimmte Eigenschaft mehr, sondern muss über die hier vorgestellte numerische Iteration berechnet werden. Die Berücksichtigung der schaltenden Dipole im Ferroelektrikum führt zu einem hystereseförmigen Verlauf des Oberflächenpotentials und damit zu einer als Speicherfenster bezeichneten Aufspaltung der Schwell- und Flachbandspannung zu

$$\Delta V_t = V_{t-} - V_{t+} \quad (2.33)$$

$$\Delta V_{FB} = V_{FB-} - V_{FB+}. \quad (2.34)$$

Die Schwellspannung bzw. Flachbandspannung, nach einem die positive bzw. negative remanente Polarisation begünstigenden Feldverlauf, sei dabei als  $V_{t+}$ ,  $V_{FB+}$  bzw.  $V_{t-}$ ,  $V_{FB-}$  definiert (siehe dazu auch Abb. 2.10 (c) und (d)). Aus der gegen den Uhrzeigersinn verlaufenden Hysterese folgt, dass anders als in den auf Ladungsträgerinjektion basierenden FLASH-Speichern eine an das Gate des Transistors angelegte Spannung eine Schwellspannungsverschiebung entgegengesetzten Vorzeichens hervorruft.

Eine interessante Begleiterscheinung ferroelektrischer Gateoxide zeigt der Vergleich von MIS- und MFIS-Struktur aus Abb. 2.9 (rechts) im Bereich der Verarmung bzw. schwachen Inversion. Das Oberflächenpotential des ferroelektrischen Transistors zeigt dort aufgrund der umklappenden Dipole eine deutlich höhere Sensitivität bezüglich der Gatespannung ( $\frac{\partial \psi_S}{\partial V_g}$ ) als seine lineare Entsprechung. Aufgrund des steileren Stromanstiegs im Unterschwellstrombereich wäre damit eine verbesserte Ein- und Ausschaltcharakteristik des MFIS- gegenüber dem MIS-FET zu erwarten. Diese Charakteristik ist jedoch nicht mit dem in Abschnitt 4.4 näher beschriebenen Effekt einer negativen Kapazität zu verwechseln.



**Abbildung 2.9:** (rechts) Querschnitt und Gatestackelparameter des für die Modellierung in diesem Abschnitt beispielhaft genutzten MFIS-FET. (rechts) Modelliertes Oberflächenpotential des Si-Kanals des MFIS-FET in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung  $V_g$ . Das Oberflächenpotential eines bezüglich des Gatestackels identischen MIS-FET ( $P_r = P_s = 0$ ) ist als Referenz gegeben.

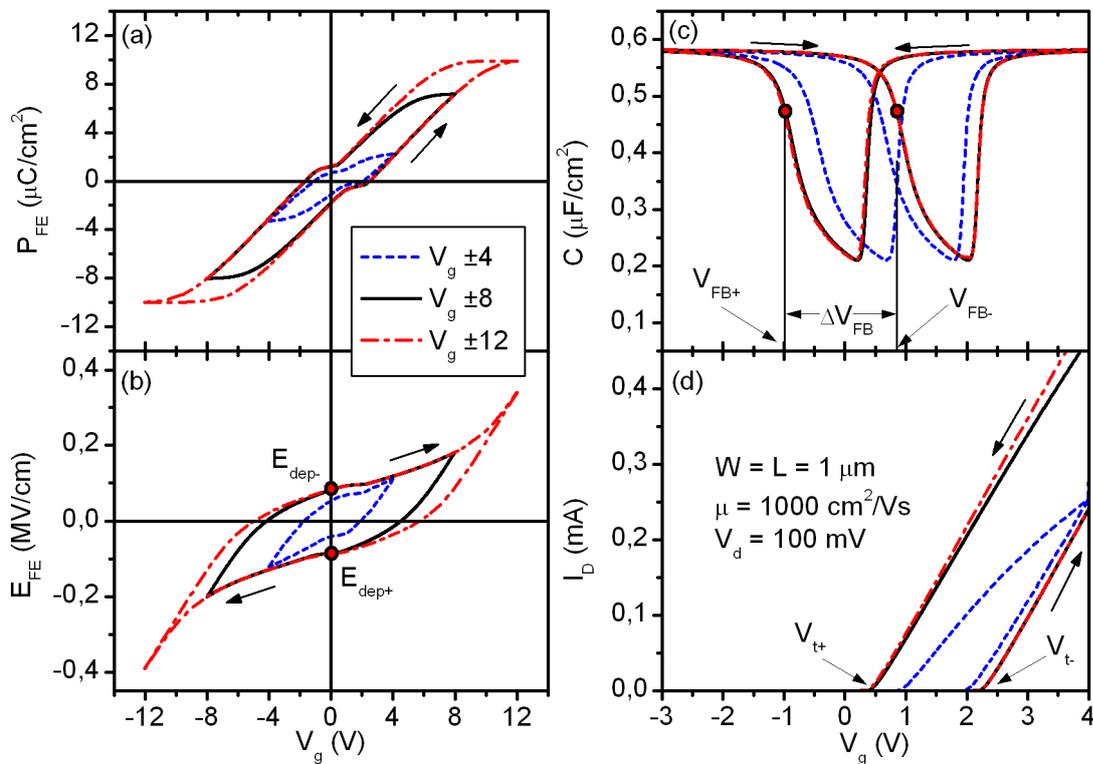
Zusammenfassend lässt sich bis zu diesem Punkt feststellen, dass die ferroelektrische P-E-Hysterese eine Verschiebung der Schwellspannung bewirkt und das daraus resultierende Speicherfenster die Unterscheidung zweier logischer Zustände ermöglicht. Um ein tiefergehendes Verständnis dieses Funktionsprinzips zu erlangen, ist es allerdings hilfreich den Polarisationsverlauf des Ferroelektrikums im Transistor, d.h. in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung  $V_g$  näher zu betrachten (Abb. 2.10).

Die gestauchte Form der P-V-Hysterese sowie die Ausbildung eines Plateaus im Spannungsbereich der Verarmung und schwachen Inversion, ist auf den ebenfalls in Abhängigkeit von  $V_g$  dargestellten Feldverlauf im Ferroelektrikum zurückzuführen. Dieser wiederum wird im Bereich der Verarmung und schwachen Inversion maßgeblich von der Weitenänderung der Raumladungszone und der damit ebenfalls veränderlichen Substratkapazität beeinflusst. Bis zum Verlassen dieses Plateaus in Richtung Inversion oder Akkumulation bewirkt eine Gate-spannungsänderung, aufgrund der in Reihe geschalteten Substratkapazität, nur eine geringe Änderung der elektrischen Feldstärke im Ferroelektrikum.

Ebenfalls als direkte Folge dieses Feldverlaufs kann die Stauchung der P-V-Hysterese im Transistor erklärt werden. Betrachtet man die, im Gegensatz zur P-V-Hysterese, im Uhrzeigersinn verlaufende Hysterese des elektrischen Feldes im Ferroelektrikum so fällt auf, dass schon bei der Rücknahme einer positiven oder negativen Gatespannung eine Feldumkehr stattfindet. Damit ist das im spannungsfreien Fall zurückbleibende Feld der ferroelektrischen Polarisation entgegen gerichtet und wird analog zu Glg. 2.12 als Depolarisationsfeld  $E_{dep}$  bezeichnet. Dies hat zur Folge, dass für den Fall  $V_g = 0$  nicht die gesamte remanente Polarisation des Ferroelektrikums  $P_r$  bei  $E_{FE} = 0$  zurückbleibt, sondern ein durch weitere Umklappprozesse verminderter Polarisationswert zum Tragen kommt.

Trägt man im Sinne der Vollständigkeit die Polarisation über dem elektrischen Feld auf, kann die aus MFM-Kondensatoren bekannte P-E-Hysterese zurückgewonnen werden (Abb. 2.11, rechts). Eine grafische Veranschaulichung der zuvor beschriebenen Depolarisation des MFIS-FET ist damit durch den Abtrag von  $V_g = 0$  auf der P-E-Hysterese möglich. An dieser Stelle sei allerdings noch einmal darauf hingewiesen, dass die Einschnürung der P-V-Hysterese, aufgrund des Depolarisationsfeldes, sich als Ergebnis dieser zeitunabhängigen Modellierung ergibt und daher eine intrinsische Eigenschaft des ferroelektrischen Feldeffekt-

transistors darstellt. Jede weitere, zeitabhängige Verminderung der Polarisation aufgrund des bei  $V_g = 0$  anliegenden  $E_{\text{dep}}$  wird in diesem Modell nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.10:** Modellierung der Gatespannungsabhängigkeit der Polarisation  $P_{FE}$  (a), der elektrischen Feldstärke im Ferroelektrikum  $E_{FE}$ (b), der Kapazität  $C$  (c) sowie des Drainstroms  $I_D$ (d) eines MFIS-FET.

Als weitere Folge dieser intrinsischen Depolarisation bleibt nur ein Bruchteil der remanenten Polarisation im spannungsfreien Fall erhalten und ist folglich für die Ausbildung des Speicherfensters verantwortlich. Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit des Speicherfensters von der maximal angelegten Gatespannung wird deutlich, dass auch im Falle einer ungesättigten P-E-Hysterese ( $\pm 8 \text{ V}$ ) trotz der im Gegensatz zur gesättigten Hysterese ( $\pm 12 \text{ V}$ ) reduzierten remanenten Polarisation, keine nennenswerte Beeinflussung der Speicherfensters stattfindet. Erst für eine Reduktion der maximalen Gatespannung auf  $\pm 6 \text{ V}$  und der damit einhergehenden Abnahme der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  beginnt sich das Speicherfenster zu schließen.

Vereinfacht kann diese Abhängigkeit der Speicherfensterweite von  $E_c$  folgendermaßen interpretiert werden: Ausgehend vom Flachbandfall  $\psi_S = 0$  ergibt sich aufgrund von  $Q_S = 0$  der Spannungsabfall über dem Oxid zu  $\psi_{IL} = 0$ . Damit muss aufgrund der Ladungsneutralität für das Ferroelektrikum an dieser Stelle ebenfalls  $P_{FE} = 0$  gelten.

Unter Vernachlässigung des linearen Polarisationsanteil  $P_{lin}$  ist diese Bedingung immer dann erfüllt wenn am Ferroelektrikum die Koerzitivfeldstärke  $E_{c+}$  oder  $E_{c-}$  anliegt. Über den Zusammenhang  $\psi_{FE} = E_{FE}d_{FE}$  und nach Einsetzen in Glg. 2.23 erhält man schließlich

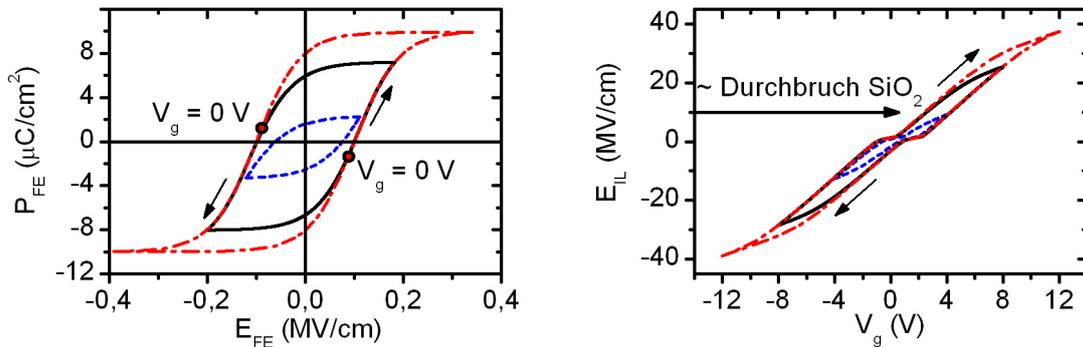
$$V_{FB\pm} \approx E_{c\pm}d_{FE} + \phi_{MS} \quad (2.35)$$

und damit auch die Weite des Speicherfensters zu

$$\Delta V_{FB\pm} \approx E_{c+}d_{FE} - E_{c-}d_{FE}. \quad (2.36)$$

Ausgehend von einer im Bezug auf die Koerzitivfeldstärke sowohl gesättigten, als auch symmetrischen P-E-Hysterese, ist die maximal erreichbare Speicherfensterweite durch  $2 \times E_c \times d_{FE}$  gegeben. Vorausgesetzt ein kritischer Polarisationswert wird nicht unterschritten, ist die Weite des ferroelektrischen Speicherfensters damit unabhängig von der remanenten Polarisation zu betrachten.

Dies ist eine klare Abgrenzung zu dem in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen kondensatorbasierten FRAM, dessen Speicherzustände in erster Linie auf der remanenten Polarisation des Ferroelektrikums basieren. Die von der Wahl des Materials abhängige Koerzitivfeldstärke sowie die Dicke der ferroelektrischen Schicht sind demnach wichtige Optimierungsparameter des FeFET. Neben einer mit der Erhöhung von  $d_{FE}$  und Erniedrigung von  $C_{Stapel}$  abnehmenden Kanalkontrolle werden weitere wichtige Implikationen dieses Skalierungsverhaltens des FeFET in Abschnitt 5.2.4 näher untersucht.



**Abbildung 2.11:** (links) Rekonstruktion der P-E-Hysterese durch Auftragung der aus der Modellierung des MFIS-FET gewonnenen Polarisation des Ferroelektrikums  $P_{FE}$  über dem elektrischen Feld im Ferroelektrikum  $E_{FE}$ . Die intrinsische Depolarisation des MFIS-FET für den Fall  $V_g = 0$  ist grafisch illustriert. (rechts) Hysterese des elektrischen Feldes in der Isolatorschicht eines MFIS-FET in Abhängigkeit von der Gatespannung  $V_g$ . Die Durchbruchfeldstärke des  $\text{SiO}_2$  ist als Referenz gegeben.

Betrachtet man zu guter Letzt den Feldverlauf in der dielektrischen Zwischenschicht (im Falle des Beispieltransistors  $2 \text{ nm SiO}_2$ ), wird ein weiteres Skalierungsproblem des MFIS-Stapels offensichtlich. Aufgrund der meist vergleichsweise hohen Permittivität ferroelektrischer Materialien bewirkt der Spannungsteiler des Gatestapels einen hohen Spannungsabfall über der dielektrischen Zwischenschicht. In Kombination mit dem ferroelektrischen Polarisationsbeitrag werden so bei den notwendigen Schaltspannungen schnell elektrische Feldstärken im Bereich der Durchbruchfeldstärke des Dielektrikums erreicht. Um bspw. die Durchbruchfeldstärke des  $\text{SiO}_2$  von etwa  $10 \text{ MV}/\text{cm}$  nicht zu überschreiten, wäre ein Speicherbetrieb des hier beispielhaft gezeigten MFIS-FET nur über ungesättigte Subsleifen der P-E-Hysterese möglich und damit mit Abstrichen im Speicherfenster verbunden (Abb. 2.11).



## 3 Hafnium- und Zirconiumdioxid

In diesem Kapitel erfolgt in Abschnitt 3.1 zunächst eine grundlegende Betrachtung der engverwandten Übergangsmetalloxide Hafnium- und Zirconiumdioxid. Spezieller Fokus liegt dabei auf deren dielektrischen und strukturellen Eigenschaften sowie deren Einsatz in der Mikroelektronik. Im darauf folgenden Abschnitt 3.2 wird die ALD-Prozessentwicklung der in dieser Arbeit untersuchten HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Dünnschichten näher beschrieben und in Vorbereitung auf die zentralen Kapitel 4 und 5 deren isolierenden Eigenschaften sowie Kristallisationsverhalten und Phasenstabilität näher untersucht. Wichtige Einflussgrößen sind dabei Dotierung und Schichtdicke, aber auch eine Variation der ALD-Prozessführung.

### 3.1 Grundlegendes und der Einsatz dünner Schichten in der Mikroelektronik

Die binären Oxide der engverwandten Übergangsmetalle Zirconium und Hafnium sind seit mehr als einem Jahrhundert Gegenstand intensiver Forschung. Speziell die Verwendung dieser Materialien in keramischen Werkstoffen und deren großvolumige Anwendungen war treibende Kraft bei der strukturellen Untersuchung dieser Materialgruppe. Erst im vergangenen Jahrzehnt gesellte sich mit dem steigenden Interesse der Mikroelektronik an alternativen Dielektrika eine weiterer, insbesondere auf Dünnschichten fokussierter Forschungszweig hinzu.

Viele der Erkenntnisse bezüglich der Volumeneigenschaften der Keramiken konnten auf Dünnschichten übertragen werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die schichtdickenlimitierte Korngröße und die damit verhältnismäßig großen Grenzflächeneinflüsse [109] sowie die durch Abscheidung, Kristallisation oder Laminierung hervorgerufenen Schichtspannungen [110, 111], großen Einfluss auf das Verhalten HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Dünnschichten haben. Aufgrund dessen sind in Nanokristalliten bzw. in nur wenigen Atomlagen dicken Schichten oft starke Abweichungen von den bekannten Eigenschaften der Volumenkeramiken zu beobachten. Um diese Abweichungen zu minimieren oder gar gezielt einzusetzen ist eine genaue Kenntnis ihres Ursprungs bzw. der einflussnehmenden Faktoren zwingend erforderlich. Darunter zählen unter Anderem die zur Abscheidung verwendeten Verfahren, Ausgangsstoffe und Temperaturen sowie die bereits erwähnte Einflussnahme der Schichtdicke bzw. -spannung.

Speziell die in Dünnschichten erhöhte Stabilität der Hochtemperaturphasen in HfO<sub>2</sub> bzw. ZrO<sub>2</sub> ist sowohl im Bezug auf deren strukturelle, als auch dielektrischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Die Phasenstabilität in kristallinen Dünnschichten soll daher im folgenden Abschnitt 3.1.1 bezüglich ihrer Schichtdickenabhängigkeit und in Abschnitt 3.1.2 unter Zuhilfenahme von Dotanden näher beleuchtet werden. Eine über diese aus der Literatur erhältliche Betrachtung hinausgehende Analyse der Phasenstabilität in HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Systemen erfolgt in Abschnitt 3.2.4 und im Kontext der Ferroelektrizität in Kapitel 4.

Komplettiert werden die einleitenden Bemerkungen zu HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Dünnschichten durch eine kurze Übersicht ihrer Anwendungsgebiete in der Mikroelektronik. Mit

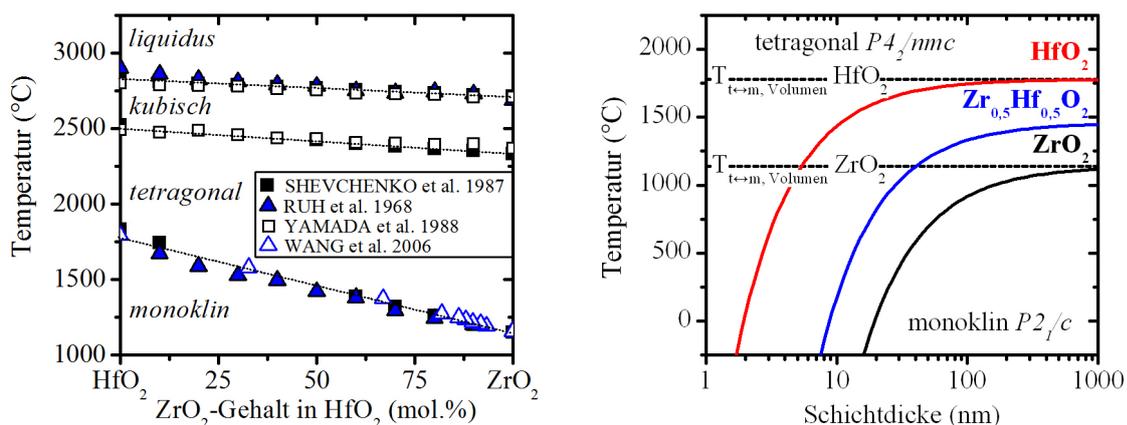
Blick auf die zentralen Schwerpunkte dieser Arbeit in Kapitel 4 und 5 ist die erfolgreiche Integration dieser Materialien in der Halbleiterfertigung von zentraler Bedeutung. Die potentielle Ferroelektrizität dieser einfachen Oxide macht sie schon jetzt, wenngleich unabsichtlich, zum ersten, großvolumig in Logik- und Massenspeicherfertigung eingesetzten ferroelektrischen System. In Abschnitt 3.1.3 wird daher neben der Notwendigkeit des Einsatzes von hoch- $\epsilon$  Schichten in der Mikroelektronik vor allem der breite bzw. fast ausschließliche Einsatz HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Systeme diskutiert.

### 3.1.1 Kristallphasen und deren Stabilität im Volumen und in Dünnschichten

Sowohl HfO<sub>2</sub> als auch ZrO<sub>2</sub> liegen bei Raumtemperatur entweder amorph oder in einer monoklinen Baddeleyit Phase mit Raumgruppe  $P2_1/c$  vor. Mit steigender Temperatur transformieren beide Oxide zunächst in eine tetragonale  $P4_2/nmc$  und anschließend in eine kubische  $Fm\bar{3}m$  Fluorit-Phase. Die Phasenübergangstemperaturen liegen dabei im Konsens mehrerer Publikationen bei ca. 1750-1820 °C [112] und °C [112] für HfO<sub>2</sub> bzw. 1060-1130 °C [112] und 2290-2380 °C [113, 114] für ZrO<sub>2</sub>.

Speziell die martensitische tetragonal-monokline Phasentransformation in HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> ist dabei seit jeher Gegenstand intensiver Forschung. Diesen mit großem mechanischen Stress verbundene Phasenübergang gilt es beim Einsatz HfO<sub>2</sub>- [115] oder ZrO<sub>2</sub>-basierter [116, 117] Hochtemperaturwerkstoffe zu verhindern. Er kann aber auch gezielt eingesetzt werden um eine als „keramischer Stahl<sup>1</sup>“ [118] bekannt-gewordene Transformationsverfestigung und Materialhärtung durchzuführen.

Die Übergangstemperaturen des ZrO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub> sowie der graduelle Verlauf der Phasengrenzen ihres Mischoxids ist in Abb. 3.1 (links) anhand eines aus mehreren Literaturdaten konstruierten Phasendiagramms veranschaulicht. Der am Verlauf der Phasengrenze ablesbare Unterschied der sonst so ähnlichen Zwillingsoxide ist speziell im Fall von Dünnschichten von entscheidender Bedeutung. Hier verschiebt sich die von der Zusammensetzung abhängige tetragonal-monokline Phasengrenze in einen niedrigeren und damit für Prozessierung und Anwendung relevanten Temperaturbereich.



**Abbildung 3.1:** (links) Auf Basis der Literaturreferenzen SHEVCHENKO et al. [119], RUH et al. [120], YAMADA et al. [121] und WANG et al. [112] konstruiertes Phasendiagramm des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxids. (rechts) Schichtdickenabhängigkeit der tetragonal zu monoklinen Phasenübergangstemperatur im HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Die Berechnung erfolgte nach Glg. 3.1 unter Verwendung in der Literatur [112, 122, 123] erhältlicher thermodynamischer Daten.

<sup>1</sup>engl. ceramic steel

So ist für eine Kristallisation des  $ZrO_2$  im Schichtdickenbereich einiger weniger Nanometer festzustellen, dass eine Stabilisierung der höher symmetrischen, i.d.R. tetragonalen Phase erfolgt ist und keine monoklinen Phasenanteile mehr zu beobachten sind. Dies ist im Falle dünner  $HfO_2$ -Schichten nicht zu beobachten. Hier liegt der größte Schichtanteil immer noch in der, anhand des Volumen-Phasendiagramms bei Raumtemperatur zu erwartenden, monoklinen Phase vor.

Als Grund hierfür kann der für diese Korngrößen nicht zu vernachlässigende Einfluss der Oberflächenenergie angeführt werden. Wie von NAVROTSKY [123] gezeigt werden konnte, ist die Oberflächenenergie der tetragonalen Phase niedriger als die der monoklinen Phase. Dies hat zur Folge, dass für eine kritische Korngröße nun nicht mehr die freie Enthalpie der Phase im Volumen, sondern die Oberflächenenergie als ausschlaggebend für die Phasenstabilität im  $HfO_2$  und  $ZrO_2$  betrachtet werden muss. Dieser Zusammenhang spiegelt sich in der höheren Wichtung des Oberflächenterms in der für kleine Korngrößen zu betrachtenden Energiebilanz (Glg. 3.1) wider.

$$\Delta G_{m \leftrightarrow t} = \Delta H_{m \leftrightarrow t} + T \cdot \Delta S_{m \leftrightarrow t} + A \cdot \gamma_{m \leftrightarrow t} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\Delta G_{m \leftrightarrow t}$ ,  $\Delta H_{m \leftrightarrow t}$ ,  $\Delta S_{m \leftrightarrow t}$  und  $\Delta \gamma_{m \leftrightarrow t}$  die Differenz der tetragonalen und monoklinen Phase im  $HfO_2$  bzw.  $ZrO_2$  im Bezug auf deren GIBBS freie Energie, Enthalpie, Entropie und Oberflächenenergie.

Für  $\Delta G_{m \leftrightarrow t} = 0$  befinden sich beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht und ein Phasenübergang kann stattfinden. Aufgrund der um die Oberflächenenergie erweiterten Bilanz ist dieser Gleichgewichtszustand allerdings nicht bei der im Volumen ermittelten Übergangstemperatur  $T_{m \leftrightarrow t, Volumen}$  erreicht, sondern ist in Abhängigkeit des Oberflächeneinflusses zu höheren oder niedrigeren Temperaturen verschoben.

Aufgrund der durch die Schichtdicke limitierten Korngröße kann diese Erkenntnis auch auf dünne Schichten übertragen werden. In erster Näherung dient dabei die Schichtdicke als ein Maß für die Kornoberfläche [124].

$$A = \frac{V_m}{d} \quad (3.2)$$

Dabei ist  $V_m$  das molare Volumen des Oxides und  $d$  die Schichtdicke. Einsetzen dieses Terms in Glg. 3.1 liefert im Falle von  $\Delta G_{m \leftrightarrow t} = 0$  eine kritische Schichtdicke, für die bei gegebener Temperatur ein tetragonal zu monokliner Phasenübergang zu erwarten wäre.

Um diesen Zusammenhang qualitativ zu veranschaulichen wurden in dieser Arbeit Berechnungen auf Basis der in der Literatur zu  $HfO_2$  und  $ZrO_2$  gegebenen thermodynamischen Daten angestellt [112, 122, 123]. Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit des in Abschnitt 3.2.1 und 4.2 detailliert behandelte Mischoxids  $HfO_2$ - $ZrO_2$  ist für diese Berechnung eine lineare Interpolation der reinen Oxide zulässig [112]. Abb. 3.1 (rechts) zeigt die grafische Darstellung der thermodynamischen Daten in Glg. 3.1 und damit die Deformation der vom Volumensystem ausgehenden monoklin-tetragonalen Phasengrenze in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Es ist deutlich zu erkennen, dass für  $HfO_2$ ,  $HfO_2$ - $ZrO_2$  und am stärksten für  $ZrO_2$  die Phasenübergangstemperatur von monoklin zu tetragonal mit kleiner werdender Schichtdicke sinkt und damit die Stabilität der Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur steigt. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergien des  $HfO_2$  und des  $ZrO_2$  wird jedoch ebenfalls deutlich, dass die kritische Schichtdicke, für die auch bei Raumtemperatur tetragonales  $HfO_2$  zu erwarten ist, in einen Bereich absinkt, der für eine Strukturanalyse schwer zugänglich ist. Die mit sinkender Schichtdicke zunehmenden Hochtemperaturphasenanteile können im Rahmen

dieser Arbeit gezeigt werden (siehe bspw. 3.13). Ein von sämtlichen monoklinen Anteilen befreiter undotierter HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht konnte allerdings weder in der Literatur noch in dieser Arbeit nachgewiesen werden.

#### 3.1.2 Phasenstabilisierung mit Hilfe tri- und tetravalenter Dotanden

Für den Einsatz ZrO<sub>2</sub>- oder HfO<sub>2</sub>-basierter Dünnschichten als hoch- $\epsilon$  Dielektrika ist der im vorangegangenen Abschnitt 3.1.1 erläuterte Einfluss der Oberflächenenergie auf die Stabilität der Hochtemperaturphasen von entscheidender Bedeutung. Die im Gegensatz zum ZrO<sub>2</sub> im HfO<sub>2</sub> geringer ausfallende Energiedifferenz  $\Delta\gamma_{m\leftrightarrow t}$  hat zur Folge, dass in einem für hoch- $\epsilon$  Dielektrika typischen Schichtdickenbereich von wenigen Nanometern (6 - 12 nm) die Oberflächenstabilisierung allein nicht mehr ausreicht und zusätzlich stabilisierende Dotanden zum Einsatz kommen müssen um eine monokline Phasentransformation in HfO<sub>2</sub> zu verhindern. Im Falle des ZrO<sub>2</sub> müssen hingegen keine weiteren Maßnahmen ergriffen werden um eine vollständige Phasenstabilisierung im betreffenden Schichtdickenbereich zu erhalten.

Im Volumensystem ist eine Stabilisierung der Hochtemperaturphasen mittels Dotanden, wie anhand des Phasendiagramms in Abb. 3.1 bereits gezeigt, für beide Oxide notwendig. Bekanntester Vertreter ist in diesem Zusammenhang das Yttrium-stabilisierte ZrO<sub>2</sub> [125]. Ein Vermeiden oder auch ein kontrollierter Einsatz der tetragonal-monoklinen Phasentransformation wird in diesem Zusammenhang allerdings nicht mit Blick auf die dielektrischen, sondern zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs angestrebt [126]. Eine Stabilisierung der Hochtemperaturphasen mit Yttrium ist aber nicht nur in ZrO<sub>2</sub>-, sondern auch im HfO<sub>2</sub>-basierten Volumenkeramiken [127] möglich und wurde bereits erfolgreich auf Dünnschichten übertragen [29, 128–141].

Neben der Stabilisierung mit Yttrium, wurden eine Vielzahl weitere Übergangsmetalle und hier speziell die seltenen Erden, als wirksame Dotanden identifiziert (Tab. 3.1). Für das in diesem Zusammenhang besser untersuchte ZrO<sub>2</sub> ist die Zahl der als stabilisierend identifizierten Elemente sogar noch deutlich höher, spielt aber aus den in Abschnitt 3.1.1 genannten Gründen in ZrO<sub>2</sub>-Dünnschichten nur eine untergeordnete Rolle.

Wie Tab. 3.1 weiter zeigt, ermöglicht bereits eine sehr geringe Dotierung im Bereich weniger Molprozent die stabile Ausprägung der höher symmetrischen Hochtemperaturphasen im HfO<sub>2</sub>. Die hier zugrundeliegende Substitution einzelner Ionen im Hafniumgitter muss dabei aber klar von ternären Oxiden unter Beteiligung dieser Elemente unterschieden werden. Diese als neue Materialklasse abzugrenzenden Systeme folgen nicht mehr dem Polymorphismus des reinen HfO<sub>2</sub>-Kristalls und sind daher im Kontext dieser Arbeit nicht von Relevanz.

Betrachtet man die Literaturzusammenstellung in Tab. 3.1 aus der Perspektive der Ionenradien so fällt auf, dass der Ionenradius der vorwiegend als Dotand eingesetzten Übergangsmetalle immer größer ist als der des Hafniumions und letztendlich die kubische Phase im HfO<sub>2</sub> begünstigt. Dem entgegen steht die Stabilisierung von tetragonalen HfO<sub>2</sub> mit Hilfe der im Verhältnis kleineren, CMOS-kompatiblen und in der Mikroelektronik breit verfügbaren Ionen der Hauptgruppenelemente Silizium [132, 163, 166, 170–173], Germanium [125, 165] und Aluminium [147, 148].

Aufgrund der experimentell nur schwer unterscheidbaren tetragonalen und kubischen Phase (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.2) und den damit meist unvollständigen Strukturdaten in der Literatur ist eine tragfähige Korrelation zwischen der Phasenstabilität und dem Ionenradius oder auch der Valenz des Dotanden nur schwer möglich. Folglich wurden eine Reihe von Modellrechnungen angestrengt um die experimentell beobachtete Phasenstabilisierung

### 3.1 Grundlegendes und der Einsatz dünner Schichten in der Mikroelektronik

**Tabelle 3.1:** Literaturzusammenstellung der experimentellen und modellierten Hochtemperaturphasenstabilität in dotierten HfO<sub>2</sub>- Systemen.  $r_{Ion}$  ist der Ionenradius nach SHANNON [142] bei typischer Koordinationszahl. Mit \* gekennzeichnete Simulationsergebnisse sind nur von theoretischem Belang, da eine Phasenseparation nicht länger ausgeschlossen werden kann.

Ion	$r_{Ion}$ in Å (Koordination)	Phasenstabilisierung in HfO <sub>2</sub>	
		Experiment	Ab initio Simulation
Hf <sup>+4</sup>	0,83 (VIII)	<i>vorwiegend monoklin</i> [143,144]	<i>monoklin</i> [145,146]
Al <sup>+3</sup>	0,39 (IV)	tetragonal > 7-14 mol% AlO <sub>1,5</sub> [147,148]	tetragonal > 11,1 mol% AlO <sub>1,5</sub> [149]
C <sup>+4</sup>	0,29 (IV)	tetragonal (Korngrößenreduktion) C oft Verunreinigung [150]	inaktiv [145,146]
Ca <sup>+2</sup>	1,12 (VIII)	kubisch > 6 mol% CaO [115,151]	keine Daten
Ce <sup>+4</sup>	0,97 (VIII)	kubisch o. tetragonal > 10 mol% CeO <sub>2</sub> [152,153]	* tetragonal > 21 mol% CeO <sub>2</sub> [145,146]
Dy <sup>+3</sup>	1,03 (VIII)	tetragonal → kubisch > 10 mol% DyO <sub>1,5</sub> [154–156]	keine Daten
Er <sup>+3</sup>	1,00 (VIII)	tetragonal → kubisch > 10 mol% ErO <sub>1,5</sub> [156–159]	keine Daten
Gd <sup>+3</sup>	1,05 (VIII)	tetragonal → kubisch >10-20 mol% GdO <sub>1,5</sub> [156,160–164]	kubisch > 9,9 mol% GdO <sub>1,5</sub> [149]
Ge <sup>+4</sup>	0,39 (IV)	tetragonal > 15-18 mol% GeO <sub>2</sub> [125,165]	tetragonal > 7,5-18,6 mol% GeO <sub>2</sub> [145,146,149]
La <sup>+3</sup>	1,16 (VIII)	kubisch > 4 mol% LaO <sub>1,5</sub> [133,166–169]	keine Daten
Sc <sup>+3</sup>	0,87 (VIII)	kubisch > 12 mol% ScO <sub>1,5</sub> [154,155]	kubisch > 12,8 mol% ScO <sub>1,5</sub> [149]
Si <sup>+4</sup>	0,26 (IV)	tetragonal > 5-9 mol% SiO <sub>2</sub> [132,163,166,169–173]	tetragonal > 6,5-10,9 mol% SiO <sub>2</sub> [145,149,174]
Sn <sup>+4</sup>	0,55 (IV)	keine Daten	* tetragonal > 19 mol% SnO <sub>2</sub> [145,146,149]
Ti <sup>+4</sup>	0,42 (IV)	inaktiv [175]	sehr gering [145,146]
Y <sup>+3</sup>	1,02 (VIII)	tetragonal → kubisch > 2,5-13 mol% YO <sub>1,5</sub> [29,128–141]	kubisch > 10,6 mol% YO <sub>1,5</sub> [149]
Zr <sup>+4</sup>	0,84 (VIII)	monoklin o. tetragonal gradueller Übergang [120,124,143,176–178]	inaktiv [149] (ohne Berücksichtigung von Oberflächenenergie)

energetisch nachzuvollziehen und gegebenenfalls geeignete Dotierelemente und deren minimal notwendige Konzentration zu identifizieren [145, 149, 174]. Eine Ergebnisübersicht dieser Arbeiten ist ebenfalls in Tab. 3.1 gegeben. Zieht man die experimentellen Arbeiten von LI zu trivalenten [179] und tetravalenten [180] Dotanden im engverwandtem  $\text{ZrO}_2$  hinzu, lassen sich bezüglich des Mechanismus der Phasenstabilisierung einige grundlegende Tendenzen und Modellvorstellungen ableiten:

Substituiert ein trivalentes Ion wie bspw.  $\text{Y}^{+3}$  einen Hafniumgitterplatz ist aufgrund der Aliovalenz dieser Substitution die Ladungsneutralität des Kristalls gestört und es kommt zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen. Dabei neutralisiert eine zweifach positiv geladene Sauerstoffvakanz zwei Dotieratome.

Befindet sich nun eine Sauerstofffehlstelle in direkter Nachbarschaft eines Hafniumions, so erniedrigt sich dessen Koordinationszahl in der Sauerstoffmatrix. Die energetisch günstige siebenfach Koordination des Hafniumions, in der bei Raumtemperatur stabilen monoklinen Phase, kann auf diese Weise auch von den ansonsten achtfach koordinierten Hafniumionen der kubischen bzw. tetragonalen Phase eingenommen werden. Mit Zunahme der Sauerstofffehlstellen und damit der siebenfach koordinierten Hafniumionen kommt es zunächst zu einer Stabilisierung der tetragonalen und anschließend der kubischen Phase. Der trivalente Dotand selbst ist demzufolge nur indirekt an der Stabilisierung der Hochtemperaturphasen im  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  beteiligt.

Nichtsdestotrotz nimmt die Wahl des Dotanden entscheidenden Einfluss auf die Höhe der benötigten Dotierung sowie auf die kubisch-tetragonale Phasengrenze. So geht man im Falle einer Dotierung mit  $\text{Y}^{+3}$  oder anderen überdimensionierten, trivalenten Dotanden davon aus, dass die achtfache Koordination des Dotanden aufgrund seiner Größe erhalten bleibt und alle erzeugten Sauerstofffehlstellen mit Hafniumionen assoziiert sind. Für eine Beigabe von 11 mol%  $\text{M}_2\text{O}_3$  ist damit jedes zweite Hafniumion siebenfach koordiniert und man erhält die Obergrenze der maximal benötigten Dotierung für eine Stabilisierung der kubischen Phase.

Ist der Dotand jedoch unterdimensioniert, der Ionenradius also kleiner, so steigt die maximal benötigte Dotierung an, da nun auch die Möglichkeit des Verbleibs der Sauerstofffehlstelle an oder sogar zwischen zwei Dotanden besteht. Für die Modellvorstellung dieses durch Sauerstofffehlstellen gestützten Stabilisierungsmechanismus konnte in trivalent-dotierten  $\text{ZrO}_2$  Systemen eine gute experimentelle Übereinstimmung gezeigt werden [179]. Offen bleibt dabei jedoch die Frage nach der offensichtlich ohne Beteiligung von Sauerstofffehlstellen ablaufenden Stabilisierung mit Hilfe tetravalenter Dotanden.

Um den Wirkmechanismus tetravalenter Dotanden zu verstehen, muss auch die durch den Dotanden selbst eingebrachte Verzerrung des Kristallgitters berücksichtigt werden. Dabei muss erneut zwischen über- und unterdimensionierten Dotanden unterschieden werden. Ist der Ionenradius des Dotanden größer als der des Hafniumions weitet dessen achtfach Koordination das Kristallgitter auf, ist er hingegen kleiner kommt es zu einer Stauchung.

Eine Aufweitung des tetragonalen Gitters hilft dabei den aus der erzwungenen, achtfach Koordination des Hafniumions resultierenden Stress abzubauen. Die Stressrelaxation der tetragonalen Phase über eine Verzerrung in die monokline Phase kann so verhindert werden. Es kommt zu einer Stabilisierung der tetragonalen Phase, deren Tetragonalität<sup>2</sup> sich mit steigender Dotierung in Richtung der kubischen Phase bewegt.

Wird das Gitter hingegen durch die Einbringung eines unterdimensionierten Dotanden gestaucht verläuft die Phasenstabilisierung über eine Strukturrelaxation in der Umgebung des

---

<sup>2</sup>Kristallachsenverhältnis  $c/a$  als ein Maß für die Verzerrung der tetragonalen ( $a=b \neq c$ ) Elementarzelle im Verhältnis zur kubischen ( $a=b=c$ ).

Dotanden. In einer tetragonalen Matrix des  $\text{HfO}_2$  ist es beispielsweise dem  $\text{Si}^{+4}$  Ion möglich durch Verkürzung der Bindungslänge zu den vier nächsten und Verlängerung der Bindungslänge zu den vier weiter entfernten Sauerstoffatomen eine energetisch günstige, dem  $\text{SiO}_2$  vergleichbare, tetraedrische Struktur einzunehmen. Mit zunehmendem Gehalt an unterdimensionierten, tetravalenten Dotanden verstärkt sich demnach die Anisotropie bzw. Tetragonalität der Phase und eine Stabilisierung der kubischen Phase findet nicht statt.

Übereinstimmend dazu finden FISCHER und KERSCH [174] anhand einer ab initio Modellierung der tetragonalen Phase im  $\text{HfO}_2$  zwar keine direkte Korrelation zwischen Ionenradius des Dotieratoms und Phasenstabilität, postulieren aber einen für die Stabilisierung der tetragonalen Phase idealen Ionenradius von  $0,3 \text{ \AA}$ . Silizium kommt mit einem Ionenradius von  $0,26 \text{ \AA}$  diesem Ideal schon sehr nahe und erweist sich folglich auch in der Simulation als effektivster Stabilisator der tetragonalen Phase.

Im Falle kleiner, trivalenter Dotanden steht dem eben beschriebenen Stabilisierungsmechanismus die Einbringung von Sauerstofffehlstellen gegenüber, die wiederum mit steigender Konzentration die kubische Phase begünstigen. Im Gegensatz zu großen trivalenten Dotanden ist für kleinere Vertreter dieser Klasse, wie bspw. dem  $\text{Al}^{+3}$ , daher mit einer höheren Stabilität der tetragonalen Phase bzw. einem breiteren tetragonalen Phasengebiet zu rechnen.

### 3.1.3 Einsatz als hoch- $\epsilon$ Dielektrikum in der Mikroelektronik

Hoch- $\epsilon$  Dielektrika werden in der Mikroelektronik vor allem im Bereich stark skaliertes Speicher- und Logikbauelemente eingesetzt. Wenngleich unterschiedlich implementiert, sind stets ihre guten isolierenden Eigenschaften bei vergleichsweise hoher dielektrischer Permittivität von entscheidender Bedeutung.

Eine gebräuchliche Größe die dabei hilft die Leistungsfähigkeit dieser neuen Materialien im Verhältnis zu dem zu ersetzenden Siliziumdioxid zu beurteilen, ist die sogenannte CET<sup>3</sup>. Sie resultiert aus der Kapazität des einfachen Plattenkondensators (Glg. 3.3) unter der Annahme eines  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum.  $A$  ist dabei die Fläche des Kondensators,  $d$  der Plattenabstand und  $\epsilon_r$  die Permittivität des verwendeten Dielektrikums.

$$C = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (3.3)$$

$$CET = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}}{C} \quad (3.4)$$

Die für die Berechnung der CET in Glg. 3.4 einzusetzende Permittivität des  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_{\text{SiO}_2}$ ) beträgt 3,9. Somit ist die berechnete CET ein Maß dafür welche Schichtdicke des  $\text{SiO}_2$  zur Anwendung kommen müsste, um eine vergleichbare Kapazitätsdichte im gegebenen Bauelement zu erreichen.

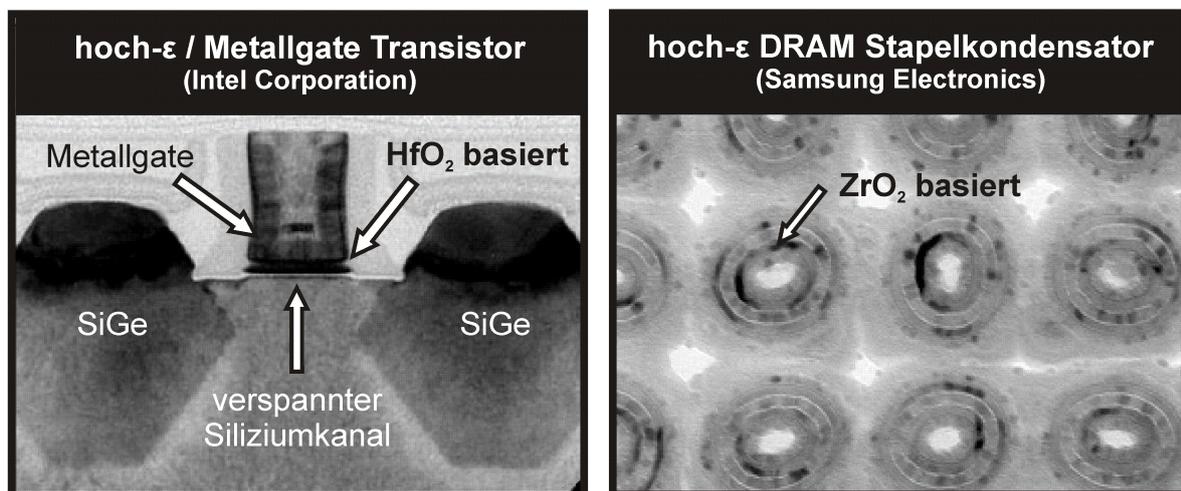
Aufgrund der starken Zunahme des direkten Tunnelstroms für Schichtdicken im Nanometerbereich und der vergleichsweise niedrigen Permittivität des  $\text{SiO}_2$  ist eine Skalierung der CET nur noch über alternative Materialien möglich, deren höhere Permittivität die nicht weiter reduzierbare Schichtdicke kompensieren kann [181]. Sowohl für die fortschreitende Flächenminimierung des Speicherkondensators im DRAM, als auch für die Beherrschbarkeit immer stärker skaliertes Kurzkanaltransistoren in CMOS-Schaltungen ist die kontinuierliche Verringerung der CET zwingend erforderlich.

---

<sup>3</sup>engl. capacitance equivalent thickness

Für den Einsatz  $\text{HfO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -basierter Dünnschichten in der Mikroelektronik ist folglich ihre maximal erreichbare Permittivität und damit auch die elektrisch aktive Kristallphase entscheidend. Fasst man die ab initio Rechnungen der Arbeitsgruppe von VANDERBILT [182–186] unter Berücksichtigung der Korrekturen von RIGNANESE [187] zusammen zeigt sich, dass für die tetragonale Phase im  $\text{HfO}_2$  mit einer Permittivität von 29 - (70), für die kubische mit einer Permittivität von etwa 26 - 29 und für die monokline mit einer Permittivität von etwa 15 - 18 zu rechnen ist. Vergleichbare Rechnungen für  $\text{ZrO}_2$  ergeben eine Permittivität von 38 - 47, 34 - 37 und 20 für die tetragonale, kubische bzw. monokline Phase. Die Permittivität der amorphen Phase im  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  wird mit 18-22 angegeben und ist damit im Bereich der monoklinen Phase einzuordnen.

Durch das Hinzukommen von Korngrenzen in der kristallinen Schicht und den damit verbundenen potentiellen Leckstrompfaden, ist die monokline Phase der amorphen in ihrer elektrischen Güte allerdings klar unterlegen. Ein Skalierungsvorteil unter Verwendung eines kristallinen Dielektrikums kann damit nur über die in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 beschriebene Stabilisierung der höher symmetrischen, tetragonalen oder kubischen Phasen im  $\text{HfO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  erreicht werden.



**Abbildung 3.2:** Querschnitts TEM-Aufnahme eines  $\text{HfO}_2$ -basierten Hoch- $\epsilon$  / Metallgate Transistor der 45 nm Generation (links) [14]. Horizontal präparierte TEM-Aufnahme eines  $\text{ZrO}_2$ -basierten DRAM Stapelkondensators der 32 nm Generation (rechts) [188].

#### Zirkoniumdioxid: Material der Wahl im DRAM Speicherkondensator

Entscheidend für den Speicherkondensator im DRAM ist die Aufrechterhaltung einer durch das gesamte Speicherkonzept vorgegebenen minimalen Kapazität pro Zelle und dies ungeachtet des Technologieknotens. Wie sich anhand von Glg. 3.3 veranschaulichen lässt, erreicht man eine höhere Kapazität nur durch eine Verringerung des Plattenabstands  $d$ , eine Vergrößerung der Fläche  $A$ , oder aber durch eine Erhöhung der Permittivität  $\epsilon_r$  des Dielektrikums.

Die Minimierung der dem Kondensator lateral zugebilligten Fläche bei gleichzeitiger Maximierung der elektrisch aktiven Fläche ist über mehrere DRAM-Generation ausgereizt worden und stößt bei der Verwendung immer komplexerer dreidimensional integrierter Stapelkondensatoren an fertigungstechnische Grenzen. Aufgrund der durch direktes Tunneln limitierten Schichtdickenreduktion bleibt damit nur der Einsatz von hoch- $\epsilon$  Dielektrika, um die geforderte Kapazitätsdichte trotz abnehmender Fläche kontinuierlich bereitzustellen.

Die Anforderungen an ein für diese Zwecke eingesetztes hoch- $\epsilon$  Dielektrikum sind hoch. Aufgrund der aufwendigen Kondensatortopographie wird zunächst ein hoch-konformes, aber auch großflächig anwendbares und durchsatzstarkes Dünnschichtverfahren benötigt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kommt das ALD-Verfahren diesen Kriterien am nächsten und wird in der DRAM-Fertigung daher ausschließlich eingesetzt.

Die elektrischen Anforderungen an das Material steigen ebenfalls stetig an. So hat sich laut ITRS<sup>4</sup> die elektrisch wirksame Dicke (CET) des Dielektrikums in nur drei Jahren von ca. 0,8 nm im Jahr 2009 auf 0,5-0,4 nm im Jahr 2012 nahezu halbiert [15, 189]. Um diesen durch die geometrische Skalierung lange aufgeschobenen Anforderungen gerecht zu werden, werden seit Mitte der 90er Jahre eine Vielzahl an meist oxidischen Dielektrika untersucht. Darunter auch einige Perowskite wie bspw. STO und BST, die sich, wie in Abschnitt 2.1.4 bereits angedeutet, an der Schwelle zur Ferroelektrizität befinden und eine damit sehr hohe Permittivität erreichen können [190, 191].

Bei der Wahl eines geeigneten Kandidaten einzig und allein auf Basis der Permittivität sieht man sich jedoch einem prinzipiellen Dilemma gegenüber. Die anhand empirischer Daten nachweisbare Korrelation zwischen Bandlücke und Permittivität des Materials ermöglicht nur Kompromisslösungen, da mit steigender Polarisierbarkeit des Materials i.d.R. auch die Bandlücke des Materials abnimmt und damit die Ladungsträgerinjektion in das Leitungsband des Isolators erleichtert wird [192].

Bei ausreichend hoher Permittivität ist die Erhöhung der Schichtdicke prinzipiell ein probates Mittel diesem Trend entgegen zu steuern, jedoch sind aus Platzmangel in hoch skalierten Stapelkondensatoren auch der physikalischen Schichtdicke des MIM<sup>5</sup>-Stapels enge Grenzen gesetzt (vergl. Abb. 3.2, rechts). Die in Abschnitt 2.1.4 thematisierte Verwendung von Elektroden mit hoher Austrittsarbeit kann zwar die durch eine niedrige Bandlücke herabgesetzte Energiebarriere zum Leitungsband des Isolators kompensieren [193, 194], konnte aber mangels der Verfügbarkeit adäquater, kostendeckender ALD-Prozesse bisher in der Fertigung nicht realisiert werden.

Letztendlich boten ZrO<sub>2</sub>- und HfO<sub>2</sub>-basierte Systeme die beste Kompromisslösung aus dielektrischen und isolierenden Eigenschaften und wurden daher in die Fertigung übernommen. Der erste großvolumige Einsatz erfolgte im Jahr 2004 mit der Einführung der 90 nm DRAM Generation von Samsung Electronics [13]. Hier kam zunächst ein mittels ALD abgeschiedenes Laminat aus HfO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer MIS-Struktur zum Einsatz.

Später überzeugte das nun in einer kompletten MIM-Struktur eingebettete ZrO<sub>2</sub> mit einer höheren Permittivität. Wie in Abschnitt 3.1.1 näher erläutert, liegt ZrO<sub>2</sub> in Dünnschichten bereits in der mit Blick auf die Permittivität zu bevorzugenden tetragonalen Phase vor. Um aber aus einer unkontrollierten Kristallisation während der ALD resultierende Zuverlässigkeitsprobleme zu vermeiden (siehe dazu Abschnitt 3.2.3), werden i.d.R. geringfügig mit Si- oder Al-dotierte bzw. nanolaminierte ZrO<sub>2</sub>-Schichten eingesetzt [195, 196].

Soweit es der Einblick in die tatsächliche Fertigung zulässt, werden bis heute (Jahr 2012) vorwiegend ZrO<sub>2</sub>-basierte Systeme in DRAM-Kondensatoren eingesetzt (Abb. 3.2, rechts). Mangels Alternativen prognostiziert die ITRS sogar einen Einsatz von ZrO<sub>2</sub>-basierten DRAM-Kondensatoren über das Jahr 2015 hinaus [15].

---

<sup>4</sup>engl. International Technology Roadmap for Semiconductors, eine am moorschen Gesetzt orientierte Prognose zur zukünftigen Entwicklung der Halbleitertechnik

<sup>5</sup>engl. metal-insulator-metal

### Hafniumdioxid: Gatedielektrikum hoch skaliertes Logiktransistoren

Die Notwendigkeit des Einsatzes von hoch- $\epsilon$  Gatedielektrika in MIS-FETs resultiert aus der stetig fortschreitenden Miniaturisierung dieser Bauelemente in integrierten Schaltungen. Verkürzt man zunächst nur Länge und Weite des Transistors und lässt alle anderen Designparameter und Betriebsbedingungen konstant, so erhält man durch die geringere Gatefläche und -kapazität zwar die gewünschte, höhere Packungsdichte bzw. Geschwindigkeit der Bauelemente, wird jedoch gleichzeitig mit einer erhöhten, elektrischen Feldstärken im Si-Kanal und deren Auswirkungen konfrontiert. Um dieses Dilemma zu umgehen, orientieren sich die meisten Skalierungsbemühungen an der bereits 1974 von DENNARD et al. [197] vorgeschlagenen Skalierung bei konstantem elektrischen Feld. Aufgrund der hohen Anforderung an Geschwindigkeit bzw. Drainstrom moderner Transistoren wird diese Skalierungsmethodik jedoch nicht strikt befolgt und es kommt nach wie vor zu einer Erhöhung der elektrischen Feldstärken im Transistor. Dieser Umstand sowie die nun bis auf wenige Nanometer aneinander gerückten Source- und Draingebiete führen in gegenwärtigen Strukturgrößen zu erheblichen, als Kurzkanaleffekte<sup>6</sup> bezeichneten Abweichungen vom idealen Langkanalverhalten des MIS-FET.

Bei der Beherrschung dieser Kurzkanaleffekte gilt es vor allem ein Überlappen der Raumladungszonen von Source und Drain und einen damit verbundenen Punchthrough zu vermeiden. Um die Ausdehnung der Verarmungsgebiete zu reduzieren, wird daher mit sinkender Kanallänge die Kanaldotierung  $N_A$  (n-FET) stetig erhöht. Der nach Glg. 2.32 daraus folgende Anstieg der Schwellspannung kann durch eine gleichzeitige Erhöhung der flächenbezogenen Gatekapazität  $C_{Stapel}$  und Anpassung der Austrittsarbeitsdifferenz  $\phi_{MS}$  verhindert werden.

Wie bereits erwähnt, leidet vor allem der maximal erreichbare Drainstrom  $I_{D,sat}$  des MIS-FET unter dem Versuch eine Skalierung bei konstantem Feld durchzuführen, da hier, wie an Glg. 3.5 zu erkennen, die ebenfalls skalierte Betriebsspannung für  $V_{DD} = V_g$  quadratisch bzw. für stark skalierte Kanallängen linear (siehe feldabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit [105]) eingeht .

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu C_{Stapel} (V_g - V_t)^2 \quad (3.5)$$

Eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , der Gatekapazitätsdichte  $C_{Stapel}$  und der als „gate overdrive voltage“ bezeichneten Differenz  $V_g - V_t$  (erneut Absenkung von  $V_t$ ) sind mögliche Maßnahmen diesem Trend entgegenzusteuern. Um einen möglichst hohen Strom im angeschalteten Zustand ( $I_{on}$ ) zu gewährleisten, werden all diese Maßnahmen in hoch skalierten MIS-FETs bereits ergriffen.

Letztendlich ist aber eine Skalierung von  $V_{DD}$  und die damit notwendige Reduktion von  $V_t$  nur dann möglich wenn der ein- und ausgeschaltete Zustand ( $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnis) des Transistors unterscheidbar bleibt. Eine überproportionale Erhöhung von  $C_{Stapel}$  gegenüber der von  $N_A$  abhängigen Verarmungskapazität des Substrats  $C_S$  resultiert in einem steileren Anstieg des Stroms im Unterschwellstrombereich und ist damit in der Lage  $I_{on}$  und  $I_{off}$  des Transistors auch bei kleinen Schwellspannungen  $V_t$  zu separieren. Demzufolge nimmt  $C_{Stapel}$  auf verschiedenste Weise Einfluss auf die  $I_{on}/I_{off}$ -Charakteristik des Transistors und ist somit entscheidender Optimierungsparameter für Funktionalität und Energieverbrauch hoch skaliertes MIS-FETs.

<sup>6</sup>Abweichungen vom Langkanalverhalten des MIS-FET. Phänomenologisch liegen diese Effekte in den sich annähernden Raumladungszonen der Source- und Drain-Gebiete und der damit weiter verkürzten effektiven Kanallänge begründet. Erreicht die Drain-seitig angelegte  $V_D$  das Source-Gebiet kommt es durch die Herabsetzung der Source-seitigen Potenzialbarriere (engl. drain induced barrier lowering, DIBL) zu einem erhöhten  $I_D$  und im Extremfall zu einem Durchschlag (engl. punchthrough).  $V_t$  wird damit eine Funktion von  $L$  (engl.  $V_t$ -roll-off) und  $V_D$ .

Die demnach äußerst wichtige Erhöhung von  $C_{Stapel}$  ist aufgrund der erschöpften Schichtdickenskalierung der eingesetzten Gatedielektrika nur noch über die Einführung von hoch- $\epsilon$  Dielektrika möglich. Die Vorgaben der ITRS [189] [15] für die bereitzustellende EOT<sup>7</sup> haben im Jahr 2009 die Nanometergrenze unterschritten und bewegen sich gegenwärtig (Jahr 2012) bei 0,8 nm. Für das Jahr 2016 wird der Einsatz von hoch- $\epsilon$  Gatedielektrika mit einer EOT von ca. 0,7 nm prognostiziert.

Anders als bei der Materialwahl der DRAM-Fertiger kommt in modernen, hoch skalierten MIS-FETs fast ausschließlich mittels ALD abgeschiedenes, amorphes HfO<sub>2</sub> zum Einsatz. Zum ersten Mal kommerziell eingesetzt wurde es mit der von Intel<sup>8</sup> im Jahr 2007 gestarteten Fertigung des 45 nm Technologieknotens (Abb. 3.2) [14].

Im Zuge der Suche nach einem geeigneten hoch- $\epsilon$  Dielektrikum, das in der Lage ist die oben genannten Kriterien zu erfüllen, wurde aber auch hier zunächst eine Vielzahl alternativer Gatedielektrika getestet. Darunter auch das im DRAM eingesetzte und dem HfO<sub>2</sub> eng verwandte ZrO<sub>2</sub>. Als vorwiegender Grund für die bevorzugte Verwendung von HfO<sub>2</sub> ist seine hohe thermodynamische Stabilität gegenüber dem Siliziumkanal und seine Temperaturbeständigkeit während der Transistorfertigung zu nennen [198]. Eine Vielzahl vielversprechender hoch- $\epsilon$  Materialien, darunter auch ZrO<sub>2</sub>, erfüllen dieses Kriterium nur bedingt und neigen verstärkt zur Silikatbildung bzw. diffundieren in das Kanalgebiet des MIS-FET [199, 200].

Aufgrund der im Vergleich zum DRAM-Kondensator niedrigeren Leckstromanforderungen und der isolierenden Wirkung der weiterhin zwischen Kanal und HfO<sub>2</sub> eingesetzten SiO<sub>2</sub>-basierten Zwischenschicht, können sehr dünne (< 3 nm) HfO<sub>2</sub>-Schichten eingesetzt werden. Diese haben aufgrund der in Abschnitt 3.2.3 näher behandelten Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur trotz der bei der Transistorfertigung hohen thermischen Belastung meist nur geringe kristalline Anteile. Die Permittivität der vorwiegend amorphen Schicht ist damit entsprechend niedrig und erübrigt die Betrachtung der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Möglichkeiten der Phasenstabilisierung. Der Einsatz dieser amorphen Schichten gewährleistet aber auch ein geringes Leckstromniveau und eine hohe Prozessstabilität. Die höhere Kristallisationstemperatur des HfO<sub>2</sub> gegenüber ZrO<sub>2</sub> kann in dieser Anwendung damit als ein weiteres, für den Einsatz von HfO<sub>2</sub> sprechendes Kriterium genannt werden (siehe auch Abschnitt 3.2.3).

Der produktive Einsatz eines vollständig kristallinen Gatedielektrikums ist bisher nicht bekannt. Dem vermeintlichen Skalierungsvorteil durch eine hoch- $\epsilon$  Phase des HfO<sub>2</sub> stehen der durch die Kristallinität hervorgerufene höhere Leckstrom gegenüber [201]. Dies würde eine höhere Schichtdicke des HfO<sub>2</sub> erzwingen und die Trockenätzung bzw. Strukturierung des Gatestapels erschweren. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass die höhere Haftstellendichte im kristallinen HfO<sub>2</sub> zu einem Anstieg der Gateleckströme bzw. Schwellspannungsflektuationen durch transienten Be- und Entladevorgänge führt [202]. In dieser Arbeit ist der Einsatz eines kristallinen HfO<sub>2</sub> im Gatestapel des Transistors jedoch unvermeidlich.

## 3.2 Strukturelle und elektrische Schichteigenschaften dotierter Systeme

Aufgrund des stetig steigenden Interesses an, mittels ALD erzeugter, dielektrischer Dünnschichten und der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen industriellen Relevanz HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-

<sup>7</sup>engl. equivalent oxide thickness, analog zu CET allerdings auf die hoch- $\epsilon$  Schicht beschränkt und damit bauelementunabhängig und experimentell nicht zugänglich.

<sup>8</sup>Intel Corporation, US-amerikanischer Hersteller integrierter Schaltungen

basierter Dünnschichten ist bereits ein breites Spektrum geeigneter Präkursoren für die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme erhältlich. Auf Basis einer Vielzahl von Forschungsarbeiten konnte so eine Präkursorvorauswahl für die zu erzeugenden Schichten getroffen werden. Nichtsdestotrotz ist aufgrund unterschiedlicher Kammerdesigns (Substratgröße, Kammervolumen, Wand- und Substrattemperatur), Gaseinlässe (Gasdusche, Zentraleinlass, Querstrom) und Verdampfersysteme eine individuelle Prozessentwicklung erforderlich.

Die kombinierte ALD-Prozessentwicklung, der in dieser Arbeit verwendeten Alkyl-, Alkylamid-, Cyclopentadienyl- und Halogenid-Präkursoren und das damit mögliche Aufwachsen in-situ dotierter Dünnschichten ist verkürzt in Anhang A.3 wiedergegeben. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten und hinsichtlich ihres 300 mm Waferdurchsatzes, Kammerdesigns und ihrer Produktionstauglichkeit sehr unterschiedlichen ALD-Reaktoren ist dort ebenfalls gegeben.

Die auf Basis dieser ALD-Prozessentwicklung mögliche Abscheidung dotierter  $\text{HfO}_2$ -Systeme wird in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Dabei ist die Qualität der resultierenden Schichten für die Zuverlässigkeit und Funktionalität der in dieser Arbeit untersuchten Bauelemente entscheidend. Es kann gezeigt werden, dass sowohl Prozessparameter wie Temperatur und Einlasszeiten der Reaktanten (Abschnitt 3.2.2), aber auch Dotierung und Schichtdicke (Abschnitt 3.2.3 und 3.2.4) die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der  $\text{HfO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -basierten ALD-Schichten entscheidend beeinflussen.

Im Kontext der Ausrichtung dieser Arbeit gilt es jedoch zu beachten, dass jede, die Qualität der Schicht verbessernde Maßnahme, der Ausprägung der Ferroelektrizität untergeordnet werden muss. Wie Kapitel 4 zeigt, ist neben der damit offensichtlichen Beschränkung auf kristalline Schichten, auch die Dotierung bei gegebener Schichtdicke und die damit verbundenen Kristallisationstemperatur nicht frei wählbar und folglich Ausgangspunkt jeder Materialoptimierung.

#### 3.2.1 Atomlagenabscheidung der mehrkomponentigen Schichtsysteme

Wie in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 bereits beschrieben, ist die Stabilisierung der Hochtemperaturphasen im  $\text{HfO}_2$  nur über eine Durchmischung mit  $\text{ZrO}_2$  oder den Einsatz ausgewählter Dotanden möglich. Die namensgebende Eigenschaft des ALD-Verfahrens, die resultierende Schicht Atomlage für Atomlage aufzubauen, kann hier von großem Nutzen sein. Der in sich geschlossene und entsprechend wiederholte ALD-Zyklus ist nicht nur Garant für eine exakte Schichtdickenkontrolle, sondern bietet darüber hinaus auch die Möglichkeit unter Verwendung zweier oder mehr Präkursoren eine exakte StöchiometrieEinstellung oder Dotierung vorzunehmen.

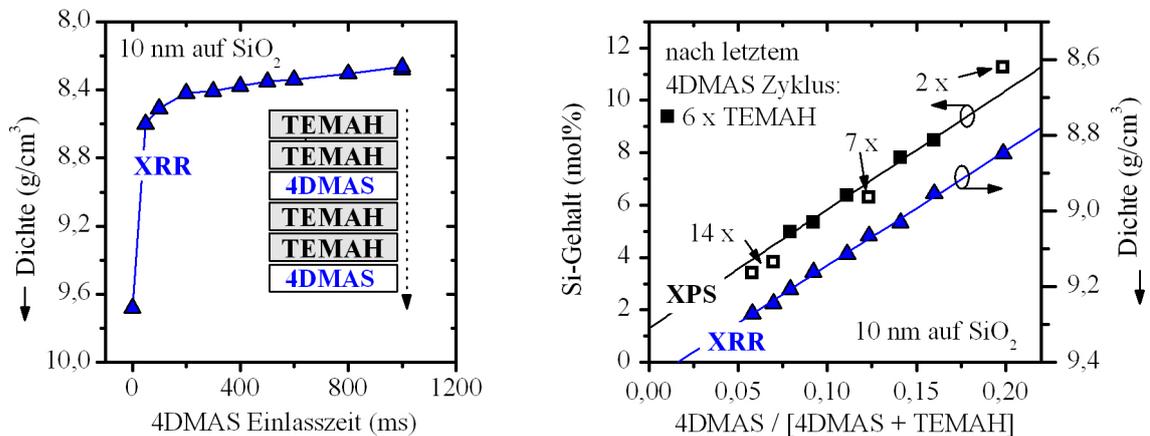
Im Folgenden wird dies anhand des  $\text{Si:HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al:HfO}_2$  und  $\text{Y:HfO}_2$  Systems demonstriert und dabei ein weitestgehend lineares Einbauverhalten nachgewiesen. Die Wahl der maximalen Prozesstemperatur sowie weiterer Prozessparameter erfolgte unter Berücksichtigung der in Tab. A.3 in Anhang A.3 gegebenen Grenzen der Einzelprozesse.

#### Si:HfO<sub>2</sub>

Für die Abscheidung in situ dotierter  $\text{Si:HfO}_2$  Dünnschichten wird ein ALD-fähiger Siliziumpräkursor benötigt. Bisher gibt es hier allerdings noch keine zufriedenstellende Lösung, so dass einige Einschränkungen toleriert werden müssen. So sind sowohl das zusammen mit

TEMAH<sup>9</sup> zum Einsatz kommende 4DMAS<sup>10</sup>, als auch das in Verbindung mit HfCl<sub>4</sub> verwendete SiCl<sub>4</sub> zwar auf einer geschlossenen und reaktiven HfO<sub>2</sub>-Oberfläche als Dotierpräkursor einsetzbar, eignet sich aber aufgrund ihres limitierten Wachstums auf sich selbst nur bedingt für die direkte Abscheidung von SiO<sub>2</sub>-Dünnschichten [203, 204]. Eine geringfügige aber fortschreitende Schichtabscheidung findet man im Falle des SiCl<sub>4</sub> erst bei Temperaturen über 325 °C [205] und im Falle des 4DMAS sogar erst bei Temperaturen über 400 °C [204]. Die für die Prozessentwicklung bei den hier relevanten Temperaturen notwendigen Parameter wurden daher nicht anhand binärer Schichten sondern direkt im Zielsystem Si:HfO<sub>2</sub> ermittelt.

Wie Abb. 3.3 (links) zeigt ermöglicht die Einbettung des 4DMAS ALD-Zyklus in eine Matrix aus geschlossenen Monolagen HfO<sub>2</sub> die Aufzeichnung einer Sättigungskurve bezüglich der Präkursoreinlasszeit. Die Messgröße ist anders als in den im Anhang A.3 gezeigten Sättigungskurven nun nicht wie üblich die Schichtdicke, sondern die mit steigendem Siliziumgehalt abnehmende Dichte der Si:HfO<sub>2</sub> Schicht. Ähnlich den TEMA-Präkursoren kann auch hier bereits ein gesättigtes ALD-Wachstum für Einlasszeiten unterhalb einer Sekunde festgestellt werden. Alle weiteren Prozessparameter sind in Tab. A.3 aufgelistet.



**Abbildung 3.3:** In HfO<sub>2</sub>-Matrix eingebettete Untersuchung der ALD-Sättigung des 4DMAS-Präkursors anhand der mittels XRR gewonnenen Dichte der Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten (links). Gegenüberstellung des anhand von XPS Daten ermittelten SiO<sub>2</sub>-Gehalts und des mittels XRR ermittelten Dichteverlaufs der Si:HfO<sub>2</sub> Schichten in Abhängigkeit des TEMA/4DMAS Zyklusverhältnisses (rechts).

Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits angedeutet, ist die exakte Einstellung des Siliziumgehalts für die Phasenstabilität gering dotierter, kristalliner Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten von entscheidender Bedeutung. Anders als im Falle der hochdotierten und damit meist amorphen Hafniumsilikat-Gatedielektrika muss daher eine möglichst genaue und über den Wafer homogene Dotierung vorgenommen werden.

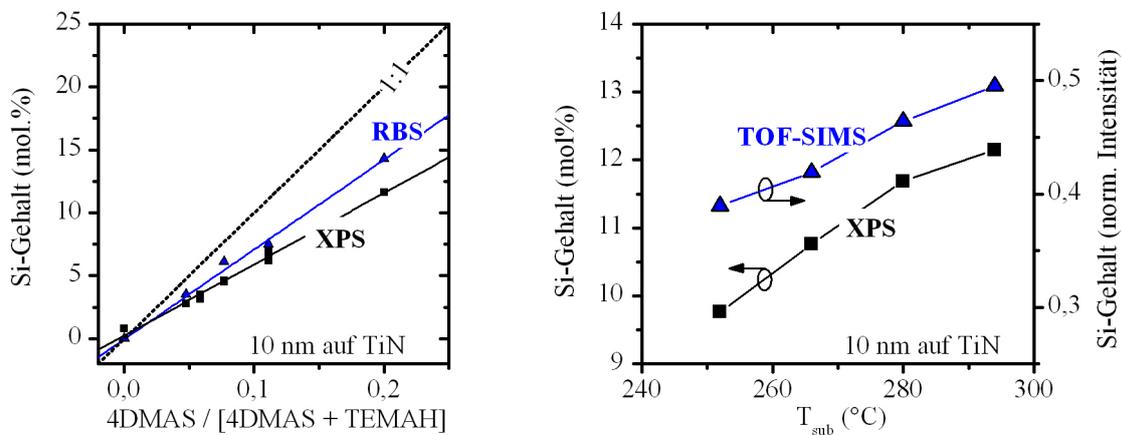
Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, ist für die Ausprägung der eng an die Kristallsymmetrie und damit an die Siliziumdotierung geknüpften Ferroelektrizität im Si:HfO<sub>2</sub> sogar eine Stöchiometrieontrolle im einstelligen Molprozentbereich erforderlich. Damit ist mit Blick auf eine stabile Reproduzierbarkeit und hohe Ausbeute die exakte Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Präkursorzyklusverhältnis und Siliziumgehalt zwingend erforderlich. Die Auswahl einer geeigneten, im Idealfall zerstörungsfreien und damit prozessbegleitend einsetzbaren Analytik gestaltet sich jedoch äußerst schwierig.

<sup>9</sup>Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium

<sup>10</sup>Tetrakis(dimethylamino)silan

Die anhand von XRR<sup>11</sup>-Messungen modellierbare Dichte (Abb. 3.3, rechts) sowie der ellipsometrisch messbare Brechungsindex (hier nicht gezeigt) des Materials zeigen den prozess-technisch zu erwartenden, linearen Verlauf des Siliziumgehalts in Abhängigkeit des 4DMAS/TEMAH Zyklenverhältnisses. Genau wie SIMS<sup>12</sup> Messungen (ebenfalls nicht gezeigt) können diese aufgrund eines fehlenden Standards aber nur relativ zueinander ausgewertet werden und lassen keine Quantifizierung des tatsächlichen Si/Hf Verhältnisses zu.

Mittels XPS<sup>13</sup> ist eine prozessbegleitende, zerstörungsfreie Quantifizierung des Siliziumgehalts zwar möglich, konnte aber aufgrund der in dieser Arbeit nicht zur Verfügung stehenden Winkelauflösung und der damit verbundenen Oberflächensensitivität nicht mit der notwendigen Genauigkeit durchgeführt werden. So ist der mittels XPS gemessene und über die anlagenspezifischen Kalibrierfaktoren ermittelte Verlauf des Siliziumgehalts aus Abb. 3.3 (rechts) sehr stark vom Abdeckungsgrad des letzten 4DMAS Pulses durch TEMAH Pulse abhängig. Die fehlende Berücksichtigung der Abklinglänge der aus der Tiefe der Schicht austretenden Photoelektronen führt zwangsläufig zu einer systematischen Überbewertung des letzten und damit oberflächennahen Siliziumeinbaus während des ALD-Prozesses. Speziell der in dieser Arbeit relevante Bereich hoher Zyklenverhältnisse (8:1 bis 16:1, Hf:Si) in Kombination mit variablen TEMAH-Abschlusszyklen birgt demnach ein hohes Fehlerpotential. Aufgrund der höheren Durchmischung spielt für niedrigere Zyklenverhältnisse wie im Falle hochdotierte Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten oder dem im Folgenden behandelten HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxid (4:1 bis 1:4, Hf:Zr) diese oberflächennahe Überbewertung nur eine untergeordnete Rolle.



**Abbildung 3.4:** Gegenüberstellung des mittels XPS bzw. RBS ermittelten SiO<sub>2</sub>-Gehalts der Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit des TEMAH/4DMAS Zyklenverhältnisses (links). Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des SiO<sub>2</sub>-Einbaus im Si:HfO<sub>2</sub> System mittels XPS und TOF-SIMS (rechts).

<sup>11</sup>engl. x-ray reflectometry. Bei der Röntgenreflektometrie kann durch eine Reflexion von streifend einfallenden Röntgenstrahlen an planparallelen Dünnschichten eine winkelabhängige Schichtdickeninterferenzen detektiert werden. Aus deren Periode und Dämpfung lassen sich Schichtdicke und Grenzflächenrauigkeiten des Dünnschichtmaterials standardfrei bestimmen.

<sup>12</sup>engl. secondary ion mass spectrometry. Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie wird die Probe mit Primärionen beschossen und die aus der Probe herausgelösten Sekundärionen mit Hilfe eines Massensfilters analysiert.

<sup>13</sup>engl. X-ray photoelectron spectroscopy. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine auf dem äußeren Photoeffekt basierende Analysemethode. Die kinetische Energie der durch Röntgenquanten aus dem Festkörper gelösten Elektronen enthält dabei Informationen über dessen chemische Zusammensetzung und Bindungszustände.

Gänzlich ohne Standard kann die Messung des Si/Hf Kationenverhältnis mittels RBS<sup>14</sup> durchgeführt werden (Abb. 3.4, links). Um den störenden Einfluss des Siliziumsubstrats zu eliminieren ist hier allerdings eine von der Schichtabfolge im Bauelement abweichende Probenkonfiguration erforderlich. Die Abschirmung des Substratsignals wurde in diesem Fall durch die Abscheidung der Si:HfO<sub>2</sub>-Schicht auf eine zuvor aufgebrauchte 100 nm dicke TiN-Schicht realisiert. Aufgrund der speziellen Probenpräparation und der ausschließlich externen Verfügbarkeit konnten RBS-Analysen nur an ausgewählten Proben und damit nicht prozessbegleitend durchgeführt werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden alle Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten mittels XPS kontrolliert und sofern nicht explizit mit RBS gemessen, mit den bereits vorhandenen RBS Daten abgeglichen. Lässt man zusätzlich die abschließende Pulsabfolge der Präkursoren konstant bleibt der bereits beschriebene, systematische Fehler bei der XPS-Quantifizierung beherrschbar und eine zumindest vergleichende Prozesskontrolle ist möglich. Abb. 3.6 (links) zeigt dieses Vorgehen am Beispiel des Siliziumeinbaus unter Verwendung der Halogenide. Neben einer winkelaufgelösten XPS-Messung birgt jedoch der Einsatz von geeigneten, die Schichtabfolge berücksichtigenden Modellrechnungen sowie die Trennung von Substratsignal und Siliziumdotierung hohes Verbesserungspotenzial.

Die sowohl aus XPS-, als auch aus RBS-Messungen ersichtliche, geringe Wachstumsrate des 4DMAS-Präkursors kann mit steigender Abscheidetemperatur signifikant erhöht werden. Abb. 3.4 (rechts) zeigt eine um 20% erhöhte Siliziumkonzentration (mol%) im Si:HfO<sub>2</sub> für eine Erhöhung der Prozesstemperatur von 250 °C auf 295 °C. Unterstützende SIMS Messungen zeigen diesbezüglich einen qualitativ vergleichbaren Verlauf. Damit wird erneut deutlich, dass man sich im Falle des 4DMAS-Präkurs in dem durch TEMAH begrenzten Temperaturbereich in noch keinem stabilen ALD-Fensters bewegt und die Prozessstabilität damit schon bei kleinen Änderungen deutlich eingeschränkt ist. Folglich ist auch eine unabhängige Prozessoptimierung hinsichtlich der Prozesstemperatur ohne entsprechende Anpassung des Si/Hf - Zyklenverhältnis nicht durchführbar.

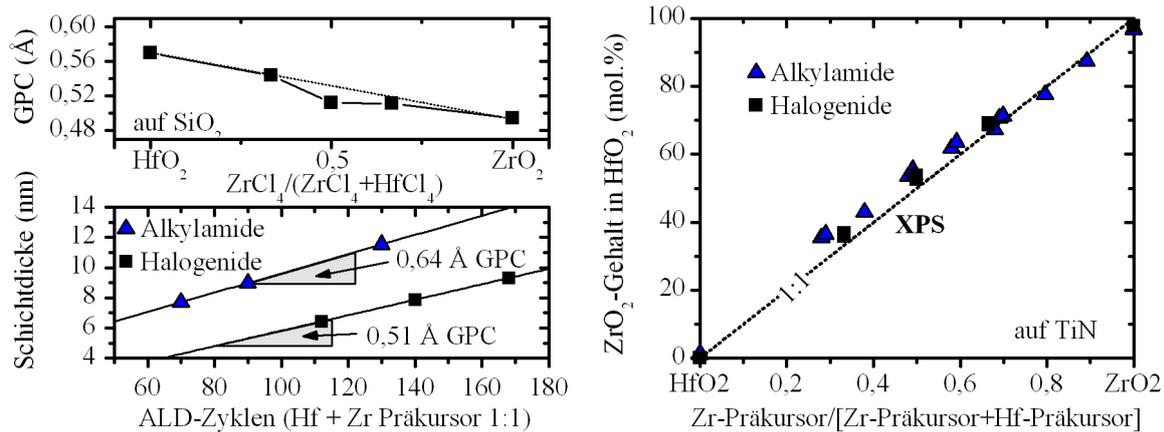
#### HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Wie im Falle der Dotierung des Si:HfO<sub>2</sub> erfolgt die Stöchiometriekontrolle des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ebenfalls über den alternierenden Einsatz der relevanten Metallpräkursoren. Die Abscheidung des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxids erfolgte dabei unter Verwendung der strukturell identischen und lediglich durch ihr mitgeführtes Übergangsmetall unterscheidbaren Präkursoren TEMAH und TEMAZ<sup>15</sup> bzw. HfCl<sub>2</sub> und ZrCl<sub>4</sub>. Selbst bei direkt alternierendem Einsatz zeigen beide Präkursorkombinationen ein stabiles Schichtwachstum pro ALD-Zyklus. Interessanterweise erreichen sie dabei jedoch nicht die anhand der Einzelkomponenten zu erwartenden bzw. interpolierbaren Wachstumsraten (Abb. 3.5, links). So bleibt für ein direktes Aufeinanderfolgen der Alkylamide die GPC<sup>16</sup> fast 15% hinter der der Einzelkomponenten zurück (vgl. Tab. A.3). Wenngleich weniger stark ausgeprägt zeigen die Metallhalogenide ein vergleichbares Verhalten.

<sup>14</sup>engl. Rutherford backscattering spectrometry. Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie basiert auf der elastischen Streuung hochenergetischer Ionen an den Atomrümpfen der zu untersuchenden Probe. Die Energie der rückgestreuten Ionen hängt dabei unter anderem von der Masse des getroffenen Atoms ab und lässt damit Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung zu.

<sup>15</sup>Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium

<sup>16</sup>engl. growth per cycle. Schichtwachstum pro ALD-Zyklus.



**Abbildung 3.5:** Ermittlung des Schichtwachstums pro ALD-Zyklus für das HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischsystem bei alternierendem Einsatz der TEMAH und TEMAZ bzw. HfCl<sub>4</sub> und ZrCl<sub>4</sub> Präkursoren (links). Mittels XPS bestimmter ZrO<sub>2</sub>-Gehalt im HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischsystem in Abhängigkeit des Hf/Zr-Zyklusverhältnisses (rechts).

Wie ein Blick in die Literatur zeigt, bestätigen die hier präkursorunabhängig gemachten Beobachtungen den experimentellen Befund von NYNS [206] bzw. SHI et al. [207] die bei der Abscheidung von Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> mittels Metallhalogeniden bzw. Alkylamiden und Wasser eine vergleichbare Abnahme der Wachstumsrate beobachten konnten. Als mögliche Ursache für dieses unerwartete Verhalten wird eine verminderte Dichte an reaktiven Hydroxygruppen auf der Oberfläche des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischsystem vorgeschlagen. Die niedrigere Wachstumsrate folgt demnach aus einer gegenüber den reinen Oxiden reduzierten Nukleationswahrscheinlichkeit der Präkursormoleküle. In Anbetracht der hier auch für die Oxidation mit Ozon auftretenden Wachstumsverringering muss diese Annahme jedoch auf eine generell reduzierte Reaktivität der Oberfläche verallgemeinert werden.

Nichtsdestotrotz ist aufgrund der identischen Ligandenkonfiguration der verwendeten Alkylamide bzw. Halogenide sowohl für den Hafnium- als auch für den Zirkoniumpräkursorpuls von einer vergleichbaren sterischen Hinderung bei der Oberflächenbelegung auszugehen. Die damit sehr ähnlichen Einbauraten der beiden Atome lassen demzufolge eine direkte Übertragbarkeit des ALD-Zyklusverhältnisses auf das Kationenverhältnis in HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxid vermuten.

Wie Abb. 3.5 (rechts) zeigt lässt sich diese Vermutung anhand von XPS-Messungen für beide Präkursorkombinationen experimentell bestätigen. Die marginale Verunreinigung der reinen ZrO<sub>2</sub>- und HfO<sub>2</sub>-Schichten mit Spuren von Zr bzw. Hf sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass die chemisch sehr ähnlichen Elemente bereits bei der Präkursorsynthese nicht vollständig voneinander getrennt werden können.

### Al:HfO<sub>2</sub>

Die bei der Siliziumdotierung mit 4DMAS oder SiCl<sub>4</sub> auftretenden Probleme stellen sich für eine Aluminiumdotierung mit TMA<sup>17</sup> nicht. Im Gegensatz zu den im Wachstum auf sich selbst limitierten und daher nur beschränkt ALD-tauglichen Siliziumpräkursoren zeigt dieser annähernd ideale ALD-Präkursor eine hohe und vor allem stabile Wachstumsrate im interessierenden Temperaturbereich (T<sub>sub</sub> 200 - 300 °C). Aus den in Abb. 3.6 (Mitte) dargestellten

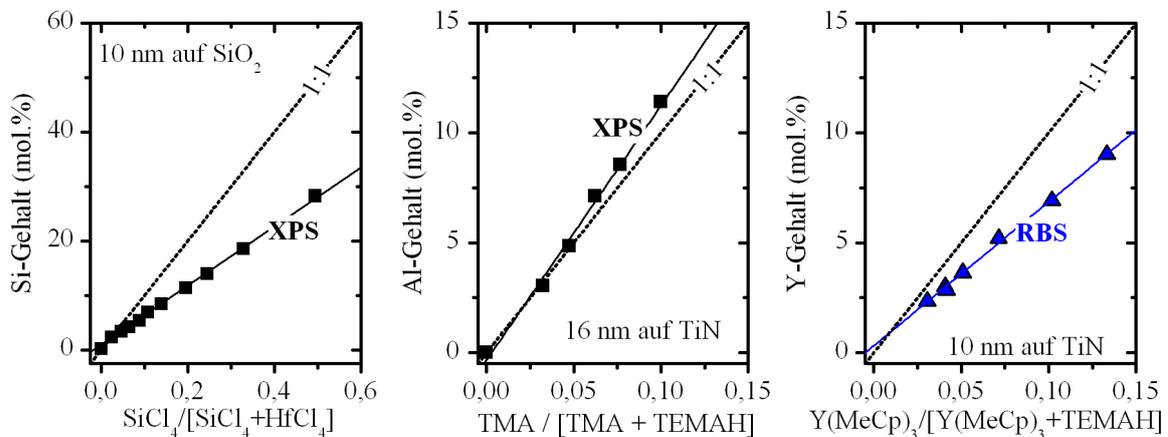
<sup>17</sup>Trimehtylaluminium

XPS-Messungen des Al-Gehalts in  $\text{HfO}_2$  wird ersichtlich, dass sich daraus sogar eine, im Vergleich zur  $\text{HfO}_2$ -Matrix, erhöhte Einbaurate des Dotanden ergibt.

Im Falle der Al: $\text{HfO}_2$  Dünnschichten konnte nicht auf referenzierende RBS-Messungen zurückgegriffen werden. Um dennoch eine möglichst unverfälschte Aussage über den Al-Gehalt der Schichten treffen zu können, wurde in Anlehnung an die Dissertation von KOZŁOWSKA [208] die bereits beschriebene Oberflächensensitivität der XPS-Messung über die freien Weglängen der Photoelektronen korrigiert.

### Y: $\text{HfO}_2$

Die Abscheidung der Y: $\text{HfO}_2$  Dünnschichten erfolgte mittels  $\text{Y}(\text{MeCp})_3$ <sup>18</sup>. Trotz der im Vorfeld vielversprechenden Veröffentlichungen zu diesem Präkursor-Prototypen [135, 138, 139, 209, 210], konnte im Rahmen dieser Arbeit für dessen erstmaligen Einsatz auf 300 mm ALD-Anlagen weder ein vertretbares Partikelniveau erreicht werden noch die ALD-Tauglichkeit dieses Präkursor nachgewiesen werden. Trotz eines nicht sättigenden Wachstumsverhaltens konnte der Präkursor jedoch mit hinreichend guter Homogenität als Dotand eingesetzt werden. Die mittels RBS gemessene Y-Konzentration in Abhängigkeit von dem dem  $\text{TEMAH}/\text{Y}(\text{MeCp})_3$ -Zyklusverhältnis ist in Abb. 3.6 (rechts) dargestellt. Wie auch für alle anderen Dotanden zeigt sich ein lineares und damit über die Präkursorzyklen kontrollierbares Einbauverhalten. Die Einbaurate ist mit der des 4DMAS Präkursors vergleichbar und der niedrigen Wachstumsrate des  $\text{Y}(\text{MeCp})_3$  auf den in dieser Arbeit verwendeten Anlagen geschuldet. Der GPC Literaturwerte von 1,2 - 1,7 Å konnte hier nicht erreicht werden.



**Abbildung 3.6:** Mittels XPS bestimmter Si- (links) und Al-Gehalt (Mitte) des  $\text{HfO}_2$  in Abhängigkeit des  $\text{SiCl}_4/\text{HfCl}_4$  bzw.  $\text{TMA}/\text{TEMAH}$  Zyklusverhältnisses. Anhand von RBS-Messungen ermittelter Y-Gehalt des  $\text{HfO}_2$  in Abhängigkeit des  $\text{Y}(\text{MeCp})_3/\text{TEMAH}$  Zyklusverhältnisses (rechts).

### 3.2.2 Einfluss von Prozesstemperatur und Ozonpulszeit

Die im ALD-Fenster über einen großen Temperaturbereich stabile Wachstumsrate sowie das bezüglich Präkursor- und Oxidanteinlasszeit in Sättigung übergehende Schichtwachstum sind Alleinstellungsmerkmale des ALD-Prozesses und maßgeblich für die konforme Kantenbedeckung der ALD-Schichten verantwortlich. Die daraus resultierende Flexibilität bei der Prozessführung bietet darüber hinaus aber auch die Möglichkeit bei gleich bleibender Prozesssta-

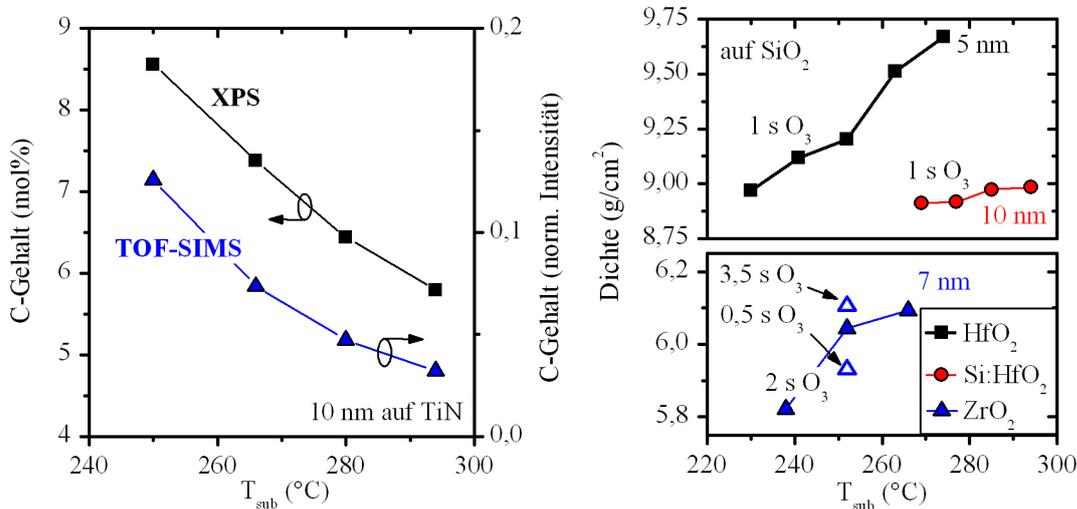
<sup>18</sup>Tris(methylcyclopentadienyl)Yttrium

bilität, dass heißt konstanter Schichthomogenität und Wachstumsrate, Optimierungen hinsichtlich der elektrischen und strukturellen Schichteigenschaften vorzunehmen.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass ein unter dem Gesichtspunkt der in Anhang A.3 gezeigten Kriterien entwickelter ALD-Prozess nicht notwendigerweise bereits den anwendungsseitig geforderten elektrischen Spezifikationen entspricht. Speziell Prozesstemperatur und Ozonpulszeit prägen Struktur und Kontaminationsniveau der resultierenden ALD-Schicht und nehmen damit entscheidend Einfluss auf die Leckstromeigenschaften des Dielektrikums.

Generell gilt, je höher die zugeführte thermische Energie bzw. Dosis des Oxidationsmittels je wahrscheinlicher wird eine vollständige und damit rückstandslose Reaktion der Präkursoren. Dies gilt jedoch nicht ohne Einschränkung. So wird, wie in Anhang A.3 gezeigt, die maximal verwendbare Substrattemperatur für die eine Prozessführung im Sinne der ALD noch möglich ist, von der thermischen Stabilität der verwendeten Präkursormoleküle begrenzt. Entsprechend muss die Prozesstemperatur mehrkomponentiger Systeme dem Präkursor niedrigster Stabilität angepasst werden. So darf beispielsweise bei der Abscheidung des Si:HfO<sub>2</sub> mittels Alkylamide die Maximaltemperatur des TEMAH nicht überschritten werden, bei der Abscheidung des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxids nicht die des TEMAZ usw. (siehe Tab. A.3).

Um dennoch eine möglichst kontaminationsarme Abscheidung zu gewährleisten, ist ein maximales Ausreizen des ALD-Fensters zwingend erforderlich. Anwendungsspezifisch kann je nach tolerierbarem Anteil thermisch zersetzter Präkursorpezies auch eine über das ALD-Fenster hinausgehende Erhöhung der Prozesstemperatur vorgenommen werden. Aufgrund der ausschließlich planarer Geometrie der in dieser Arbeit untersuchten Bauelemente, wäre eine derartige „Überreizung“ des ALD-Fensters zwar möglich gewesen, wurde aber aufgrund der später auch auf hohe Aspektverhältnisse abzielenden Anwendung nicht durchgeführt.



**Abbildung 3.7:** Einfluss  $T_{\text{sub}}$  auf die mittels XPS und TOF-SIMS gemessenen Kohlenstoffverunreinigung der mit TEMAH und 4DMAS gewachsenen Si:HfO<sub>2</sub> Schichten (links). Abhängigkeit der Dichte wie abgeschiedener ZrO<sub>2</sub>-, HfO<sub>2</sub>- und Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten von  $T_{\text{sub}}$  und Ozondosis (rechts).

Abb. 3.7 (links) zeigt den mittels XPS und SIMS ermittelten Verlauf des Kohlenstoffgehalts in Si:HfO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur. Aufgrund der bereits erwähnten, hohen Oberflächensensitivität der XPS-Messung und der nicht auszuschließenden Anlagerung organischer Partikel an der Waferoberfläche während des Vakuumbereichs zwischen ALD-Anlage und XPS-Analysekammer, kann eine exakte Quantifizierung des Kohlenstoffgehalts nicht durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz ist in Übereinstimmung mit SIMS Mes-

sungen eine kontinuierlich abnehmende Kohlenstoffverunreinigung bei einer Erhöhung der Prozesstemperatur von 250 °C auf 295 °C zu beobachten. Auf Grundlage der SIMS Ergebnisse ist demnach für eine um 40 °C erhöhte Prozesstemperatur bereits eine Abnahme des Kohlenstoffgehalts um etwa 70% nachweisbar.

Ein weiteres Indiz für einen signifikanten Einfluss der Prozesstemperatur auf die Eigenschaften der erzeugten Schichten liefert der in Abb. 3.7 (rechts) dargestellte Verlauf, der anhand von XRR-Messungen modellierten Dichte. Sowohl reines HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>, als auch das aufgrund des temperaturabhängigen Siliziumeinbaus mit fallender Tendenz erwartete Si:HfO<sub>2</sub> (vgl. Abb. 3.3, rechts und 3.4, rechts) zeigen eine mit zunehmender Prozesstemperatur ansteigende Dichte. Und dies, obwohl im hier betrachteten Schichtdicken- und Temperaturbereich noch keine kristallisationsbedingte Zunahme der Dichte zu erwarten ist (Abschnitt 3.2.3). Demnach liegt die Vermutung nahe, dass die Verdichtung des Materials größten Teils dem mit steigender Prozesstemperatur abnehmenden Verunreinigungsgrad geschuldet ist.

In der Literatur wird für die Beschreibung der Güte mittels ALD oder CVD erzeugter Schichten häufig der Brechungsindex des Materials herangezogen und mit dem Kontaminationslevel der Schichten korreliert [211, 212]. Aufgrund der direkten Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dichte des Materials kann hier analog argumentiert werden [213]. So kann auch für die ebenfalls in Abb. 3.7 (rechts) dargestellte Verlängerung bzw. Verkürzung der Ozoneinlasszeit ein direkter Einfluss auf den Verunreinigungsgrad der Schicht festgestellt werden. Eine nur unvollständige Oxidation von Präkursorliganden im Falle unzureichender Ozon-Sättigung und die daraus folgenden Inkorporation von kohlenstoffhaltigen Verbindungen ist hier als entscheidender Mechanismus zu nennen.

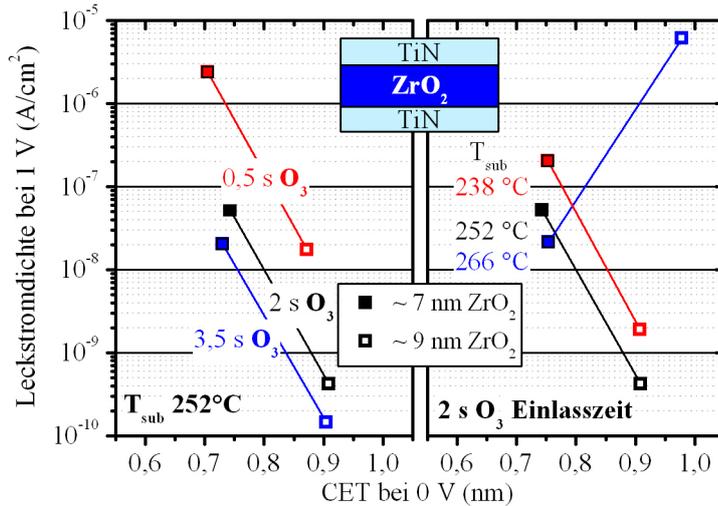
Bewegt man sich wie im Falle der hier gezeigten Prozesstemperatur- (vgl. Abb. A.5, rechts) und Ozonpulszeit-Variation (vgl. Abb. A.4, links) in einem stabilen ALD-Fenster, kann aus dem Blickwinkel der in Anhang A.3 gezeigten Prozessentwicklung keine Veränderungen detektiert und folglich auch keine Optimierung vorgenommen werden. Im Gegensatz dazu lassen die vorangegangenen Analyseergebnisse deutliche Unterschiede in Struktur und Defekthaushalt der Schichten erkennen.

Speziell die elektrischen Eigenschaften der Materialien reagieren jedoch auch auf geringe Änderungen der Prozessparameter hoch sensitiv. Neben einer physikalischen Charakterisierung müssen daher die dielektrischen und isolierenden Eigenschaften bereits prozessbegleitend und nicht erst bei der Integration in die Zielapplikation berücksichtigt werden.

Abb. 3.8 zeigt in diesem Zusammenhang das CET-Leckstromdiagramm einer ZrO<sub>2</sub>-Versuchsreihe, deren Ziel es war den Einfluss der Prozesstemperatur und der Ozoneinlasszeit auf die elektrischen Eigenschaften zu ermitteln. Die vergleichbare CET der Schichten und die daraus ableitbare Permittivität von ca. 35 ist Indiz für die Kristallisation aller Filme im Rahmen des thermischen Budgets der Elektrodenabscheidung. Jede Verbesserung des Leckstromniveaus ist damit als direkter Skalierungsvorteil zu werten.

Für 7 und 9 nm dicke Filme bewirkt die Verlängerung des Ozonpulses innerhalb des Sättigungsbereiches von 0,5 auf 3,5 s eine Verringerung des flächenbezogenen Leckstroms bei 1 V um ca. zwei Größenordnungen. Für eine geringe Erhöhung der Substrattemperatur um 28 °C kann im Falle der 7 nm Schichten ebenfalls eine signifikante Leckstromverbesserung von etwa einer Größenordnung festgestellt werden.

Die Korrelation zwischen den aus der organischen Präkursorchemie stammenden und damit nicht vollständig vermeidbaren Verunreinigungen und einer Verschlechterung des Leckstromniveaus scheint unstrittig [214–220]. In Anbetracht der physikalischen Analyseergebnisse, ist diese Kausalität auch hier zutreffend. Nichtsdestotrotz können über die genaue elektrische



**Abbildung 3.8:** CET-Leckstrom-Diagramm 7 und 9 nm dicker  $\text{ZrO}_2$ -Schichten in einem TiN-basierten MIM-Kondensator. Der ALD-Prozess wurde bezüglich Ozoninlasszeit und Prozess-temperatur variiert.

Aktivität dieser organischen Verbindungen nur Vermutungen angestellt werden. Man geht davon aus, dass eine organische Verunreinigung in ihrer einfachsten Form, dem interstitiellen Kohlenstoffatom, ein Energieniveau 0,8-0,9 eV unterhalb der Leitungsbandkante des  $\text{HfO}_2$  erzeugt [215, 221]. Dies verstärkt haftstellenbasierte Leckstrommechanismen wie PF-Emission<sup>19</sup> oder TAT<sup>20</sup>.

Im Gegensatz dazu konnte den aus halogenidischen Präkursoren stammenden Verunreinigungen bisher kein energetisches Niveau innerhalb der Bandlücke des  $\text{HfO}_2$  nachgewiesen werden und damit übereinstimmend auch kein signifikanter Einfluss dieser Verunreinigungen auf die Leckstromcharakteristik festgestellt werden [216, 222, 223].

Setzt man jedoch einen bezüglich Kohlenstoffverunreinigungen optimierten, metallorganischen ALD-Prozess voraus, ist letztendlich auch durch die Verwendung der kohlenstofffreien Metallhalogeniden kein Skalierungsvorteil zu erzielen. In beiden Fällen ist dann mit PF-Emission bzw. TAT unter Beteiligung eines 1,2-1,4 eV unterhalb der Leitungsbandkante des  $\text{HfO}_2$  lokalisierten Energieniveaus zu rechnen [224]. Dieses dominante und bereits mehrfach beobachtete Defektniveau wird den bereits intrinsisch vorhandenen und damit weitestgehend präkursor- und prozessierungsunabhängigen Sauerstofffehlstellen zugeschrieben [225].

Einen zusätzlichen, lediglich von elektrischem Feld und Schichtdicke abhängigen und damit ebenfalls schwer beeinflussbaren Beitrag liefern direkte<sup>21</sup> bzw. FOWLER-NORDHEIM<sup>22</sup>

<sup>19</sup>Die POOLE-FRENKEL Emission beschreibt einen Stromleitungsmechanismus der durch das Tunneln von Ladungsträgern in Haftstellen des Isolators und deren anschließenden thermischen Emission in das Leitungsband des Isolators gespeist wird.

<sup>20</sup>engl. trap assisted tunneling. Mehrstufiger Tunnelprozess der anders als das direkte Tunneln auch größere Distanzen zwischen den Elektroden überbrücken kann. Die Ladungsträger tunneln dabei von einer Haftstelle zur nächsten und gelangen dabei etappenweise zur Gegenelektrode.

<sup>21</sup>aus quantenmechanischen Überlegungen heraus besteht die endliche Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger abhängig von seiner Masse, dem angelegten elektrischen Feld und der Höhe der Potentialbarriere diese auch dann durchqueren (Tunnelprozess) kann wenn seine Energie für einen klassischen Überwinden dieser Barriere nicht ausreicht.

<sup>22</sup>Der Fowler-Nordheim Tunnelstrom beschreibt den Ladungstransport durch eine bei ausreichend hoher Spannung trapezförmige Potentialbarriere. Die Ladungsträger werden so in das Leitungsband des Isolators injiziert und fließen von dort in Richtung der Gegenelektrode ab oder werden in Haftstellen unterhalb der Leitungsbandkante des Isolators fixiert.

Tunnelströme. Die Dissertationen von JEGERT [226] und WEINREICH [196], deren Datenbasis auf im selben Umfeld erzeugten Proben beruht, geben diesbezüglich einen detaillierten Einblick.

Bei erneuter Betrachtung von Abb. 3.8 zeigt sich jedoch ein weiterer, vom Verunreinigungsgrad der Schicht unabhängiger Degradationsmechanismus des Leckstromverhaltens. Entgegen den vorangegangenen Ausführungen ist für die bei der höchsten Substrattemperatur von 266 °C abgeschiedenen 9 nm ZrO<sub>2</sub> Schicht ein um vier Größenordnungen erhöhter Leckstrom zu erkennen. Hier zeigt sich die im Abschnitt 3.2.3 näher behandelte Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur. Die daraus resultierende frühzeitige Kristallisation während des ALD-Prozesses nimmt, wie anhand der Daten zu sehen, signifikanten Einfluss auf das Leckstromverhalten der Schicht und verkörpert damit eine weitere, diesmal allerdings präkursorunabhängige Limitation von  $T_{\text{sub}}$ . Da dieses Verhalten ZrO<sub>2</sub>-basierter Dünnschichten nicht nur für deren Integration in DRAM Kondensatoren (Abschnitt 3.1.3), sondern auch mit Blick auf deren ferroelektrische Anwendung (Abschnitt 4.2) von entscheidender Bedeutung ist, wird diese Problematik sowohl in Abschnitt 3.2.3, als auch in Abschnitt 3.2.4 erneut thematisiert.

#### 3.2.3 Dotier- und Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur

Kristalline, HfO<sub>2</sub>- oder ZrO<sub>2</sub>-basierte Dielektrika erhalten trotz ihrer meist höheren Permittivität nicht immer den Vorzug gegenüber ihrer amorphen Entsprechung. Als Gründe hierfür sind vor allem, der in vielen Fällen deutlich erhöhte Leckstrom sowie das nur schlecht verstandene und damit prozesstechnisch nur schwer kontrollier- und reproduzierbare Kristallisationsverhalten dünner Schichten zu nennen. Für den resultierende Kondensator kann dies im schlechtesten Fall bedeuten, dass der über die Erhöhung der Flächenkapazität erzielte Skalierungsvorteil bereits durch einen deutlich degradierten Leckstrom kompensiert wird.

Der experimentelle Befund eines mit dem Grad der Kristallinität korrelierten Leckstromverhaltens ist in der Literatur zwar weitestgehend konsistent, in einem einheitlichen Model bisher aber schwer zu erfassen. Man geht davon aus, dass Leckstrompfade entlang der Korngrenzen polykristalliner Dielektrika das Leckstromverhalten dieser Schichten maßgeblich beeinflussen [227–230]. Dabei begünstigen vor allem die geringere Schichtdicke an Korngrenzen, die Agglomeration von Verunreinigungen und Sauerstofffehlstellen sowie die hohe Defektdichte aufgrund der unterbrochenen Kristallsymmetrie den Ladungsträgertransport durch die Schicht.

Der Einsatz nur teilweise kristalliner oder gar amorpher Schichten wäre damit zwar ein probates Mittel diese Leckstrompfade zu unterdrücken, hinsichtlich des zentrale Untersuchungsgegenstands dieser Arbeit aber nicht zielführend. Vielmehr müssen die Nachteile einer polykristallinen Struktur in Kauf genommen werden um die ihr innewohnende Ferroelektrizität zu bewahren. Eine genaue Kenntnis des Kristallisationsverhaltens der in diesem Zusammenhang untersuchten Dünnschichten ist daher zwingend erforderlich.

### Kristallisationsverhalten des $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ Mischoxids

Einen ersten Hinweis auf das Kristallisationsverhalten des  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  Mischoxids liefern AFM<sup>23</sup>-Topogramme der bei einer Prozesstemperatur von 266 °C abgeschiedenen Schichten. Als Untergrund dienten 10 nm ALD-TiN auf Silizium. Entsprechend definiert die mit 0,23 nm RMS<sup>24</sup> gemessene Rauigkeit der in Abb. 3.9 (a) gezeigten TiN Elektrode den Ausgangszustand für die Abscheidung aller Schichten.

Eine starke Erhöhung des RMS-Werts auf 0,87 nm ist nach der Abscheidung von 9 nm  $\text{ZrO}_2$  zu beobachten. Wie sich in Abb. 3.11 (rechts) mittels GIXRD<sup>25</sup> bestätigt lässt, hat hier eine Kristallisation während der Abscheidung stattgefunden. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den topographisch sichtbaren Überhöhungen um die einzelnen Kristallite der nun polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ -Schicht handelt. Die laterale Ausdehnung der Kristallite von etwa 100 nm ist in guter Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen an  $\text{Si:HfO}_2$  Schichten deren laterale Korngröße ebenfalls in diesem Bereich ermittelt wurde [172].

Des Weiteren lässt sich in Abb. 3.9 (b-f) eine graduelle Abnahme der Schichtrauigkeit von 0,87 auf 0,40 nm mit steigendem  $\text{HfO}_2$ -Gehalt beobachten. Eine Korrelation dieses Verhaltens zu der mit steigendem  $\text{HfO}_2$ -Gehalt ansteigenden Kristallisationstemperatur liegt nahe (siehe dazu auch Abb. 3.11, rechts und Abb. 3.12). Die abnehmende Kristallinität der Schichten ist demnach auch anhand der AFM-Topogramme zu beobachten. Dabei fällt vor allem auf, dass neben einer abnehmenden Überhöhung der Kristallite auch die Anzahl der zufällig verteilten Nukleationskeime kontinuierlich abnimmt.

In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass aufgrund der für den Messbereich von  $1 \times 1 \mu\text{m}$  bereits relevanten statistischen Verteilung der Nukleationskeime und der niedrigen Rauigkeit der umgebenden, amorphen Matrix der RMS-Wert allein nicht ausreicht die Schichten zu bewerten. Dies gilt vor allem für die „GI-XRD amorphen“  $\text{HfO}_2$ -lastigen Zusammensetzungen (vgl. Abb. 3.11, rechts) in deren Oberflächentopographie auch bereits vereinzelte Kristallisationskeime zu erkennen sind.

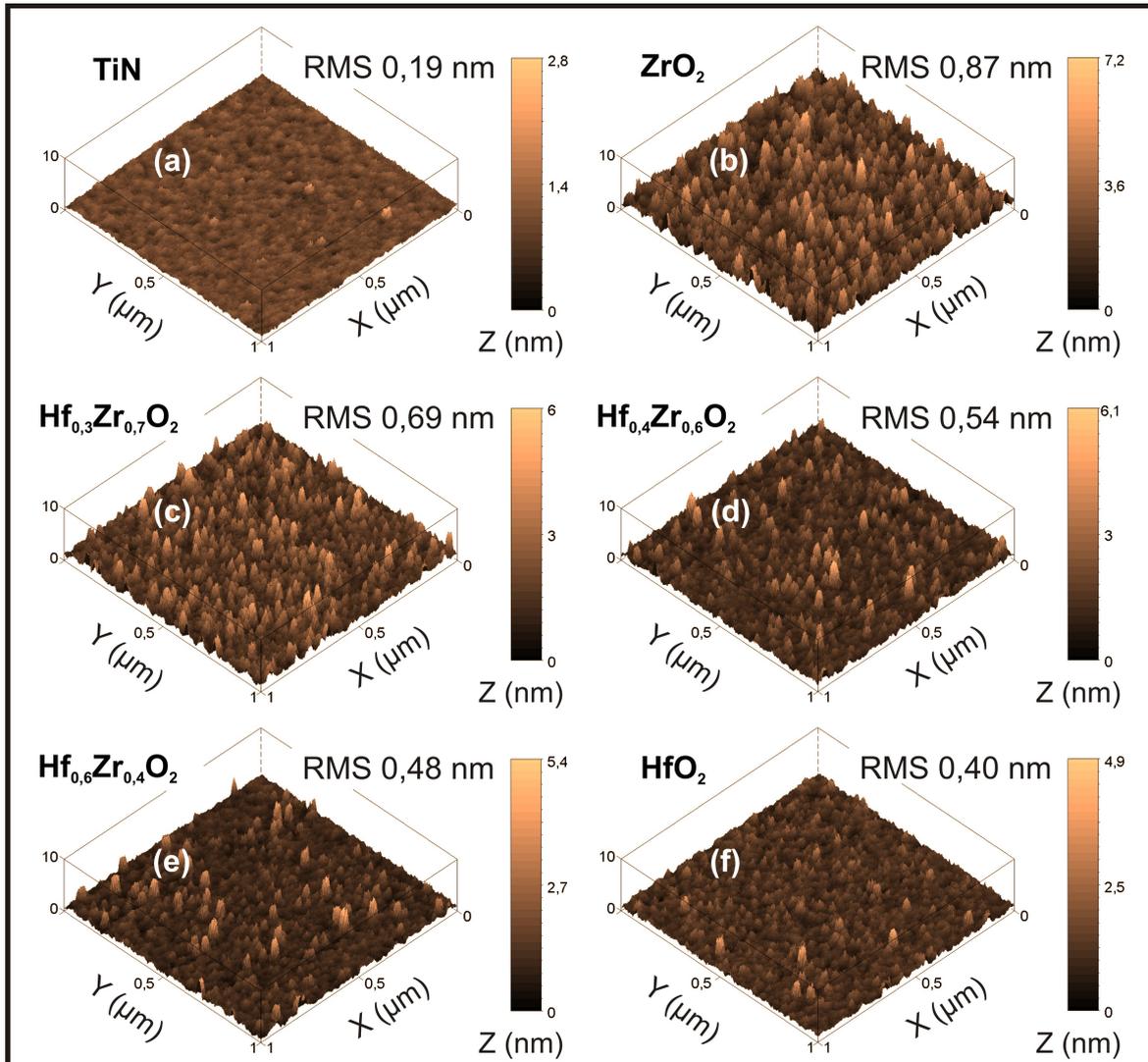
Der experimentelle Nachweis eines direkten Einflusses der Grenzflächenrauigkeit zwischen Elektrode und Dielektrikum auf das elektrische Verhalten der Schicht wurde, wie bereits erwähnt, schon mehrfach erbracht. Nichtsdestotrotz ist eine Kristallisation der hier untersuchten Schichten aufgrund der daraus resultierenden Funktionalität unumgänglich. Ein simpler Verzicht auf einen Kristallisationschritt im Sinne eines verbesserten Leckstromniveaus ist daher nicht möglich. Der Zeitpunkt der Kristallisation kann allerdings sehr wohl beeinflusst werden und ist entscheidend für die resultierende Morphologie der Schichten verantwortlich.

Abb. 3.10 zeigt in diesem Zusammenhang die bei 450 °C getemperten  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{HfO}_2$ -Schichten aus Abb. 3.9. Sowohl die bereits wie abgeschieden kristalline  $\text{ZrO}_2$  Schicht, als auch die während des Temperaturschritts auskristallisierende  $\text{HfO}_2$ -Schicht (vgl. Abb. 3.17) zeigen nur minimale Veränderungen bezüglich ihrer Rauigkeit. Demnach kann für eine Kristallisation

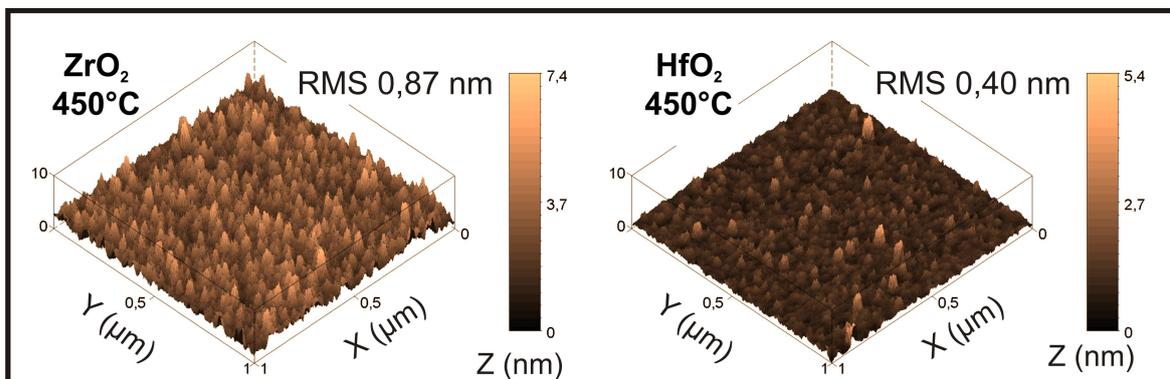
<sup>23</sup>engl. atomic force microscopy. Die Rasterkraftmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren bei dem mit einem Cantilever die Probenoberfläche abgetastet wird, während simultan dessen Auslenkung mit einem Laser kontrolliert wird. Dabei kann die der Auslenkung zugrunde liegende Wechselwirkung zwischen Probe und Cantilever zum einen durch einen direkten Kontakt zum anderen aber auch durch magnetische oder elektrostatische Kräfte bestimmt sein.

<sup>24</sup>engl. root mean square. Bei der Rasterkraftmikroskopie ist es gebräuchlich den quadratischen Mittelwert der Rauigkeit anzugeben.

<sup>25</sup>engl. grazing incidence x-ray diffraction. Die Röntgendiffraktometrie mit streifenden Einfall wird bei der Charakterisierung dünner Schichten eingesetzt, da so eine große Fläche der Probe überstrahlt und ein ausreichend großes Signal erhalten werden kann. Die Beugung der Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen einer kristallinen Struktur ermöglicht die Ermittlung des Abstands dieser Netzebenen und damit Rückschlüsse auf die zugrundeliegende Struktur.



**Abbildung 3.9:** Mittels AFM abgebildete Oberflächenmorphologie bei 266 °C  $T_{\text{sub}}$  abgeschiedener 9 nm HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit des ZrO<sub>2</sub>-Gehalts (b-f). Oberflächenmorphologie der als Substrat dienenden TiN-Elektrode (a).

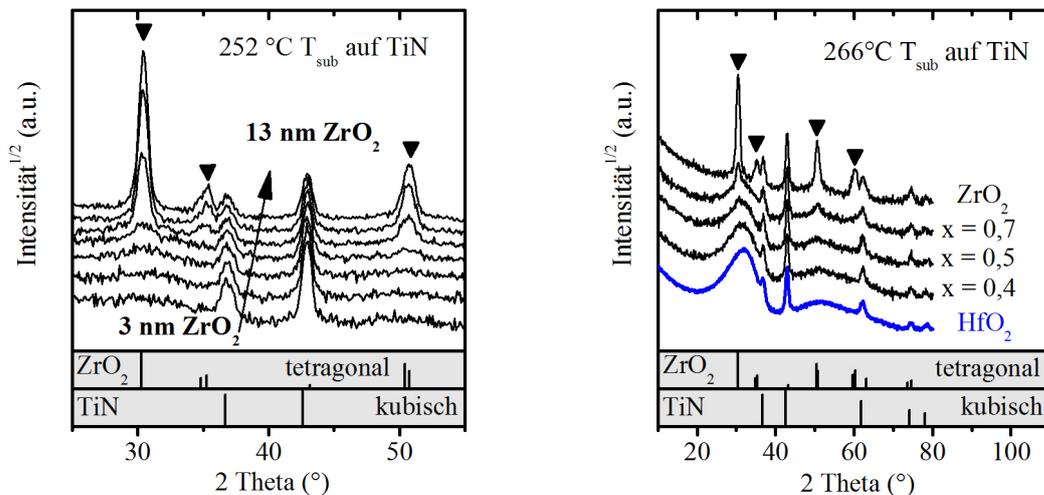


**Abbildung 3.10:** Mittels AFM abgebildete Oberflächenmorphologie von 9 nm ZrO<sub>2</sub>(links) und HfO<sub>2</sub> (rechts) nach mehrstündigem Tempern bei 450 °C.

nach der ALD die niedrige Rauigkeit der amorphen Schicht auch im kristallinen Zustand weitestgehend konserviert werden.

Im Gegensatz gilt diese Invarianz der Rauigkeit gegenüber der thermischen Nachbehandlung allerdings auch für die bereits kristalline  $ZrO_2$  Schicht. Auch hier wird die Oberflächenrauigkeit des wie abgeschiedenen Zustands auf die getemperte Schicht übertragen. Ein die Rauigkeit verbessernder Materialtransport oder eine Rekristallisation kann demnach für die nachfolgende Temperaturbehandlung ausgeschlossen werden.

Diese Beobachtungen stellen die Korrelation zu dem in Abb. 3.8 gezeigten Leckstromverhalten der kristallinen  $ZrO_2$ -Schichten her und unterstützen die dort getroffenen Annahme, dass nicht die Kristallinität selbst, sondern der Zeitpunkt der Kristallisation entscheidend für die Degradation des Leckstroms verantwortlich ist. Der intrinsische Beitrag der Korngrenzen selbst, ist in Gegenwart dieser deutlichen Morphologieänderungen zunächst vernachlässigbar. Eine Kristallisation während der ALD ist damit unter allen Umständen zu unterbinden.



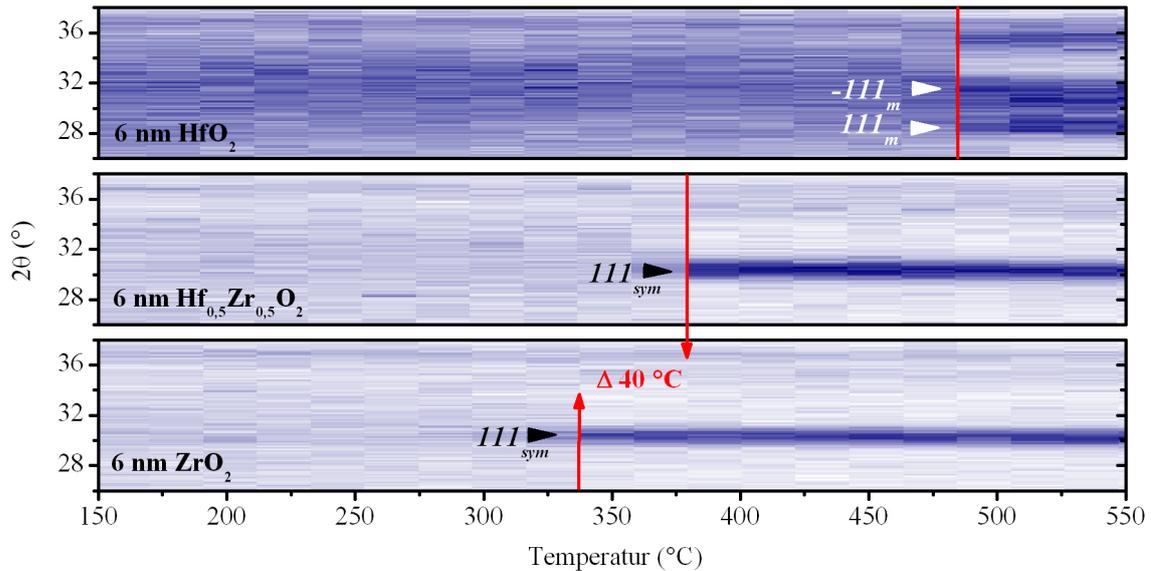
**Abbildung 3.11:** GI-XRD einer  $ZrO_2$ -Schichtdickenserie (links) und einer Zusammensetzungsvariation des  $HfO_2$ - $ZrO_2$  Mischsystems (rechts) direkt nach Abscheidung.

Eine kontrollierte, amorphe Abscheidung  $ZrO_2$ -basierter Dünnschichten ist wie in Abschnitt 3.1.3 bereits erwähnt durch die Einbringung geeigneter Dotanden möglich. Folgt man Abschnitt 3.1.2 impliziert eine derartige Dotierung aber auch immer einem direkten Eingriff in die Phasenstabilität der betreffenden Schicht. Um eine frühzeitige Kristallisation auch ohne Dotanden zu verhindern, bleiben als weitere Einflussgrößen nur die Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur sowie die Prozesstemperatur  $T_{sub}$ , deren Korrektur nach unten aber mit Blick auf Abschnitt 3.2.2 die Problematik durch einen erneuten Anstieg des Leckstromniveaus nur verlagert.

Die in Abb. 3.8 gezeigte Erhöhung des Leckstromniveaus der 9 nm, nicht aber der sogar 2 nm dünneren 7 nm  $ZrO_2$ -Schicht, lässt eine derartige Schichtdickenabhängigkeit des Kristallisationsverhaltens bereits vermuten. Eine genauere Eingrenzung der für die Kristallisation kritischen Schichtdicke liefern die in Abb. 3.11 (links) gezeigten Röntgendiffraktogramme einer Schichtdickenserie des wie abgeschiedenen  $ZrO_2$ .

Bei einer Prozesstemperatur von 252 °C sind für Schichtdicken größer 9 nm neben den kubischen Reflexen des TiN auch bereits Reflexe der tetragonalen Kristallphase des  $ZrO_2$  zu erkennen. Wie Abb. 3.11 (rechts) weiter zeigt, ist für eine Prozesstemperaturerhöhung auf 266 °C aber auch eine 9 nm  $ZrO_2$ -Schicht nach Abscheidung bereits kristallin.

Wie anhand der AFM-Topogramme bereits vermutet, bestätigen die Röntgendiffraktogramme jedoch auch, dass mit zunehmender Beimischung des bei höheren Temperaturen kristal-



**Abbildung 3.12:** Grafische Darstellung eines HT-XRD Experiments an 6 nm  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ .

lisierenden  $\text{HfO}_2$  die Kristallisation bei Abscheidung unterdrückt werden kann. Im Falle des  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  kann so bei einer Schichtdicke von 9 nm bereits eine vollständige Stabilisierung der amorphen Phase bei 266 °C erreicht werden. Entsprechend ergibt sich eine anhand der in Abb. 3.12 dargestellten HT-XRD<sup>26</sup> Messungen nachweisbare Kristallisationstemperaturerhöhung des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  gegenüber reinen  $\text{ZrO}_2$ -Schichten von etwa 40 °C.

Folglich besteht die Möglichkeit einer Erhöhung der Prozesstemperatur um eben diese Differenz ohne dabei frühzeitige Kristallisation zu riskieren. Der vergleichsweise geringe Unterschied muss hier immer im Kontext der in Abschnitt 3.2.2 gezeigten hohen Sensibilität des Leckstromniveaus auf geringfügige Prozessvariationen gesehen werden. Mit einer Erhöhung der Prozesstemperatur um nur 28 °C konnte das Leckstromniveau im Falle des reinen  $\text{ZrO}_2$  um eine Größenordnung verbessert werden.

Abschließend bleibt anzumerken, dass die hier untersuchten AFM-Topogrammen eine hohe Übereinstimmung mit dem von HAUSMANN und GORDON [231] entwickelten Modell zur Kristallisation während der ALD aufweisen. So ist davon auszugehen, dass die Nukleation im reinen  $\text{ZrO}_2$  bereits bei geringen Schichtdicken deutlich häufiger stattfindet als im  $\text{HfO}_2$  dotierten System. Dies wiederum hat zur Folge, dass eine größere Anzahl der zum Erreichen der Zieldicke nötigen ALD-Zyklen auf einer bereits mit Nukleationskeimen bevölkerten Oberfläche aufwächst und die Rauigkeit damit signifikant verschlechtert.

Im Gegensatz dazu wird in den mit  $\text{HfO}_2$  durchmischten Schichten erst mit weiter steigender Schichtdicke die Nukleation nach und nach wahrscheinlicher. Dies zeigt die abnehmende Anzahl der Kristallite sowie deren zunehmend geringer werdende Erhebung über die amorphe Matrix. Zu guter Letzt zeigt der Vergleich der Morphologie, der bereits bei Abscheidung (Abb. 3.9) und der erst in einem nachträglichen Temperaturschritt (Abb. 3.10) kristallisierten Schichten, dass es sich hier vermutlich um zwei grundlegend verschiedene Wachstumsmechanismen der Kristallite handelt.

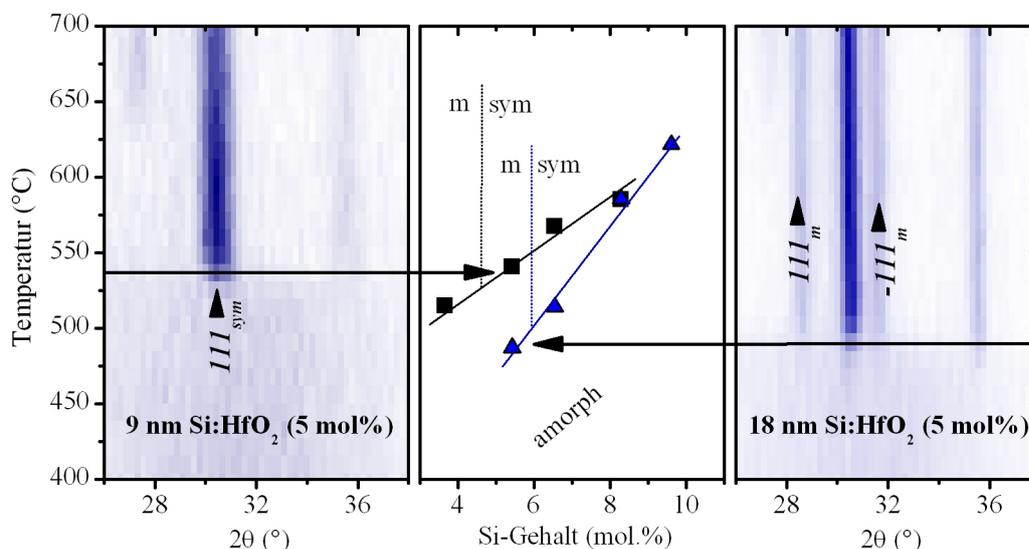
<sup>26</sup>engl. high temperature grazing incidence x-ray diffraction. GI-XRD Messung mit der Möglichkeit den Substrathalter mit Inertgas zu Spülen und bis 750 °C zu temperieren.

### Kristallisationsverhalten des dotierten $\text{HfO}_2$

Anders als in  $\text{ZrO}_2$ -basierten Systemen kann im Falle der dotierten  $\text{HfO}_2$ -Systeme eine Kristallisation während des ALD-Prozesses weitestgehend ausgeschlossen werden. Vielmehr führt die Dotierung des  $\text{HfO}_2$  mit bspw. Silizium oder Aluminium sogar zu einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Klassischerweise werden diese hochdotierten und auch nach allen Prozessschritten noch amorphen Dielektrika in energieeffizienten Logiktransistoren oder auch Kondensatoren eingesetzt [221,232,233]. Da die in Kapitel 4 thematisierte Funktionalität aber nur eine sehr geringe Dotierung erfordert, ist es von großem Vorteil, dass im interessierenden Schichtdickenbereich ( $< 20$  nm) die Kristallisationstemperatur des undotierten  $\text{HfO}_2$  bereits ausreichend hoch ist, um eine vorzeitige Kristallisation in dem für TEMAH oder  $\text{HfCl}_4$  relevanten Prozesstemperaturbereich zu verhindern.

Abb. 3.13 zeigt den mittels HT-XRD gemessenen Verlauf der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit des Si-Gehalts für 9 und 18 nm dicke Si: $\text{HfO}_2$ -Schichten. Neben der zu erwartenden Erhöhung der Kristallisationstemperatur mit steigendem Si-Gehalt zeigt sich auch hier eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit sowie eine Verschiebung der Phasengrenze (vgl. Abschnitt 3.2.4).

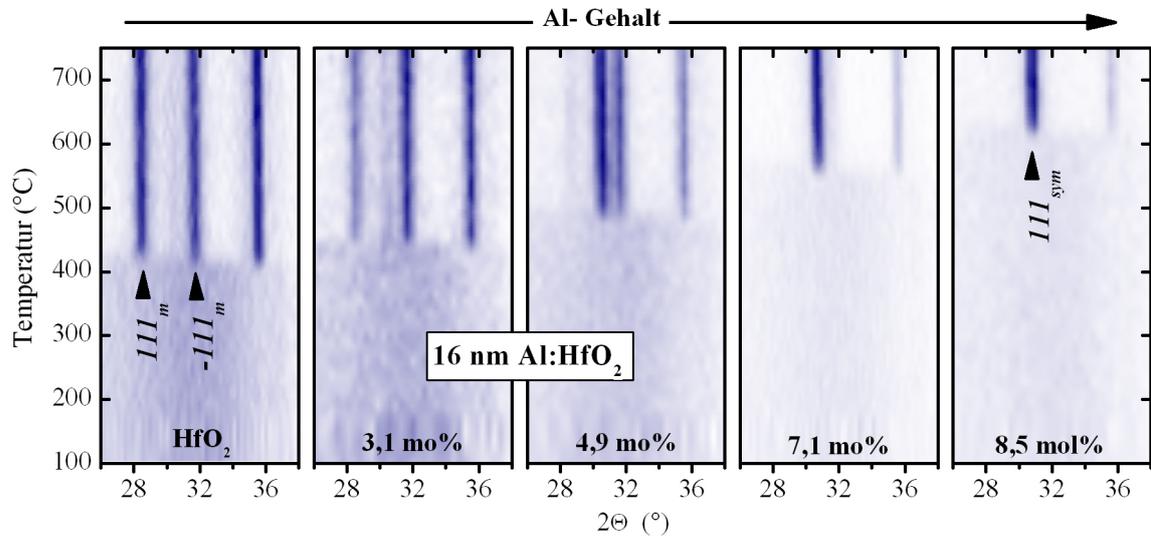
Für eine Siliziumkonzentration größer 8 mol% scheint diese Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur allerdings gebrochen. Eine mögliche Erklärung ist, dass mit dem überschreiten der Löslichkeitsgrenze des Silizium die beginnende Phasenseparation eine lokale und damit schichtdickenunabhängige Umgebung für Nukleation und Kornwachstum der siliziumärmeren Gebiete schafft [166,234].



**Abbildung 3.13:** Exemplarische Darstellung eines HT-XRD Experiments an 9 und 18 nm dünnen Si: $\text{HfO}_2$ -Schichten (links bzw. rechts). Zusammenfassende Darstellung aller mittels HT-XRD bestimmter Kristallisationstemperaturen des Si: $\text{HfO}_2$ -System in Abhängigkeit von der Schichtdicke und des Si-Gehalts (Mitte).

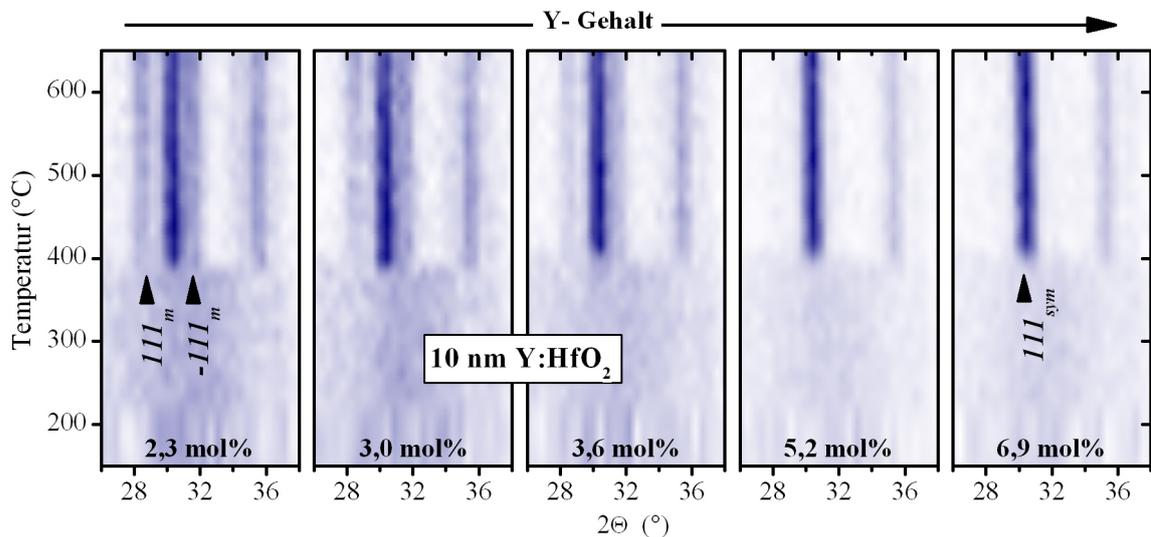
Ähnlich wie im Si: $\text{HfO}_2$  System zeigt auch die Dotierung mit Aluminium einen deutlichen Einfluss auf die Kristallisationstemperatur des  $\text{HfO}_2$  (Abb. 3.14). Ausgehend von reinem  $\text{HfO}_2$  steigt die Kristallisationstemperatur bis zu einer Beimischung von 8,5 mol% Al um knapp 240 °C. Für die höchste untersuchte Beimischung von 11,2 mol% Al steigt die Kristallisationstemperatur sogar über die im Rahmen der HT-XRD maximal möglichen Messtemperatur von 750 °C. Wie in Abschnitt 4.3.2 anhand elektrischer Daten gezeigt werden wird, kann je-

doch auch für diese hohe Al-Konzentration eine zumindest partielle Kristallisation mit Hilfe einer thermischen Behandlung bei 800 °C herbeigeführt werden.



**Abbildung 3.14:** Grafische Darstellung eines HT-XRD Experiments an 16 nm Al:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten für verschiedene Al-Gehälter.

Bei der Dotierung des HfO<sub>2</sub> mit Yttrium zeigt sich jedoch ein gänzlich anderes Bild. Wie Abb. 3.15 zeigt bleibt die Kristallisationstemperatur über den hier untersuchten Dotierbereich (bis 7 mol% Y) weitestgehend konstant und variiert nur im Bereich der Schrittweite der Messung (10 °C pro Messung).



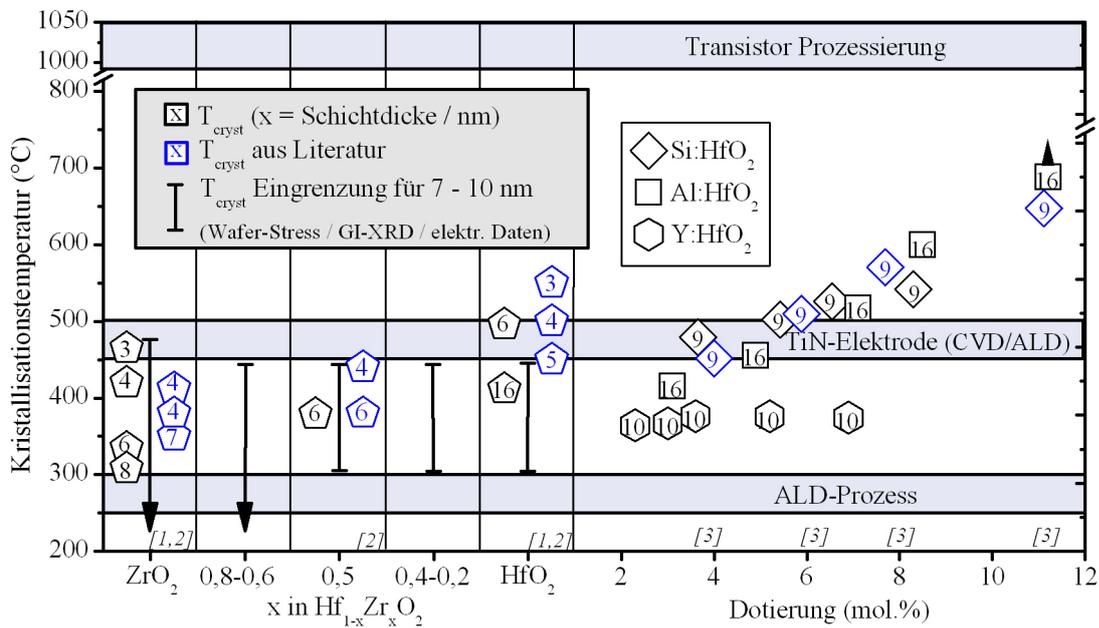
**Abbildung 3.15:** Grafische Darstellung eines HT-XRD Experiments an 10 nm Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten für verschiedene Y-Gehälter.

### Zusammenfassung

Abb. 3.16 fasst noch einmal die Ergebnisse aller in dieser Arbeit durchgeführten HT-XRD Experimente zusammen und kontrastiert sie zu aus der Literatur gewonnenen Referenzen. Die

### 3 Hafnium- und Zirconiumdioxid

Zusammenstellung umfasst dabei das  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  Mischsystem sowie die geringfügig dotierten  $\text{Si:HfO}_2$ ,  $\text{Al:HfO}_2$  und  $\text{Y:HfO}_2$  Systeme.



**Abbildung 3.16:** Zusammenfassung aller in dieser Arbeit ermittelten Kristallisationstemperaturen für  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  und  $\text{Si/Y/Al:HfO}_2$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke und deren Vergleich zu in der Literatur verfügbaren Referenzen, 1 [235], 2 [236] und 3 [237].

Für die  $\text{ZrO}_2$ -lastige Seite des Mischoxid-Phasendiagramms wird erneut die Gefahr der frühzeitigen Kristallisation während einer typischerweise zwischen 250 und 300 °C stattfindenden ALD-Prozessierung deutlich. Die bereits beschriebene Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur zeigt sich auch im Rahmen der HT-XRD Versuche. Mit sinkender Schichtdicke steigt die Kristallisationstemperatur und ermöglicht auch für das reinen  $\text{ZrO}_2$  die Abscheidung einer amorphen Phase. Für Schichtdicken größer 8 nm erübrigt sich jedoch bereits die HT-XRD Charakterisierung, da die Schichten wie abgeschieden kristallin vorliegen (vgl. Abb. 3.11).

Bleibt die Frage aus welchen Gründen es mit sinkender Schichtdicke überhaupt zu einem Anstieg der Kristallisationstemperatur kommt. Hier müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden.

Zunächst muss die mit sinkender Schichtdicke immer weiter eingeschränkte Dimensionalität dünner Schichten betrachtet werden. Im Gegensatz zum isotropen Kristallisationsverhalten im Volumensystem, ist in Dünnschichten neben einer niedrigeren Nukleationswahrscheinlichkeit [238] sowohl der Materialtransport zum Nukleationskeim, als auch dessen Erreichen einer kritischen (stabilen) Größe auf vorwiegend laterale Komponenten reduziert [239, 240].

Des Weiteren muss der steigende Grenzflächeneinfluss berücksichtigt werden. So muss der wachsenden Kristallit in Dünnschichten nicht nur eine Grenzfläche gegen seine amorphe Matrix bilden, wie es im Volumensystem der Fall ist, sondern häufig auch eine Grenzfläche zu den umgebenden Materialien ausbilden. Dies und häufig auftretende Schichtspannung können zu einer signifikanten Änderung der Energiebilanz des Nukleationsprozesses führen [241].

Da die Kristallisation eines Materials jedoch nicht alleine von der Temperatur sondern auch von der Dauer der Temperaturbehandlung abhängt [242], ist die für die Abscheidung

einer dickeren Schicht benötigte Zeit als weitere Ursache zu nennen. Speziell mit Blick auf die zeitaufwendige ALD darf dieser Aspekt nicht vernachlässigt werden.

Wie bereits beschrieben steigt die Kristallisationstemperatur jedoch auch mit steigendem  $\text{HfO}_2$ -Anteil im  $\text{ZrO}_2$  deutlich an und kann ausgehend vom reinen  $\text{HfO}_2$  durch die Dotierung mit Si oder Al sogar noch weiter erhöht werden. Eine Ausnahme bildet dabei die Dotierung mit Yttrium. In Übereinstimmung mit der Literatur konnte hier im Bereich des Messfehlers kein Einfluss auf die Kristallisationstemperatur festgestellt werden [133,138].

Betrachtet man in diesem Zusammenhang erneut die Ionenradii (Tab. 3.1) so lässt sich Folgendes feststellen. Der Ionenradius des Yttriumions ist dem des Hafniumions sehr ähnlich. Folglich bleibt das Kristallgitter weitestgehend unverzerrt (siehe auch Abschnitt 3.2.4). Dies ist für die kleinen Silizium- und Aluminiumionen, aber auch für deutlich größere Ionen wie beispielsweise Lanthan [133,166] nicht der Fall. Es ist davon auszugehen dass Verspannungen im resultierenden Kristallgitter Einfluss auf Nukleation und Kristallwachstum sowie auf die dafür notwendige Festkörperdiffusion nehmen und damit die Erhöhung der Kristallisationstemperatur in diesen Systemen verantworten.

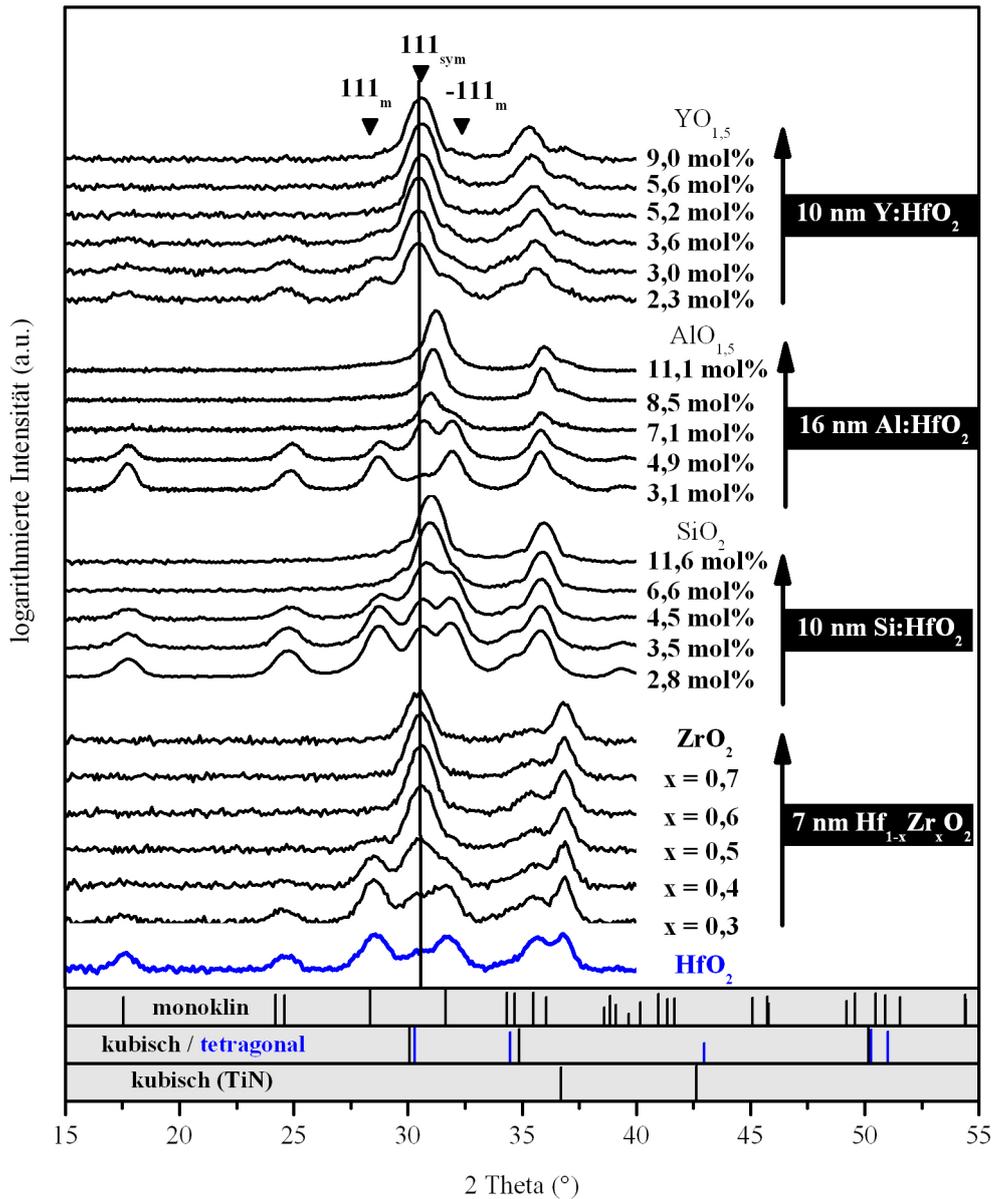
Im Bezug auf deren Phasenstabilität ist anhand der HT-XRD aber auch bereits eine Gemeinsamkeit der vier Systeme zu erkennen. So ist bei ausreichender Dotierung die Destabilisierung der monoklinen Phase und das damit verbundene Auftreten der höher symmetrischen Hochtemperaturphasen des  $\text{HfO}_2$  zu beobachten. Die zugrundeliegende Phasentransformation und deren Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt 3.2.4 genauer untersucht.

#### 3.2.4 Phasenstabilität in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Dotierung

In  $\text{HfO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -basierten Systemen wird neben der im vorangegangenen Abschnitt 3.2.3 behandelten Kristallisationstemperatur auch die Kristallstruktur selbst entscheidend von Zusammensetzung und Schichtdicke beeinflusst. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, liegt bei Raumtemperatur sowohl im  $\text{HfO}_2$ , als auch im  $\text{ZrO}_2$  die monokline Phase vor. Dünne Schichten des  $\text{ZrO}_2$  bilden hierbei eine Ausnahme. Durch die nur geringe Korngröße und dem damit verbundenen hohen Einfluss der Oberflächenenergie auf die Volumenstabilität der Phase, ist die Ausprägung einer tetragonalen Phase bereits bei Raumtemperatur zu beobachten.

Wie sich bereits anhand von Abb. 3.1 für das  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxid vorhersagen ließ, ist folglich auch experimentell ein gradueller Übergang von einer tetragonalen Phase im reinen  $\text{ZrO}_2$  hin zu einer monoklinen Phase im  $\text{HfO}_2$  zu beobachten (Abb. 3.11 (rechts), 3.12 und 3.17). Ausgehend vom monoklinen  $\text{HfO}_2$  und einer Schichtdicke um die 10 nm, ist allerdings eine hohe Durchmischung des  $\text{HfO}_2$  mit  $\text{ZrO}_2$  von Nöten um die vollständige Stabilisierung einer höher symmetrischen, tetragonalen Phase zu erreichen. Mit anderen Worten, Zirkonium ist ein schlechter Stabilisator der Hochtemperaturphasen im  $\text{HfO}_2$  und wird daher auch nicht als Dotand sondern im Kontext der gesamten Stöchiometrievariation des Mischoxids behandelt.

Dem entgegen ist für die Stabilisierung der Hochtemperaturphasen im  $\text{HfO}_2$  durch Dotierung mit Silizium, Aluminium oder Yttrium bereits ein Bereich zwischen 2 und 10 mol% von Interesse. Wie Abb. 3.17 weiter zeigt, ist dieser Bereich bereits ausreichend um in Dünnschichten des Si: $\text{HfO}_2$ , Al: $\text{HfO}_2$  und Y: $\text{HfO}_2$  monokline Phasenanteile weitestgehend zu unterdrücken und eine Stabilisierung der Hochtemperaturphasen zu erreichen. Die vermutlich zugrundeliegenden Stabilisierungsmechanismen wurden in Abschnitt 3.1.2 bereits aufgegriffen.



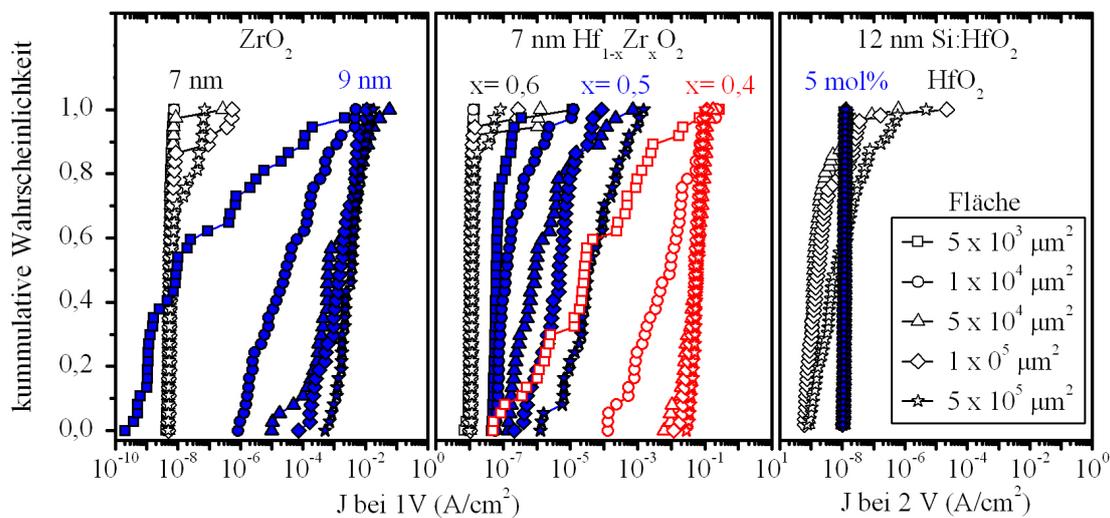
**Abbildung 3.17:** Strukturanalyse mittels GI-XRD an Si-, Al- und Y-dotierten  $\text{HfO}_2$  sowie  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  Dünnschichten. Die von LOWTHER et al. [22] und JAFFE et al. [28] berechneten Kristallstrukturen, tetragonal -  $P4_2nmc$ , kubisch -  $Fm3m$  und monoklin -  $P2_1/c$ , wurden als Pulverdiffraktogramme berechnet und sind als Vergleich angeführt. Die Reflexe des kubischen TiN sind der Strukturanalyse von CHRISTENSEN et al. [243] entnommen.

So sind trotz ihrer unterschiedlichen Ionenradii und Valenz alle drei Dotanden in der Lage die monokline Phase zu Destabilisieren und Phasen höherer Symmetrie energetisch zu begünstigen. Unterschiede zeigen sich jedoch sowohl in der durch die unterschiedliche Größe der Ionen hervorgerufenen Dilatation des Kristallgitters, als auch in den für diese Arbeit zentralen und in Kapitel 4 behandelten dielektrischen Kristalleigenschaften.

Wie in Abb. 3.17 anhand des  $(101)_t$ - bzw.  $(111)_c$ -Reflexes der Hochtemperaturphasen gezeigt, hat der Einbau, der im Verhältnis zum Hafniumion kleinen Aluminium- und Siliziumionen, eine Stauchung des Kristallgitters zur Folge. Entsprechend kommt es zu einer Ver-

schiebung der Reflexe zu größeren Winkeln bzw. kleiner werdenden Netzebenenabständen. Für das dem Hafnium- ähnliche Zirconiumion ist dies folgerichtig nicht zu beobachten.

Für die Dotierung mit dem geringfügig größeren Yttriumion bleibt eine signifikante Reflexverschiebung jedoch ebenfalls aus. Dies ist zunächst Widererwarten, reproduziert aber die für  $ZrO_2$  gewonnenen Ergebnisse von LI et al. [179] und zeigt deren Übertragbarkeit auf  $HfO_2$ . Der Grund für die einerseits starke Kompression des Gitters im Falle unterdimensionierter Dotanden und der andererseits damit aber nicht vergleichbaren Dilatation des Gitters bei Einbringung überdimensionierter Dotanden, wird in dem diesbezüglich asymmetrischen, interatomaren Potential vermutet. In diesem speziellen Versuch kommt hinzu, dass im Vergleich zum Siliziumion die Größendifferenz des Yttriumions zum Hafniumion um den Faktor vier geringer ausfällt (vgl. Tab. 3.1). Im Rahmen der Winkelaufösung bei der hier zum Einsatz kommenden GI-XRD wäre damit ein eindeutiger Nachweis ohnehin schwierig.



**Abbildung 3.18:** Flächenabhängige Verteilung der Leckstromdichte für eine Schichtdickenvariation des  $ZrO_2$  (links), einer Stöchiometrievariation des  $HfO_2$ - $ZrO_2$  Systems (Mitte) sowie für reines  $HfO_2$  und mit 5 mol% Si dotiertes  $HfO_2$  (rechts). Die verschiedenen Symbole repräsentieren die für die Bestimmung der Leckstromdichte genutzten Kondensatorflächen. Im Falle des  $Si:HfO_2$  ist eine flächunabhängige und enge Verteilung der Leckstromdichte gegeben, so dass sich die Symbole der Kondensatorflächen grafisch überlagern.

### Elektrische Auswirkungen der Phasenstabilität

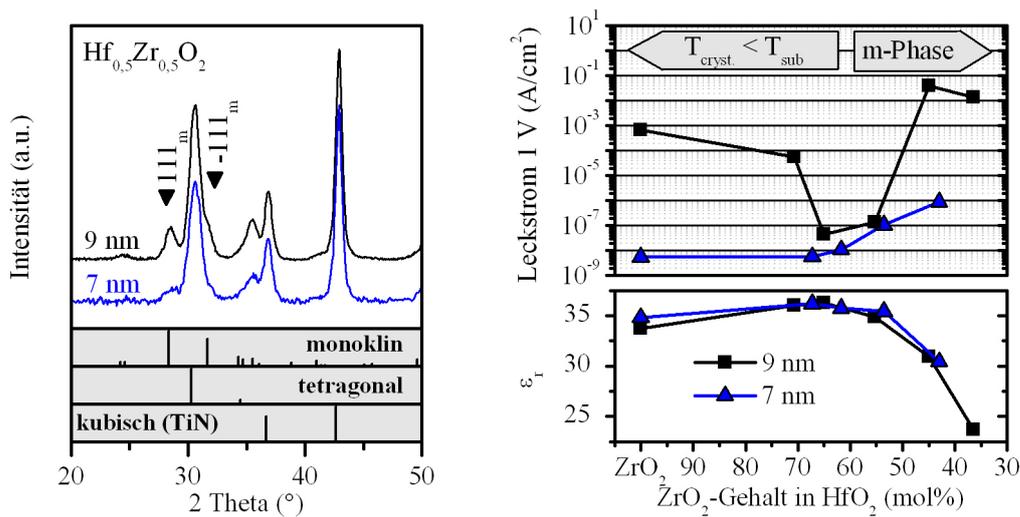
Der Destabilisierung der monoklinen Phase und der damit verbundenen Stabilisierung höher symmetrischer Phasen im  $HfO_2$  kommt in dieser Arbeit zentrale Bedeutung zu. Diesbezüglich angestrebte, weiterführende Phasenanalysen werden daher in Kapitel 4 noch einmal im Kontext der nicht linearen dielektrischen Eigenschaften dieser Materialien detailliert behandelt. Dort erfolgt auch eine weitere Differenzierung bzw. Unterscheidung der bei hoher Dotierung erreichbaren Phasen (tetragonal oder kubisch).

Nichtsdestotrotz war und ist, wie in Abschnitt 3.1 bereits angedeutet, die Phasenstabilität im  $HfO_2$  und  $ZrO_2$  auch in der gegenwärtigen primär auf die hoch- $\epsilon$  Eigenschaften der Materialsysteme ausgerichteten Forschung von großem Interesse. Wie von ZHAO et al. [244] und BÖSCKE et al. [171] in diesem Zusammenhang gezeigt werden konnte, sollte beim Einsatz eines kristallinen  $HfO_2$ -Dielektrikums die monokline Phasentransformation nicht nur aufgrund der höheren Permittivität der Hochtemperaturphasen, sondern auch aufgrund ihres

defektinduzierenden Charakters verhindert werden. Für die erweiterte Funktion der in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme, d.h. deren ferroelektrische Eigenschaften, ist es aber entscheidend sich in der unmittelbaren Umgebung dieser mit großem mechanischen Stress verbundenen Transformation zu bewegen.

Das Auftreten dieser in der Literatur als „Mikrorisse“ bezeichneten Defekten kann über die Flächenstatistik des Leckstromniveaus beobachtet werden (Abb. 3.18). Im Gegensatz zu den eher als intrinsisch zu bezeichnenden Effekte von Oberflächenrauigkeit und Korngrenzen sind diese Defekte auf makroskopischer Skala verteilt und beeinflussen somit den Leckstrom größerer Kondensatorflächen mit höherer Wahrscheinlichkeit als den kleinerer. Dies hat zur Folge, dass, wie Abb. 3.18 zeigt, erst eine Dotierung mit bspw. Silizium eine flächenunabhängige und enge Verteilung des Leckstromniveaus des  $\text{HfO}_2$  liefert. Die Dotierung verhindert dabei die monokline Phasentransformation und damit das „Aufreißen“ der Schicht als Folge mechanischer Stressrelaxation.

Auch im  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  System ist, wie Abb. 3.18 weiter zeigt, mit sinkendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt eine tetragonal-monokline Phasentransformation und eine damit verbundenen Degradation der Flächenstatistik des Leckstroms zu beobachten. Erst ab einer Beimischung von 60 mol%  $\text{ZrO}_2$  ist die tetragonale Phase stabil und eine enge Verteilung des Leckstroms wird möglich.



**Abbildung 3.19:** GI-XRD an 7 und 9 nm dicken  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Schichten (links). Leckstromdichte und Permittivität 7 und 9 nm dicker Schichten des  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  Mischsystems in Abhängigkeit des  $\text{ZrO}_2$ -Gehalts in  $\text{HfO}_2$ (rechts).

Im Rahmen dieser Untersuchungen ist es jedoch interessant zu erwähnen, dass mit steigender Schichtdicken auch für das  $\text{ZrO}_2$  ein makroskopisch verteilter Defekt festgestellt werden konnte (Abb. 3.18). Die in Abschnitt 3.1.1 bereits beschriebene und anhand des GI-XRD Vergleichs 7 und 9 nm dicker  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Schichten experimentell nachweisbare Schichtdickenabhängigkeit der monoklinen Phasentransformation kann als Ursache jedoch ausgeschlossen werden (Abb. 3.19, links). Wie Abb. 3.11 (links) bereits gezeigt hat, bleibt das  $\text{ZrO}_2$  bis zu der höchsten in diesem Zusammenhang untersuchten Schichtdicke tetragonal stabilisiert.

Die Vermutung liegt daher nahe, dass dieser Defekt, da nicht der monokline Phasentransformation geschuldet, der in Abschnitt 3.2.3 thematisierten frühzeitigen Kristallisation während der ALD zuzuschreiben ist. Die flächenabhängige Degradation des Leckstroms ist, für die nach der ALD bereits kristalline 9 nm Probe, bereits so stark ausgeprägt, dass sogar nur knapp 50% der flächenmäßig kleinsten Kondensatoren das unter der 7 nm Probe zu erwar-

tende Leckstromniveau zeigen. Alle größeren Kondensatorflächen zeigen einen bereits stark degradierten Leckstrom und ergänzen damit den im CET-Leckstrom-Diagramm in Abb. 3.8 dargestellten Leckstrommedian dieser Schicht um dessen Streuung.

Der in Abschnitt 3.2.3 thematisierte intrinsische Beitrag der Oberflächenrauigkeit bzw. Korngrenzen bei einer Kristallisation während der Abscheidung muss auf Basis dieser Daten in Frage gestellt werden. In Anbetracht der Größe selbst der Kleinsten hier untersuchten Kondensatorfläche, wäre im Bezug auf die Rauigkeit und Korngröße eine flächenunabhängige Verschlechterung des Leckstrom zu erwarten gewesen. Die deutliche Flächenabhängigkeit kann daher nur bedeuten, dass entweder eine weitere statistische Komponente wie beispielsweise das Zusammenspiel zwischen der Rauigkeit der TiN-Elektroden und der  $ZrO_2$ -Schicht lokal über die elektrische Relevanz des Defekts entscheidet oder ein weiterer mechanischer Defekt auftritt.

Im Laufe dieser Arbeit zeigten sich anhand zahlreicher SEM<sup>27</sup>-Aufnahmen (hier nicht gezeigt) vermehrt Hinweise darauf, dass dieser Defekt vermutlich auf die starke Verdichtung des Materials während des langen Kristallisationsvorgangs in der ALD-Anlage und der Elektrodenprozessierung zurückzuführen ist. Die sich verdichtenden Körner öffnen Zwischenräume in der ansonsten geschlossenen Schicht, die dann später über die obere TiN-Elektrode zu, im schlimmsten Fall, direkten Kurzschlüssen aufgefüllt werden. Diese Interpretation der Beobachtungen sei hier aber zunächst ohne weiteren Beweis als spekulativ zu verstehen.

Zusammenfassend bedeutet dies für die Anwendung polykristalliner  $HfO_2$ - oder  $ZrO_2$ -basierter Schichten, dass neben Verunreinigungen und Defekte sowie deren Agglomeration an Korngrenzen, weitere Materialaspekte die isolierenden Eigenschaften der Schichten maßgeblich beeinflussen. So müssen unter Anderem der Zeitpunkt der Kristallisation und die damit verbundene Dauer der thermischen Behandlung, aber auch die monokline Phasenstabilität mit in Betracht gezogen werden.

Das aufgrund seiner niedrigen Kristallisationstemperatur speziell für Anwendungen im BEoL<sup>28</sup> attraktive  $HfO_2$ - $ZrO_2$  System erfährt demzufolge die stärkste Einschränkung. So liegt für dieses System im hier relevanten Schichtdickenbereich die Kristallisationstemperatur bereits im Bereich der ALD-Prozessführung (Abb. 3.11, links) und eine monokline Phasentransformation kann erst ab einer Beimischung von ca. 60 mol%  $ZrO_2$  verhindert werden (Abb. 3.11, rechts). Damit ist das System wie in Abb. 3.19 dargestellt sowohl im  $HfO_2$ - als auch im  $ZrO_2$ -lastigen Bereich des Phasendiagramms im Bezug auf seine isolierenden Eigenschaften stark eingeschränkt. Mit steigender Schichtdicke schränkt sich der stabile Bereich des Systems, d. h. ein Bereich für den amorph abgeschieden werden kann und keine Phasentransformation auftritt, immer weiter ein, so dass ein Einsatz dieses Materials nur in einem Schichtdickenbereich kleiner 8 nm sinnvoll erscheint.

Der Verzicht auf dickere Schichten bei uneingeschränkter Funktionalität dünnerer Schichten stellt aus dem Blickwinkel der klassischen Skalierung zunächst kein Problem für das Materialsystem dar. Dies bedeutet aber auch, dass das Erreichen einer anwendungsseitig geforderten Betriebsspannung bzw. eines bestimmten Leckstromniveaus nicht länger uneingeschränkt über die Schichtdicken eingestellt werden kann. Auch die Skalierung des FeFET-Gatestacks für den

<sup>27</sup>engl. scanning electron microscopy. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl über die Probe geführt und dessen Wechselwirkung mit der Oberfläche detektiert. Im hier genutzten Mikroskopieverfahren wurden die dabei aus der Probenoberfläche gelösten Sekundärelektronen detektiert (deutsch ebenfalls SEM abgekürzt).

<sup>28</sup>engl. back end of line. Bündelbegriff zahlreicher Prozessschritte die nach der Bauelementfertigung im FEoL (engl. front end of line, CMOS-Fertigung) die Verdrahtung und Metallisierung des integrierten Schaltkreises bei vergleichsweise niedrigem thermischen Budget gewährleisten.

### *3 Hafnium- und Zirconiumdioxid*

nach Glg. 2.36 die Schichtdicke des Ferroelektrikums eine entscheidende Größe ist, erfährt damit erhebliche Einschränkungen.

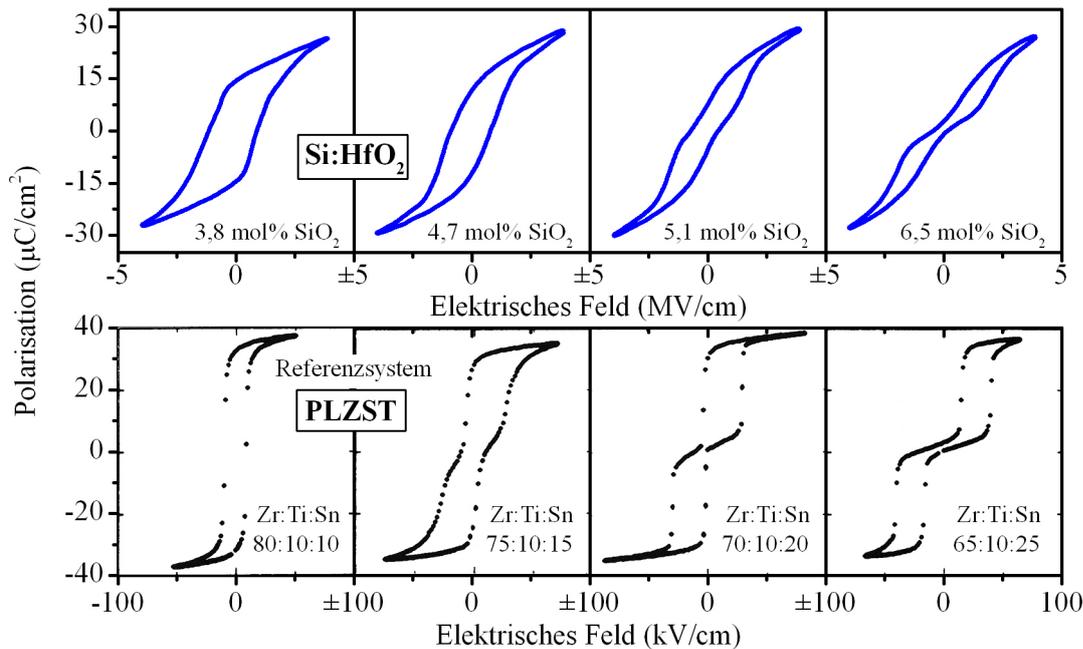
## 4 Ferroelektrizität in Hafniumdioxid-basierten Dünnschichten

Dieses zentrale Kapitel beschäftigt sich mit einer detaillierten strukturellen und elektrischen Analyse eines als ferroelektrisch identifizierten Phasenübergangs in Si-dotierten  $\text{HfO}_2$  (Abschnitt 4.1) und erbringt den Nachweis eines vergleichbaren Phänomens im  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxid (Abschnitt 4.2). Darüber hinausgehende wird in Abschnitt 4.3 durch Einbringen weiterer Dotanden die intrinsische, an die kristalline Phasenabfolge geknüpfte Natur der Ferroelektrizität im  $\text{HfO}_2$  weiter untermauert und damit deren Allgemeingültigkeit demonstriert. Ein über die in Kapitel 5 thematisierten Speicheransätze hinausgehendes Anwendungspotential dieser neuen Klasse  $\text{HfO}_2$ -basierter Ferroelektrika wird abschließend in Abschnitt 4.4 diskutiert.

### 4.1 Ferroelektrizität im tetravalent dotierten Si: $\text{HfO}_2$ -System

Ferroelektrizität als Eigenschaft kristalliner Festkörper ist, wie in Abschnitt 2.1.1 bereits erläutert, auf die Einschränkung gewisser Symmetrieelemente in der Kristallstruktur zurückzuführen. Die dafür notwendige, nicht-zentrosymmetrische Anordnung der Atome ist jedoch in keiner der Kristallphasen des intensiv erforschten und in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Polymorphismus ( $P2_1/c \rightarrow P4_2/nmc \rightarrow Fm\bar{3}m$ ) des  $\text{HfO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  vorzufinden. So ist es nicht verwunderlich, dass bis vor wenigen Jahren der möglichen Existenz einer ferroelektrischen Phase in diesen binären Oxiden keine Beachtung geschenkt wurde.

Dies änderte sich jedoch grundlegend mit den im Jahre 2011 von BÖSCKE et al. [18] publizierten Beobachtungen an gering dotierten Si: $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten. Basierend auf elektrischen, elektromechanischen sowie strukturellen Messungen konnte hier erstmalig der Nachweis einer ferroelektrischen Phase in Si: $\text{HfO}_2$  erbracht werden. Es konnte gezeigt werden, dass ausgehend vom paraelektrischen  $\text{HfO}_2$  mit steigender Si-Dotierung zunächst eine ferroelektrische Phase und anschließend eine (im Sinne von Abschnitt 2.1.2) phänomenologisch antiferroelektrische Phase durchlaufen wird. Die in Abb. 4.1 dargestellten P-E-Messungen an Si: $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten veranschaulichen diesen FE-AFE-Phasenübergang und bestätigen damit die in [18] gemachten Beobachtungen. Ein derartiger, zusammensetzungsabhängiger FE-AFE-Phasenübergang ist auch in einigen perowskitbasierten Ferroelektrika zu beobachten. Abb. 4.1 zeigt diese anhand einer Ti:Sn Variation einer PLZST-Keramik (Reproduktion aus [46]). Im PLZST System ist dieses Verhalten auf einen Phasenübergang von einer rhomboedrischen FE-Phase in eine tetragonale AFE-Phase zurückzuführen. Die AFE-Phase beschreibt dabei einen Zustand, der durch Anlegen eines äußeren Feldes wieder in die FE-Phase überführt werden kann. Wie im Verlauf von Kapitel 4 gezeigt werden wird, kann dieses System sowohl bezüglich struktureller, elektrischer und elektromechanischer, als auch bezüglich temperaturabhängiger Eigenschaften als Referenzsystem für die hier untersuchten  $\text{HfO}_2$ -basierten Dünnschichten angeführt werden.



**Abbildung 4.1:** Verlauf der P-E-Hysterese des Si:HfO<sub>2</sub> (oben) und des PLZST (unten, reproduziert aus [46]) in Abhängigkeit von der Siliziumdotierung bzw. des Zr:Ti:Sn Mischungsverhältnisses.

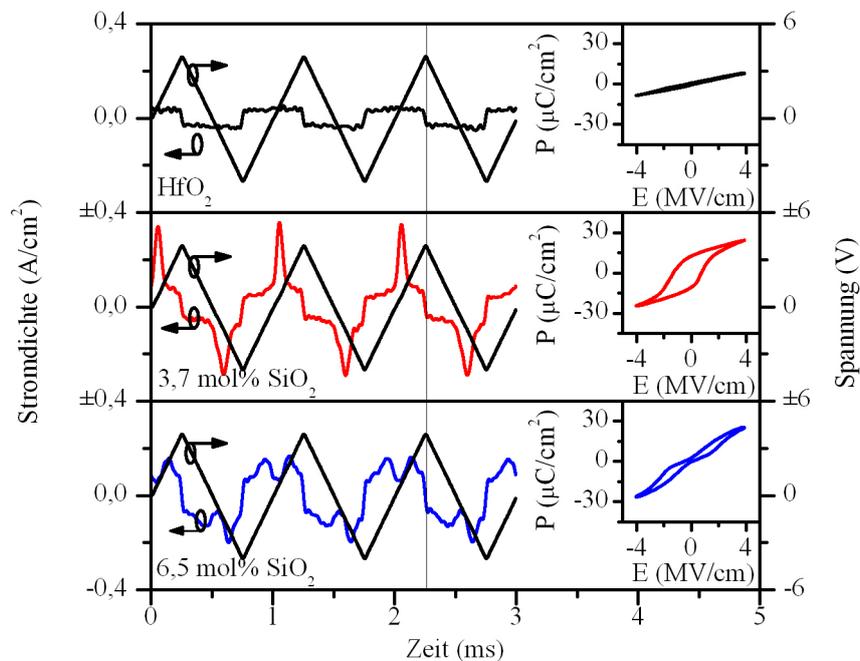
Der folgende Abschnitt 4.1.1 reproduziert zunächst die von BÖSCKE et al. [18] gewonnenen elektrischen Ergebnisse anhand neuer, unabhängig prozessierter Si:HfO<sub>2</sub> Dünnschichten und ergänzt diese mit weiteren elektrischen Messungen. Unter anderem kann dabei ein von der verwendeten Präkursorchemie unabhängiges Auftreten der ferroelektrischen Phase demonstriert werden. Des Weiteren wird in Abschnitt 4.1.2 die im Rahmen dieser Arbeit erarbeitete Strukturanalyse des Si:HfO<sub>2</sub> aus [18] rekapituliert und erweitert. Der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf den ferroelektrischen Phasenübergang sowie dessen Temperaturabhängigkeit sind anschließend Gegenstand von Abschnitt 4.1.3. Im darauf folgenden Abschnitt 4.1.4 wird die Funktion der abdeckenden Metallelektrode bei der Stabilisierung der ferroelektrischen Phase im Si:HfO<sub>2</sub>-System näher betrachtet. Abschließend befasst sich Abschnitt 4.1.5 mit zwei wichtigen Begleiterscheinungen der Ferroelektrizität die bei der elektrischen Charakterisierung und Bewertung der in dieser Arbeit vorgestellten Materialsysteme dringend Beachtung finden müssen.

#### 4.1.1 Elektrischer und elektromechanischer Nachweis

Der Nachweis „klassischer“ Ferroelektrizität, oder in anderen Worten, der Nachweis einer strukturellen, aus intrinsischen atomaren Dipolen resultierenden spontanen Polarisation, kann nicht alleine anhand der für Ferroelektrika typischen P-E-Hysterese erbracht werden. Parasitäre Effekte, wie beispielsweise die in dünnen Schichten nicht mehr zu vernachlässigenden Leckströme, können auch in paraelektrischen Schichten ein zumindest phänomenologisch der ferroelektrischen P-E-Hysterese sehr ähnliches Verhalten artikulieren. So warnt SCOTT [245] in seinem vielzitierten Aufsatz mit dem treffenden Titel „*Ferroelectrics go bananas*“ ausdrücklich davor, nachweislich paraelektrische Materialien, wie in diesem speziellen Fall die Schale einer Banane, aufgrund kompromittierter P-E-Hysteresen vorschnell als potentielle Ferroelektrika zu deklarieren.

Um ein neues, bisher nicht als ferroelektrisch erkanntes Material zu etablieren, ist es daher notwendig diese Behauptung mit einer soliden Datenbasis zu untermauern. Dazu ist ein breites Spektrum ergänzender, die zahlreichen charakteristischen Eigenschaften ferroelektrischer Materialien berücksichtigender Messungen zwingend erforderlich. Hierzu zählen zum einen elektrische und elektromechanische Messungen, aber auch strukturelle Untersuchungen des kristallinen Ursprungs der Ferroelektrizität. Ein zentraler, in Abschnitt 4.1.3 behandelte Aspekt ist daher auch der Nachweis der Ferroelektrizität in kristallinen nicht aber in amorphen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Um einen Einfluss der von SCOTT [245] beschriebenen Messartefakte auf die P-E-Hysteresis der hier untersuchten Proben auszuschließen, ist es hilfreich, den bei der Umladung des Kondensators tatsächlich geflossenen Strom noch vor dessen zeitlicher Integration zu analysieren. Zu diesem Zweck zeigt Abb. 4.2 die resultierende Stromantwort einer an HfO<sub>2</sub>- und Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten angelegte Sägezahnspannung. Die zeitliche Integration dieses Signals liefert letztendlich die in der P-E-Hysteresis über der Spannung oder dem elektrischen Feld aufgetragene Oberflächenladung des Materials.



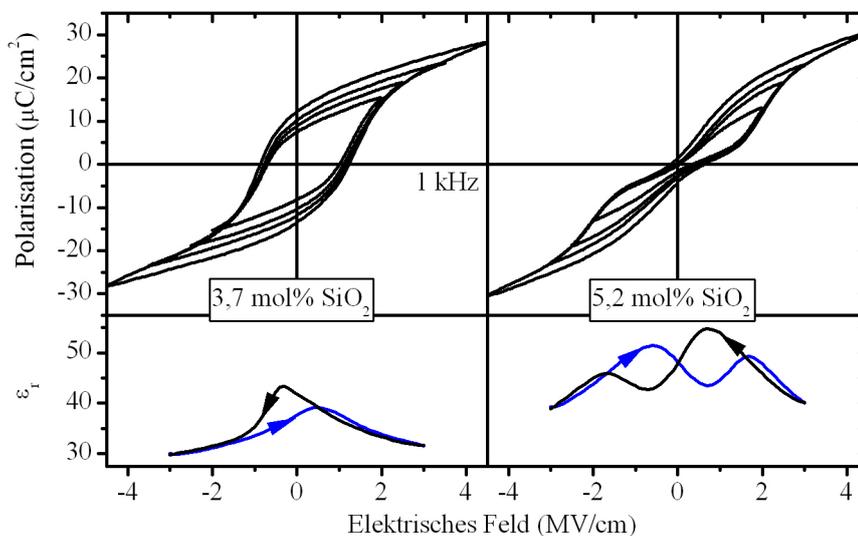
**Abbildung 4.2:** Stromantwort HfO<sub>2</sub>- (oben) und Si:HfO<sub>2</sub>-basierter (Mitte, u. unten) Kondensatoren auf eine angelegte Sägezahnspannung sowie die zeitliche Integration dieser Be- und Entladeströme zu P-E-Hysteresen.

Betrachtet man zunächst die Stromantwort des HfO<sub>2</sub>-basierten Kondensators, so ist das von einem linearen Dielektrikum zu erwartende Verhalten festzustellen. Dabei folgt der konstante Be- und Entladestrom den monoton ansteigenden und abfallenden Spannungsrampen.

Ein in der Größenordnung der Umladeströme liegender und damit signifikanter Beitrag parasitärer Leckströme wäre hier bereits ersichtlich. Ein derartiger, die Messung verfälschender Leckstrombeitrag hätte einen in der steigenden Spannungsflanke exponentiell ansteigenden Ladestrom und einen in der fallenden Flanke um den selben Betrag verminderten Entladestrom zur Folge. Die Integration eines solchen Messsignals würde in der von SCOTT [245] beschriebenen „zigarrenförmigen“ P-E-Hysteresis resultieren. Dies ist weder für das reine HfO<sub>2</sub>- noch für die Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten zu beobachten.

Nichtsdestotrotz zeigt die Stromantwort der Si:HfO<sub>2</sub>-basierten Kondensatoren erhebliche Abweichungen vom linearen Verhalten eines Paraelektrikums. So ist aufgrund der bei geringer Siliziumdotierung auftretenden ferroelektrischen Phase dem Be- und Entladevorgang des Kondensators ein dem Schalten der ferroelektrischen Dipole geschuldeter Strom überlagert. Die zeitliche Integration dieser Überlagerung ergibt letztendlich die aus  $P_{\text{lin}}$  und  $P_{\text{FE}}$  zusammengesetzte Hysterese (vgl. Abb. 2.2).

Wie Abb. 4.2 weiter zeigt, ist mit steigendem Siliziumgehalt sowohl in der aufsteigenden, als auch in der absteigenden Spannungsrampe ein zweiter Schaltvorgang zu beobachten. Dies resultiert in einer Einschnürung der P-E-Hysterese und letztendlich in einem Verlust der remanenten Polarisation. Folglich ist eine spontane Polarisation in diesen höher dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten nicht mehr stabil, kann aber nach wie vor durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes induziert werden.



**Abbildung 4.3:** P-E-Hysteresen in Abhängigkeit von der maximal durchlaufenen Spannungsamplitude (oben) und Kleinsignal-C-E-Messung (unten) eines mit 3,7 bzw. 5,2 mol% Si dotierten 10 nm Si:HfO<sub>2</sub>Kondensators.

Betrachtet man erneut die in den Stromantworten enthaltenen Schaltvorgänge (Abb. 4.2), so fällt auf, dass keine instantane Polarisationsumkehr der ferroelektrischen Domänen stattfindet, sondern vielmehr eine Verteilung des Schaltstroms über einen im Bereich der Koerzitivfeldstärken liegenden Spannungsbereich vorliegt. Wie in Abschnitt 2.1.1 bereits erwähnt, resultiert diese Verteilung aus der für polykristalline Ferroelektrika typischen Abweichung von der idealisierten, rechteckförmigen P-E-Hysterese ( $P_r/P_s < 1$ ). Als Folge dessen können bei einer nicht ausreichend hohen Anregungsspannung auch ungesättigte P-E-Hysteresen durchlaufen werden. Diese innerhalb der gesättigten P-E-Hysterese liegenden Subschleifen weisen eine niedrigere remanente Polarisation auf und zeigen eine leichte Abnahme des Koerzitivfeldes. Wie Abb. 4.3 zeigt, weisen auch die bei verschiedenen maximalen Spannungen durchlaufenen P-E-Hysteresen der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten dieses Merkmal polykristalliner Ferroelektrika auf.

Ein weiterer wichtiger Indikator für die ferroelektrische Natur der hier untersuchten Si:HfO<sub>2</sub>-Schichten ist das in Abb. 4.3 dargestellte hysteretische Verhalten der Kleinsignal-C-E-Messung. Es ist deutlich zu erkennen, dass im näheren Umfeld der Koerzitivfeldstärken die Kapazität signifikant erhöht ist und sich damit eine Korrelation zu den ebenfalls in

Abb. 4.3 gezeigten P-E-Hysteresen herstellen lässt. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass diese Charakteristik zwar qualitativ der ersten Ableitung der P-V-Hysterese nach der Spannung entspricht, aber nicht als solche interpretiert werden darf. Der Zusammenhang  $\frac{d}{dU}P = C$  ist nur bei einer der Polarisationsmessung sehr ähnlichen quasi-statischen Kapazitätsspannungsmessung gegeben, da das bei dieser Methodik aus einer Spannungsrampe resultierende Messsignal den tatsächlichen Schaltvorgang beinhaltet.

Die hier verwendete Kleinsignalamplitude von 50 mV reicht hingegen nicht aus, die Koerzitivfeldstärke der ferroelektrischen Schicht bipolar zu erreichen und kann damit kein signifikantes Umklappen der ferroelektrischen Domänen induzieren. Hinter dem offensichtlich dennoch vorhandenen Einfluss des Polarisationszustands auf die Kleinsignal-Kapazität von Ferroelektrika wird demnach ein weitaus komplexerer Mechanismus vermutet. Man geht davon aus, dass bewegliche Domänenwände dem Anregungssignal folgen und so einen zusätzlichen Beitrag zur gemessenen Kapazität liefern [246, 247]. Speziell im Bereich der Koerzitivfeldstärken ist dieser Beitrag maximiert, da hier aufgrund der sich auslöschenden Gesamtpolarisation die höchste Dichte gegenläufig polarisierter Domänenwände vorliegt.

Neben dem bereits beschriebenen parasitären Einfluss statischer Leckströme, muss des Weiteren eine Verfälschung der gemessenen P-E-Hysteresen durch das dynamische Be- und Entladen im Material bereits vorhandener Haftstellen in Erwägung gezogen werden. Eine Nachbildung der gesamten P-E-Hysterese einzig und allein durch den Einfluss dieser Haftstellen ist in einer idealisierten Modellvorstellung auf Basis der bisher gezeigten Ergebnisse nicht grundsätzlich auszuschließen.

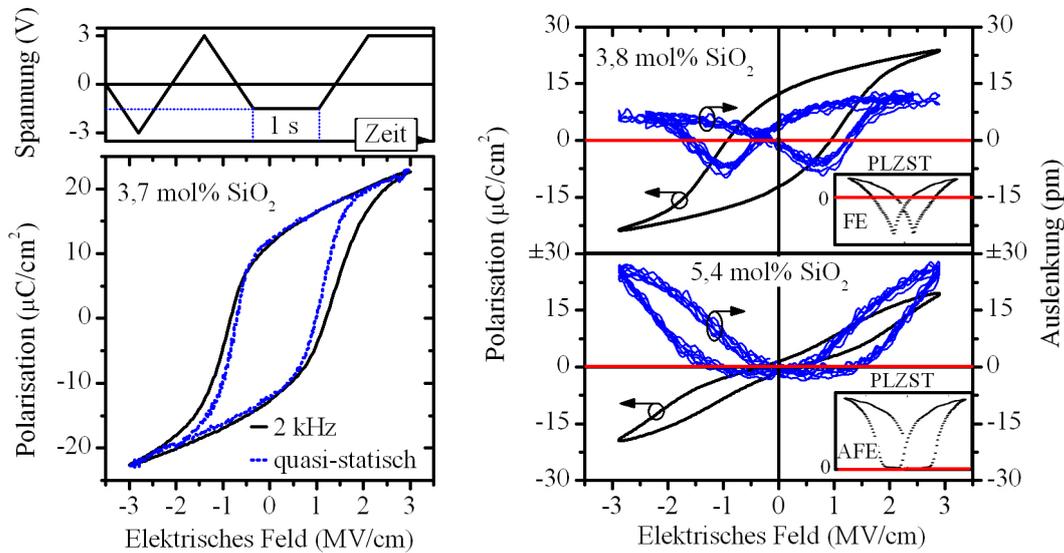
Grundvoraussetzung für eine derartige, durch Haftstellen vermittelte, künstliche P-E-Hysterese wäre zunächst ein durch die Siliziumdotierung eingebrachtes, also nicht im reinen HfO<sub>2</sub> vorhandenes Defektniveau. Um den nicht-linearen Charakter der in Abb. 4.2 gezeigten Stromantwort der ferroelektrischen Schicht dann entsprechend nachbilden zu können, müsste dieses hochgradig dominante Defektniveau sowohl energetisch innerhalb der Bandlücke, als auch räumlich innerhalb der Schicht des Si:HfO<sub>2</sub> scharf lokalisiert sein. Unter Berücksichtigung der Bandverbiegung im Kondensator ist damit zumindest die erhöhte Wirksamkeit einer derartigen Haftstelle bei einer charakteristischen Spannung gewährleistet und eine entsprechende Modulation des Be- und Entladestroms denkbar.

Es ist jedoch ebenfalls anzunehmen, dass ein solcher, vorwiegend auf der Injektion von Ladungsträgern in einen Isolator beruhender Effekt ein stark zeitabhängiges Verhalten zeigen müsste. Folglich wäre auch eine signifikante Frequenzabhängigkeit der P-E-Hysterese zu erwarten. Den stärksten experimentellen Kontrast bezüglich dieser Fragestellung liefert die in Abb. 4.4 gezeigte Gegenüberstellung der bei einer Frequenz von 2 kHz gemessenen P-E-Hysterese und der ebenfalls in Abb. 4.4 (links) illustrierten quasi-statischen Vorgehensweise. Es wird deutlich, dass in beiden Fällen die gleiche remanente Polarisation erreicht wird und folglich nur ein saturierender und damit vom Zeit-Spannungs-Verlauf unabhängiger Strombeitrag in die Messung und damit in die P-E-Hysterese einfließt.

Im Falle eines Ferroelektrikums ist dieses saturierende Verhalten auf die begrenzte Anzahl schaltbarer Dipole und eine damit maximal erreichbare Polarisation zurückzuführen. Die mit fallender Frequenz kleiner werdende Koerzitivfeldstärke ist wiederum auf das Zeit-Spannungs-Verhalten der Polarisationsumkehr, d.h. auf die Nukleations- und Wachstumskinetik der ferroelektrischen Domänen zurückzuführen [246, 248, 249].

Die nur minimale Relaxation der quasi-statischen P-E-Hysterese lässt zudem vermuten, dass trotz der geringen Schichtdicke der hier untersuchten Dünnschichten keine paraelektrischen und damit depolarisierend wirkenden Zwischenschichten vorliegen. Das Ausbleiben

derartiger, parasitärer Zwischenschichten ist Grundvoraussetzung für die Langzeitstabilität des Polarisationszustands einer ferroelektrischen Schicht und ist folglich für die in Kapitel 5 beschriebenen Speicheranwendungen von entscheidender Bedeutung.



**Abbildung 4.4:** (links) Gegenüberstellung einer quasi-statischen und einer hochfrequenten Polarisationsmessung eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten Kondensators. (rechts) Elektromechanische Auslenkung in Abhängigkeit von der durchlaufenen P-E-Hysterese einer ferroelektrischen und einer antiferroelektrischen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht; DBLI-Messung aus [250] entliehen; Referenzsystem PLZST reproduziert aus [46].

Im Modell einer künstlichen, haftstellenbasierten P-E-Hysterese müsste dem saturierenden Verhalten in der hochfrequenten und quasi-statischen P-E-Hysterese ebenfalls Rechnung getragen werden und eine limitierte Ladungsträgerinjektion in das beschriebene Defektniveau als weitere Bedingung hinzugefügt werden. Hier wäre eine Abschirmung des äußeren Feldes durch bereits induzierte Ladungsträger bzw. eine begrenzte Anzahl besetzbarer Haftstellen denkbar.

Wenngleich die Einschnürung der Hysterese, wie sie für höhere Siliziumdotierung zu beobachten ist, den Komplexitätsgrad und spekulativen Charakter dieses haftstellenbasierten Modells noch weiter erhöht und das Hinzukommen eines weiteren Defektniveaus mit ähnlichen Eigenschaften voraussetzt, ist anhand der bisher gezeigten elektrischen Ergebnisse noch keine abschließende Entkräftung dieser Argumentation möglich. Selbst die bereits gezeigte Kapazität-Spannungs-Charakteristik ließe sich durch den störenden Einfluss der Haftstellenbe- und -entladeströme auf das Messsignal erklären.

Erst die Hinzunahme elektromechanischer Messtechnik offenbart letztendlich ein Verhalten der Si:HfO<sub>2</sub> Dünnschichten, das auf Basis einer defektunterstützten Modellvorstellung nicht mehr erklärbar ist. Abb. 4.4 (rechts) zeigt dazu die mittels DBLI<sup>1</sup> detektierte mechanische Auslenkung einer ferroelektrischen und einer antiferroelektrischen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht in Abhängigkeit von der Spannung.

<sup>1</sup>engl. double-beam laser interferometer. Mit dieser auf der MICHELSON-Interferometrie basierenden Methodik kann die Auslenkung einer piezoelektrischen Dünnschicht bestimmt werden. Über die Doppelstrahltechnik, d.h. der Detektion der Auslenkung an Probenvorder- und -rückseite kann die störende Substratkrümmung aus der Messung eliminiert werden. Eine detaillierte Beschreibung der hier verwendeten Apparatur ist in [251] gegeben.

Eine hysteretische, der anregenden Spannung folgende mechanische Auslenkung der Schichten ist deutlich zu erkennen. Die in der ferroelektrischen Probe aufgrund der Remanenz bipolare und in der antiferroelektrischen Probe unipolar auftretende Auslenkung ist zu den jeweiligen Koerzitivfeldstärken korreliert. Im Falle der ferroelektrischen Probe wird diese Kennlinie auch als „Schmetterlingshysterese“ bezeichnet und ist eine charakteristische Eigenschaft der Ferroelektrika [252]. Verdeutlicht wird dies noch einmal durch den ebenfalls in Abb. 4.4 (rechts) dargestellten Vergleich der elektromechanischen Auslenkung einer ferroelektrischen und einer antiferroelektrischen PLZST-Keramik [46]. Wenngleich das alleinige Auftreten piezoelektrischer Aktivität zunächst nur notwendige und nicht hinreichende Bedingung für den Nachweis ferroelektrischer Eigenschaften ist, so kann doch unter Berücksichtigung des hier gezeigten hysteretischen Verlaufs ein eindeutiger Nachweis schaltbarer und ortsfester elektrischer Dipole erbracht werden.

Alle bisher gezeigten Ergebnisse zur Ausprägung der Ferroelektrizität in Si:HfO<sub>2</sub> basieren auf mittels metallorganischen Präkursoren und Ozon erzeugten ALD-Schichten. Um eine signifikante Einflussnahme der Präkursorchemie, des Oxidationsmittels oder des Kohlenstoffverunreinigungsgrads auf die beobachteten Effekte auszuschließen, wurden weitere Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten mittels HfCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> und Wasser erzeugt. Eine weitere Motivation für diese Versuchsreihe war die Überführung des Materialsystems auf eine in der Massenfertigung von hoch- $\epsilon$ /Metallgate Transistoren produktionsrelevante ALD-Anlage (PULSAR 3000<sup>®</sup>) und Präkursorchemie (Metallhalogenide / Wasser).

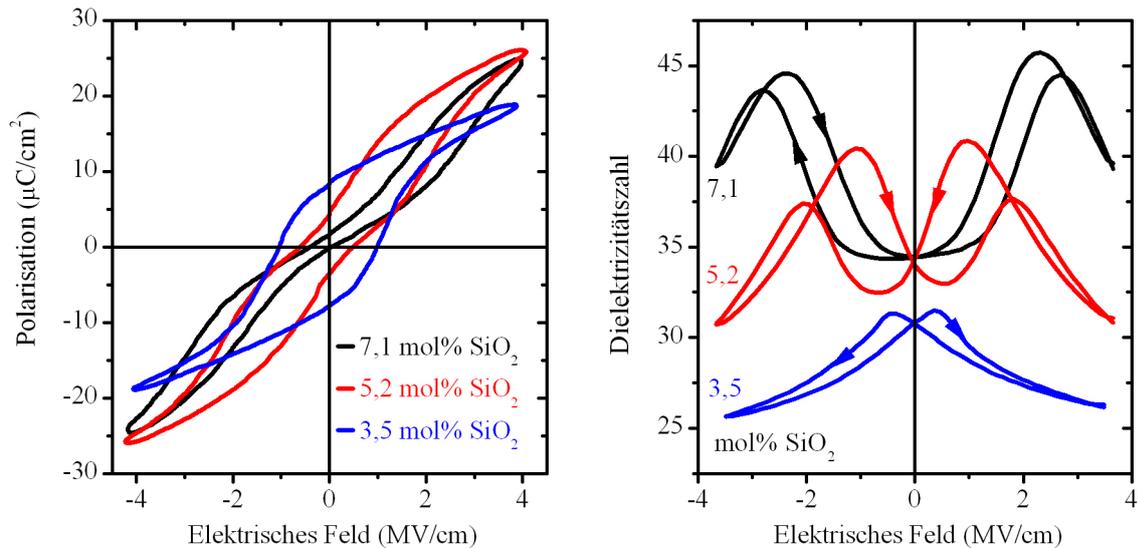
Für eine vergleichende elektrische Charakterisierung dieser mittels chlorbasierter Präkursoren erzeugten Schichten wurde eine 8 nm dicke Zusammensetzungsserie des Si:HfO<sub>2</sub> Systems auf TiN abgeschieden. Eine abdeckende TiN-Elektrode wurde anschließend mittels eines CVD-Vertikalofenprozesses bei 450 °C aufgebracht. Um eine vollständige Kristallisation zu gewährleisten wurde nach der Elektrodenabscheidung eine zusätzliche Temperung bei 800 °C für 20 s in Stickstoff durchgeführt.

Abb. 4.5 (links) zeigt die P-E-Charakteristik der so entstandenen MIM-Kondensatoren. Für einen hohen Si-Gehalt von 7,1 mol% im HfO<sub>2</sub> ist eine antiferroelektrische Charakteristik der P-E-Hysterese zu beobachten. Mit sinkender Dotierung beginnt sich die Einschnürung der P-E-Hysterese zu öffnen bis sich bei 3,5 mol% SiO<sub>2</sub> eine gesättigte, ferroelektrische P-E-Hysterese ausbildet.

Auch die in Abb. 4.3 (rechts) dargestellten C-E-Messungen an diesen Proben zeigen den zu den P-E-Hysteresen korrelierbaren Übergang von zwei zu einem Kapazitätsmaximum pro Spannungsdurchlauf und reproduzieren den in Abschnitt 4.1.3 für Si:HfO<sub>2</sub> gezeigte ferroelektrischen Phasenübergang. Ein signifikanter Einfluss der Präkursorchemie und dem damit verbundenen Verunreinigungsgrad lässt sich damit ausschließen. Dies unterstützt die Vermutung, dass es sich bei der Ferroelektrizität in diesem System um eine intrinsische, strukturbedingte Eigenschaft handelt.

Auf Basis dieser Ergebnisse steht folglich ein alternativer ALD-Prozess für die Erzeugung ferroelektrischer Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten zur Verfügung. Speziell bei der Integration dünner, HfO<sub>2</sub>-basierter Gatedielektrika im Logik-Bereich spielt der Metallhalogenid/Wasser Prozess eine entscheidende Rolle. Neben etwaigen strategischen und kostengetriebenen Argumenten sind mögliche wissenschaftliche Gründe für die vorrangige Verwendung dieses ALD-Prozesses in der industriellen Fertigung allerdings nicht erkennbar.

In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass die Verwendung des weniger „aggressiv“ oxidierenden Wassers anstatt Ozon im Falle des HfCl<sub>4</sub> das nachträgliche Wachstum der Grenzflächenschicht zwischen HfO<sub>2</sub> und Siliziumkanal verhindert und so eine bessere Skalierbarkeit



**Abbildung 4.5:** P-E- (links) und C-E-Hysteresen (rechts) einer mittels Metallhalogeniden und Wasser erzeugten Zusammensetzungsserie des Si:HfO<sub>2</sub>; CVD-TiN/8 nm Si:HfO<sub>2</sub>/CVD-TiN, 800 °C/20 s/N<sub>2</sub>.

ermöglicht [253]. Der direkte Vergleich zwischen dem HfCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O und TEMAH/O<sub>3</sub> Prozess zeigte bezüglich dieser Problematik aber sogar Vorteile bei letzterer Kombination [254].

Unumstritten ist hingegen die mit der Verwendung der Metallhalogenide anstatt metallorganischer Präkursoren einhergehende Abnahme der Kohlenstoffverunreinigung sowie Zunahme der Halogenverunreinigung in den erzeugten Schichten [203,254,255]. Kohlenstoffverunreinigungen werden in der Regel eine elektrische Aktivität zugeschrieben [217], während im Falle von Chlor-Verunreinigungen nur geringe Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten beobachtet wurden [223].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nicht genug vergleichbare Daten gesammelt werden, um eine umfassende Analyse der möglichen Vor- und Nachteile der Wahl der Präkursorchemie zu evaluieren. Fest steht jedoch, dass die Wahl der ALD-Präkursorchemie für die ferroelektrische Phasenstabilität und damit für den zentralen Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle spielt.

#### 4.1.2 Strukturelle Untersuchungen zum Ursprung der Ferroelektrizität

Die im vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 gezeigten elektrischen Ergebnisse Si:HfO<sub>2</sub>-basierter Kondensatoren stehen im starken Widerspruch zu der erwarteten und in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen zentrosymmetrischen Phasenabfolge des HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>. Erweitert man jedoch die Betrachtung des Polymorphismus des HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> um deren orthorhombische Hochdruckmodifikationen und damit speziell um die *Pbc2<sub>1</sub>* Raumgruppe, so ist das Auftreten elektrischer Indizien einer nicht-zentrosymmetrischen und damit potentiell ferroelektrischen Phase in diesen Übergangsmetalloxiden auch strukturell nachvollziehbar.

Tatsächlich konnten bereits im Jahre 1988 MARSHALL et al. [256] und davon unabhängig MUDDLE und HANNINK [257] die Stabilität einer orthorhombischen Phase in Mg-dotierten ZrO<sub>2</sub> auch bei Raumtemperatur und Normaldruck nachweisen. Im darauf folgenden Jahr konnte von KISI et al. [23] deren nicht-zentrosymmetrische *Pbc2<sub>1</sub>* Modifikation mittels Neutronenbeugung nachgewiesen werden. Wesentlich später durchgeführte ab initio Berechnungen von LOWTHER et al. [22] zur relativen Phasenstabilität in HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> zeigten

schließlich, dass eine Stabilisierung dieser Phase im HfO<sub>2</sub> sogar energetisch günstiger und damit wahrscheinlicher als im engverwandten ZrO<sub>2</sub> ist.

Dies lässt vermuten, dass es sich bei dem von BÖSCKE et al. [18] erstmalig erbrachte Nachweis einer spontanen Polarisierung in Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten um die noch fehlende elektrische Charakterisierung einer bereits vor 20 Jahren strukturell und mechanisch charakterisierten Phase handelt.

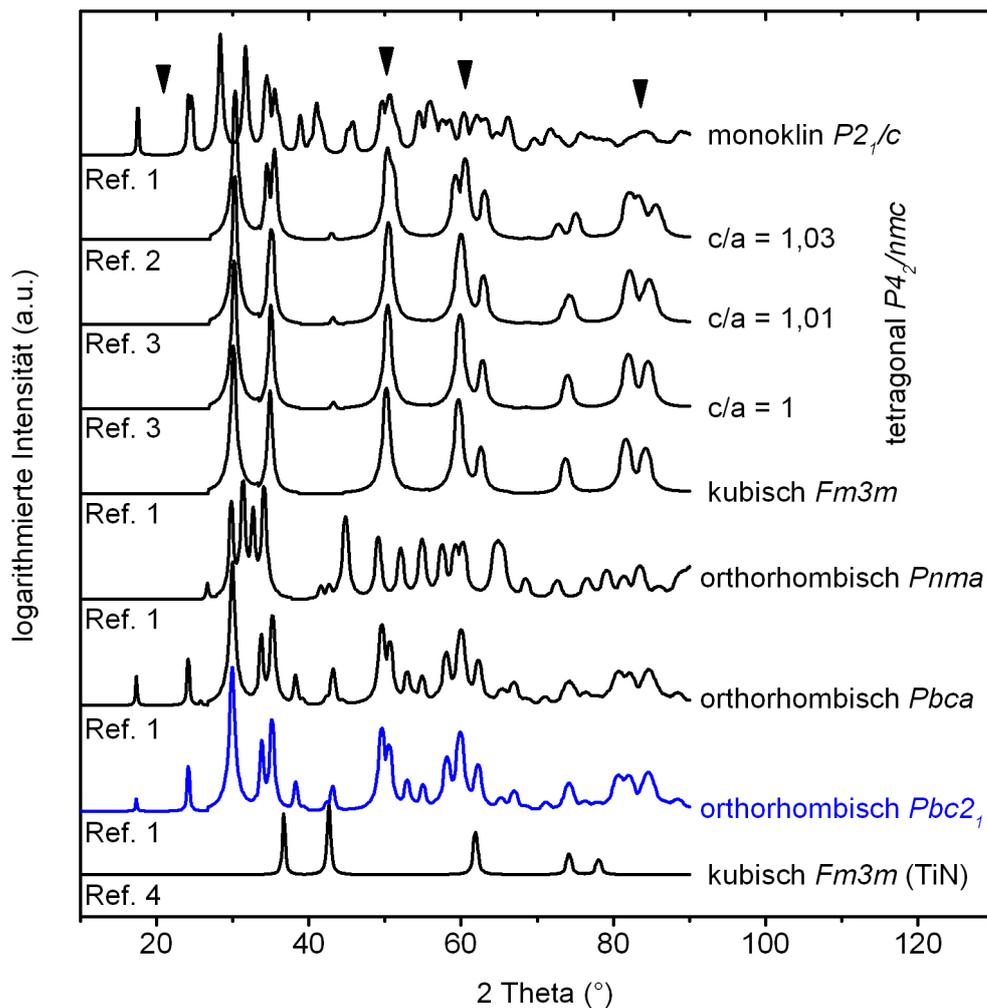
Wenngleich damit sowohl die aus der Literatur erhältlichen Strukturdaten, als auch die elektrischen Daten die Existenz einer nicht-zentrosymmetrischen Phase in HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> befürworten, so gestaltet sich deren direkter und eindeutiger Nachweis im hier relevanten Schichtdickenbereich äußerst schwierig. Auch mit Blick auf die weiteren, in dieser Arbeit erstmalig vorgestellten FE-HfO<sub>2</sub>-Systeme wird daher im Folgenden zunächst die grundlegende Problematik und die daraus resultierende Vorgehensweise bei der Strukturanalyse näher erläutert. Darauf aufbauend zeigt die anschließende GI-XRD Strukturanalyse des Si:HfO<sub>2</sub> zwar klare Indikatoren der orthorhombischen Phase, jedoch bezüglich dieser Fragestellung auch die Grenzen der Methodik deutlich auf.

### Komplexität der Phasenanalyse in Hafniumdioxid-Dünnschichten

Die bereits materialunabhängig auftretenden Schwierigkeiten bei einer exakten Strukturanalyse dünner, polykristalliner Schichten sind hauptsächlich auf die mit fallender Schichtdicke stark zunehmende Halbwertsbreite der Röntgenreflexe sowie deren niedrige Intensität zurückzuführen. Wie Abb. 4.6 am Beispiel berechneter<sup>2</sup> Röntgendiffraktogramme für die bekannten Phasen des HfO<sub>2</sub> zeigt, kommt im hier vorliegenden Fall eine starke Überlagerung der Röntgenreflexe der individuellen Phasen erschwerend hinzu. So ist es kaum möglich, die einzelnen Raumgruppen anhand charakteristischer Beugungserscheinungen zu identifizieren, ohne dabei die ebenfalls mögliche Überlagerung zweier weiterer Raumgruppen außer Acht zu lassen. Im Folgenden ist daher in Anlehnung an Abb. 4.6 zusammengefasst, welche Einschränkungen es zu beachten gilt, welche Erkenntnisse trotz allem gewonnen werden können und welche Winkelbereiche für einen indirekten Strukturnachweis herangezogen werden sollten:

- **Identifikation der orthorhombischen *Pnma* Modifikation** - Eine eindeutige Abgrenzung dieser orthorhombischen Raumgruppe gegenüber den restlichen Phasen des HfO<sub>2</sub> ist wie Abb. 4.6 zeigt anhand ihrer intensivsten Röntgenreflexe zwischen 30° und 40° 2θ möglich. In keinem der in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme konnte diese Phase beobachtet werden.
- **der monokline *P2<sub>1</sub>/c* Phasenanteil** - Der Ausschluss der orthorhombischen *Pnma* Modifikation ermöglicht es, im Winkelbereich zwischen 25° und 35° eine klare Abgrenzung der monoklinen Raumgruppe gegenüber der tetragonalen, kubischen und den verbleibenden orthorhombischen Raumgruppen vorzunehmen. Wenngleich eine Unterscheidung dieser abgegrenzten Phasen untereinander in diesem Winkelbereich nicht möglich ist, so lässt sich unabhängig davon ein monokliner Phasenanteil berechnen. Dabei erfolgt eine Wichtung der intensivsten (*111*)<sub>m</sub> und (*-111*)<sub>m</sub> Reflexe der monoklinen Phase gegenüber dem dazwischen liegenden, intensivsten Reflex der höher symmetrischen Phasen [258]. Ohne eine genaue Differenzierung vornehmen zu müssen, ist

<sup>2</sup>die Berechnung der Diffraktogramme erfolgte mittels der kostenfreien Strukturlösungssoftware POWDER-CELL (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung )



**Abbildung 4.6:** GI-XRD Übersicht der bekannten Phasen des  $\text{HfO}_2$ ; die Diffraktogramme wurden unter Berücksichtigung der in dünnen Schichten stark verbreiterten Reflexe berechnet; als Basis dienten die Literaturreferenzen 1 [22], 2 [28], 3 [29] und 4 [243]. Die für die Phasenbestimmung herangezogenen Winkelbereiche sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die potentiell ferroelektrische Raumgruppe  $Pbc2_1$  ist blau markiert.

dies entweder der  $(111)_{c/o}$  Reflex der kubischen bzw. orthorhombischen Phasen oder der  $(101)_t$  Reflex der tetragonalen Modifikation.

- **Unterscheidung zwischen kubischer  $Fm\bar{3}m$  und tetragonaler  $P4_2/nmc$  Phase** - Ein Blick in die Literatur zeigt (vgl. Tab. 3.1), dass die Unterscheidung dieser beiden Hochtemperaturphasen in  $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. So wird meist ohne weiteren strukturellen Beweis eine der beiden Phasen angegeben oder die stabilisierte Hochtemperaturphase als kubisch/tetragonal bezeichnet. Mit Blick auf die dielektrischen Eigenschaften ist, wie in Abschnitt 3.1.3 bereits gezeigt, eine Unterscheidung dieser beiden Modifikationen jedoch von entscheidender Bedeutung. Prinzipiell fällt eine Unterscheidung der Phasen umso leichter, je höher das  $c/a$  Verhältnis der tetragonalen Phase ausfällt. Sind, wie in Abb. 4.6 für  $c/a = 1,03$  illustriert, die beiden Kristallachsen deutlich voneinander zu unterscheiden, so erhält man durch die daraus folgende Symmetrierniedrigung eine deutliche Aufspaltung der

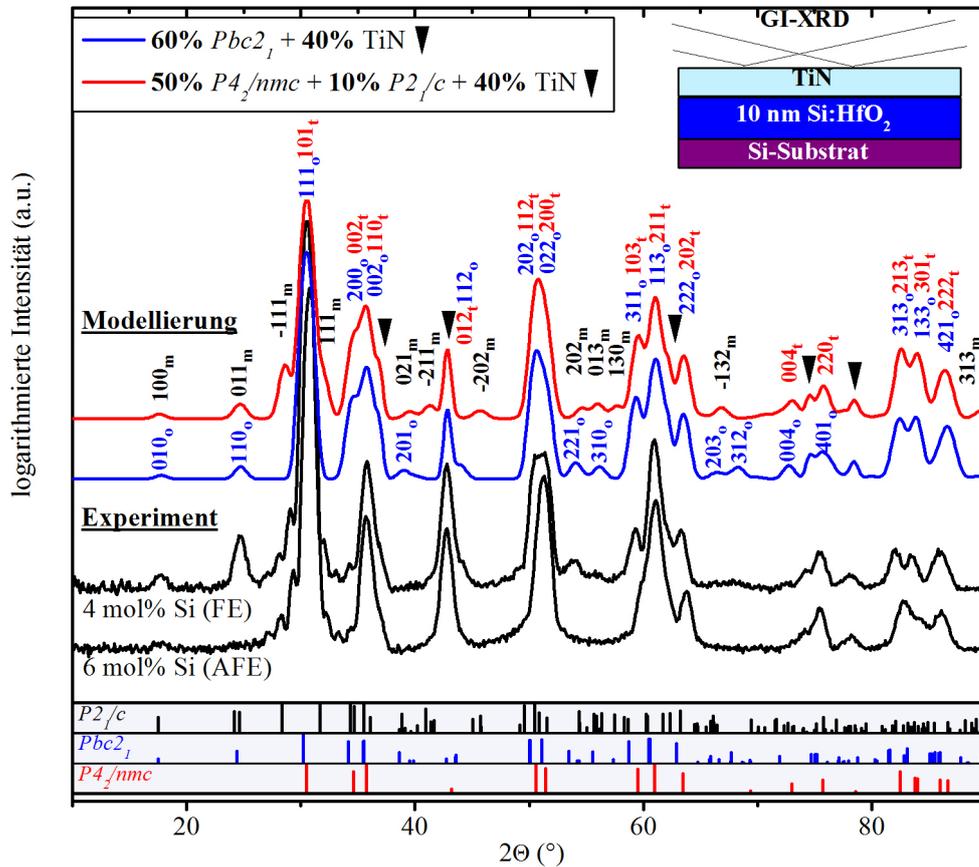
ansonsten mit der kubischen Phase überlagerten Reflexe. Diese Phase wird als t' bezeichnet. Wie ebenfalls in Abb. 4.6 aufgeführt, werden experimentell jedoch auch häufig deutlich niedrigere  $c/a$  Verhältnisse oder sogar pseudokubische ( $c/a=1$ ) Modifikationen der tetragonalen Phase in stabilisierten ZrO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub> nachgewiesen [29, 161, 259]. In dieser dann als t'' bezeichneten Phase bleibt die trotz allem tetragonale Symmetrie nur in Form einer Verschiebung der Sauerstoffatome, nicht aber der Metallatome entlang der  $c$ -Achse erhalten. Die niedrige Streuintensität des Sauerstoffuntergitters hat zur Folge, dass die noch verbleibende tetragonale Verzerrung dieser Phase nur anhand des intensitätsschwachen  $(012)_t$  Reflexes bei  $42^\circ 2\theta$  detektiert werden kann. Wie Abb. 4.6 weiter zeigt, kommt erschwerend hinzu, dass dieser für die Identifizierung der tetragonalen Phase dringend benötigte Reflex bei Verwendung einer TiN-basierten Elektrode zusätzlich von deren intensitätsstärksten Beugungserscheinung überlagert wird.

- **Nachweis der nicht-zentrosymmetrischen, orthorhombischen  $Pbc2_1$  Modifikation** - Bereits einführend muss erwähnt werden, dass eine eindeutige Identifikation der orthorhombischen  $Pbc2_1$  Modifikation mittels Röntgendiffraktometrie nicht möglich ist. Dies liegt daran, dass, wie auch Abb. 4.6 zeigt, selbst unter idealen Bedingungen eine Abgrenzung des Beugungsbildes der  $Pbc2_1$  von der ebenfalls orthorhombischen und engverwandten  $Pbca$  nicht möglich ist. Vereinfacht betrachtet, resultiert die  $Pbca$  Raumgruppe aus einer Spiegelung und Verdopplung der Elementarzelle der  $Pbc2_1$  Phase. Die daraus resultierende Symmetrie wird später in Verbindung mit der Struktur der antiferroelektrischen Phase diskutiert. Jedoch auch die Abgrenzung der  $Pbc2_1$  Raumgruppe zu einem Gemisch aus monokliner  $P2_1/c$  und tetragonalen  $P4_2/nmc$  ( $c/a > 1$ ) Phase ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da mit geringfügigen Abweichungen (abhängig von den exakten Gitterkonstanten) jeder intensitätsstarke Reflex der  $Pbc2_1$  Phase durch einen Reflex dieser beiden Phasen überlagert werden kann. Erschwerend kommt hinzu, dass die  $Pbc2_1$  Phase selbst nicht in reiner Form sondern gegebenenfalls ebenfalls als Teil eines Phasengemisch vorliegen kann. Die in [18, 260–263] zur Identifikation der nicht-zentrosymmetrischen und damit potentiell ferroelektrischen  $Pbc2_1$  Phase verwendeten Winkelbereiche sind in Abb. 4.6 markiert. Eine Abgrenzung der orthorhombischen  $Pbc2_1$  zu einer monoklinen  $P2_1/c$ , einer kubischen  $Fm\bar{3}m$  sowie einer tetragonalen  $P4_2/nmc$  Phase mit kleinem  $c/a$ -Verhältnis ist damit möglich. Zieht man jedoch ein sehr hohes  $c/a$  Verhältnis aufgrund von Stress oder Dotierung (Abschnitt 3.1.2) in Betracht, so ist die Aussagekraft dieser Signaturen deutlich eingeschränkt. Hier muss die Argumentation, wie im Folgenden gezeigt, deutlich erweitert werden. Dazu werden unter anderem alle übrigen nicht in dieser verzerrten tetragonalen Struktur enthaltenen Reflexe der  $Pbc2_1$  Phase benötigt. Die Abgrenzung dieser verbleibenden Reflexe gegenüber der monoklinen Phase kann wiederum nur über einen Intensitätsvergleich erbracht werden.

### Struktur der ferroelektrischen Phase: Experimenteller Befund

Anknüpfend an die in Abb. 3.17 gezeigten Strukturuntersuchungen zur Phasenstabilisierung in HfO<sub>2</sub> mittels geeigneter Dotanden, wurden höher aufgelöste GI-XRD Messungen an Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten durchgeführt. Dabei wurden neben ferroelektrischen, gering dotierten Proben, auch höher dotierte Proben aus dem sich antiferroelektrisch verhaltenden Dotierbereich näher untersucht. Um ein im Rahmen der technischen Möglichkeiten maximales Signal-Rausch-Verhältnis der Diffraktogramme zu erhalten, wurde der gebeugte Strahl für

jede Probe über mehrere Tage integriert. Das Ergebnis einer Vielzahl derartiger Messungen lässt sich mit großer Übereinstimmung anhand der exemplarisch herausgegriffenen Messungen in Abb. 4.7 zusammenfassen. Neben den experimentell ermittelten Diffraktogrammen einer mit 4 und einer mit 6 mol% Silizium dotierten HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht zeigt Abb. 4.7 dabei auch weitere, die im Folgenden angeführte Argumentation unterstützende Berechnungen.



**Abbildung 4.7:** GI-XRD an mit 4 und 6 mol% Silizium dotierten HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten (10 nm). Dem gegenübergestellt sind modellierte Diffraktogramme einer rein orthorhombischen  $Pbc2_1$  Phase sowie eines Phasengemisches aus tetragonaler  $P4_2/nmc$  und monokliner  $P2_1/c$  Phase. Allen Diffraktogrammen überlagert sind die kubischen Reflexe einer TiN-Elektrode. Die Berechnung der Diffraktogramme sowie der Referenzprofile erfolgte auf Basis der in Abb. 4.6 eingeführten Strukturdaten.

Betrachtet man zunächst das Beugungsbild der hoch-dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht in Abb. 4.7, so lässt sich eine hohe Übereinstimmung mit den für eine tetragonale  $P4_2/nmc$  Phase zu erwartenden Reflexen feststellen. Alle nicht zu dieser tetragonalen Raumgruppe gehörenden Reflexe können dem überlagerten Diffraktogramm der TiN-Elektrode zugeschrieben werden. Wie der Vergleich mit Abb. 4.6 zeigt, ist das  $c/a$  Verhältnis der hier vorliegenden tetragonalen Phase jedoch eher gering und lässt sich daher nur schwer ermitteln bzw. erschwert, wie bereits beschrieben, die Abgrenzung zur kubischen Phase. Nichtsdestotrotz liegt hier die aus der Literaturzusammenfassung in Tab. 3.1 bereits zu erwartende und in Abb. 3.17 angedeutete Stabilisierung einer der Hochtemperaturphasen des ansonsten monoklinen HfO<sub>2</sub> vor.

Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich hingegen bei geringerer Siliziumdotierung. Es ist deutlich zu erkennen, dass das hier auftretende Beugungsbild weder einer rein tetragonalen noch einer rein monoklinen Phase zugeordnet werden kann. Es stellt sich also die Frage, ob sich die

ses Phänomen durch ein polykristallines Gemisch dieser typischerweise beobachteten Phasen erklären lässt oder tatsächlich die im HfO<sub>2</sub> bisher nur theoretisch behandelte  $Pbc2_1$  Modifikation vorliegt. Um einzuschätzen, ob diese Frage mit Hilfe der GI-XRD überhaupt zu beantworten ist, ist es hilfreich die in beiden Fällen zu erwartenden Diffraktogramme für den hier relevanten Schichtdickenbereich zu modellieren. Das heißt zum Einen die Berechnung des Beugungsbildes der orthorhombischen  $Pbc2_1$  Phase und zum Anderen die Berechnung eines Gemisches mit variablen tetragonalen  $P4_2/nmc$  bzw. monoklinen  $P2_1/c$  Phasenanteilen.

Eine Gegenüberstellung der simulierten mit den experimentell ermittelten Diffraktogrammen ist ebenfalls in Abb. 4.7 gegeben. Es wird deutlich, dass beide Ansätze eine hohe Übereinstimmung mit dem gemessenen Beugungsbild gering-dotierter Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten erzielen. Die intensitätsstarken und in [18, 260–262] beschriebenen Charakteristika der  $Pbc2_1$  können demnach auch von einem Phasengemisch gleichwertig nachgebildet werden. Entscheidend für diese Mimikry ist jedoch eine hohe Tetragonalität der  $P4_2/nmc$  Phase, d.h. ein  $c/a$ -Verhältnis ( $> 1,03$ ) im Bereich der  $t'$ -Phase. Nur so können die in einer  $t'$ -Phase ansonsten überlagerten Reflexe klar separiert und die niedrigere Symmetrie der orthorhombischen Phase entsprechend nachgebildet werden.

Folglich ist im Kontext aller möglichen Modifikationen des HfO<sub>2</sub> eine eindeutige und direkte Identifikation der orthorhombischen  $Pbc2_1$  Phase anhand intensitätsstarker und klar separierter Reflexe nicht möglich. Dies bedeutet aber auch, dass anhand dieser Reflexe die Existenz einer nicht-zentrosymmetrischen Phase in gering-dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten ebensowenig widerlegt werden kann. Zieht man erneut den Vergleich der simulierten mit den experimentell ermittelten Diffraktogrammen zu Rate, so lassen sich trotz allem einige strukturelle Indizien ableiten, die zusammen mit den elektrischen Ergebnissen deutlich für eine orthorhombische  $Pbc2_1$  Modifikation und gegen ein Phasengemisch in diesen Schichten sprechen:

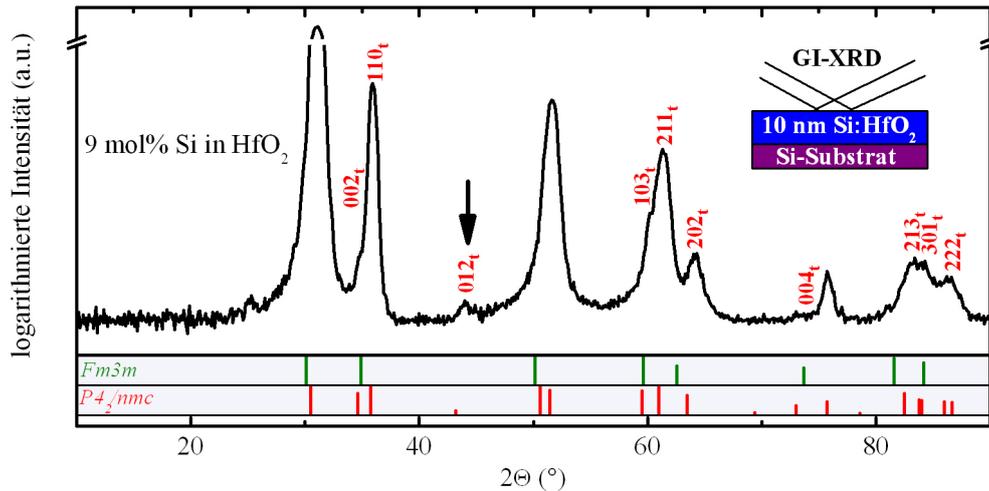
1. Die bei  $18^\circ$  und  $25^\circ$   $2\theta$  auftretenden  $(010)_o$  und  $(110)_o$  bzw.  $(100)_m$  und  $(011)_m$  Reflexe charakterisieren die im Vergleich zu den Hochtemperaturphasen niedrige Symmetrie der orthorhombischen  $Pbc2_1$  bzw. monoklinen  $P2_1/c$  Phase. Diese Reflexe können damit zwar nicht eindeutig einer der beiden Phase zugeordnet werden, implizieren aber durch ihre im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses messbare Intensität das Vorhandensein aller intensitätsstärkeren Reflexe dieser Phase. Die demzufolge im Winkelbereich zwischen  $28^\circ$  und  $32^\circ$   $2\theta$  zu erwartenden, intensitätsstärksten  $(111)_m$  und  $(-111)_m$  Reflexe der monoklinen Phase können jedoch nicht detektiert werden. Stattdessen dominiert der bei  $30^\circ$   $2\theta$  lokalisierte, intensitätsstärkste  $(111)_o$  Reflex der orthorhombischen Phase diesen Winkelbereich. Vergleicht man dieses Verhalten mit der Simulation des Phasengemisches wird deutlich, dass auch bei einem nur geringen Anteil der monoklinen Phase, die  $(111)_m$  bzw.  $(-111)_m$  Reflexe deutlich von einem starken  $(111)_o$  bzw. dann  $(101)_t$  Reflex zu separieren sein sollten. Wenngleich die Existenz eines Reflexes in der Schulter des  $(111)_o$  Reflexes nicht ausgeschlossen werden kann, zeigt doch ein Vergleich mit der höher dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht, dass der stark verbreiterte Fuß dieses  $(111)_o/(101)_t$  Reflexes sich auch in Abwesenheit der nieder-symmetrischen Reflexe ( $18^\circ$  bis  $25^\circ$   $2\theta$ ) deckungsgleich verhält. Spätestens für diese hohe Siliziumdotierung wäre ein Rückgang eines gegebenenfalls vorhandenen, monoklinen Phasenanteils zu beobachten. Unter der legitimen Annahme einer nur geringfügigen Textur der monoklinen Phase (vgl. reines HfO<sub>2</sub> in Abb. 3.17) lässt sich damit die Annahme eines Phasengemisches weitestgehend ausschließen.

2. Eine direkte Identifikation anhand charakteristischer Reflexe wäre prinzipiell möglich, wird aber durch die geringe Intensität entscheidender Signaturen verhindert. So können einige in den simulierten Diffraktogrammen indizierte Reflexe trotz logarithmierter Darstellung im Rauschen des Signaluntergrunds nicht nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz können einige Tendenzen abgelesen werden. Betrachtet man die  $221_0$  und  $310_0$  Reflexe zwischen  $50^\circ$  und  $60^\circ 2\theta$ , die Agglomeration intensitätsschwacher orthorhombischer Reflexe zwischen  $60^\circ$  und  $70^\circ 2\theta$  sowie das Ausbleiben detektierbarer Reflexe zwischen  $85^\circ$  und  $90^\circ 2\theta$  und vergleicht diese mit den simulierten Diffraktogrammen, so wird deutlich, dass eine orthorhombische  $Pbc2_1$  Phase diesen Bereich genauer abbildet als eine Ergänzung der tetragonalen  $P4_2/nmc$  Phase durch monokline  $P2_1/c$  Phasenanteile.
3. Ein weiterer wichtiger Indikator liegt erneut in der Tetragonalität der  $P4_2/nmc$  Phase begründet. Wie bereits erwähnt, ist die Identifikation der orthorhombischen  $Pbc2_1$  Phase erst dann massiv eingeschränkt, wenn ein hohes  $c/a$  Verhältnis der tetragonalen Phase vorliegt. Betrachtet man aber das moderate  $c/a$ -Verhältnis ( $< 1,02$ ) der hochdotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht, so wäre für die Mimikry der orthorhombischen Phase in gering-dotierten Schichten eine starke Zunahme des  $c/a$ -Verhältnisses mit fallendem Siliziumgehalt vorauszusetzen. Dies steht jedoch in einem starken Widerspruch zu dem in Abschnitt 3.1.2 thematisierten Stabilisierungsmechanismus der Siliziumdotierung. Ein genau gegenteiliges Verhalten, d.h. ein Anstieg der Tetragonalität mit steigendem Siliziumgehalt, wäre demzufolge zu erwarten [180]. Ein derartiger Anstieg konnte auch bereits für Si:HfO<sub>2</sub> [250] und sogar mehrfach für tetravalente Dotanden im engverwandten ZrO<sub>2</sub> [125, 180, 264] nachgewiesen werden. Folgt man diesem experimentellen Befund wäre ein Phasengemisch als mögliche Ursache der Beugungserscheinungen in gering dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten erneut auszuschließen.

#### **Struktur der antiferroelektrischen Phase und Nachweis der tetragonalen Stabilisierung des Hafniumdioxids bei hoher Siliziumdotierung**

Wie für die mit 6 mol% Silizium dotierte HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht in Abb. 4.7 bereits beschrieben, wird im Falle hoher Siliziumdotierung das Auftreten der tetragonalen  $P4_2/nmc$  Phase vermutet. Das dann zugrundezulegende geringe  $c/a$ -Verhältnis erschwert jedoch eine eindeutige Unterscheidung von der kubischen  $F\bar{m}3m$  Phase erheblich. In Anbetracht des AFE-Verhaltens höher dotierter Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten, ist aber gerade hier die genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Phase von großem Interesse.

Ein eindeutiger Phasennachweis gelingt anhand des in Abb. 4.8 dargestellten Röntgen-diffraktogramms einer hoch-dotierten und ohne weitere Metallisierung direkt auf Silizium abgeschiedenen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Das damit gänzlich von Reflexen des kubischen TiN befreite Diffraktogramm, ermöglicht es den intensitätsschwachen, für die tetragonale Verzerrung des Sauerstoffuntergitters charakteristischen  $(102)_t$  Reflex bei  $43^\circ 2\theta$  zu identifizieren. Dieser Reflex tritt in der kubischen Phase nicht auf und ermöglicht daher selbst dann eine Identifikation der tetragonalen Phase, wenn das Metallionengitter bereits in kubischer Modifikation vorliegt. Im hier vorliegenden Fall sind die Kristallachsen der tetragonalen Phase jedoch noch geringfügig verschieden, so dass sich die Annahme einer tetragonalen  $P4_2/nmc$  Raumgruppe und die damit einhergehende Symmetrierniedrigung gegenüber der kubischen Phase, anhand der ebenfalls in Abb. 4.8 indizierten Reflexen, bestätigen lässt.



**Abbildung 4.8:** GI-XRD einer mit 9 mol% Silizium dotierten 10 nm HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Die Berechnung der Referenzprofile erfolgte auf Basis der in Abb. 4.6 eingeführten Strukturdaten.

Das AFE-Verhalten der hier untersuchten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht ist damit an das Auftreten der tetragonalen  $P4_2/nmc$  Phase geknüpft. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass analog zu PLZST-basierten Systemen [46] eine feldinduzierter Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase stattfindet. Die auf diesen experimentellen Befund folgende ab initio Modellierungen von REYES-LILLO et al. [265] zeigen, dass ein derartiger Phasenübergang auch energetisch darstellbar ist. Die in [265] für das engeverwandte ZrO<sub>2</sub> berechnete Energiedifferenz zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Phase liegt bei  $\sim 1$  meV/ pro Elementarzelle. Wie vorläufige Ergebnisse von KERSCH [266] weiter zeigen, wäre eine derartige Transformation über die intermediären Raumgruppen  $Pbcm$  und  $Pbca$  möglich. Wie bereits erwähnt und in Abb. 4.6 ersichtlich, ist die dann intermediär auftretende  $Pbca$  Phase mittels GI-XRD nicht von der  $Pbc2_1$  Modifikation zu unterscheiden, birgt jedoch aufgrund ihrer durch Spiegelung der ferroelektrischen  $Pbc2_1$  Raumgruppe verdoppelten Elementarzelle antiferroelektrisches Potential. Nichtsdestotrotz liegen die als antiferroelektrisch identifizierten Dotierkonzentrationen nachweislich in der tetragonalen  $P4_2/nmc$  Phase vor, so dass auch unter der Annahme einer feldinduzierte Ausrichtung der  $Pbca$  Elementarzelle zur  $Pbc2_1$  Phase nach wie vor die  $P4_2/nmc$  Raumgruppe den Ausgangspunkt einer derartige Phasentransformation in Si:HfO<sub>2</sub> bilden muss. Im Bezug auf die weiteren in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme (Abschnitt 4.2, 4.3 und 4.3.2) und des beobachteten Konditionierungsverhaltens der ferroelektrischen P-E-Hysteresis (Abschnitt 4.1.5) wird diese Thematik erneut aufgegriffen.

### 4.1.3 Temperaturabhängigkeit und der Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Stabilität der ferroelektrischen Phase sowie die Temperaturabhängigkeit des zugrundeliegenden Phasenübergangs sind nicht nur für ein grundlegendes Verständnis, sondern auch aus anwendungstechnischer Sicht von entscheidender Bedeutung. Letztendlich sind sie maßgebend für die Prozessierung der in Kapitel 5 beschriebenen Speicherbauelemente bzw. definieren deren thermischen Funktionsbereich.

### Einfluss der thermischen Prozessführung auf die Stabilität der ferroelektrischen Phase

Auch bereits ohne Berücksichtigung der ferroelektrischen Eigenschaften der hier untersuchten Dünnschichten, ist das bei der Prozessierung zur Anwendung kommende thermische Budget eine wichtige Optimierungsgröße (siehe bspw. Abschnitt 3.2.2 u. 3.2.3). Speziell die isolierenden Eigenschaften dielektrischer Dünnschichten werden maßgeblich von der thermischen Prozessführung beeinflusst. Wenngleich in der Regel Diffusionsprozesse [172, 267] zwischen Elektrodenmaterial und Dielektrikum sowie Korngrenzen [227–230] als Folge von Kristallisationsprozessen zu einer Verschlechterung der isolierenden Eigenschaften führen, so ist eine Minimierung des thermischen Budgets keine grundsätzliche Lösung und in vielen Fällen auch gar nicht möglich. Neben einer die Permittivität erhöhenden Kristallisation, können gezielt eingesetzten PDA<sup>3</sup>s oder PMA<sup>4</sup>s bei geeigneter Wahl der Atmosphäre bspw. das Ausheilen von Defekten oder deren Passivierung begünstigen [268–270], das Ausgasen von aus der Abscheidung stammenden Verunreinigungen erleichtern und damit eine Verdichtung des Materials bewirken [238, 271].

Im hier vorliegenden Fall der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten ist unter Berücksichtigung der FE-Eigenschaften mindestens eine partielle Kristallisation zwingend erforderlich. Damit müssen die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Einschränkungen der isolierenden Eigenschaften bei der Verwendung polykristalliner Dünnschichten toleriert werden. Abb. 4.9 zeigt in diesem Zusammenhang den Einfluss eines nach der Elektrodenabscheidung erfolgenden Temperns der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten bei verschiedenen Temperaturen. Für die in den Bereich der FE-Phase dotierten Schichten werden Struktur und Kristallisationsgrad dem Leckstromverhalten und der Ausprägung der ferroelektrischen Phase gegenübergestellt.

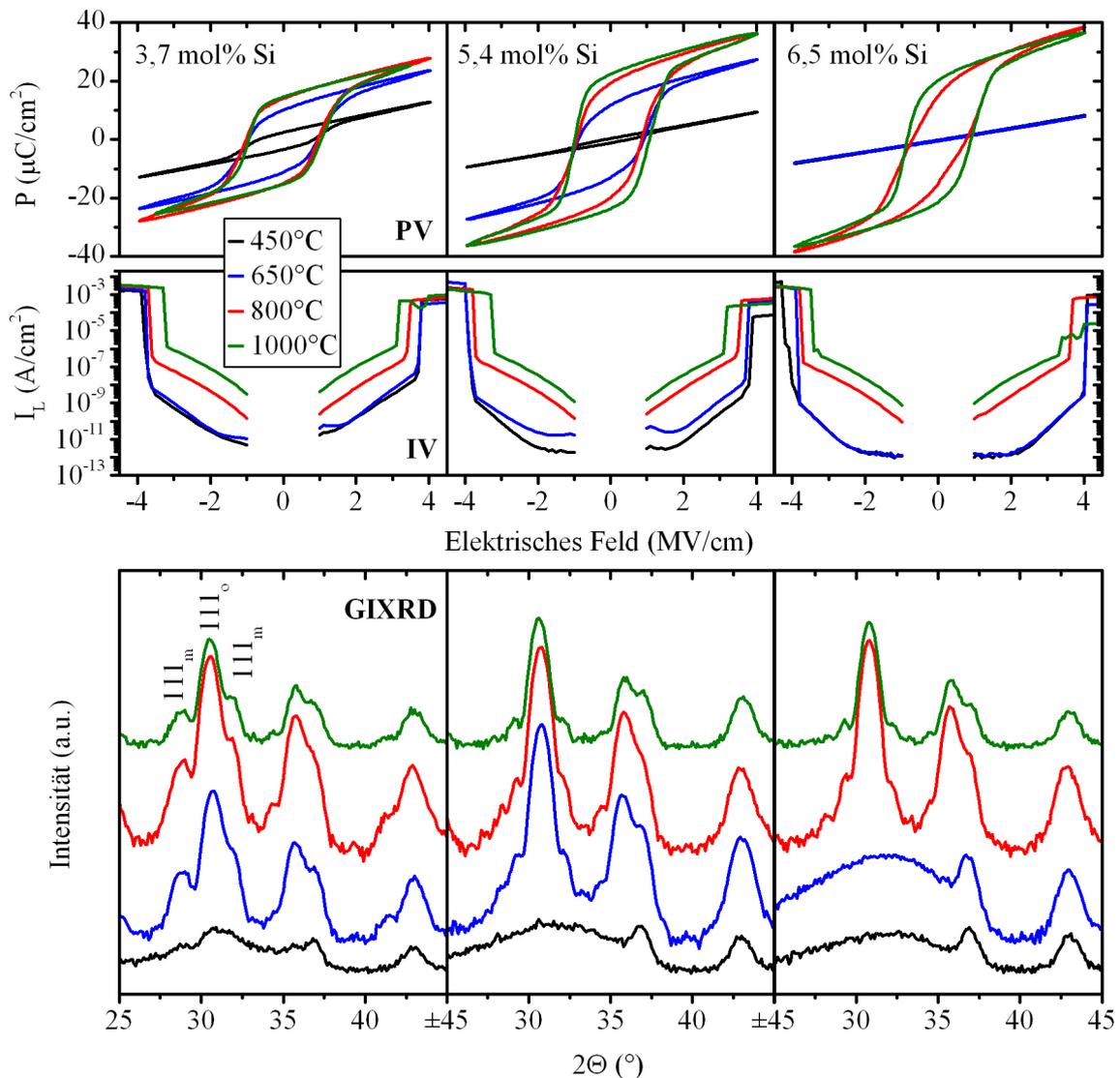
Wie anhand der Röntgendiffraktogramme der mit 3,7 bzw. 5,4 mol% SiO<sub>2</sub> dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht zu erkennen ist, reicht Tempern bei 650 °C aus um die nach TiN-Abscheidung bereits partiell kristalline bzw. amorphe Schicht vollständig zu kristallisieren. Im Gegensatz dazu ist für die mit 6,5 mol% SiO<sub>2</sub> dotierte Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht eine Kristallisation erst für ein bei 800 °C durchgeführtes Tempern zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 3.2.3 aufgezeigten Anstieg der Kristallisationstemperatur mit steigendem Si-Gehalt.

Vergleicht man das ebenfalls in Abb. 4.9 dargestellte Leckstromverhalten der betreffenden Schichten, so ist ein deutlicher Anstieg des Leckstroms mit dem Auftreten erster Kristallite festzustellen. Die bereits nach TiN-Abscheidung partiell kristalline 3,7 mol%-Probe und die auch nach Tempern bei 650 °C nach wie vor amorphe 6,5 mol% Probe befinden sich auf einem erhöhten bzw. niedrigen Leckstromniveau und dies unabhängig davon ob eine thermische Behandlung bei 650 °C stattgefunden hat. Für die nach TiN-Abscheidung amorphe und nach Temperung bei 650 °C kristalline 5,4 mol% -Probe ist dementsprechend ein Übergang zwischen diesen beiden Leckstromniveaus zu beobachten. Diese Erhöhung des Leckstromniveaus ist folglich mit dem Grad der Kristallinität korreliert und vermutlich auf die in polykristallinen Schichten mögliche Stromleitung durch Korngrenzen zurückzuführen. Auf Basis dieser Daten lässt sich der Einfluss der Kristallinität auf das statische Leckstromverhalten der hier vorliegenden Schichten mit etwa ein bis zwei Größenordnungen beziffern.

Ein weiterer Leckstromanstieg um mehrer Größenordnungen ist für ein Tempern bei 800 °C bzw. 1000 °C zu beobachten. Wie anhand der GIXRD-Untersuchungen deutlich zu erkennen ist, handelt es sich hierbei jedoch nicht mehr um eine Zustandsänderung von amorph zu

<sup>3</sup>engl. post deposition anneal. Direkt nach Dünnschichtabscheidung durchgeführte thermische Nachbehandlung.

<sup>4</sup>engl. post metallization anneal. Nach der Formierung einer abdeckenden Metallelektrode durchgeführte thermische Nachbehandlung.



**Abbildung 4.9:** Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die strukturellen und elektrischen Schichteigenschaften Si:HfO<sub>2</sub>-basierter MIM-Kondensatoren im Dotierbereich der FE-Phase. Eine Charakterisierung mittels P-E, I-E und GIXRD (von oben nach unten) erfolgte an 10 nm dicken und (von links nach rechts) mit 3,7; 5,4; und 6,5 mol% Si dotierten HfO<sub>2</sub>-Schichten (ALD-TiN, PMA).

kristallin. Folglich ist davon auszugehen, dass ein weiterer Mechanismus auch nach Erreichen der Kristallisationstemperatur an der fortschreitenden Degradation des Leckstroms beteiligt ist. Ein vergleichbares Verhalten von Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten konnte an TiN-basierten MIM-Kondensatoren bereits beobachtet werden [172]. In einem PDA/PMA-Vergleich konnte dort die direkte Beteiligung der TiN-Elektrode am Degradationsverhalten nachgewiesen werden. Die beobachtete Degradation des Leckstroms wurde der nicht ausreichenden thermischen Stabilität der Grenzfläche zwischen TiN und Si:HfO<sub>2</sub> zugeschrieben. Als weitere mögliche Ursache ist jedoch auch das weiter fortschreitende Kornwachstum zu nennen. Sowohl eine Erhöhung der Anzahl durchgängiger Korngrenzen, als auch die weiter fortschreitenden Verdichtung des Materials und die damit einhergehende Abnahme der Schichtdicke lassen ein erhöhtes Leckstromniveau vermuten. Eine genauere Eingrenzung dieses Vorgangs konnte im

Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, könnte aber bspw. anhand einer statistisch relevanten Anzahl von TEM-Aufnahmen bzw. einer Analyse des Leckstrommechanismus (Berücksichtigung der FE-Phase erforderlich, Abschnitt 4.1.5) näher charakterisiert werden.

Über die gezeigten Messungen hinausgehend ist abschließend zu erwähnen, dass eine Erhöhung des thermischen Budgets bei der Prozessierung der hier untersuchten Schichten immer eine Verschlechterung des Leckstroms zur Folge hat. Eine Ausnahme bildet dabei lediglich die Erhöhung der Prozesstemperatur bei der ALD (vgl. Abschnitt 3.2.2). Eine leckstromverbessernde Wirkung der thermischen Nachbehandlung gemäß den oben genannten Wirkmechanismen konnte zu keinem Zeitpunkt festgestellt werden. Dabei sollte jedoch erwähnt werden, dass eine Variation der Temper-Atmosphären nicht getestet wurde und die Kristallisation der Schichten i.d.R. nach TiN-Verkapselung, also als PMA und nicht als PDA durchgeführt wurde.

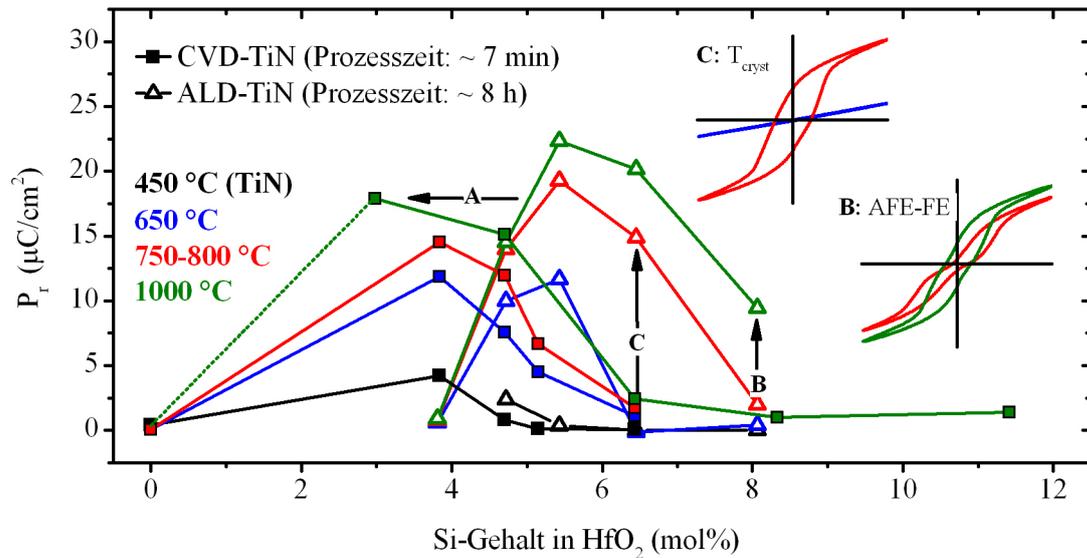
Mit Blick auf die Zuverlässigkeit der in Kapitel 5 vorgestellten Speicherbauelemente bedeutet dies, dass auf Basis dieser empirischen Erkenntnis die thermische Prozessführung die minimal notwendige Kristallisationstemperatur nicht unnötig überschreiten sollte. Für die meisten, i.d.R. nach der CMOS-Logik gefertigten Kondensatoranwendungen wird eine Minimierung des thermischen Budgets ohnehin angestrebt, so dass die Kristallisationstemperatur der hier verwendeten Schichten bereits die Temperaturobergrenze des thermischen Budgets repräsentieren würde. Dem entgegen ist bei der „Gate-First<sup>5</sup>“-Integration, der in dieser Arbeit prozessierten ferroelektrischen Transistoren ein kurzzeitiges Überschreiten von Temperaturen im Bereich von 1000 °C nicht zu vermeiden. Folglich ist hier mit einer deutlichen Degradation der isolierenden Eigenschaften zu rechnen.

Abb. 4.9 zeigt des Weiteren den Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die ferroelektrischen Eigenschaften der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Eine Gegenüberstellung der strukturellen Daten zeigt deutlich, dass eine ferroelektrische P-E-Hysterese nur für kristalline bzw. in geringerer Ausprägung für partiell kristalline Dünnschichten auftritt. Damit kann die zu erwartende kausale Verknüpfung zwischen dem Auftreten der ferroelektrischen Charakteristiken und der kristallinen Struktur des Materialsystems auch experimentell nachgewiesen werden. Entsprechend ist für eine amorphe Probe paraelektrisches, d.h. ein lineares dielektrisches Verhalten zu beobachten.

Wie Abb. 4.9 und die zusammenfassende Auftragung der maximal erreichbaren remanenten Polarisation in Abb. 4.10 weiter zeigen, kann neben dem mit C gekennzeichneten Übergang von amorph zu kristallin ein weiterer, die remanente Polarisation erhöhender Übergang mit steigender Tempertemperatur beobachtet werden. Wie exemplarisch anhand der bereits teilweise antiferroelektrischen, mit 6,6 mol% Si dotierte HfO<sub>2</sub>-Probe gezeigt, ist mit steigender Temperatur während des Temperns eine mit B gekennzeichnete Erhöhung des FE- gegenüber dem AFE-Phasenanteils zu beobachten. Der mit der Erhöhung des thermischen Budgets einhergehende Anstieg des Leckstromniveaus und dessen parasitäre Einflussnahme auf die P-E-Charakteristik konnte durch eine Prüfung der Stromantwort als mögliche Ursache für dieses Phänomen ausgeschlossen werden. Wie Abb. 4.10 zeigt, ist für eine Reduktion des thermischen Budgets während der TiN-Elektrodenabscheidung zusätzlich eine mit A gekennzeichnete Parallelverschiebung dieses charakteristischen Verlaufs zu niedrigeren Si-Gehältern zu beobachten. Folgende Erklärungen sind für diese Beobachtungen denkbar:

---

<sup>5</sup>engl. Begriff der die konventionelle MOS-FET Fertigung beschreibt und eine Abgrenzung gegenüber der moderneren Gate Last (engl.) Technologie ermöglicht. Gate First: Fertigung und Strukturierung des Gate-Stapels vor der Implantation und Aktivierung (>1000 °C) der Source- und Draingebiete. Gate Last: Gate-Stapel wird erst nach der Aktivierung der Source- und Draingebiete gefertigt.



**Abbildung 4.10:** Auftragung der maximal erreichbaren remanenten Polarisation  $P_r$  über dem Si-Gehalt. Gegenübergestellt ist eine Zusammensetzungsreihe des Si:HfO<sub>2</sub> unter Verwendung einer abdeckenden ALD-TiN-Elektrode (Vertikalofen: thermisches Budget 450 °C x 8 h, Daten aus Abb. 4.9) bzw. einer CVD-TiN-Elektrode (Einzelscheibenanlage: thermisches Budget: 450 °C x 7 min, Daten aus Abschnitt 4.1.1) bei verschiedenen Temperaturniveaus (650 °C, 750 - 800 °C und 1000 °C). Die daraus resultierende Verschiebung des  $P_r$ -Verlaufs entlang der Si-Gehalt-Achse ist mit A gekennzeichnet. B zeigt eine Erhöhung von  $P_r$  aufgrund eines AFE-FE Übergangs, während C eine Erhöhung von  $P_r$  aufgrund eines Übergangs von einer amorphen in eine kristalline Phase kennzeichnet.

**Reduktion des thermischen Budgets der TiN-Abscheidung (Verschiebung A)** Die Abscheidung des CVD- bzw. ALD-TiN erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Präkursoren  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{NH}_3$ . Dabei wurde zum Einen eine Einzelscheibenanlage und zum Anderen ein Multi-Scheiben-Vertikalofen eingesetzt. Die unterschiedliche Dimensionierung der verwendeten Anlagen führt bereits bei einer ansonsten identischen Prozessierung zu einer erheblichen Diskrepanz der Prozesszeiten. Wird im Extremfall der ohnehin zeitaufwendigere ALD-Prozess in einem Multi-Scheiben-Vertikalofen durchgeführt, kommt es zu einer erheblich höheren thermischen Belastung des Schichtstapels als im Fall des in Abb. 4.10 gegenübergestellte CVD-TiN Einzelscheibenprozesses (Einzelscheibenanlage: 450 °C x 7 min / Multi-Scheiben-Ofen: 450 °C x 8 h).

Es ist davon auszugehen, dass die mit steigender Temperatur erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit zu einer Segregation des Siliziums während der TiN-Prozessierung führt. Die resultierende Siliziumdotierung der HfO<sub>2</sub>-Matrix ist damit nicht mehr mit dem wie abgeschiedenen Zustand vergleichbar. Eine Variation des thermischen Budgets wäre damit einer Variation der Dotierkonzentration gleichzusetzen und resultiert folglich in der zu beobachtenden Parallelverschiebung des  $P_r$ -Maximums.

Die Diskrepanz der maximal erreichbaren  $P_r$ -Werte ist vermutlich auf eine zu grobe Schrittweite der Si-Dotierung zurückzuführen, die es nicht erlaubt die optimale Siliziumkonzentration mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Aufgrund der fehlenden Winkelauflösung und der hohen Oberflächensensitivität der in dieser Arbeit zu Verfügung stehenden XPS (siehe Abschnitt 3.2.1) sowie der TiN-Verkapselung der thermisch behandelten Proben wurde

ein experimenteller Nachweis dieses Segregationsvorgangs nicht angestrebt. Diese Vermutung bleibt daher spekulativ.

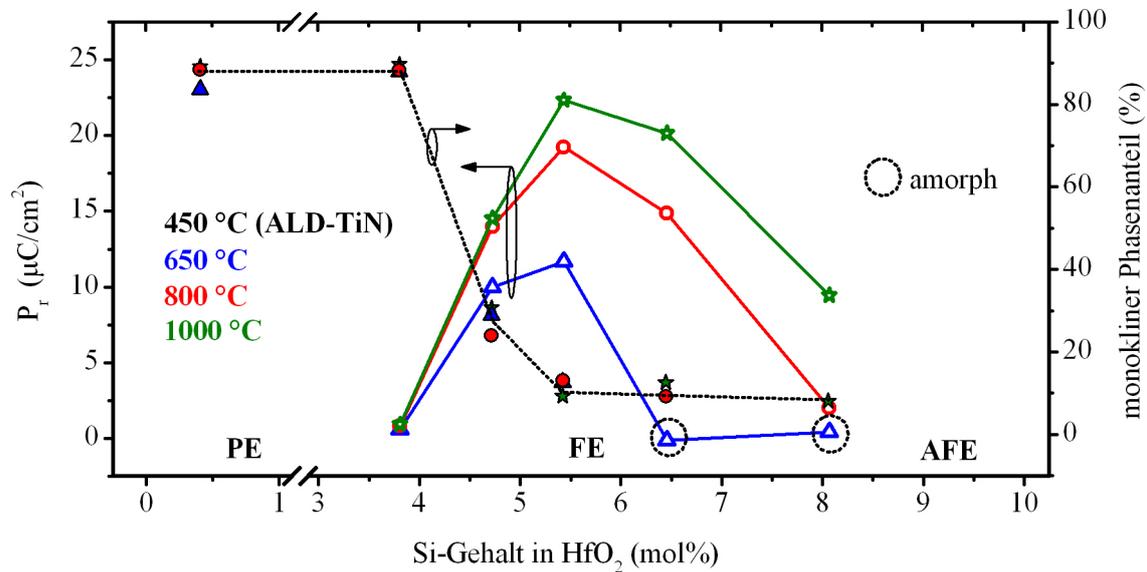
**Erhöhung des ferroelektrischen Phasenanteils (Übergang B)** Bezugnehmend auf die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Oberflächenenergetik der Phasenstabilität, lässt sich ein Anstieg der remanenten Polarisation einer bereits kristallinen Probe bei weiterer Erhöhung der Temperatur folgendermaßen begründen. Mit steigendem thermischen Budget (oberhalb  $T_{\text{cryst.}}$ ) kommt es zu einem verstärkten und kontinuierlich fortschreitenden lateralen Kornwachstum. Dies beeinflusst die Phasenstabilität der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten und das System bewegt sich mit steigender Korngröße in Richtung der monoklinen Phasengrenze. Dieser zu der dotandenbasierten Phasenstabilisierung (Abschnitt 3.1.2) konkurrierende Mechanismus wurde in der Literatur bereits beschrieben (Abschnitt 3.1.1) und erklärt den mehrfach beobachteten Trend einer erhöhten Stabilität der monoklinen Phase im HfO<sub>2</sub> mit steigender Tempertemperatur [166, 272, 273].

Im hier vorliegenden Fall findet dieser Kristallisationsprozess jedoch teilweise bzw. für hohe Siliziumkonzentrationen sogar vollständig unter einer TiN-Verkapselung statt. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.1.4 kann auf diese Weise die monokline Phasentransformation verhindert und die Ausbildung der FE-Phase begünstigt werden. Das heißt eine Erhöhung der monoklinen Phasenstabilität begünstigt in diesem Fall nicht die Ausprägung eines größeren monoklinen Phasenanteils, sondern resultiert in einer Erhöhung des FE-Phasenanteils zu Lasten des AFE-Phasenanteils. Anders als im Falle der Parallelverschiebung bei Übergang A resultiert daraus eine Erhöhung der remanenten Polarisation bei gleichbleibender Siliziumkonzentration. Die in Abb. 4.11 gezeigte Gegenüberstellung des monoklinen Phasenanteils und der remanenten Polarisation in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung bestätigt diese Vermutung. Trotz einer erhöhten Tempertemperatur kommt es zu keiner signifikanten Erhöhung des gemäß Abschnitt 4.1.2 ermittelten monoklinen Phasenanteils, wohl aber zu einer Erhöhung von  $P_r$ . Dieser Effekt der Tempertemperatur wird umso kleiner je mehr monokliner, nicht mehr transformierbarer Phasenanteil bereits vorliegt. Dies ist für niedrige, nicht ausreichend stabilisierte Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten der Fall. Wie in Abb. 4.9 für die 3,7 mol%-Probe zu sehen ist, kommt es bei diesen niedrigen Siliziumkonzentrationen bereits zu einer ungekapselten Kristallisation während der TiN-Abscheidung und damit zu einer zusätzlichen Erhöhung des monoklinen Phasenanteils.

Ergänzend zu den bereits beschriebenen Effekten, ist ein geringer werdender Anteil der Korngrenzen am Gesamtsystem eine weitere Folge des hier angenommenen Kornwachstums. Dies begünstigt die unterbrechungsfreie Ausbildung der ferroelektrischen Domänenstruktur [274] und ist folglich als weitere Ursache für den mit steigender Tempertemperatur beobachteten Anstieg von  $P_r$  zu nennen. Wie im gleichen Zusammenhang bei der Diskussion der Leckstromcharakteristik bereits angemerkt, könnte eine vergleichende TEM-Analyse der granularen Struktur der Dünnschichten weiteren Aufschluss liefern.

**Zustandsänderung von amorph zu kristallin (Übergang C)** Das Auftreten ferroelektrischer Eigenschaften in Festkörpern ist immer an deren kristalline Struktur geknüpft (Abschnitt 2.1.1). Wie bereits erwähnt ist dieser in Abb. 4.10 mit C gekennzeichnete Zusammenhang anhand der elektrischen und strukturellen Daten der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten eindeutig nachweisbar (siehe auch Abb. 4.9). Eine graduelle Erhöhung des Grads der Kristallinität führt demnach zu einer entsprechenden Erhöhung von  $P_r$ . Eine genaue Bestimmung des Kristallinitätsgrad ist jedoch anhand von GI-XRD nur bedingt möglich. Das Vorhandensein erst bei

höheren Temperaturen kristallisierender, amorpher Bereiche und einer daraus resultierenden Tempertemperaturabhängigkeit von  $P_r$  kann demnach für keine Probe vollständig ausgeschlossen werden.

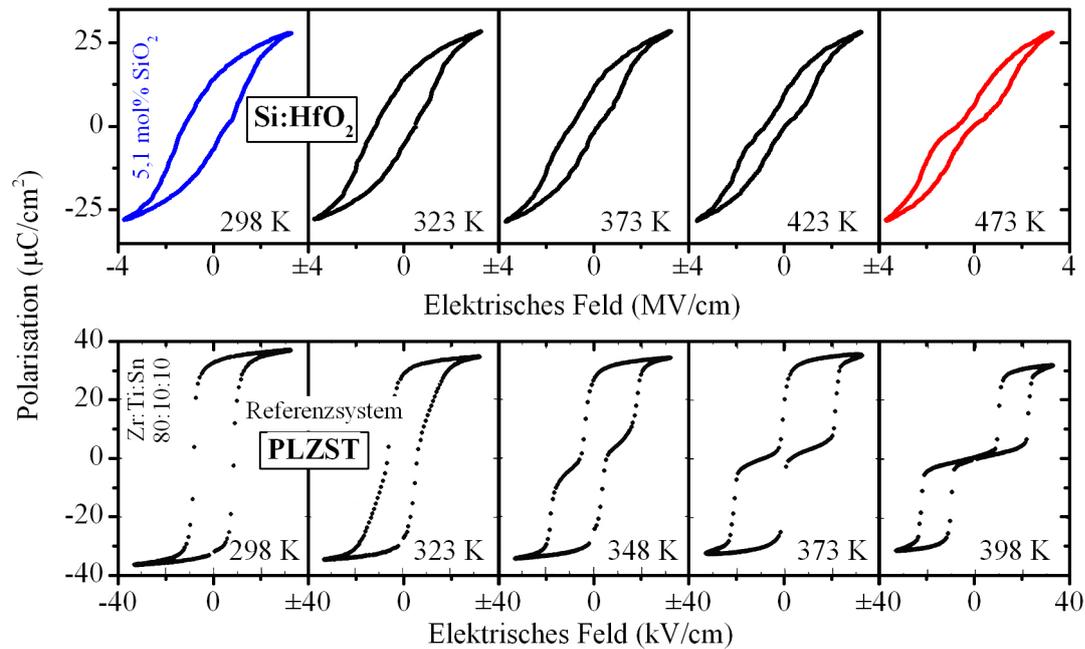


**Abbildung 4.11:** Gegenüberstellung des monoklinen Phasenanteils und der maximal erreichbaren remanenten Polarisation  $P_r$  in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration und der thermischen Nachbehandlung für Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Datensatz aus Abb. 4.10 und 4.9.

### Temperaturabhängigkeit des ferroelektrischen Phasenübergangs

Die Temperaturabhängigkeit der ferroelektrischen Phase ist sowohl für die Klassifizierung des hier vorliegenden Phasenübergangs als auch für die Funktionalität des fertigen Speicherbauelements von großer Bedeutung. Die uneingeschränkte Stabilität der ferroelektrischen Phase in einem anwendungsseitig spezifizierten Temperaturbereich ist für die Zuverlässigkeit der Speicherzellen essentiell.

Abb. 4.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese einer bereits bei Raumtemperatur im FE-AFE Übergangsbereich befindlichen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Stabilität der AFE-Phase weiter zunimmt und der remanente Anteil der Polarisation abnimmt. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem des ebenfalls in Abb. 4.12 dargestellten und bereits in Abschnitt 4.1 als Referenzsystem angeführten PLZST, so ist erneut eine hohe Übereinstimmung zu erkennen. In beiden Systemen kann folglich ein FE-AFE-Phasenübergang thermisch induziert werden. Im Falle der PLZST-basierten Kondensatoren wird dieses Verhalten der thermischen Phasenabfolge von einer ferroelektrischen, rhomboedrischen in eine antiferroelektrische, tetragonale Kristallstruktur zugeschrieben [275, 276]. Bezugnehmend auf Abschnitt 4.1.2 ist im hier vorliegenden Fall der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten ein Übergang von der ferroelektrischen, orthorhombischen Phase in eine tetragonale, antiferroelektrische Struktur zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit der, in den unabhängigen Arbeiten von KISI et al. [23] und MARSHALL et al. [256] beschriebenen, Temperaturabhängigkeit des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs. Interessanterweise konnten sowohl KISI, als auch MARSHALL den tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang im ZrO<sub>2</sub> erst bei tiefen Temperaturen (< 170 K) indu-



**Abbildung 4.12:** Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese des  $\text{Si:HfO}_2$  (oben) und des PLZST (unten, reproduziert aus [46]).

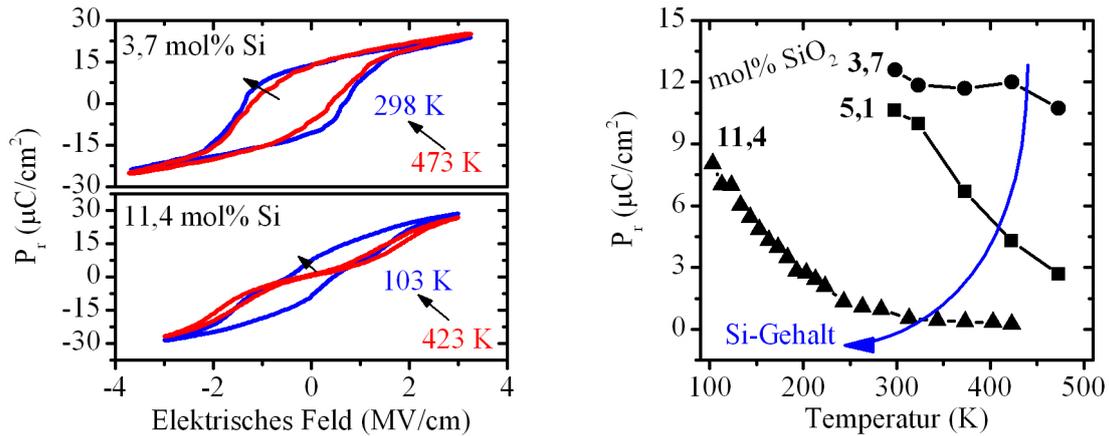
zieren und damit eindeutig nachweisen. Im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 4.2 untersuchten reinen  $\text{ZrO}_2$  und dem  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxid wird diese Thematik daher erneut aufgegriffen.

Betrachtet man jedoch zunächst den hier vorliegenden Fall  $\text{Si:HfO}_2$ -basierter Dünnschichten, so stellt man fest, dass die tetragonal-orthorhombische Phasenübergangstemperatur mit Hilfe der Siliziumkonzentration über einen weiten Temperaturbereich frei eingestellt werden kann. So zeigt Abb. 4.13 (links) ergänzend zu Abb. 4.12 den Extremfall einer niedrigen bzw. hohen Siliziumdotierung. Für eine hohe Siliziumdotierung ist erst bei Temperaturen des flüssigen Heliums ein FE-AFE Übergang zu beobachten, während bei niedrigen Siliziumkonzentrationen die FE-Phase stabil vorliegt und der FE-AFE-Phasenübergang oberhalb der erreichbaren Messtemperatur von 473 K liegt. Abb. 4.13 (rechts) veranschaulicht diesen Trend anhand einer Zusammenfassung der maximal erreichbaren, remanenten Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur und der Siliziumdotierung.

Für eine Anwendung des ferroelektrischen  $\text{Si:HfO}_2$  in nichtflüchtigen Speicherbauelementen oder anderen ferroelektrischen Bauteilen ist diese über die Siliziumdotierung einstellbare Phasenübergangstemperatur von entscheidender Bedeutung. Nur so kann sichergestellt werden, dass in einem spezifizierten Temperaturbereich die FE-Phase und damit die remanente Polarisation stabil vorliegt.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität ferroelektrische Festkörper beinhaltet wichtige Informationen die bei der Analyse der Phasenabfolge des Gesamtsystems dringend benötigt werden. So ist das Erreichen der CURIE-Temperatur i.d.R. durch ein Maximum der Permittivität gekennzeichnet [277], während die Ausdehnung und Frequenzabhängigkeit dieses Maximums wiederum wichtige Informationen über die Natur dieses Phasenübergangs enthält [58, 61].

Aufgrund der technisch limitierten Maximaltemperatur des Messaufbaus und den bei hohen Temperaturen stark zunehmenden Leckströmen konnte im Falle des  $\text{Si:HfO}_2$  ein derartiges



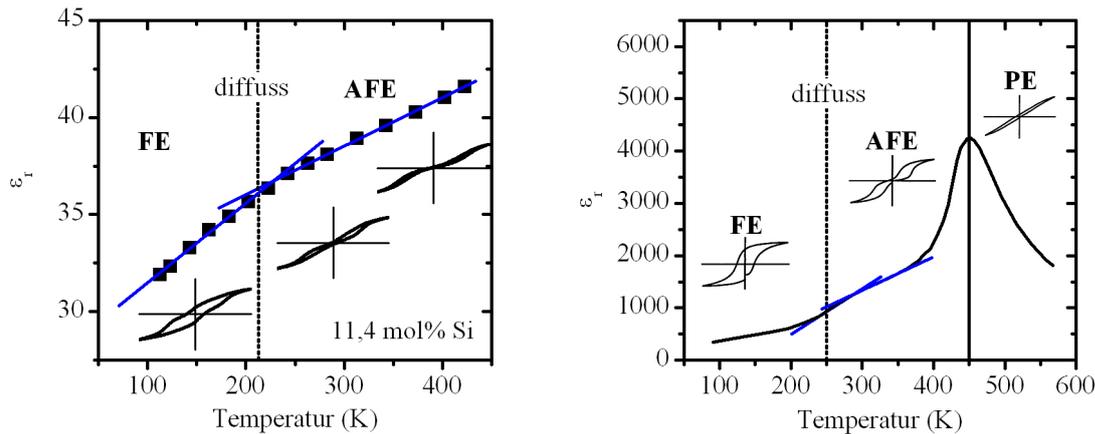
**Abbildung 4.13:** (links) Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese einer mit 3,7 und einer mit 11,4 mol% Si dotierten und bei Raumtemperatur ferroelektrischen bzw. antiferroelektrischen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht. (rechts) Zusammenfassende Auftragung der Temperaturabhängigkeit der remanenten Polarisation der in Abb. 4.12 und 4.13 (links) vermessenen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Maximum bisher nicht nachgewiesen werden. Wie Abb. 4.14 (links) diesbezüglich zeigt, ist selbst für eine hohe Si-Dotierung, für die sich das System bereits bei Raumtemperatur tief im AFE-Phasengebiet befindet, keine PE-Charakteristik bei hohen Temperaturen zu beobachten. Folglich ist auch kein Permittivitätsmaximum im hier untersuchten Temperaturbereich zu erwarten. Auch der im zugänglichen Temperaturbereich auflösbare FE-AFE Übergang resultiert in keiner signifikanten Erhöhung der Permittivität, sondern äußert sich lediglich in einer Änderung der Steigung der Permittivität.

Vergleicht man diesen Befund erneut mit den modifizierten PZT-Keramiken, so zeigt sich, dass auch in diesen Systemen der FE-AFE-Phasenübergang eine nur geringe Signatur in der Temperaturabhängigkeit der Permittivität aufweist [46, 276, 278, 279]. Wie Abb. 4.14 (rechts) anhand einer Reproduktion [279] der temperaturabhängigen Permittivität des PZST-Systems verdeutlicht, ist analog zu den im Si:HfO<sub>2</sub> gemachten Beobachtungen nur eine Änderung der Steigung und kein Maximum der Permittivität zu beobachten. In beiden Systemen ist dieser steilere Anstieg im FE-AFE-Übergangsbereich auf den Permittivitätswechsel von der niederpermittiven FE- in die höherpermittive AFE-Phase zurückzuführen.

Wie Abb. 4.14 (rechts) weiter zeigt, ist erst der Übergang in die PE-Phase bei der CURIE-Temperatur des PZST durch ein deutliches Maximum der Permittivität gekennzeichnet. Da für die hier untersuchte hohe Siliziumdotierung im HfO<sub>2</sub> weder ein Permittivitätsmaximum noch dessen Ansatz beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass die CURIE-Temperatur dieses Systems deutlich oberhalb von 500 K angesiedelt ist. Für eine niedriger dotierte Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht, die sich bereits bei Raumtemperatur tief im FE-Phasengebiet befindet, ist entsprechend mit einer weiteren Erhöhung der CURIE-Temperatur zu rechnen.

Des Weiteren sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich auch der temperaturabhängige FE-R Übergang in Relaxor-Ferroelektrika nur in einer geringfügige Anomalie bzw. in einem Steigungswechsel in  $\epsilon_r(T)$  äußert. Eine signifikante Änderung der Permittivität zeigen Relaxor-Ferroelektrika, wie in Abschnitt 2.1.2 bereits erwähnt, erst bei einem R-PE Übergang ([60, 61] und Referenzen darin).



**Abbildung 4.14:** (links) Temperaturabhängigkeit der Permittivität einer mit 10 mol%  $\text{SiO}_2$  dotierten  $\text{Si:HfO}_2$ -Dünnschicht. (rechts) Reproduktion der Temperaturabhängigkeit der Permittivität des PZST-Systems aus [279]. Der blau gekennzeichnete Verlauf markiert den Permittivitätswechsel zwischen der FE- und AFE-Phase in beiden Systemen.

#### 4.1.4 Einfluss der abdeckenden Metallelektrode auf die Phasenstabilität

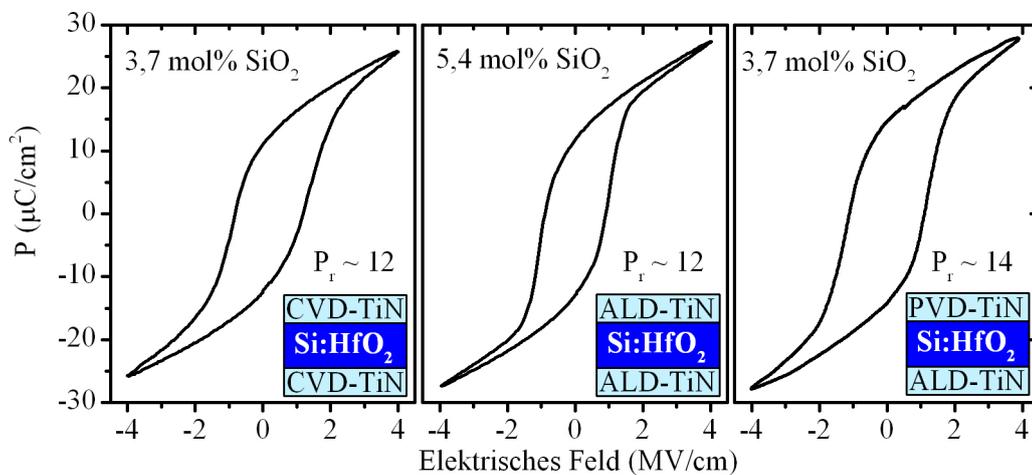
Wie bereits einleitend erwähnt, besteht die Vermutung, dass eine bei der Kristallisation abdeckende Metallelektrode für die Stabilisierung der ferroelektrischen Phase im  $\text{Si:HfO}_2$  verantwortlich ist. Die Funktion der TiN-Elektrode bei der Phasenstabilisierung wird von BÖSCKE et al. [18] wie folgt beschrieben:

Bei der Kristallisation des  $\text{Si:HfO}_2$  während eines Temperaturschritts kommt es im frühen Nukleationsstadium, aufgrund der zunächst noch geringen Korngröße (gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.1.1) und der erhöhten Temperatur (Stabilität der Hochtemperaturphasen erhöht sich mit steigender Temperatur) zu einer Ausbildung der tetragonalen Phase. Mit fortschreitendem Kornwachstum und aufgrund der nach Beendigung des Temperaturschritts wieder fallenden Temperatur kommt es in nicht ausreichend hoch mit Silizium stabilisierten Schichten zu einer defektinduzierenden Transformation in die monokline Phase [171]. Erfolgt die Kristallisation der Schichten jedoch erst nach der Abscheidung einer abdeckenden TiN-Elektrode, kann die monokline Phasentransformation auch für nicht ausreichend stabilisierte Proben fast vollständig verhindert werden. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten wird ein mechanischer Einschluss der  $\text{Si:HfO}_2$ -Dünnschicht durch die TiN-Elektrode angenommen. Durch die beidseitige Fixierung der  $\text{Si:HfO}_2$ -Dünnschicht wird die für den Phasenübergang in die monokline Phase notwendige Scherung der Elementarzelle mechanisch unterbunden und die Phasentransformation folglich verhindert.

Eine derartige Beeinflussung der monoklinen Phasenstabilität wurde in Vorfeld zu den von BÖSCKE et al. [18] durchgeführten Untersuchungen auch bereits von TRIYOSO et al. [280] an  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  Dünnschichten in Verbindung mit TiN-Elektroden beschrieben. Im Kontext der Ferroelektrizität im  $\text{Si:HfO}_2$ -System wird jedoch darüber hinausgehend vermutet, dass die nun nicht mehr mögliche Strukturrelaxation (Filmstress wird durch die tetragonal-monokline Transformation abgebaut) stattdessen eine Transformation in die  $Pbc2_1$ -Phase ermöglicht. Die ferroelektrischen Eigenschaften  $\text{Si:HfO}_2$ -basierter Dünnschichten wären damit eine direkte Folge der verkapselnden Wirkung der oberen TiN-Elektrode und weniger auf die Dotierung selbst zurückzuführen. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen werden im Folgenden verschiedene Elektrodenkonfigurationen und Prozessabläufe sowie das Kristallisationsverhalten mit und ohne abdeckende Elektrode näher untersucht.

### Prozessvariation der Titanitridelektrode

Um den Einfluss des Abscheidungsverfahrens der TiN-Elektrode auf die Funktionalität Si:HfO<sub>2</sub>-basierter Kondensatoren zu untersuchen, wurden verschiedene Prozessvariationen getestet. Als abdeckende Elektrode wurde neben einem bei 450 °C abgeschiedenen CVD- und ALD-TiN, auch ein bei Raumtemperatur gesputtertes PVD-TiN eingesetzt. Wie in Abschnitt 4.1.3 bereits beschrieben, hat die Verwendung von ALD-TiN jedoch aufgrund der langen Prozesslaufzeit eine erheblich höhere thermischen Belastung des Schichtstapels zur Folge, so dass eine kompensierende Erhöhung der Siliziumdotierung erforderlich ist. Die elektrischen Ergebnisse der ansonsten identisch prozessierten MFM-Kondensatoren sind in Abb. 4.15 zusammengefasst. Wie anhand der P-E-Messungen zu erkennen ist, kann unabhängig von der gewählten Elektrodenkonfiguration die ferroelektrische Phase stabilisiert werden. Im Falle der PVD-TiN-Elektrode kann sogar eine leicht erhöhte remanente Polarisation festgestellt werden. In der Modellvorstellung einer mechanischen Verkapselung, ließe sich dieser Anstieg durch eine höhere Effektivität dieser bereits bei Raumtemperatur installierbaren Elektrode erklären. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die amorphe Phase des Si:HfO<sub>2</sub> während der Elektrodenabscheidung erhalten bleibt. Damit findet ein anschließend durchführbarer Kristallisationsschritt vollständig in Gegenwart der abdeckenden TiN-Elektrode statt. Eine Nukleation erster Kristallite bereits ohne Verkapselung kann damit verhindert werden. Folglich kann auch die Kristallisation des nur gering dotierten FE-Si:HfO<sub>2</sub> (niedrige Kristallisationstemperatur) vollständig gekapselt stattfinden und es kommt nicht wie im Falle des CVD- bzw. ALD-Verfahrens bereits während oder gar vor den ersten TiN-Depositionszyklen zu einer partiellen Kristallisation des Materials (vgl. Abb. 4.9).



**Abbildung 4.15:** P-E-Messungen an Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit CVD- (links), ALD- (Mitte) und PVD-TiN (rechts) als abdeckende Elektrode; Die Abscheidung des CVD-TiN erfolgte in einer Einzelscheibenanlage (thermisches Budget: 450 °C x 7 min), die des ALD-TiN in einem Vertikalofen (thermisches Budget: 450 °C x 8 h) und die des PVD-TiN in einer Einzelscheibenanlage bei Raumtemperatur.

Neben dem unterschiedlichen thermischen Budget bei der Abscheidung der TiN-Schichten ist auch mit deutlich unterscheidbaren Eigenspannungszuständen der verschiedenen Elektrodenkonfigurationen zu rechnen. Wie in der Literatur bereits gezeigt werden konnte, wird die TiN-Schichtspannung entscheidend von dem zur Anwendung kommenden Depositionsverfahren beeinflusst [281]. ALD- und CVD-TiN-Schichten zeigen einen schichtdickenabhängigen Übergang von einer leicht kompressiven Verspannung zu einem tensilen Eigenspannungszu-

stand. Dieser Übergang liegt im Nanometerbereich. PVD-TiN-Schichten weisen hingegen eine stark kompressive Verspannung auf [282]. Diese kompressive Verspannung beginnt erst in einem Mikrometer-Schichtdickenbereich zu relaxieren [283]. Folglich kann als weitere Erkenntnis der hier vorgenommenen MIM-Stapel-Variation, die aus der TiN-Prozessierung resultierende Schichtspannung als signifikante Einflussgröße bei der Stabilisierung der ferroelektrischen Phase ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend zeigt sich eine hohe Toleranz der ferroelektrischen Phasenstabilität gegenüber der verwendeten TiN-Elektrode. Für den flexiblen Einsatz dieses Materialsystems ist dies ein entscheidender Vorteil. Während bei der Metallisierung von Transistoren, folglich auch dem FeFET, häufig auf das schnelle und kostengünstige PVD-Verfahren zurückgegriffen wird, so muss für eine konforme Beschichtung dreidimensionaler Strukturen, wie es in zukünftigen kondensatorbasierten FRAM der Fall sein könnte, das CVD- oder ALD-Verfahren eingesetzt werden. Die ferroelektrische Funktionalität ist für alle Integrationsansätze nachweisbar.

#### Kristallisation mit und ohne abdeckender Titannitridelektrode

Die Beteiligung der abdeckenden TiN-Elektrode an der Ausprägung der ferroelektrischen Eigenschaften im Si:HfO<sub>2</sub> ist eine zentrale Fragestellung bei der Erklärung des in dieser Arbeit zur Anwendung gebrachten Phänomens. Um den Einfluss der Kristallisation mit und ohne abdeckender TiN-Elektrode auf die elektrischen Eigenschaften der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten genauer zu untersuchen, wurde eine Variation der MIM-Kondensator-Prozessierung durchgeführt. Wie in Abb. 4.16 zu sehen ist, wurde neben der standardmäßigen, verkapselten Kristallisation (*PMA*), in einer weiteren als *STRIP* bezeichneten Variante die TiN-Elektrode vor der Definition der Kondensatorflächen durch Pt-Punktelektroden wieder entfernt. In einer dritten, im Folgenden als *PDA* bezeichneten Variante, wurde keine abdeckende TiN-Elektrode prozessiert, so dass der Kristallisationsschritt folglich bei offenliegendem Dielektrikum durchgeführt wurde.

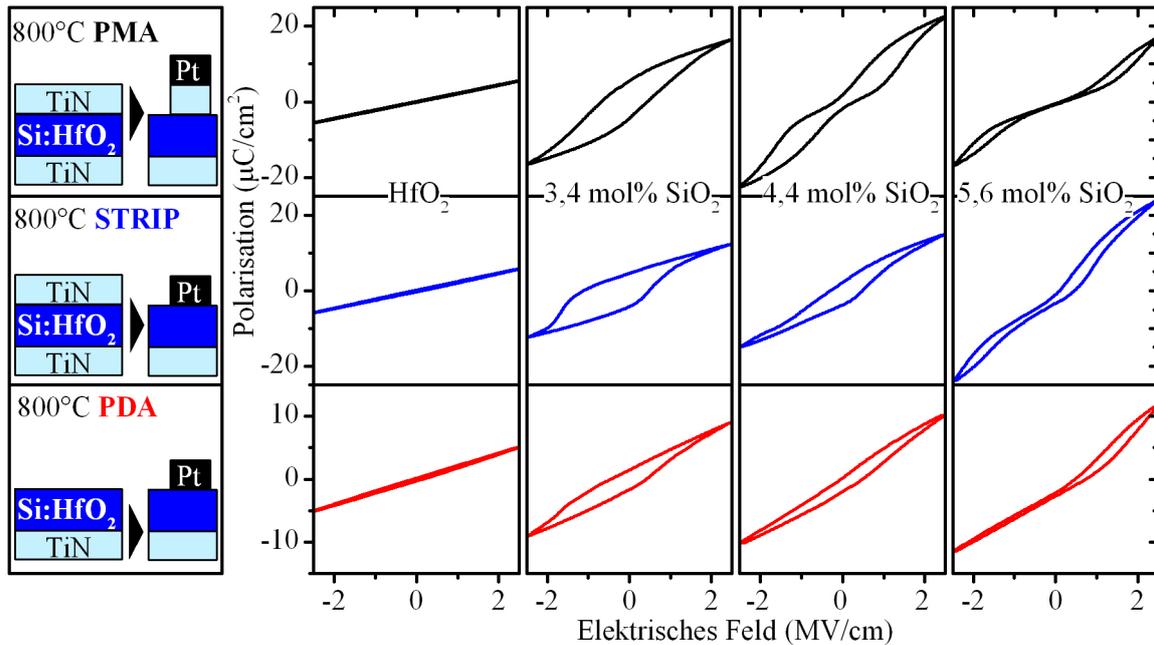
Die PE-Charakteristik der *PMA*-Proben zeigt den mit steigendem Siliziumgehalt zu erwartenden PE-FE-AFE Übergang. Die *STRIP*-Proben zeigen eine vergleichbare Phasenabfolge, lassen aber einen polarisationsabhängigen Imprint<sup>6</sup> der P-E-Hysterese erkennen.

Für die hier gezeigten P-E-Messungen bedeutet dies, dass aufgrund des symmetrischen Anregungssignals die P-E-Hysteresen ein asymmetrisches Sättigungsverhalten zeigen. Am deutlichsten wird dies für die AFE-Charakteristik bei hoher Siliziumdotierung. Wie Abb. 4.17 (links) jedoch exemplarisch zeigt, kann durch ein asymmetrisches Anregungssignal wieder eine zu der *PMA*-Serie qualitativ vergleichbare P-E-Hysterese erreicht werden.

Die *PDA*-Probenserie zeigt ebenfalls eine zu den *STRIP*-Proben vergleichbare Asymmetrie der P-E-Hysterese, lässt aber erneut die aus der *PMA*-Serie bekannte PE-FE-AFE Phasenabfolge erkennen. Experimentell kann damit nachgewiesen werden, dass bei der hier gegebenen Schichtdicke die ferroelektrische Phase auch ohne Beteiligung einer während der Kristallisation abdeckenden Metallelektrode, also allein mit Hilfe der Dotierung stabilisiert werden kann.

---

<sup>6</sup>Das starke Imprint-Verhalten der *STRIP*- und *PDA*-Probenserie ist vermutlich auf die asymmetrische Elektrodenkonfiguration dieser Prozessvariationen zurückzuführen. Vergleichbare Beobachtungen konnten bereits an PZT-basierten Keramiken mit heterogener Elektrodenkonfiguration gemacht werden [92, 284–286]. Neben der Austrittsarbeitsdifferenz der Elektroden werden als mögliche Ursache der unterschiedliche Defekthaushalt an den Grenzflächen, die unterschiedliche Sauerstoffaffinität der Elektroden sowie eine asymmetrische Ladungsträgerinjektion genannt.

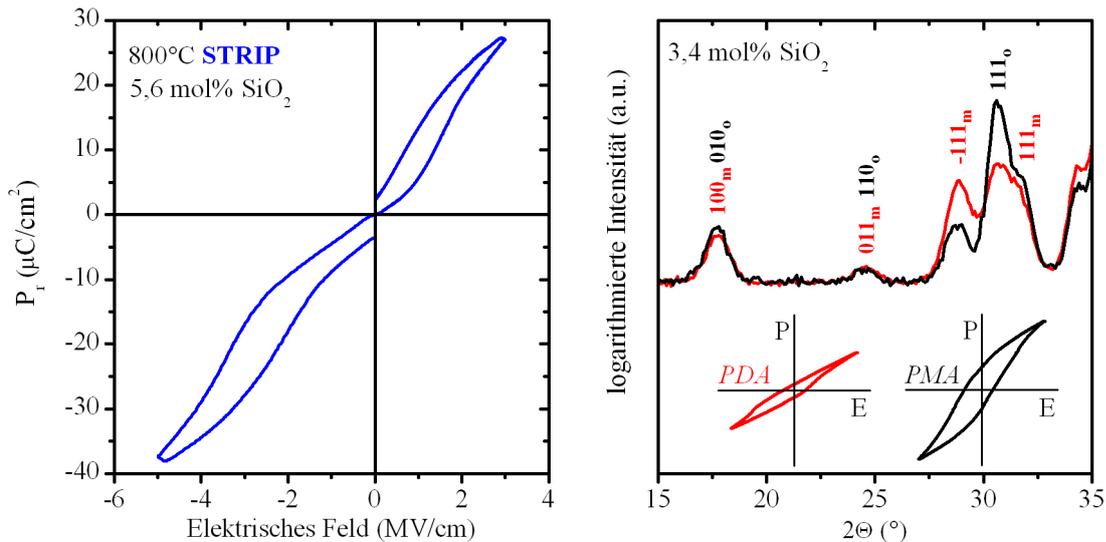


**Abbildung 4.16:** P-E-Messungen an unterschiedlich prozessierten MIM-Kondensatoren einer 10 nm dicken Zusammensetzungsserie des Si:HfO<sub>2</sub>. *PMA*, 800 °C Temperaturschritt nach Abscheidung der TiN-TE und anschließende Strukturierung; *STRIP*, 800 °C Temperaturschritt nach Abscheidung der TiN-TE gefolgt von einer Rücknahme der TiN-TE und anschließender Strukturierung; *PDA*, 800 °C Temperaturschritt nach Abscheidung des Si:HfO<sub>2</sub> und anschließender Strukturierung.

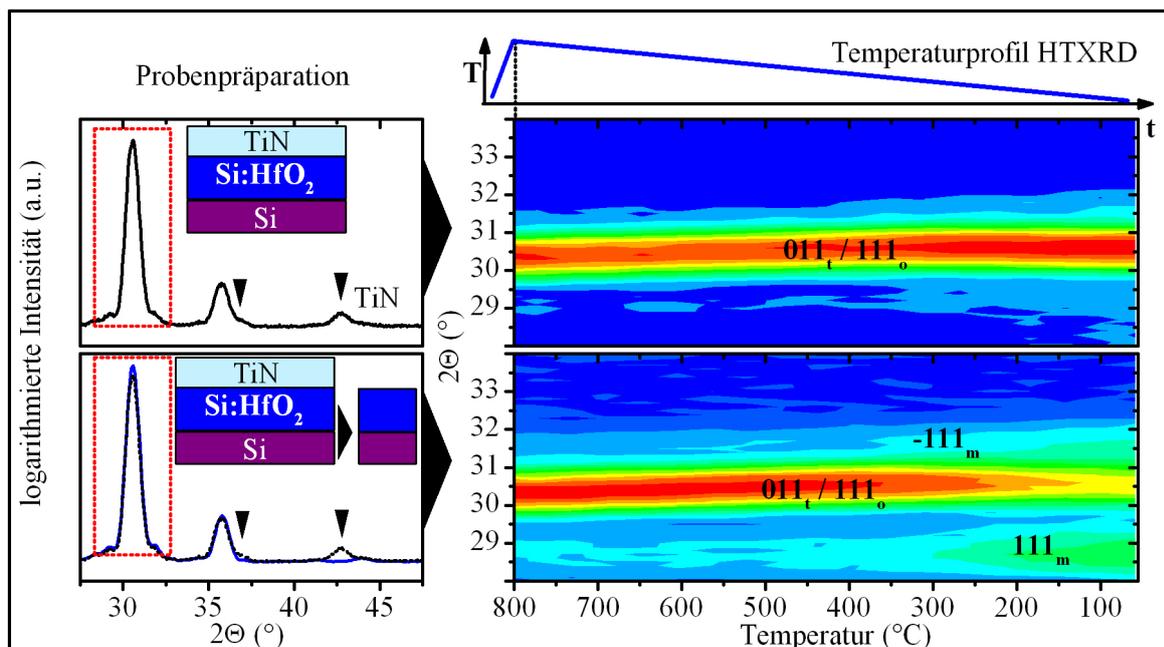
Gleichwohl ist deutlich zu erkennen, dass ein wesentlich höherer FE-Phasenanteil unter zu Hilfenahme der *PMA*-Prozessierung erreicht werden kann. Betrachtet man diesbezüglich die mittels GI-XRD ermittelte Phasenzusammensetzung der *PMA*- und *PDA*-Prozessvariationen in Abb. 4.17 (rechts), so wird deutlich, dass ohne abdeckende TiN-Elektrode ein wesentlich höherer Anteil der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht in die monokline Modifikation des HfO<sub>2</sub> transformiert. In Übereinstimmung mit den von TRIYOSO et al. [280] publizierten Beobachtungen, ist damit eine inhibierende Wirkung der abdeckenden TiN-Elektrode auf die monokline Phasentransformation festzustellen. Aufgrund der zentrosymmetrischen Struktur der monoklinen Phase trägt diese nicht zur spontanen Polarisation des Systems bei. Folglich resultiert ein Anstieg des monoklinen Phasenanteils immer in einer Abnahme der aus der orthorhombischen Phase hervorgehenden FE-Charakteristik.

Mit Hilfe der HT-XRD Methodik gelingt schließlich der direkte Nachweis des Einflusses der TiN-Elektrode auf die monokline Phasentransformation. Die Wirkung der abdeckenden Elektrode auf die Phasenstabilität kann anhand dieser In-Situ-Strukturuntersuchung bereits während der zur Umkristallisation führenden Temperaturbehandlung beobachtet werden. Abb. 4.18 zeigt ein solches HT-XRD-Experiment an zwei identisch prozessierten, in den Bereich der FE-Phase dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-MIM-Stapeln. Nach einem zur Kristallisation führenden Tempersschritt wurde von einer der beiden Proben die abdeckende TiN-Elektrode wieder entfernt und beide Proben im Messablauf der HT-XRD erneut erhitzt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die abdeckende TiN-Elektrode auch für diesen erneuten Temperaturzyklus die monokline Phasentransformation verhindert, während ein Fehlen der abdeckenden Elektrode zu einer monoklinen Phasentransformation des Si:HfO<sub>2</sub> in der Abkühlphase führt.

Betrachtet man die Wirksamkeit der abdeckenden TiN-Elektrode müssen jedoch verschiedene Szenarien differenziert werden. Abb. 4.19 (links) zeigt den mittels GI-XRD ermittel-



**Abbildung 4.17:** (links) Asymmetrisch angeregte AFE-P-E-Hysterese der 5,6 mol% SiO<sub>2</sub> STRIP-Probe aus Abb. 4.16 (rechts). (links) Gegenüberstellung der GI-XRD der PMA- und PDA-Proben mit 3,4 mol% SiO<sub>2</sub>.



**Abbildung 4.18:** In situ HTXRD der Abkühlphase einer 10 nm Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit und ohne abdeckende TiN-Elektrode. Beide Proben enthält 5 mol% SiO<sub>2</sub> und wurde zuvor mit einer abdeckenden TiN-Elektrode bei 650 °C kristallisiert. Für die HTXRD wurde die TiN-Elektrode einer der Proben nasschemisch entfernt. Die Probenpräparation zeigt das Diffraktogramm vor und nach der Entfernung der Elektrode.

ten monoklinen Phasenanteil einer PMA/PDA Prozessvariation in Verbindung mit einer CVD-TiN-Elektrode. Es wird erneut deutlich, dass ein wesentlich höherer Anteil der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten ohne TiN-Elektrode in die monokline Phase transformiert. Dies gilt jedoch nur für einen mittleren Dotierbereich. Für geringe bzw. hohe Siliziumkonzentrationen zeigt die verkapselte Kristallisation keine Wirkung mehr. Bezugnehmend auf die temperaturabhängige Phasenabfolge (Abschnitt 3.1.1) sowie die dotierkonzentrationsabhängige Kristallisationstem-

peratur (Abschnitt 4.19) und Phasenstabilität (Abschnitt 3.2.4) des HfO<sub>2</sub> lassen sich diese Beobachtung in dem in Abb. 4.19 (rechts) dargestellten Modell vereinen (Modell bezieht sich auf den in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Schichtdickenbereich):

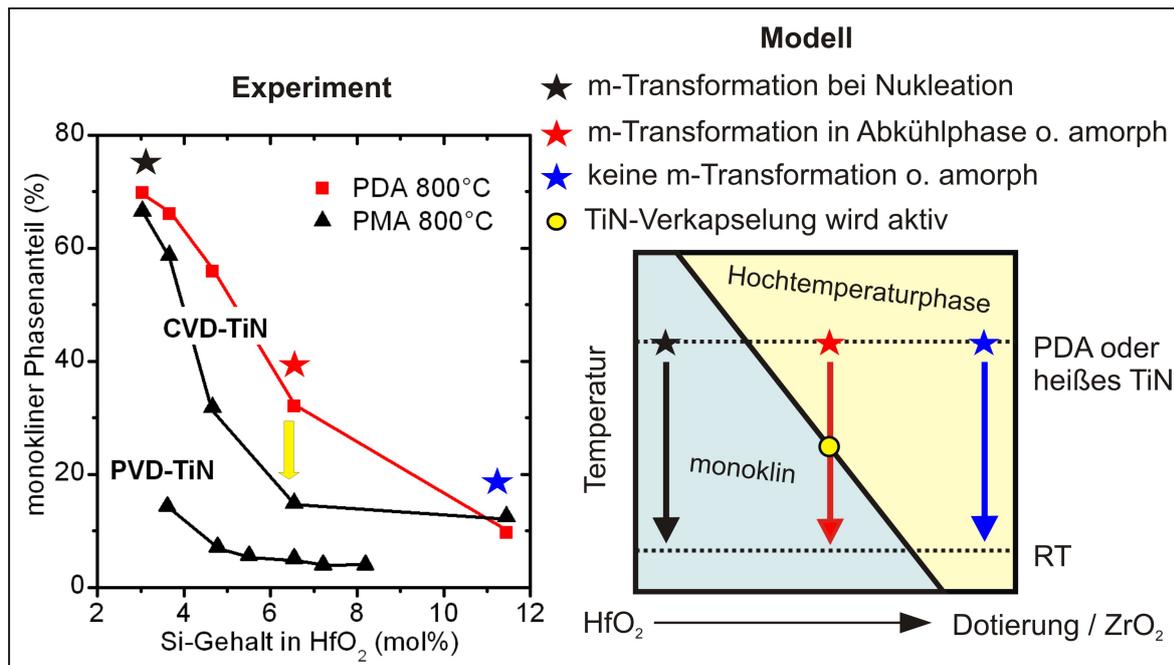
**Niedrige Dotierung / reines HfO<sub>2</sub>** Aufgrund der niedrigen Kristallisationstemperatur des reinen HfO<sub>2</sub> bzw. gering dotierter Schichten kommt es bereits während der CVD- oder ALD-TiN-Abscheidung zu einer Kristallisation der Schicht. Dies entspricht einer *PDA*-Prozessierung mit TiN-verkapselter Abkühlphase. Der Einfluss der TiN-Verkapselung in der Abkühlphase ist gering, da bereits ein großer Teil der Schicht aufgrund der fehlenden bzw. geringen Dotierung bei TiN-Abscheidetemperatur in die monokline Phase transformiert. Ein anschließender *PMA* bleibt wirkungslos, da die monokline Phasentransformation bereits stattgefunden hat. *PMA* und *PDA*-Prozessierung sind bezüglich ihres monoklinen Phasenanteils nicht zu unterscheiden (schwarzer Stern, Abb. 4.19).

**Mittlere Dotierung** Die Dotierung ist ausreichend um bei TiN-Abscheidetemperatur die Stabilität der Hochtemperaturphase zu gewährleisten bzw. die Schicht bleibt amorph. Die in der Abkühlphase auftretende monokline Phasentransformation kann, wie in Abb. 4.18 experimentell gezeigt, durch die TiN-Verkapselung fast vollständig inhibiert werden. Im Falle einer nach TiN-Abscheidung noch amorphen Schicht wird in einem nachfolgenden *PMA* neben der Abkühlphase zusätzlich der Nukleationsprozess beeinflusst. Eine erst durch laterales Kornwachstum stattfindende monokline Phasentransformation wird damit ebenfalls verhindert. Als Folge ist ein deutlicher Unterschied zwischen *PMA* und *PDA*-Prozessierung zu erkennen (roter Stern, Abb. 4.19).

**Hohe Dotierung** Abhängig vom eingesetzten Dotanden bleibt die Schicht bei TiN-Abscheidung amorph. Die Dotierung ist jedoch bereits ausreichend um sowohl bei *PDA*- als auch *PMA*-Prozessierung die monokline Phasentransformation zu verhindern. Die TiN-Verkapselung nimmt folglich keinen Einfluss auf die Phasenstabilität. (blauer Stern, Abb. 4.19).

Sowohl in dieser Arbeit, als auch in den von BOESCKE et al. [18, 250, 287, 288] durchgeführten Untersuchungen wurde für elektrische Tests vornehmlich CVD- oder ALD-TiN eingesetzt. Die Abscheidetemperatur des TiN liegt folglich im Bereich von 400 - 500 °C und damit über der Kristallisationstemperatur des HfO<sub>2</sub>. Folgt man der Modellvorstellung in Abb. 4.19 (rechts) wird deutlich, dass damit für das reine HfO<sub>2</sub> nur die Abkühlphase, nicht aber die Nukleation TiN-verkapselt stattfindet. Um eine Nukleation des reinen HfO<sub>2</sub> unterhalb der TiN-Verkapselung zu gewährleisten, muss folglich das thermische Budget bei der TiN-Abscheidung gesenkt werden. Eine derartige Reduktion der Abscheidetemperatur kann beispielsweise durch die Verwendung von PVD-TiN erreicht werden.

Wie Abb. 4.19 (links) weiter zeigt, ist bei Verwendung einer bei RT gesputterten TiN-Elektrode selbst für niedrige Siliziumkonzentrationen nur ein geringer monokliner Phasenanteil zu beobachten. Damit verschiebt sich die monokline Phasengrenze in Richtung des reinen HfO<sub>2</sub>. Gemäß der in Abb. 4.11 aufgezeigten Korrelation zwischen dem monoklinen Phasenübergang und der maximal erreichbaren Polarisation, ist folglich eine Aufweitung des FE-Phasengebietes zu erwarten. Eine derartige Verschiebung der Phasengrenze wäre damit eine Möglichkeit auch im reinen HfO<sub>2</sub> die ferroelektrische Phase partiell zu stabilisieren. Bis auf den ohnehin in die FE-Phase dotierten PVD-TiN MIM-Stapel in Abb. 4.15 (rechts) wurde dieser Aspekt im Rahmen der Experimente zum Si:HfO<sub>2</sub>-System nicht weiter untersucht.



**Abbildung 4.19:** Einfluss der TiN-Verkapselung auf die Phasenstabilität von HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Gegenüberstellung des mittels GI-XRD ermittelten monoklinen Phasenanteil in Abhängigkeit von der Siliziumdotierung, der Elektrodenprozessierung und des Temperschritts (links) und der daraus abgeleiteten Modellvorstellung (rechts).

Auch anhand der in Abschnitt 4.3 durchgeführten Untersuchungen des Y:HfO<sub>2</sub>-Systems in Verbindung mit PVD-TiN Elektroden kann keine abschließende Aussage über das Verhalten reinen HfO<sub>2</sub> bei einer „kalten“ Elektrodenabscheidung getroffen werden. Die Möglichkeit auch im undotierten HfO<sub>2</sub> einen ferroelektrischen Phasenübergang zu induzieren wäre jedoch nicht nur für das wissenschaftliche Verständnis von großem Interesse, sondern würde auch eine vereinfachte Materialintegration ermöglichen. Aufgrund der hohen Signifikanz dieser Thematik, sei an dieser Stelle auf die weiterführenden und auf dieser Arbeit aufbauenden Untersuchungen von POLAKOWSKI et al. [289] verwiesen.

Zusammenfassend bedeutet dies, dass die abdeckende TiN-Elektrode entscheidend an der Stabilität der ferroelektrischen Phase beteiligt ist, jedoch keine notwendige Bedingung stellt diese zu erreichen. Wie die Daten weiter zeigen, ist die Wirksamkeit der abdeckenden TiN-Elektrode nicht auf den Nukleationsprozess beschränkt, sondern beeinflusst aufgrund der Temperaturabhängigkeit der monoklinen Phasentransformation auch in der Abkühlphase die resultierende Phasenzusammensetzung. Letztendlich gewährleistet und erklärt dies die Wirksamkeit der TiN-Verkapselung trotz der bereits zu einer teilweisen Kristallisation des Si:HfO<sub>2</sub> führenden ALD- und CVD-Verfahren.

Anhand der *STRIP*-Probenserie konnte gezeigt werden, dass sofern keine weiteren Temperaturbehandlungen ausstehen, auch bei einer nachträglichen Entfernung der TiN-Elektrode die FE-Eigenschaften erhalten bleiben. Besteht die Notwendigkeit ein anderes Elektrodenmaterial einzusetzen, dessen Wirkung auf die Phasenstabilität nicht bekannt ist, so kann der Einsatz der TiN-Elektrode demnach als Opferschicht erfolgen.

An dieser Stelle sollte jedoch ebenfalls erwähnt werden, dass neben der damit bestätigten, inhibierenden Wirkung der TiN-Verkapselung auf die monokline Phasentransformation, auch chemische Interaktionen zwischen Elektrode und Dielektrikum als Ursache des beobachteten FE-Phänomens berücksichtigt werden müssen bzw. im Sinne des hier vorgestellten

Modells entkräftet werden müssen. So ist die Diffusion von Elektrodenmaterial, z.B. Ti, in die Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht sowie deren Sauerstoffverarmung aufgrund der Ausbildung einer TiO<sub>2</sub>-Grenzschicht zu berücksichtigen [290, 291]. Für beide Degradationsmechanismen ist jedoch grundsätzlich davon auszugehen, dass sie identisch prozessierte Schichtstapel wie bspw. die PMA-Serie in Abb. 4.16 gleichermaßen stark beeinflussen sollten und dies unabhängig von deren Siliziumdotierung. Die starke Abhängigkeit des PE-FE-AFE Phasenübergangs von der Siliziumdotierung wäre damit nicht erklärbar.

Wie weiterführende Arbeiten [289] zeigen, kann auch eine Beeinflussung der Phasenstabilität durch in das HfO<sub>2</sub> diffundierende Ti-Ionen ausgeschlossen werden. Eine absichtliche Dotierung mit Titan zeigte keine phasenstabilisierende Wirkung im HfO<sub>2</sub> und folglich auch keinen Übergang in eine FE-Charakteristik. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Tab. 3.1 zusammengefassten Modellrechnungen und Experimenten, welche eine stabilisierende Wirkung des Ti-Ions in HfO<sub>2</sub> nicht nachweisen konnten.

Eine durch die Ausbildung einer TiO<sub>2</sub>-Grenzschicht hervorgerufene Sauerstoffverarmung, sollte als mögliche Einflussgröße auf die strukturellen Eigenschaften der Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten jedoch nicht außer Acht gelassen werden. Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits erläutert, sind speziell Sauerstofffehlstellen maßgeblich an der Stabilität der individuellen Phasen im HfO<sub>2</sub> beteiligt. Damit kann eine Einflussnahme der TiN-Si:HfO<sub>2</sub>-Grenzfläche auf die Phasenstabilität nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

#### 4.1.5 Leckstromverhalten und Konditionierung der P-E-Hysterese

Repräsentativ für alle weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Systeme, werden anhand des Si:HfO<sub>2</sub> in diesem Abschnitt zwei entscheidende, elektrische Eigenschaften des FE-HfO<sub>2</sub> aufgezeigt. Dies ist zum Einen die Beobachtung eines Konditionierungsverhaltens der P-E-Hysterese und zum Anderen ein von der Polarisationsrichtung abhängiges statisches Leckstromverhalten. Diese bei der Charakterisierung dringend zu beachtenden und in ihrer Tragweite erst im Verlauf der Arbeit erkannten Effekte beeinträchtigen damit vor allem die direkte Vergleichbarkeit der Materialgröße  $P_r$  bei unterschiedlicher elektrischer Vorgeschichte des Kondensators bzw. erschweren bei nicht Beachtung der Vorpolarisation die Analyse der Leckstromcharakteristik.

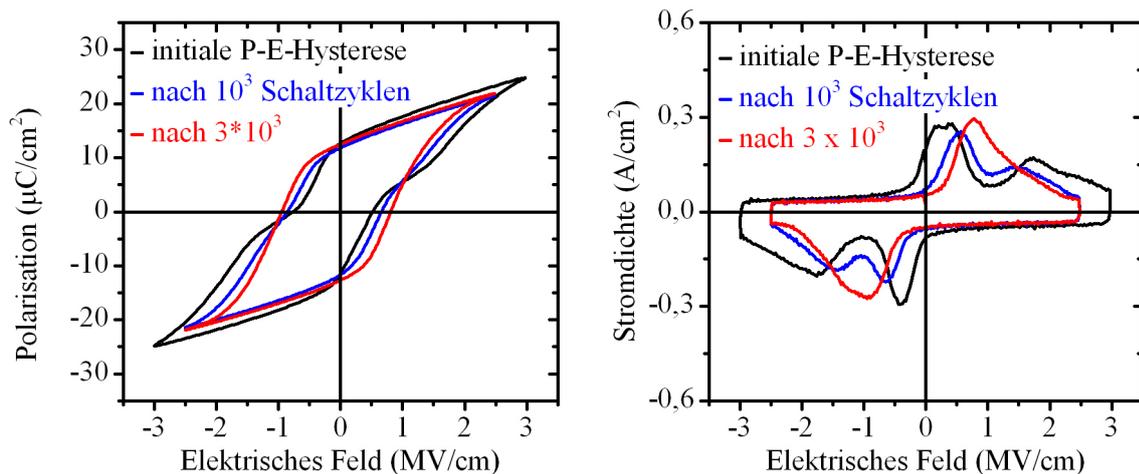
#### Konditionierungsverhalten der P-E-Hysterese

Die elektrische Messung der in dieser Arbeit verwendeten Teststrukturen erfolgt ohne eine zuvor durchgeführte elektrische Polung<sup>7</sup> der Materialien. D.h. die initiale Aufzeichnung der P-E-Hysterese erfolgt damit an einem Materialsystem, das bisher keine, durch ein äußeres Feld aufgeprägte Ordnung aufweist. Es ist jedoch anzunehmen, dass die dann zufällige Verteilung der ferroelektrischen Domänen bereits in der ersten Spannungsrampe dem elektrischen Feld folgt und abgesehen von einem initialen Polarisationsast die zu erwartende P-E-Hysterese instantan zu beobachten ist.

Wie Abb. 4.20 (links) zeigt, ist für die ersten Spannungsdurchläufe der hier untersuchten Si:HfO<sub>2</sub>-Kondensatoren jedoch ein abweichendes Verhalten zu beobachten. So zeigt eine nach mehrfachen Schaltvorgängen ferroelektrische Probe in den erste Spannungsdurchläufen zu-

<sup>7</sup>als Polung wird die initiale Ausrichtung zunächst ungeordneter, ferroelektrischer Dipole unter Einwirkung eines elektrischen Feldes bezeichnet. Dieser ggf. auch bei erhöhter Temperatur durchzuführende Prozessschritt schließt direkt an das Herstellungsverfahren polykristalliner Ferroelektrika an und ermöglicht erst deren Einsatz als piezoelektrisches Keramikbauteil [292].

nächst eine deutliche Einschnürung der P-E-Hysterese. Wie die Analyse des Ladestroms des Kondensators in Abb. 4.20 (rechts) weiter zeigt, ist wie auch im Falle hoher Si-Dotierung diese Doppelschleifenhysterese das Resultat zweier deutlich voneinander abgegrenzter Schaltvorgänge. Erst mit steigender Zyklenzahl kondensieren diese Schaltvorgänge zu einem Strommaximum pro Spannungsrampe und damit zu dem für die FE-Phase typischen Verhalten. An dieser Stelle muss jedoch erwähnt werden, dass die Einschnürung der Doppelschleifenhysterese im Falle hoher Si-Dotierung auch nach mehreren tausend Schaltvorgängen Bestand hat und folglich weiter als separates Phänomen betrachtet werden muss (hier nicht gezeigt).



**Abbildung 4.20:** P-E-Hysterese (links) und Stromantwort (rechts) eines 10 nm Si:HfO<sub>2</sub> MIM-Kondensators nach  $10^0$ ,  $10^3$  und  $3 \times 10^3$  Spannungsdurchläufen (3,7 mol% Si, 800 °C PMA).

Bei einem Erklärungsversuch dieses Phänomens ist es hilfreich die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen möglichen Ursachen einer Doppelschleifenhysterese erneut zu betrachten. Für das Auftreten einer metastabilen Doppelschleifenhysterese bzw. einer konditionierbaren FE-Hysterese sind folglich mehrere Szenarien vorstellbar.

So zeigt sich bspw. ein vergleichbares Einschwingverhalten der P-E-Hysterese in Materialien mit einem feldinduzierten FE-AFE-Phasenübergang. Als Beispiel können hier erneut die bekannten Funktionskeramiken PZST [293] oder PLZST [278] angeführt werden. Bewegt man sich im engen Stöchiometriebereich des AFE-FE-Phasenübergangs dieser Materialien, so kann es zu Unterkühlungseffekten der thermodynamisch bereits stabilen FE-Phase kommen. Eine initial antiferroelektrische PZST- oder PLZST-Probe überwindet damit erst nach Anlegen eines äußeren Feldes die Energiebarriere zur Nukleation einer stabilen FE-Phase. Anders als in einer stabilen AFE-Phase reicht die thermische Energie anschließend nicht mehr aus, um mit Rücknahme des elektrischen Feldes die AFE-Phase erneut zu nukleieren. Aufgrund der schnellen thermischen Prozessführung und in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Temperaturabhängigkeit des AFE-FE-Phasenübergangs ist auch in den hier vorliegenden Materialsystemen eine derartige Unterkühlung als Ursache dieses Einschwingverhaltens denkbar.

Als alternative oder aber auch ergänzende Ursache für einen derartigen Einschwingvorgang muss jedoch auch die häufig beobachtete Alterung<sup>8</sup> ferroelektrischer Materialien, sowie deren reversibler Charakter betrachtet werden. So zeigt ein gealtertes Ferroelektrikum eine

<sup>8</sup>Das phänomenologisch ähnliche und in Abschnitt 2.2.1 thematisierte Imprint-Verhalten ferroelektrischer Materialien ist als „Alterung im gepolten Zustand“ zu verstehen und ist damit klar von der hier beschriebenen Alterung des Initialzustands zu unterscheiden.

Einschnürung der P-E-Hysterese, die an die feldinduzierte Doppelschleifenhysterese antiferroelektrischer Materialien erinnert [37, 38]. Erst bei einem als „Entalterung“ bezeichneten Vorgang kann durch bipolares Zyklen eines extern angelegten Feldes diese Einschnürung wieder gelöst werden und die initiale FE-Charakteristik des Materials wiederhergestellt werden.

Der physikalische Hintergrund dieses Alterungsprozesses wird in der Literatur häufig mit der Anlagerung von geladenen Defekten an FE-Domänenwänden oder der Ausrichtung von Defektdipolen entlang der FE-Domänen erklärt. Diese zeitabhängige Ausrichtung bildet so nach und nach eine rückstellende Kraft, die das feldinduzierte Erreichen des gegenläufigen Polarisationszustands erschwert und dessen Remanenz verhindert [57, 294].

Betrachtet man die potentielle „Entalterung“ der hier untersuchten Kondensatoren (Abb. 4.20, rechts), so fällt auf, dass auch nach über tausend Zyklen noch eine veränderliche Stromantwort zu beobachten ist. Dies unterstützt die Vermutung, dass hier eine durch langsame Diffusionsprozesse bestimmte Neuordnung des Defekthaushalts beteiligt sein könnte.

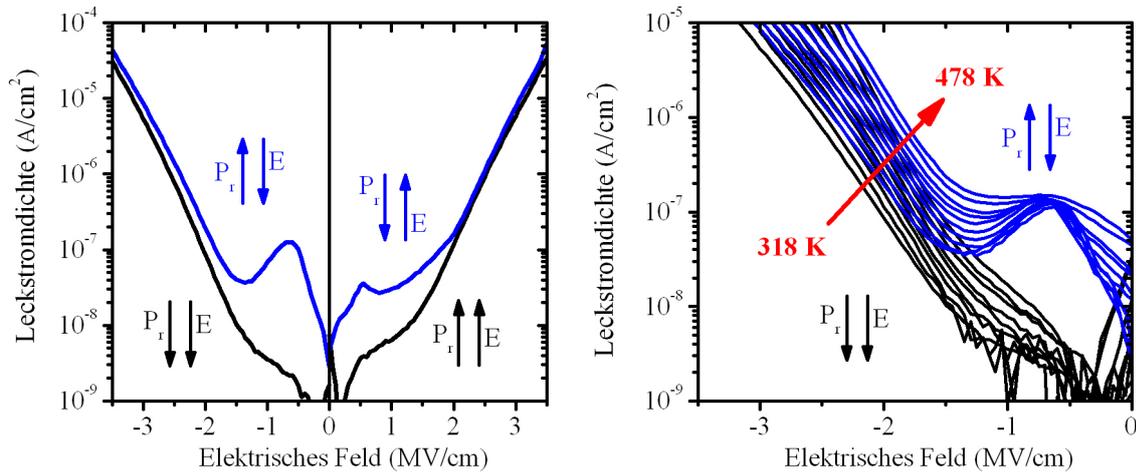
Letztendlich werden im Falle der „Entalterung“ die Orientierung und Verteilung der Defekte der ferroelektrischen Dünnschicht so lange neu geordnet bis sie der dynamischen Polarisationsumkehr den geringst möglichen Widerstand entgegen bringen. Im Bild der Relaxoren ist eine derartige Neuordnung bzw. Ausrichtung von Defektdipolen sogar essentiell, da nur so die Nukleation einer FE-Phase gewährleistet wird. Wie in Abschnitt 2.1.2 bereits beschrieben kann auch der R-FE-Phasenübergang in einem schmalen Gebiet feldinduziert stattfinden und sich phänomenologisch in einer Doppelschleifenhysterese äußern. Bewegt man sich bereits an der Phasengrenze bzw. kommt es zusätzlich zu einer Ausrichtung von Defektdipolen ist auch im Falle der Relaxoren eine feldinduzierte, jedoch gleichzeitig irreversible Nukleation der FE-Phase denkbar. (vgl. Polung von Relaxor-Materialien [295]).

Das hier gezeigte Einschwingverhalten der P-E-Hysterese steht damit in keinem Widerspruch zu dem Postulat einer FE-Phase im HfO<sub>2</sub>, sondern zeigt vielmehr das typische Verhalten polarer Dünnschichten. Um die genaue Ursache dieses Phänomens näher eingrenzen zu können, wurden auf Basis dieses Probensatzes bereits weiterführende Untersuchungen in die Wege geleitet bzw. ein erstes, defektbasiertes Modell zur Beschreibung dieses Phänomens veröffentlicht [296].

#### **Leckstromverhalten in Abhängigkeit von der Vorpolarisation**

Betrachtet man das Leckstromverhalten der ferroelektrischen Proben in Abhängigkeit des zuvor eingeschriebenen Polarisationszustands, so zeigt sich eine weitere interessante Charakteristik der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten. Wie Abb. 4.21 (links) am Beispiel eines ferroelektrischen Si:HfO<sub>2</sub>-Kondensators verdeutlicht, wird dessen Leckstromcharakteristik maßgeblich von dem entweder parallel oder anti-parallel zur Vorpolarisation angelegten elektrischen Feld beeinflusst. Im Falle der anti-parallelen Anordnung kommt es während der Leckstrommessung zu einer Umpolarisation des Ferroelektrikums. Betrachtet man die zugehörige Leckstromcharakteristik der anti-parallelen Anordnung bei niedrigen Feldstärken, so lässt sich zeigen, dass zunächst ein lokales Maximum und anschließend ein lokales Minimum durchlaufen wird. Hat hingegen das für die Messung angelegte elektrische Feld die selbe Polarität wie der zuvor zur Einprägung der Polarisation verwendete Spannungspuls, so handelt es sich um die parallele Anordnung und der erwartungsgemäße Verlauf, d.h. ein mit dem elektrischen Feld stetig ansteigender Leckstrom, kann beobachtet werden. Bei hohen Felder laufen beide Leckstromkurven wieder zusammen und folgen unabhängig von der Vorpolarisation dem selben Trend.

Betrachtet man des Weiteren die in Abb. 4.21 (rechts) dargestellte Temperaturabhängigkeit des lokalen Strommaximums in antiparalleler bzw. paralleler Anordnung so zeigt sich, dass nur eine leichte Abnahme dieses Effekts mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Auch hier ist unabhängig von der Vorpolarisation der Strom-Spannungs-Verlauf bei hohen Feldern erneut deckungsgleich. Diese hier beschriebenen Unregelmäßigkeiten im Verlauf der statischen Leckstromkurve sind, wie bereits erwähnt, exemplarisch für alle in dieser Arbeit vorgestellten FE-HfO<sub>2</sub>-Systeme.



**Abbildung 4.21:** (links) Leckstromcharakteristik in Abhängigkeit von der zuvor eingeschriebenen Polarisationsrichtung einer 10 nm dünnen ferroelektrischen Si:HfO<sub>2</sub>-Probe. In paralleler Anordnung verläuft die Spannungsrampe der Leckstrommessung gemäß der zuvor eingeschriebenen Polarisation. In anti-paralleler Anordnung ist die Spannungsrampe gegenläufig der zuvor eingeschriebenen Polarisation. (rechts) Temperaturabhängigkeit des Leckstroms bei paralleler und anti-paralleler Anordnung. Die bei negativer Polarität durchgeführte Messung erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 318 K bis 478 K.

Bemerkenswert an diesem Verhalten ist, dass diese phänomenologisch einem NDR<sup>9</sup>-Effekt ähnelnde und im Bereich der Koerzitivfeldstärken angesiedelte Leckstromcharakteristik nur für Messungen auftritt die auch einen ferroelektrischen Schaltvorgang beinhalten, d.h. die Messung der anti-parallelen Anordnung entspricht. Auch wenn das zu beobachtenden Leckstrommaximum damit stark an den direkten Schaltstrom eines ferroelektrischen Kondensators erinnert (vgl. Abb. 4.2), so ist dessen Auftreten in diesem Messablauf unerwartet.

Wie für statische Leckstrommessungen dieser Art üblich, wird die eigentliche Messung bei Erreichen der Zielspannung erst nach einer gewissen Verzögerungszeit durchgeführt. Die hier verwendete Haltezeit von 5 s lässt damit zunächst vermuten, dass parasitäre, aus der dielektrischen Verschiebung stammende Ströme bereits abgeklungen sind und hier der intrinsische Leckstrom der Dünnschicht vorliegen sollte. Wie jedoch ein Blick in die Literatur zeigt, konnte eine derartige Einflussnahme langsamer Relaxationsvorgänge auf statische Leckstrommessungen bereits mehrfach beobachtet werden und damit der zunächst vermutete NDR-Effekt als artifizuell nachgewiesen werden. So konnte bspw. gezeigt werden, dass transiente Polarisati-

<sup>9</sup>engl. negative differential resistivity. Die negative differentielle Resistivität, d.h.  $\frac{dI}{dU} < 0$ , ist speziell in Ferroelektrika eine kontrovers diskutierte Erscheinung. Als Erklärung werden sowohl reversible Ladungsträgerinjektion [297], Doppelinjektion von Elektronen- und Löchern [298], als auch Zwischenbandtunneln zwischen dem Ferroelektrikum und einer in Abschnitt 2.1.4 bereits beschriebenen paraelektrische Grenzflächenschicht herangeführt [299]. Des Weiteren beschreiben DAWBER und SCOTT [300] in einem übergreifenden Modell dieses Phänomen als diffusionslimitierten Strom durch eine Raumladungszone an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche.

onsströme im PZT nur sehr langsam abklingen und eine Leckstrommessung frei von diesen Erscheinungen erst bei einer Haltezeit von  $> 300$  s (Dünnschicht [298]) bzw.  $> 10^3$  s (Keramik [301]) pro Datenpunkt möglich werden.

Aufgrund der starken Abhängigkeit von der Vorpolarisation und der zu den Koerzitivfeldern korrelierten Strommaxima im FE- $\text{HfO}_2$ , erscheint ein artifizieller NDR-Effekt auch hier die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen zu sein. In Übereinstimmung mit der in Abschnitt 4.1.3 näher untersuchten thermischen Stabilität der FE-Phase, bleibt dieser Effekt wie Abb. 4.21 (rechts) illustriert auch bei höheren Temperaturen nachweisbar und auch bezüglich des elektrischen Feldes ortsfest. In einem NDR-Modell nach DAWBER und SCOTT [300] wäre mit steigender Temperatur eine Verschiebung zu kleineren Feldern zu erwarten. Weiterführende Messungen mit längeren Haltezeiten (geeigneter Messaufbau erforderlich) könnten hier weiteren Aufschluss liefern und zu einem besseren Verständnis beitragen. Für eine weiterführende Analyse sei an dieser Stelle auch auf die zu dieser Thematik entstandene Publikation verwiesen [302].

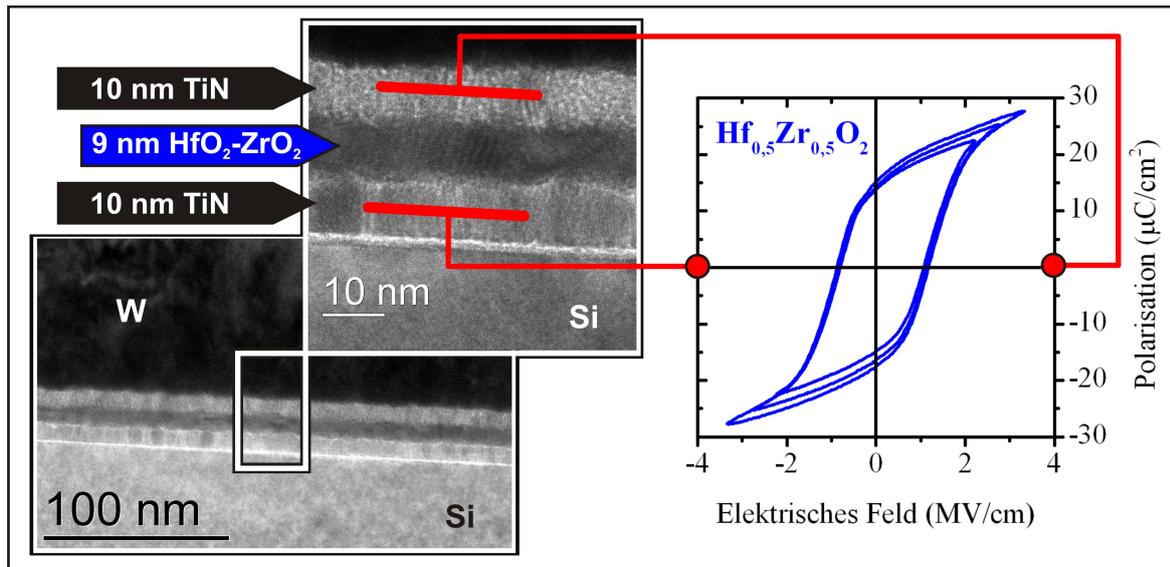
Bereits jetzt gilt es jedoch eine wichtige Erkenntnis dieses Phänomens für weiterführende Leckstromanalysen des FE- $\text{HfO}_2$  zu beachten. Modellbasierte Analysemethoden des Leckstrommechanismus müssen diese transienten Ströme beachten bzw. aus einer geeigneten Vorpolarisation heraus durchgeführt werden (bspw. temperaturabhängige Leckstrommessungen, vgl. Abb. 4.21, rechts). Alle im Vorfeld dieser Erkenntnis aufgezeichneten und in Folge dessen nicht in diese Arbeit aufgenommen, Leckstromanalysen zeigten je nach zufälliger Vorpolarisation einen starken Einfluss dieser parasitären Ströme und folglich inkonsistentes Verhalten in einem für den Betrieb des Bauelements relevanten, niedrigen Feldbereich.

## 4.2 Ferroelektrizität im $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ Mischkristall

Im Zuge der in Abschnitt 4.1 gezeigten Untersuchungen an  $\text{Si:HfO}_2$  stellt sich vor allem die Frage nach der Allgemeingültigkeit dieses, an die individuelle Phasenstabilität geknüpften, nicht-linearen dielektrischen Verhaltens. In anderen Worten ist speziell dessen Übertragbarkeit auf vergleichbare  $\text{HfO}_2$ -basierte Systeme von Interesse. Das Ausbleiben ferroelektrischen Verhaltens in  $\text{HfO}_2$ -Systemen mit einem qualitativ vergleichbaren Verlauf der Phasenstabilisierung (vgl. Abb. 3.17) und die damit verbundene Beschränkung auf das siliziumdotierte System würde eine direkte Beteiligung der Dotierung an der Polarisation nahe legen und weniger die Vermutung einer strukturellen Ursache unterstützen.

Wie Abb. 4.22 illustriert und Abschnitt 4.2.1 weiter ausführt kann im Rahmen dieser Arbeit erstmalig gezeigt werden, dass auch im Mischoxid der undotierten, binären Oxide des Hafnium und Zirconium ein ferroelektrischer Phasenübergang beobachtet werden kann. Dies wird in Abschnitt 4.2.2 sowohl anhand struktureller, als auch anhand elektrischer und elektro-mechanischer Messungen nachgewiesen. Eine artifizielle P-E-Hysterese unter Beteiligung von siliziumbasierten Defektdipolen kann damit ausgeschlossen werden. Abschließend beschäftigt sich Abschnitt 4.2.3 erneut mit der Temperaturabhängigkeit des ferroelektrischen Phasenübergangs, dessen Schichtdickenabhängigkeit sowie dem Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die elektrischen Eigenschaften des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Systems.

Das Auftreten antiferroelektrischer Charakteristika im reinem  $\text{ZrO}_2$  ist ein weiterer zentraler Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Zusammen mit dem PE- $\text{HfO}_2$  bildet das AFE- $\text{ZrO}_2$  die äußere Begrenzung des PE-FE-AFE Phasenübergangs im  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxid und wird daher in den Abschnitten 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 im Kontext dieses Phasenübergangs ebenfalls betrachtet.



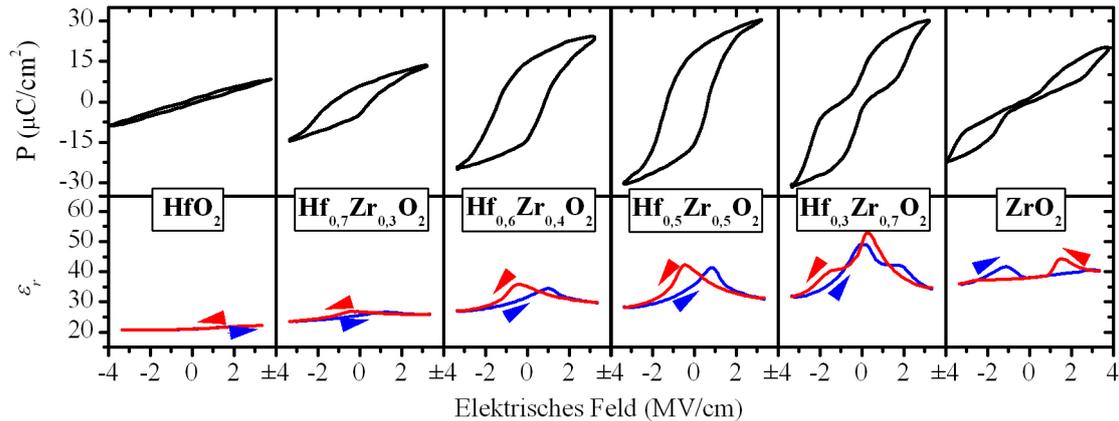
**Abbildung 4.22:** (links) TEM- und HRTEM-Querschnittsaufnahme des für die elektrische Charakterisierung des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxid verwendeten MIM-Stapels. (rechts) Gesättigte und ungesättigte P-E-Hysterese einer Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschicht.

#### 4.2.1 Antiferroelektrisches ZrO<sub>2</sub> und ferroelektrisches HfO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>

Für alle hier behandelten und nicht anderweitig gekennzeichneten HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Proben ist die abschließende, bei 450 °C stattfindende TiN-Elektrodenabscheidung während der MIM-Kondensatorfertigung bereits ausreichend um eine vollständige Kristallisation der HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Dünnschicht zu gewährleisten. Dies erweitert das Einsatzgebiet dieser neuen ferroelektrischen Materialklasse und ermöglicht beispielsweise die Implementation dieses Systems im BEoL. Wie bereits in Abschnitt 3.2.3 ausgeführt, müssen bei der Abscheidung und Prozessierung einer HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Dünnschicht jedoch auch gewisse Einschränkungen in Kauf genommen werden, um eine Schicht hoher elektrischer Qualität zu erhalten. Dies ist ein Nachteil gegenüber den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen und liegt im hier relevanten Schichtdickenbereich vor allem an der niedrigen Kristallisationstemperatur des ZrO<sub>2</sub> sowie an der nur graduell mit zunehmendem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt unterdrückbaren monoklinen Phasentransformation. Die Abscheidung einer amorphen Dünnschicht bei gleichzeitiger Unterdrückung der monoklinen Phase ist daher nur für einen sehr eingeschränkten Schichtdicken- und Zusammensetzungsbereich möglich (vergl. Abb. 3.19).

Wie Abb. 4.23 und 4.24 zeigen verhält sich das System bezüglich seiner FE-Eigenschaften jedoch genau gegensätzlich. Eine spontane Polarisation zeigte sich über einen breiten Mischungsbereich der Oxide ( $\sim 50 \text{ mol\% ZrO}_2 \pm 10 \text{ mol\%}$ ) und kann damit im Gegensatz zu den nur geringfügig dotierten Systemen ( $\sim X \text{ mol\%} \pm 2 \text{ mol\%}$ ) deutlich stabiler reproduziert werden. Wie die P-E- und C-E-Hysteresen in Abb. 4.23 weiter zeigen, durchläuft das System dabei ausgehend vom PE-HfO<sub>2</sub> mit steigendem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt zunächst einen breiten FE-Bereich und zeigt erst bei einer ZrO<sub>2</sub>-Beimischung von etwa 70 mol% eine beginnende Einschnürung der P-E-Hysterese. Diese überlagerte AFE-Charakteristik ist im Falle des reinen ZrO<sub>2</sub> dann bereits so weit ausgeprägt, dass keine remanente Polarisation mehr festzustellen ist.

Neben der Stöchiometrieabhängigkeit der remanenten Polarisation im HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System zeigt Abb. 4.24 des Weiteren den Verlauf der Permittivität sowie die zusammensetzungsabhängige Entwicklung des monoklinen Phasenanteils. Analog zu den im Si:HfO<sub>2</sub>-System



**Abbildung 4.23:** P-E- und C-E-Hysteresen einer von den binären Oxiden ausgehenden Zusammensetzungsserie 9 nm dünner HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

(vgl. bspw. Abb. 4.11) gemachten Beobachtungen, zeigt auch das HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System für diesen Phasenübergang eine deutliche Korrelation zwischen den strukturellen und elektrischen Schichteigenschaften. Ausgehend vom reinen HfO<sub>2</sub> ist mit steigendem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt eine Destabilisierung der monoklinen Phase sowie ein Anstieg der Permittivität zu beobachten. Die remanente Polarisation ist im Bereich dieses Phasenübergangs erhöht und erreicht ihren Maximalwert von 17 µC/cm<sup>2</sup> bei einer ZrO<sub>2</sub>-Beimischung von etwa 50 mol%. Für diese Zusammensetzung ist die Phasentransformation weitestgehend abgeschlossen und nur noch ein geringer monokliner Phasenanteil nachweisbar. Wie eine detaillierte GIXRD Untersuchung in Abschnitt 4.2.2 zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass es auch hier zu einer Stabilisierung der nicht-zentrosymmetrischen, orthorhombischen *Pbc2<sub>1</sub>*-Phase kommt.

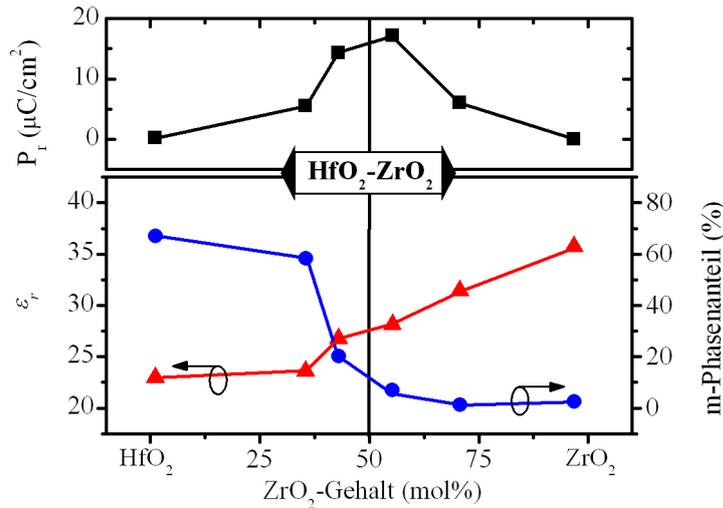
Der mit weiter steigendem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt auch nach dem monoklin-orthorhombischen Phasenübergang fortschreitende Anstieg der Permittivität sowie die wieder abnehmende remanente Polarisation sind jedoch Indizien dafür, dass ein weiterer Phasenübergang stattfindet. Dieser zweite Phasenübergang wird durch die Auswertung des monoklinen Phasenanteils nicht mehr abgebildet. Wie ebenfalls in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, handelt es sich dabei vermutlich um einen orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang. Es ist folglich anzunehmen, dass auch im Falle des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Systems der elektrisch messbare PE-FE-AFE Phasenübergang durch diese zweite strukturelle Änderung komplettiert wird.

#### 4.2.2 Struktureller, elektrischer und elektromechanischer Nachweis

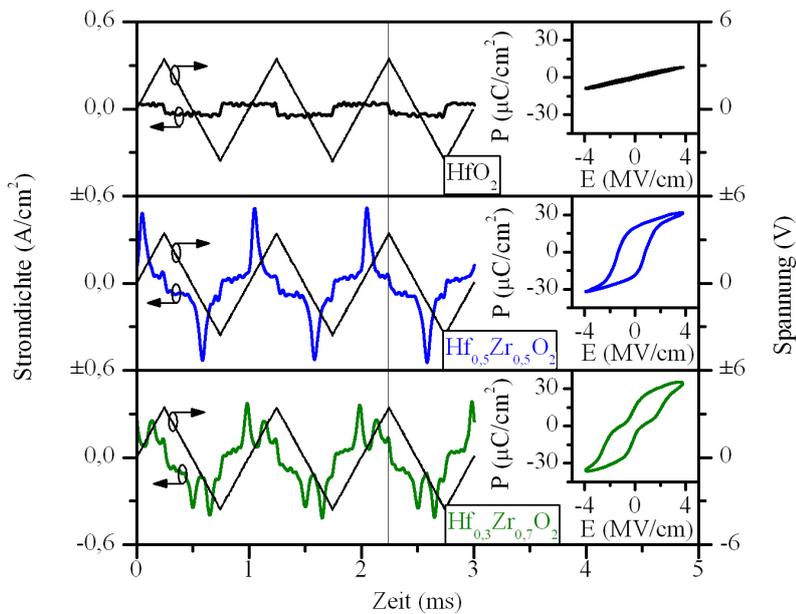
In Anlehnung an die in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 bezüglich der Ferroelektrizität in Si:HfO<sub>2</sub> beschrittene Beweisführung, soll im Folgenden die intrinsische Natur des ferroelektrischen Phasenübergangs im HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System nachgewiesen werden. Wie im Fall des Si:HfO<sub>2</sub> erfolgt dies anhand elektrischer, elektromechanischer und detaillierter, struktureller Untersuchungen.

##### Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften

Abb. 4.25 zeigt die Stromantwort eines auf reinem HfO<sub>2</sub> basierenden, paraelektrischen Kondensators sowie die eines ferroelektrischen Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>- und die eines vorwiegend antiferroelektrischen Hf<sub>0,3</sub>Zr<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>-Kondensators. Sowohl die singuläre Polarisationsumkehr der FE-Phase, als auch die doppelte Anzahl der Schaltvorgänge in der AFE-Phase, ist in der Stro-



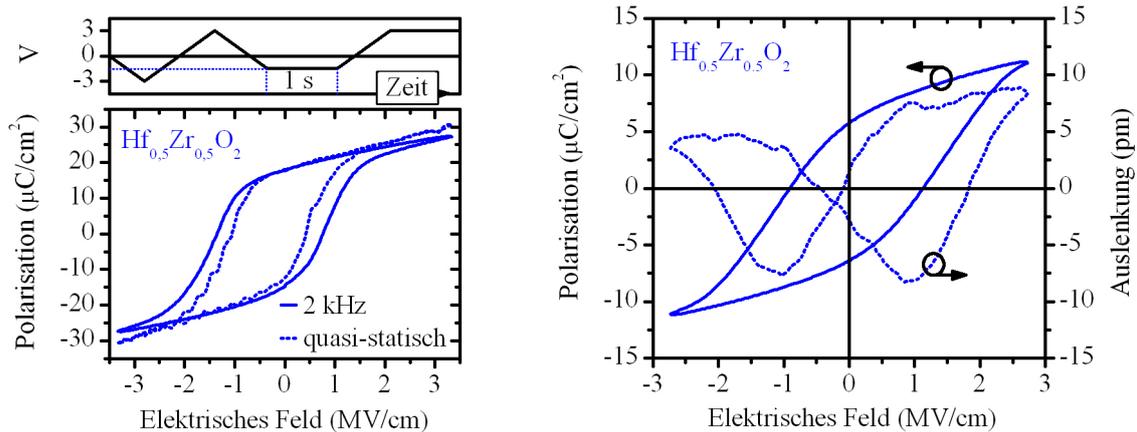
**Abbildung 4.24:** Remanente Polarisation, Permittivität und monokliner Phasenanteil in Abhängigkeit des HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischungsverhältnisses in 9 nm dünnen Schichten.



**Abbildung 4.25:** Stromantwort HfO<sub>2</sub>- (oben) und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-basierter (Mitte, u. unten) Kondensatoren auf eine angelegte Sägezahnspannung sowie die zeitliche Integration dieser Be- und Entladeströme zu einer P-E-Hysterese. (9 nm Schichtdicke)

antwort der aufsteigenden und absteigenden Spannungsflanke deutlich zu erkennen. Dabei ist der maximale Schaltstrom klar von der Maximalspannung der Sägezahnspannung separiert, so dass eine signifikante Verfälschung der P-E-Hysterese oder gar deren artifizierlicher Charakter aufgrund von Leckströmen ausgeschlossen werden kann.

Um in Anlehnung an die Argumentation in Abschnitt 4.1.2 auch im HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-System den Einfluss einer frequenzabhängigen Ladungsträgerinjektion auszuschließen, wurden quasi-statische P-E-Messungen an einem ferroelektrischen Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Kondensator durchgeführt. Wie das in Abb. 4.26 (links) dargestellte Ergebnis dieser Messung zeigt, erreicht sowohl die bei 2 kHz gemessene, als auch die vollständig relaxierte P-E-Hysterese des Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> eine remanente Polarisation von ca. 12 μC/cm<sup>2</sup>. Bis auf die für Ferroelektrika zu erwartende Ab-



**Abbildung 4.26:** (links) Gegenüberstellung einer quasi-statischen und einer hochfrequenten Polarisationsmessung eines  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -basierten Kondensators. (rechts) Elektromechanische Auslenkung in Abhängigkeit von der durchlaufenen P-E-Hysterese des selbigen Kondensators.

nahme des Koerzitivfeldes mit zunehmender Messzeit sind die P-E-Hysteresen damit nahezu deckungsgleich.

Die nur minimale Relaxation der quasi-statischen P-E-Hysterese kann erneut als Indiz für das Ausbleiben paraelektrischer und damit depolarisierend wirkender Zwischenschichten gewertet werden. Wie in Abschnitt 5.1.2 diesbezüglich gezeigt wird, ist durch die daraus resultierende hohe Stabilität des Polarisationszustands eine stabile Datenhaltung im Kondensator möglich.

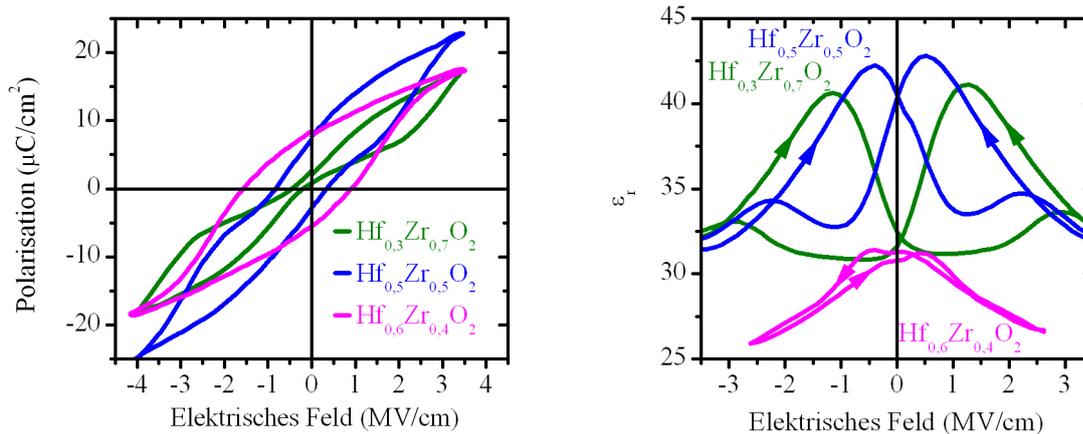
Das Auftreten piezoelektrischer Aktivität ist eine notwendige Bedingung für das Vorhandensein einer ferroelektrischen Phase in Festkörpern. Die elektromechanische Antwort der als ferroelektrisch identifizierten Stöchiometrie des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxids ist damit eines der wichtigsten Indizien für den Nachweis der Ferroelektrizität in diesem System. Wie auch bereits für das  $\text{Si}:\text{HfO}_2$  gezeigt, gelingt dieser Nachweis mit Hilfe der mittels DBLI gemessenen Probenauslenkung. Für die in Abb. 4.26 (rechts) dargestellte DBLI-Messung einer  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Dünnschicht ist für einen Durchlauf der P-E-Hysterese, die für Ferroelektrika typische Schmetterlings-Hysterese der mechanischen Auslenkung zu beobachten. Die Amplitude im Picometerbereich ist dabei mit der des  $\text{Si}:\text{HfO}_2$  in Abb. 4.4 (rechts) vergleichbar.

### Reproduzierbarkeit der Ferroelektrizität unter Verwendung von Metallhalogenidpräkursoren

Wie im Falle des in Abschnitt 4.1 behandelten  $\text{Si}:\text{HfO}_2$  basieren auch alle bisher gezeigten Ergebnisse des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Systems vorwiegend auf mittels metallorganischen Präkursoren und Ozon erzeugten ALD-Schichten. Um analog zu  $\text{Si}:\text{HfO}_2$  (4.1.1) auch für dieses System die Reproduzierbarkeit unter Verwendung kohlenstofffreier Präkursoren und alternativer Oxidationsmittel zu demonstrieren, wurden weitere MIM-Kondensatoren unter Verwendung des in Abschnitt 3.2.1 bereits beschriebenen  $\text{HfCl}_4/\text{ZrCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  Prozesses gefertigt. Die elektrischen Ergebnisse, der so gefertigten MIM-Kondensatoren, werden im Folgenden zusammengefasst.

Analog zu den mittels metallorganischen Präkursoren abgeschiedenen  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Schichten ist das thermische Budget während der Elektrodenabscheidung für eine vollständige Kristallisation der Schichten bereits ausreichend. Entsprechend zeigt Abb. 4.27 die P-E- (links) sowie C-E-Charakteristik (rechts) der damit ohne zusätzlichen Temperaturschritt kristallinen

MIM-Kondensatoren. Für einen hohen  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt im  $\text{HfO}_2$  ist eine AFE-Charakteristik der P-E-Hysterese zu beobachten. Mit sinkender Beimischung beginnt sich die Einschnürung der P-E-Hysterese zu öffnen bis sich bei 36 mol%  $\text{ZrO}_2$  eine gesättigte FE-Hysterese ausbildet. Die Koerzitivfeldstärke liegt, wie auch im Falle der mittels metallorganischen Präkursoren abgetrennten Schichten, im Bereich von 1 MV/cm. In Übereinstimmung zu den P-E-Messungen zeigen die C-E-Hysterese den zu erwartenden Übergang von zwei zu einem Kapazitätsmaximum pro Spannungsdurchlauf. Der in Abschnitt 4.2.1 gezeigte FE-AFE-Phasenübergang des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischsystems lässt sich demzufolge auch unter Verwendung eines alternativen ALD-Prozesses reproduzieren.



**Abbildung 4.27:** P-E- (links) und C-E-Hysterese (rechts) einer mittels Metallhalogeniden und Wasser erzeugten Zusammensetzungsserie des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxids; CVD-TiN/8 nm  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ /CVD-TiN.

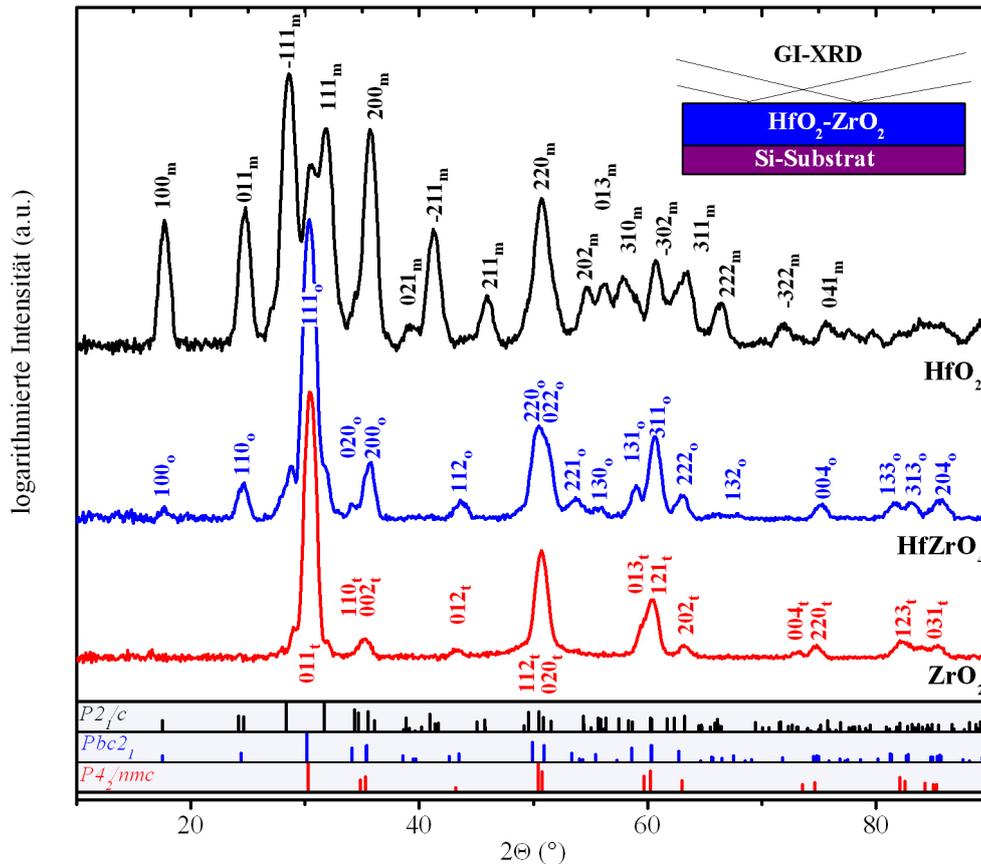
Aufgrund der hohen Leckströme in den hier vorliegenden  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Schichten musste die DLK<sup>10</sup>-Methodik eingesetzt werden, um das von den umschaltenden Dipolen resultierende Stromsignal zu extrahieren. Diese bereits bei einer Schichtdicken von 8 nm einsetzende Degradation ist vermutlich auf eine mit sinkendem Kohlenstoffgehalt weiter abnehmende Kristallisationstemperatur zurückzuführen. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.2.4 kommt es damit zu einer Änderung der Filmmorphologie und folglich zu erheblichen Einschränkungen der isolierenden Eigenschaften.

### GIXRD Strukturanalyse

Um den strukturellen Ursprung der Ferroelektrizität im  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  zu ergründen, wurden detaillierte GI-XRD Messungen an einer PE- $\text{HfO}_2$ -, einer FE- $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ - und einer AFE- $\text{ZrO}_2$ -Dünnschicht durchgeführt. Die resultierenden Diffraktogramme sind in Abb. 4.28 dargestellt. Wie auch bereits in Abb. 3.17 anhand der weniger detailliert aufgelösten Diffraktogramme zu erkennen ist, transformiert die vorwiegend monokline  $P2_1/c$  Phase des  $\text{HfO}_2$  mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt gemäß dem bekannten Polymorphismus und dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Stabilisierungsmechanismus in eine der Hochtemperaturphasen. Im Zuge der in Abschnitt 4.1.2 erläuterten Vorgehensweise kann diese hier im  $\text{ZrO}_2$  vorliegende Hochtemperaturphase als tetragonale Phase mit der Raumgruppe  $P4_2/nmc$  identifiziert werden.

<sup>10</sup>engl. dynamic leakage compensation. Aufgrund der Frequenzunabhängigkeit des statischen Leckstroms kann dieser durch die Aufzeichnung einer P-E-Hysterese bei zwei unterschiedlichen Frequenzen rechnerisch entfernt werden. Hintergrund und genaue Vorgehensweise sind in [303] beschrieben.

Betrachtet man jedoch dazwischenliegende Stöchiometrien, wie beispielsweise die des ebenfalls in Abb. 4.28 dargestellten  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  und folgt der Argumentation aus Abschnitt 4.1.2, so wird deutlich, dass sich das resultierende Diffraktogramm nicht als Phasengemisch der  $P2_1/c$  und  $P4_2/nmc$  Raumgruppen interpretieren lässt und folglich nicht der erwartete, graduelle, monoklin-tetragonale Phasenübergang vorliegt. Vielmehr tritt eine weitere intermediäre Phase auf, deren Indizierung die höchste Übereinstimmung mit der orthorhombischen  $Pbc2_1$  Phase liefert. Diese auch im  $\text{FE-Si:HfO}_2$  beobachtete nicht-zentrosymmetrische Phase ist mit hoher Wahrscheinlichkeit damit auch im  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  System der Ursprung der spontanen Polarisation.



**Abbildung 4.28:** GI-XRD an  $\text{HfO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Dünnschichten (10 nm). Die Berechnung der Referenzprofile der monoklinen  $P2_1/c$  und orthorhombischen  $Pbc2_1$  erfolgte auf Basis der in Abb. 4.6 eingeführten Strukturdaten. Das Pulverdiffraktogramm der tetragonalen  $P4_2/nmc$  des  $\text{ZrO}_2$  wurde [304] entnommen.

### Kristallisationsverhalten mit und ohne abdeckende Metallelektrode

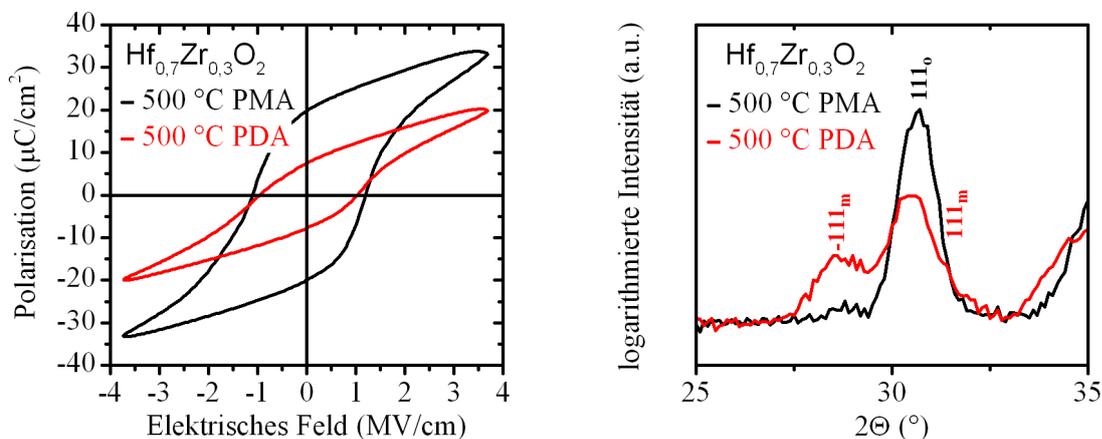
Im Abschnitt 4.1.4 konnte anhand einer PMA- bzw. PDA-Prozessvariation  $\text{Si:HfO}_2$ -basierter MFM-Kondensatoren bereits eine entscheidende Beteiligung der abdeckenden  $\text{TiN}$ -Elektrode an der FE-Phasenstabilität nachgewiesen werden. Erweist sich die dort postulierte Modellvorstellung als tragfähig, sollte sie allgemeine Gültigkeit besitzen und darf nicht auf das  $\text{Si:HfO}_2$ -System beschränkt bleiben.

Wie Abb. 4.29 zeigt, kann dieser Nachweis anhand von elektrischen und strukturellen Messungen einer vor (PDA) bzw. nach (PMA)  $\text{TiN}$ -Elektrodenabscheidung bei 500 °C getemper-

ten  $\text{Hf}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ -Dünnschicht erbracht werden. Eine Gegenüberstellung der beiden Prozessvarianten zeigt im Falle der PDA-Prozessierung eine Abnahme der remanenten Polarisation um 60% (Abb. 4.29, links). Dies ist auch hier als direkte Folge des deutlich höheren monoklinen und damit paraelektrischen Phasenanteils zu interpretieren (Abb. 4.29, rechts).

Aufgrund der niedrigen Kristallisationstemperatur des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Systems wurde im hier beschriebenen Fall auf ein bei RT abgeschiedenes PVD-TiN zurückgegriffen. In der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Modellvorstellung ist dies von entscheidender Bedeutung, da nur so sichergestellt werden kann, dass die Nukleation der ersten Kristallite aus der amorphen Phase TiN-verkapselt stattfindet.

Nichtsdestotrotz ist wie Abb. 4.30 anhand einer HT-XRD-Studie weiter zeigt, nicht nur die Nukleation, sondern auch die TiN-verkapselte Abkühlphase für die Phasenstabilität des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Systems entscheidend. Nach einer Entfernung der abdeckenden TiN-Elektrode und einer erneuten Temperung bis 800 °C zeigt eine  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Dünnschicht, analog zu den an Si: $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten gemachten Beobachtungen (vgl. Abb. 4.18), eine monokline Phasentransformation in der Abkühlphase.



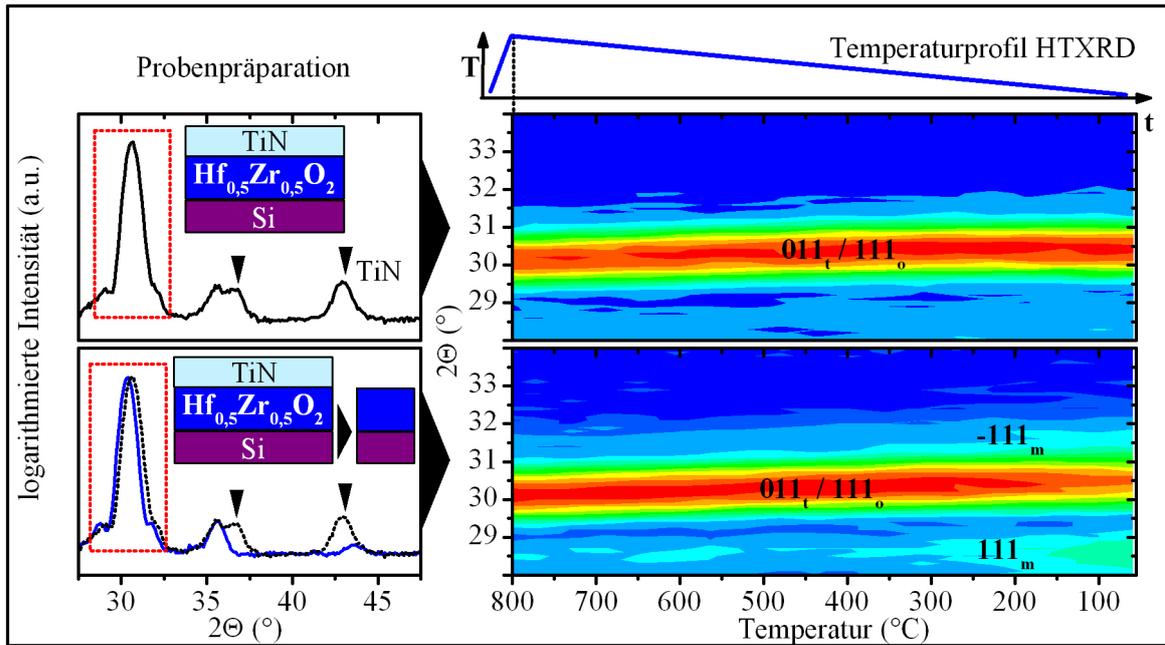
**Abbildung 4.29:** P-E-Charakteristik (links) und GI-XRD (rechts) einer 8 nm  $\text{Hf}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ -Dünnschicht nach einer bei 500 °C durchgeführten Temperung. Gegenübergestellt ist die Durchführung der Temperung vor (PDA) bzw. nach (PMA) der Abscheidung der oberen PVD-TiN-Elektrode.

### 4.2.3 Einfluss von Temperatur, Schichtdicke und Temperung

Ausgehend vom PE- $\text{HfO}_2$  kann wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt durch Variation der  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Zusammensetzung ein PE-FE-AFE Phasenübergang beobachtet werden. Die Betrachtung des, dem analogen Phasenübergang unterliegenden Si: $\text{HfO}_2$ -System in Abschnitt 4.1.3 zeigt jedoch, dass neben der Si-Dotierung sowohl die thermische Nachbehandlung, als auch die Temperatur als weitere Einflussgrößen dieses Phasenübergangs identifiziert werden können. Im Folgenden werden unter diesen Gesichtspunkten Temperexperimente und temperaturabhängige Messungen des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxids dargestellt und bewertet. Des Weiteren wird die Schichtdickenabhängigkeit des Phasenübergangs diskutiert.

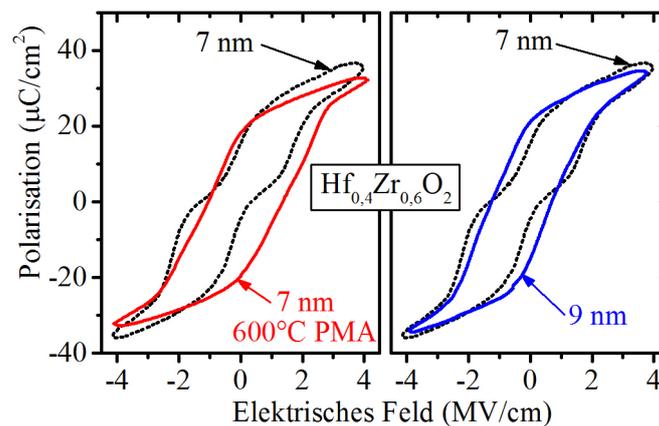
#### Einfluss der Schichtdicke und der thermischen Prozessführung auf die Stabilität der ferroelektrischen Phase

Wie in Abschnitt 3.1.1 bereits erläutert, darf in nur wenigen Nanometern dünnen Schichten der Anteil der Oberflächenenergie an der individuellen Phasenstabilität nicht vernachlässigt



**Abbildung 4.30:** In situ HT-XRD der Abkühlphase einer 10 nm  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit und ohne abdeckender TiN-Elektrode. Beide Proben wurde zuvor mit abdeckender TiN-Elektrode bei 600 °C kristallisiert. Für die anschließende HT-XRD wurde die TiN-Elektrode einer der Proben nasschemisch entfernt. Die Probenpräparation zeigt das Diffraktogramm der Probe vor und nach der Entfernung der Elektrode.

werden. Unter der Annahme, dass sowohl die Schichtdicke, als auch die thermische Nachbehandlung über die Korngröße der hier vorliegenden Dünnschichten entscheiden, ist folglich auch eine Änderung der Phasenstabilität und den daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften zu erwarten.



**Abbildung 4.31:** Änderung der P-E-Charakteristik einer 7 nm  $\text{Hf}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$ -Dünnschicht nach einem Temperschritt bei 600 °C für 20 s in  $\text{N}_2$  (links) bzw. bei einer Gegenüberstellung mit einer 9 nm Dünnschicht gleicher Zusammensetzung (rechts).

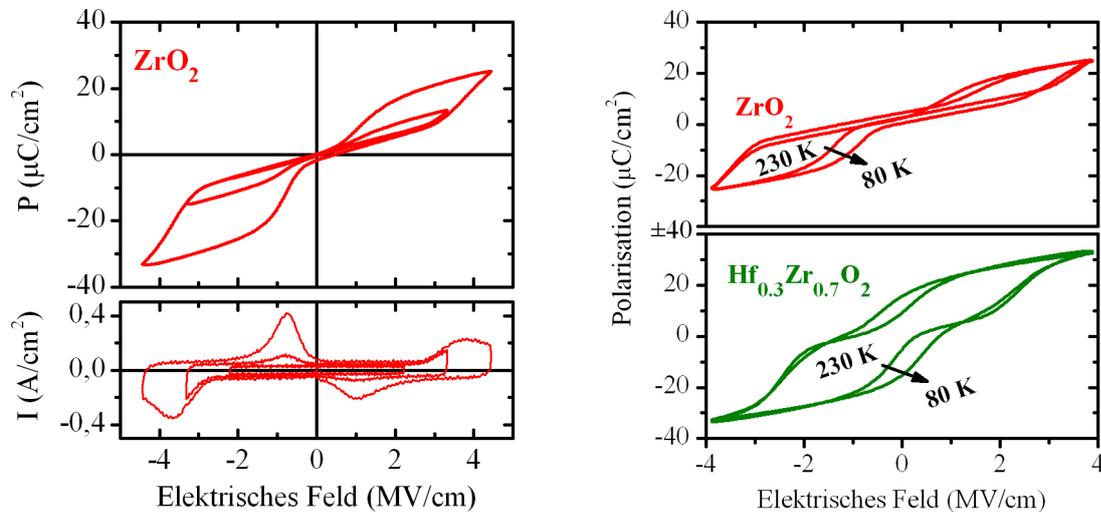
Abb. 4.31 illustriert in diesem Zusammenhang, dass, ausgehend von dem in einer AFE-FE-Mischphase befindlichen  $\text{Hf}_{0,4}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$ , sowohl durch eine Erhöhung der Schichtdicke (rechts), als auch durch eine nachfolgende Temperung (links), ein höherer FE-Phasenanteil erreicht werden kann. Bewegt man sich in der in Abschnitt 4.1.4 erläuterten Modellvorstellung des Kristallisationsverhaltens, so kann diese Transformation in beiden Fällen mit einem Anstieg

der Korngröße erklärt werden. Eine größere Kornoberfläche resultiert in einer höheren Stabilität der monoklinen Phase gegenüber den Hochtemperaturphasen. Im hier vorliegenden Falle einer Kristallisation in Gegenwart einer TiN-Verkapselung bedeutet dies jedoch eine Erhöhung des in die orthorhombische Phase transformierbaren Anteils.

### Temperaturabhängigkeit des ferroelektrischen Phasenübergangs

Wie von KISI et al. [23] und unabhängig davon von MARSHALL et al. [256] bereits beschrieben, ist mit sinkender Temperatur ein tetragonal-orthorhombischer Phasenübergang für mechanisch eingeschlossene  $\text{ZrO}_2$ -Kristallite zu erwarten. Folglich ist im Kontext des hier vorliegenden Kenntnisstands zu den elektrischen Eigenschaften dieser orthorhombischen Phase mit sinkender Temperatur ein AFE-FE Phasenübergang im reinen  $\text{ZrO}_2$  bzw. in  $\text{ZrO}_2$ -lastigen Stöchiometrien des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Systems denkbar.

Wie Abb. 4.32 (links) anhand einer Tieftemperaturmessung der P-E-Hysterese zeigt, ist eine Abkühlung des reinen  $\text{ZrO}_2$  auf 70 K jedoch noch nicht ausreichend um eine derartige AFE-FE-Transformation vollständige zu induzieren. Nichtsdestotrotz ist wie Abb. 4.32 (rechts) weiter zeigt mit sinkender Temperatur bereits eine Abnahme der rückschaltenden Koerzitivfelder ( $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ) und folglich eine Erhöhung der Stabilität der FE-Phase zu beobachten. Im Falle des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxids verschiebt sich diese AFE-FE Phasengrenze mit zunehmenden  $\text{HfO}_2$ -Gehalt in Richtung RT und darüber hinaus. Betrachtet man demzufolge eine bereits bei RT geringfügige Anteile der FE-Phase enthaltene Zusammensetzung, so ist ein vollständigen AFE-FE-Übergang mit sinkender Temperatur zu beobachten. Abb. 4.32 (rechts) zeigt dies anhand einer Tieftemperatur Messung der  $\text{Hf}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$ -Zusammensetzung.

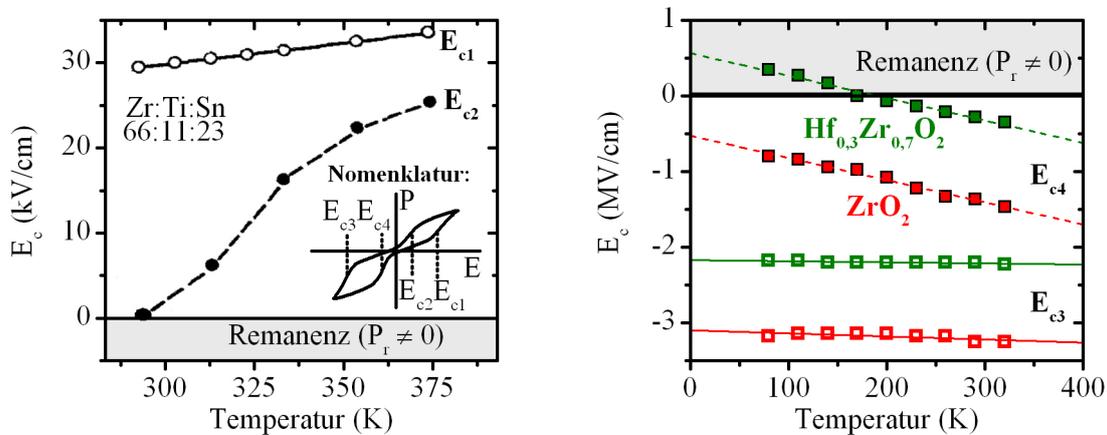


**Abbildung 4.32:** (links) P-E-Hysterese und zugehörige Ladungsströme des reinen  $\text{ZrO}_2$  bei 70 K und einer Schichtdicke von 9 nm. (rechts) Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese des reinen  $\text{ZrO}_2$  und des  $\text{Hf}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$  Mischoxids von 230 bis 80 K bei einer Schichtdicke von 9 nm.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieses temperatur- und zusammensetzungsabhängigen AFE-FE Phasenübergangs offenbart sich bei einer genaueren Betrachtung der hin- und rückschaltenden Koerzitivfeldstärken der AFE-Phase. Abb. 4.33 stellt erneut das als Referenzsystem genutzte PLZST-System (links, [305]) dem in dieser Arbeit untersuchte  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxid (rechts) gegenüber. Angelehnt an die in Abb. 4.33 (links) gegebene Nomenklatur ist deutlich zu erkennen, dass die Koerzitivfeldstärken der AFE-Phase unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Während die hinschaltenden Koerzitivfelder ( $E_{C1}$ ,  $E_{C3}$ )

nahezu konstant bleiben, nehmen die rückschaltenden Koerzitivfelder ( $E_{C2}$ ,  $E_{C4}$ ) mit sinkender Temperatur und einer damit verbundenen Annäherung an die FE-Phase kontinuierlich ab. Letztendlich kommt es zu einer Polaritätsänderung der rückschaltenden Koerzitivfelder oder in anderen Worten zu einer Ausbildung remanenter Polarisierung und ferroelektrischen Verhaltens.

Wie die Extrapolation des rückschaltenden Koerzitivfeldes  $E_{C4}$  im reinen  $\text{ZrO}_2$  zeigt, ist jedoch für die hier vorliegenden Proben auch für den hypothetischen Fall von Null Kelvin noch keine remanente Polarisierung bzw. FE-Phase zu erwarten. Bezugnehmend auf den in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Anteil der Oberflächenenergie an der Phasenstabilität, wäre mit steigender Schichtdicke bzw. Korngröße jedoch auch in reinem  $\text{ZrO}_2$  eine FE-Phase denkbar. Eine derartige Versuchsreihe sollte daher Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

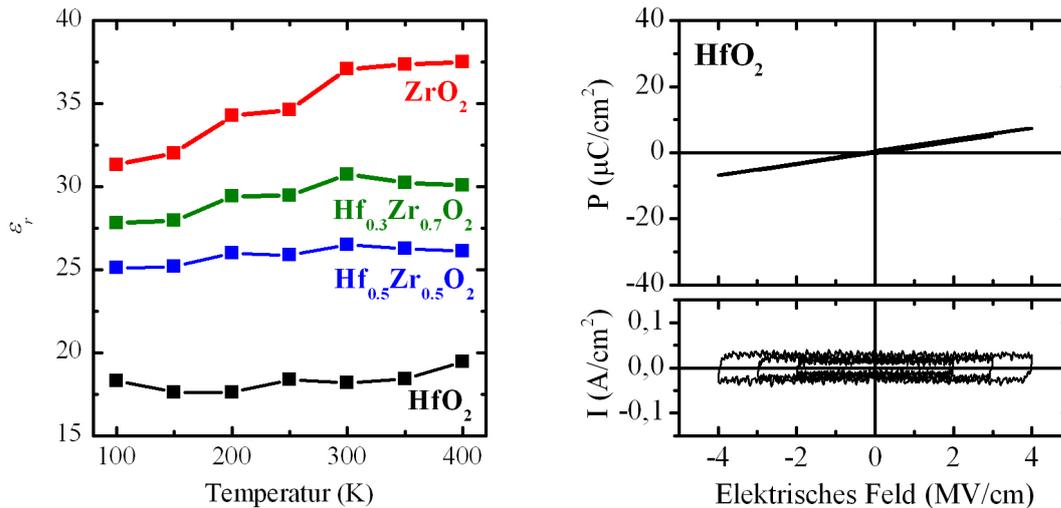


**Abbildung 4.33:** (links) Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärken des Referenzsystems PLZST für eine 66:11:23 (Zr:Ti:Sn) AFE-Stöchiometrie (reproduziert aus [305]). (rechts) Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärken des AFE- $\text{ZrO}_2$ - und des AFE-FE- $\text{Hf}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$ . Ein Übertritt der Koerzitivfeldstärke in den grau-unterlegten Bereich kennzeichnet die beginnende Stabilisierung einer remanenten Polarisierung bzw. eines FE-Phasenanteils.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Mischoxids ist in Abb. 4.34 (links) dargestellt. Wie auch bereits für das  $\text{Si:HfO}_2$ -System (vgl. Abb. 4.14, rechts) ist der Temperaturbereich der Messung zwar groß genug um die FE-AFE Transformation abzubilden, die Maximaltemperatur des Messaufbaus jedoch nicht ausreichend um auch einen AFE-PE Phasenübergang zu induzieren. Eine genauere Untersuchung der bei der CURIE-Temperatur zu erwartenden Maximierung der Permittivität ist folglich auch für das Mischoxid nicht möglich.

Nichtsdestotrotz ist für das reinen  $\text{ZrO}_2$  bereits ein steilerer Anstieg der Permittivität zu beobachten. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme einer zusammensetzungsabhängigen CURIE-Temperatur des  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Systems. Das bereits bei Raumtemperatur vollständig in der AFE-Phase befindliche  $\text{ZrO}_2$  ist demnach näher an der CURIE-Temperatur und zeigt folglich einen steileren Verlauf der Permittivität. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass, wie in der theoretischen Vorhersage der Antiferroelektrika von KITTEL [41] bereits angemerkt, der antiferroelektrische CURIE-Punkt im Gegensatz zum ferroelektrischen CURIE-Punkt nicht notwendigerweise mit einem starken Anstieg der Dielektrizitätskonstante verbunden sein muss und sich auch in einem flachen kontinuierlichen Übergang äußern kann.

Abschließend zeigt Abb. 4.34 (links), dass für eine Abkühlung des bereits bei Raumtemperatur paraelektrischen  $\text{HfO}_2$  weder eine feldinduzierte noch eine permanente Änderung der dielektrischen Eigenschaften zu beobachten ist. Ein direkter monoklin-orthorhombischer



**Abbildung 4.34:** (links) Temperaturabhängigkeit der Permittivität des reinen  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  sowie der Mischoxide  $\text{Hf}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$  und  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  von 100 bis 400 K bei einer Schichtdicke von 9 nm. (rechts) P-E-Hysterese und zugehörige Ladungsströme des reinen  $\text{HfO}_2$  bei 70 K.

Phasenübergang ist demnach im hier betrachteten Temperaturbereich von RT bis 70 K nicht zu beobachten. Ein derartiger Übergang wurde in der Literatur bisher auch nicht beschrieben und widerspräche der Modellvorstellung einer tetragonal-monoklinen bzw. der alternativ ablaufenden tetragonal-orthorhombischen Phasentransformation mit sinkender Temperatur. Die monokline Phase ist, sobald erreicht, thermodynamisch stabil und erstreckt sich über den gesamten Tieftemperaturbereich des Phasendiagramms.

### 4.3 Ferroelektrizität in $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten mittels trivalenter Dotierung

Das in Abschnitt 4.2 thematisierte Mischoxid aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  bildet einen starken Kontrast zu dem lediglich geringfügig dotierten  $\text{Si}:\text{HfO}_2$ -System aus Abschnitt 4.1. Der in dieser Arbeit erbrachte Nachweis der Ferroelektrizität in  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  ermöglicht damit bereits eine stark verallgemeinerte Interpretation dieses nun nicht mehr allein mit dem Siliziumdotanden verknüpften Phänomens. Eine graduelle Stabilisierung der Hochtemperaturphasen im ansonsten monoklinen  $\text{HfO}_2$  führt in beiden Systemen zur Ausbildung der FE-Phase.

Wie Tab. 3.1 zeigt kann eine derartige Phasenstabilisierung jedoch durch eine Vielzahl von Dotanden im  $\text{HfO}_2$  erreicht werden und kann demzufolge als allgemeine Vorgehensweise für das Erreichen der FE-Phase zur Überprüfung gestellt werden. Eine genauere Untersuchung weiterer, vom Silizium jedoch deutlich unterscheidbarer Stabilisatoren der Hochtemperaturphasen im  $\text{HfO}_2$  erscheint daher als nächster logischer Schritt. Das im Gegensatz zum tetravalenten Siliziumion, trivalente und fast doppelt so große Yttriumion erfüllt dieses Kriterium der Unterscheidbarkeit vom Silizium genau wie das ebenfalls trivalente, aber nur halb so große Aluminiumion. Kann der Nachweis ferroelektrischen Verhaltens auch in diesen, dem  $\text{Si}:\text{HfO}_2$  und  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  strukturell eng-verwandten, Systemen erbracht werden, erlaubt dies die Definition einer neuen Klasse  $\text{HfO}_2$ -basierter Ferroelektrika.

### 4.3.1 Strukturelle und elektrische Charakterisierung des Y:HfO<sub>2</sub>-Systems

Das Y:HfO<sub>2</sub>-System ist aufgrund seiner engen Verwandtschaft zu der populären Keramik Y:ZrO<sub>2</sub> (YSZ) von allen in dieser Arbeit vorgestellten Systemen das bisher bestuntersuchte. Das Yttrium zählt dabei zu der am häufigsten angewendeten Gruppe der großen, trivalenten Dotanden und wird zur Stabilisierung der kubischen Phase im HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> eingesetzt. Wenngleich eine Überprüfung der ferroelektrischen Eigenschaften des Y:HfO<sub>2</sub> erstmalig in dieser Arbeit vorgenommen wird, so zeigen diese Untersuchungen jedoch viele interessante Parallelen zu bereits publizierten Daten auf und liefern eine mögliche, bisher übersehene Interpretation der dort gemachten Beobachtungen.

#### Struktureller und elektrischer Nachweis der ferroelektrischen Phase mit und ohne abdeckende Metallelektrode

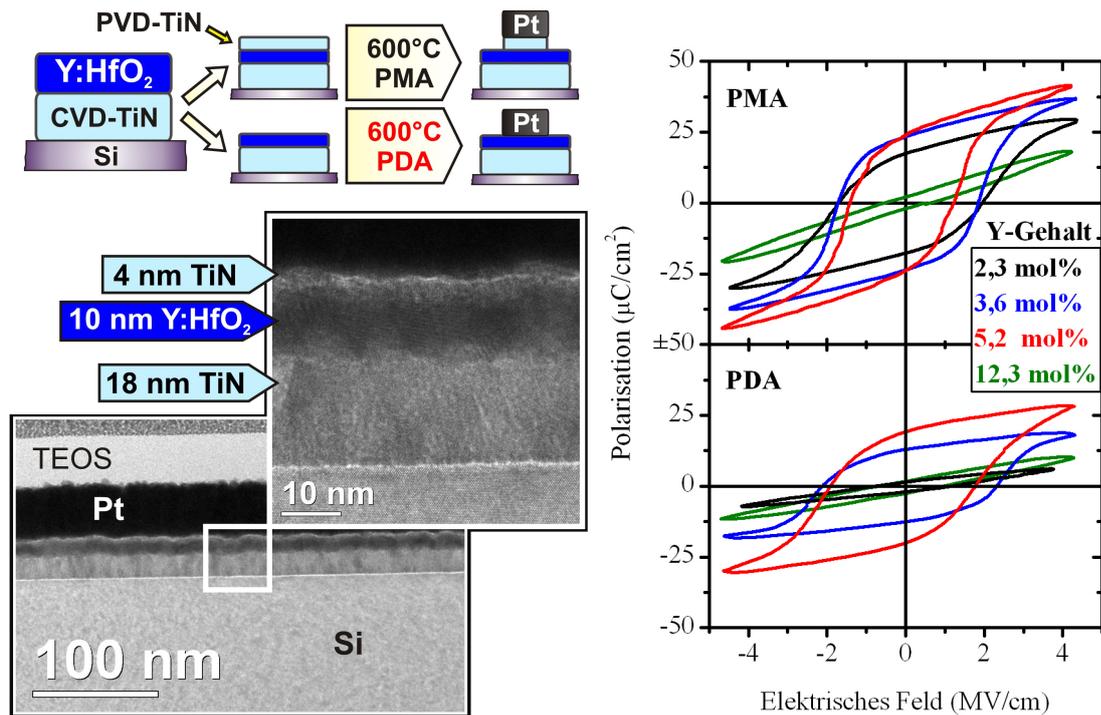
Der für Si:HfO<sub>2</sub> bzw. HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> in mehreren Teilaspekten gezeigte strukturelle und elektrische Nachweis der ferroelektrischen Phase sowie die Untersuchung des Einflusses der abdeckenden Metallelektrode wird im hier vorliegenden Fall des Y:HfO<sub>2</sub>-Systems zusammenfassend behandelt. Weitere Details zu dem FE-Verhalten des Y:HfO<sub>2</sub>-Systems können den zugehörigen Veröffentlichungen entnommen werden [260, 306].

Abb. 4.35 (links) zeigt zunächst den aus einer PMA- und einer PDA-Variante bestehenden Prozessfluss der für die elektrische Charakterisierung genutzten MIM-Kondensatoren. Wie Abb. 4.35 (links) anhand der TEM-Querschnittsaufnahmen des Schichtstapels weiter zeigt, ist in Übereinstimmung mit Abschnitt 3.2.3 eine thermischen Nachbehandlung bei 600 °C ausreichend um eine polykristalline Struktur der 10 nm dünnen Y:HfO<sub>2</sub>-Schicht zu realisieren. Abweichend von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen wurde eine dünne TiN-Elektrode mittels PVD aufgebracht. Gemäße den Ausführungen in Abschnitt 4.1.4 ist damit eine zusätzliche Stabilisierung der Hochtemperaturphasen zu erwarten.

Abb. 4.37 (rechts) zeigt eine Gegenüberstellung der an der PMA- und PDA-Prozessvariante der Y:HfO<sub>2</sub>-Kondensatoren gemessenen P-E-Hysteresen. In beiden Fällen ist die Stabilisierung einer FE-Phase eindeutig nachweisbar. Ergänzend dazu zeigt Abb. 4.36 (links), dass wie auch für das Si:HfO<sub>2</sub>- und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-System eine klare Abgrenzung der ferroelektrischen Polarisationsumkehr von statischen Leckströmen vorgenommen werden kann. Das für FE-Kondensatoren typische Durchlaufen ungesättigter P-E-Hysteresen bei kleinen Spannungsamplituden sowie eine zu den Koerzitivfeldstärken korrelierte Kleinsignal-Kapazitätsantwort kann für das Y:HfO<sub>2</sub> ebenfalls demonstriert werden (Abb. 4.36, rechts).

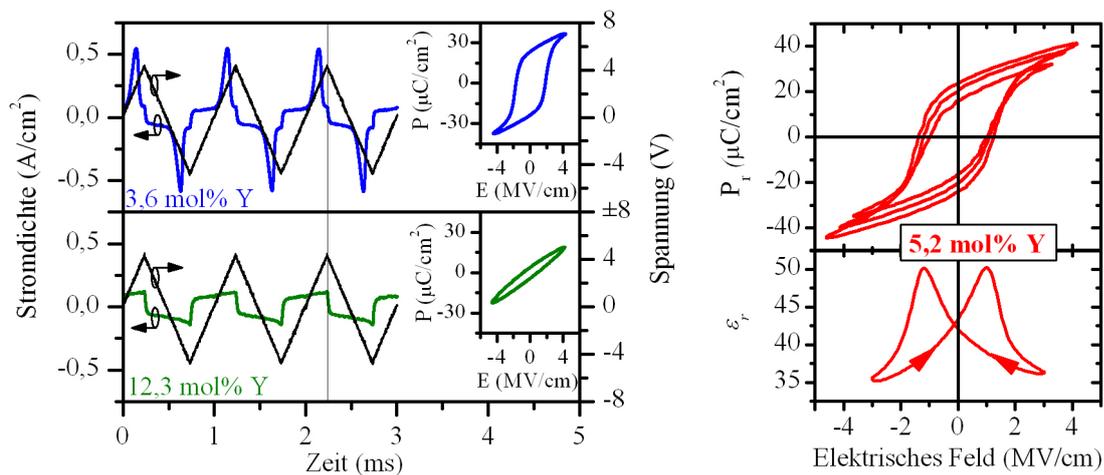
Wie Abb. 4.35 (rechts) und die zusammenfassende Darstellung in Abb. 4.37 (links) jedoch weiter zeigen, ist die Stabilität der ferroelektrischen Phase für eine PMA-Prozessierung über einen größeren Dotierbereich stabil sowie zu kleineren Dotierkonzentrationen verschoben. Diese Beobachtung korreliert zu dem ebenfalls in Abb. 4.37 (links) dargestellten Verlauf der Permittivität und des monoklinen Phasenanteils<sup>11</sup>. Wie auch für die Materialsysteme Si:HfO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> gezeigt, ist die remanente Polarisation nach Beendigung des monoklinen Phasenübergangs maximiert, während die weiter ansteigende Dielektrizitätszahl die zwischen monokliner und Hochtemperaturphase liegende Permittivität der FE-Phase kennzeichnet. Gemäß dem in Abschnitt 4.1.4 aufgezeigten Modell bewirkt der Einsatz einer TiN-Verkapselung (PMA-Varianten) eine Parallelverschiebung dieses Phasenübergangs zu kleine-

<sup>11</sup>Die Auswertung des monoklinen Phasenanteils erfolgte dabei anhand der in Abb. 3.17 dargestellten GI-XRD-Messungen gemäß der in Abschnitt 4.1.2 geschilderten Methodik.



**Abbildung 4.35:** (links) Schematische Darstellung des PMA/PDA Prozessflusses und TEM-Querschnittsaufnahmen der Y:HfO<sub>2</sub>-MIM-Kondensatoren. (rechts) Gegenüberstellung der aus PMA- und PDA-Prozessierung resultierenden P-E-Hysterese in Abhängigkeit von der Yttriumdotierung.

ren Yttriumkonzentrationen. Diese Verschiebung kann sowohl strukturell, als auch elektrisch für einen Vergleich der PMA- und PDA-Proben beobachtet werden.



**Abbildung 4.36:** (links) Stromantwort eines mit 3,6 mol% bzw. 12,3 mol% Yttrium dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Kondensators auf eine angelegte Sägezahnspannung sowie die zeitliche Integration dieser Be- und Entladeströme zu P-E-Hysteresen. (rechts) P-E-Hysteresen in Abhängigkeit von der maximal durchlaufenen Spannungsamplitude und Kleinsignal-C-E-Messung eines mit 5,2 mol% Yttrium dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Kondensators.

Anders als für die bisher untersuchten Materialsysteme ist jedoch mit weiter ansteigender Dotierkonzentration bzw. Stabilität der Hochtemperaturphasen kein Übergang in eine AFE-Phase zu beobachten. Für Dotierkonzentrationen größer 8 mol% Yttrium ist lediglich

lineares dielektrisches Verhalten nachweisbar. Wie Abb. 4.36 (links) zeigt, ist die trotz allem geringfügige Öffnung der P-E-Hysterese der mit 12,3 mol% Yttrium dotierten Probe auf Leckstromartefakte bei maximaler Anregungsspannung zurückzuführen. Die ebenfalls wieder abnehmende Permittivität des Materials lässt sich durch eine Linearkombination der dielektrischen Eigenschaften des HfO<sub>2</sub> und des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklären. Das heißt wird die für einen vollständige Stabilisierung der Hochtemperaturphasen nötige Yttriumkonzentration überschritten, so erniedrigt sich die Permittivität des Gesamtsystems (ALD-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\epsilon_r \sim 10 - 12$ , [209, 307]).

Die in Abb. 4.37 (rechts) dargestellte GI-XRD Analyse der Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten liefert weiteren Aufschluss bezüglich des strukturellen Ursprungs der FE-Phase und dem Ausbleiben des FE-AFE-Phasenübergangs. Die Gegenüberstellung der PMA- und PDA-Prozessvarianten zeigt dabei zunächst den bereits aus Abb. 4.37 (links) ersichtlichen Einfluss der abdeckenden Elektrode während der Kristallisation. Für eine noch nicht ausreichende Stabilisierung durch den Dotanden ist für eine Kristallisation ohne abdeckende Metallelektrode ein deutlich höherer monokliner Phasenanteil und folglich auch ein geringerer FE-Phasenanteil zu beobachten. Dies ist für die mit 2,3 mol% bzw. 3,6 mol% dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten der Fall und korreliert mit der geringeren remanenten Polarisierung dieser Proben.

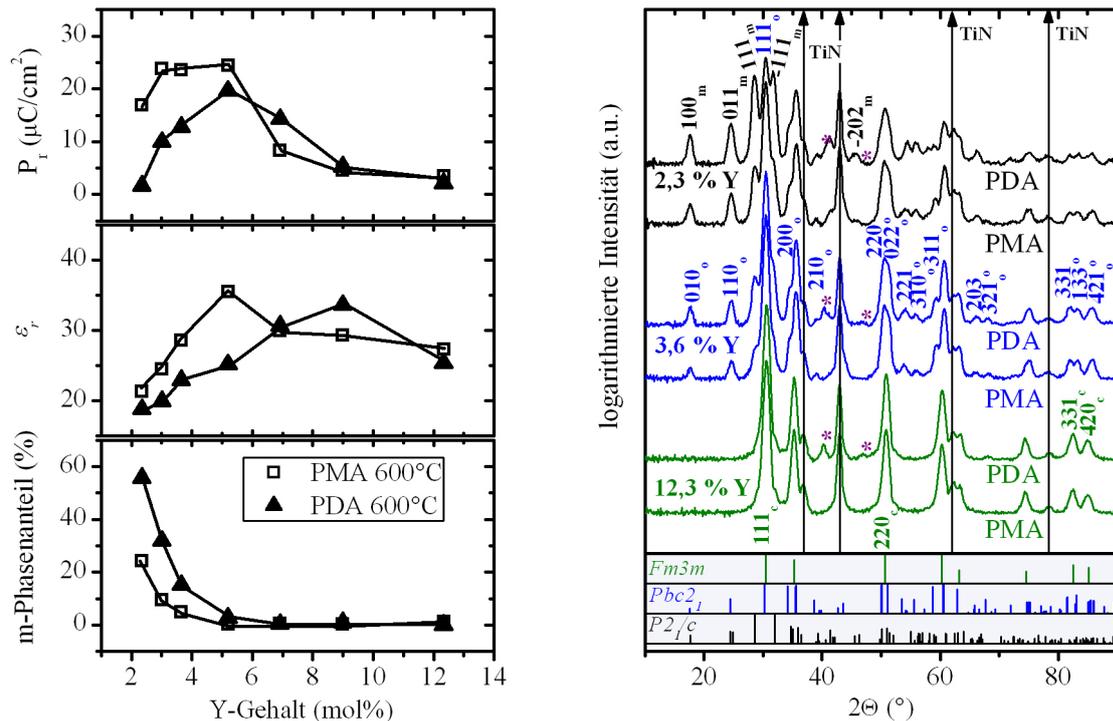
Die hohe remanente Polarisierung der mit 3,6 mol% Yttrium dotierten PMA-Probe lässt demzufolge den höchsten Anteil der FE-Phase vermuten. Wie die Analyse des ebenfalls in Abb. 4.37 (rechts) gezeigten Röntgendiffraktogramms dieser Probe zeigt, ist anhand der Referenzprofile eine hohe Übereinstimmung mit der orthorhombischen *Pbc2<sub>1</sub>*-Phase zu erkennen. Diese auch bereits im Si:HfO<sub>2</sub> (Abschnitt 4.1.2) und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Abschnitt 4.2.2) identifizierte Phase, wird folglich auch im Y:HfO<sub>2</sub>-System als strukturelle Ursache der ferroelektrischen Eigenschaften vermutet.

Entsprechend der geringeren remanenten Polarisierung lassen die Röntgendiffraktogramme der mit 2,3 mol% dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten neben monoklinen Anteilen nur einen geringen *Pbc2<sub>1</sub>*-Phasenanteil erkennen, während die als paraelektrisch identifizierte und mit 12,3 mol% Yttrium dotierten Proben gar keinen orthorhombischen Phasenanteil mehr aufweisen. Ein Abgleich mit dem Referenzprofil zeigt, dass diese hochdotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten stattdessen eine kubische Struktur aufweisen.

Anders als für den monoklin-orthorhombisch-tetragonalen Phasenverlauf des Si:HfO<sub>2</sub>- und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-System liegt im Y:HfO<sub>2</sub>-System folglich eine monoklin-orthorhombisch-kubische Phasenabfolge vor. Damit bestätigt sich die Annahme, dass das Auftreten der AFE-Phase bzw. eine feldinduzierte Transformation in die FE-Phase an den tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang in diesen Systemen geknüpft ist. Das Ausbleiben dieser elektrischen Charakteristik im Y:HfO<sub>2</sub>-System lässt vermuten, dass ein derartiger Übergang aus der kubischen Phase heraus nicht möglich ist.

Bezugnehmend auf die umfangreiche Literatur zu den strukturellen Eigenschaften des Y:HfO<sub>2</sub>-Systems ist eine tetragonale Phase im Übergangsbereich zwischen monokliner und kubischer Phase jedoch nicht ausgeschlossen. So beschreiben beispielsweise YASHIMA et al. [161] und FUJIMORI et al. [29] das Auftreten der metastabilen tetragonalen Modifikationen t' und t'' (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.2) zwischen 10 und 13 mol% Yttriumdotierung. Dieses tetragonale Phasengebiet wäre im hier vorliegenden Fall jedoch nachweislich sehr klein und wird durch die Schrittweite der Yttriumdotierung nicht erfasst. Ein auf die FE-Phase folgendes AFE-Übergangsgebiet wird folglich auch elektrisch nicht erfasst.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der bei beiden oben angeführten Autoren auftauchende und auch in weiteren Literaturstellen (bspw.. [308]) zu findende Hinweise darauf, dass mit steigendem Yttriumgehalt der monoklin zu tetragonale Phasenübergang nicht direkt erfolgt,



**Abbildung 4.37:** (links) Remanente Polarisation, Permittivität und monokliner Phasenanteil in Abhängigkeit von der Yttriumdotierung für PMA und PDA-Prozessierung der Y:HfO<sub>2</sub>-Kondensatoren (P-E 1 kHz / C-E 10 kHz). (rechts) GI-XRD an mit 2,3 mol%, 3,6 mol% und 12,3 mol% Yttrium dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Gegenübergestellt sind PMA- und PDA-Prozessierung. Die Berechnung der Referenzprofile der monoklinen  $P2_1/c$ , orthorhombischen  $Pbc2_1$  und kubischen  $Fm\bar{3}m$  erfolgte auf Basis der in Abb. 4.6 eingeführten Strukturdaten.

sondern über bisher nicht identifizierte Zwischenzustände stattfindet. Auf Basis der in dieser Arbeit vorliegenden elektrischen und strukturellen Datenlage ist anzunehmen, dass es sich bei einer dieser unbekanntenen und als  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bezeichneten Zwischenphasen um die als ferroelektrisch identifizierte orthorhombische Modifikation handelt.

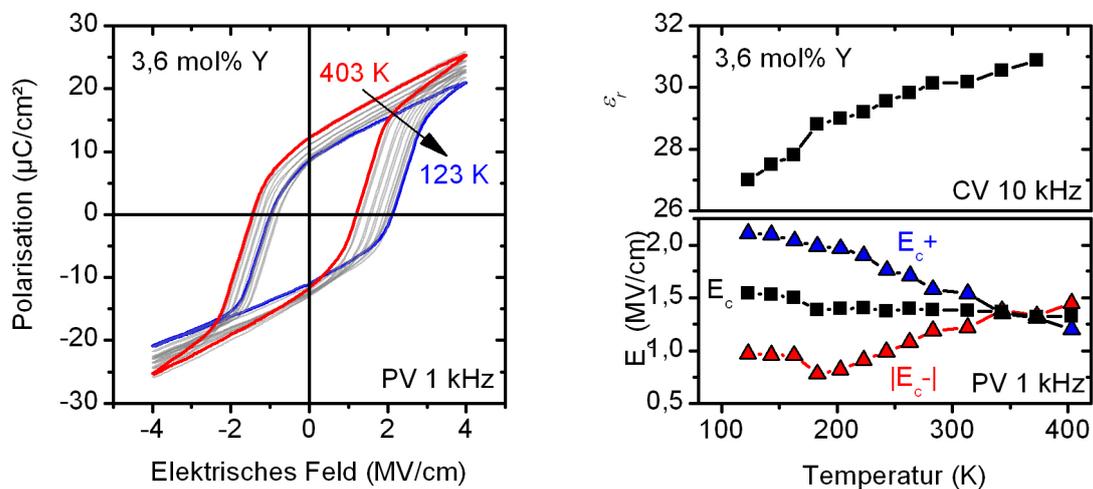
Diese Annahme wird durch Strukturuntersuchungen von RAUWEL und DUBORDIEU et al. [129, 131] unterstützt, die in noch nicht vollständig kubisch-stabilisierten Y:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten eine monoklin/orthorhombische Phasenmischung erkennen. Ein eindeutiger struktureller Nachweis gelingt allerdings auch hier nicht. Über eine umfassende elektrische Charakterisierung dieser Zwischenphasen wurde in der Literatur bisher nicht berichtet. Folglich ist nicht auszuschließen, dass ferroelektrisches Y:HfO<sub>2</sub> bereits mehrfach synthetisiert bzw. untersucht wurde.

Auch für eine Ytterbium- oder Gadoliniumdotierung des HfO<sub>2</sub> wurden die als  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bezeichneten Modifikationen am monoklin-tetragonalen Phasenübergang mittels RAMAN-Spektroskopie bereits nachgewiesen [161]. Das Auftreten ferroelektrischer Eigenschaften im Yb:HfO<sub>2</sub>-System erscheint daher als sehr wahrscheinlich. Der auf die Entdeckung des ferroelektrischen Y:HfO<sub>2</sub> folgende Nachweis einer FE-Phase in Gd:HfO<sub>2</sub> konnten von MÜLLER et al. [263] bereits erbracht werden und bestätigt den in dieser Arbeit beschriebenen Stabilisierungsmechanismus.

### Temperaturabhängigkeit des ferroelektrischen Phasenübergangs

Eine Grundvoraussetzung für den möglichen Einsatz des Y:HfO<sub>2</sub>-Systems in ferroelektrischen Speichern ist die Stabilität der FE-Phase über einen ausreichend großen Temperaturbereich. Abb. 4.38 (links) zeigt in diesem Zusammenhang die Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese eines mit 3,6 mol% dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Kondensators. Wie die P-E-Messungen zeigen, bleiben die FE-Eigenschaften der Dünnschicht über den gesamten Messbereich von 123 bis 403 K erhalten. In Übereinstimmung dazu zeigt die mit steigender Temperatur monoton ansteigende Permittivität in Abb. 4.38 (rechts), dass im hier abgedeckten Temperaturbereich kein Phasenübergang in eine nicht-polare Phase stattfindet.

Nichtsdestotrotz ist eine Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese in Abb. 4.38 (links) deutlich zu erkennen. Mit fallender Temperatur zeigt sich eine Verschiebung der P-E-Hysterese. Wie die Auftragung der Koerzitivfelder  $E_{c-}$  und  $E_{c+}$  sowie dem gemittelten  $E_c$  in Abb. 4.38 (rechts) zeigen, handelt es sich dabei hauptsächlich um eine Parallelverschiebung der P-E-Hysterese. Dieses mit fallender Temperatur auftretende Phänomen ist folglich qualitativ mit dem in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Imprintverhalten von Ferroelektrika vergleichbar. Trotz der identisch wiederholten P-E-Messungen und der nicht unerheblichen Zeitspanne die die kryostatische Messung benötigt, ist der hier auftretende Imprint jedoch kein rein zeitliches Phänomen. Um die hier beobachtete Verschiebung der Koerzitivfelder zu bewerkstelligen, wäre eine Haltezeit von mehreren Tagen notwendig (siehe dazu auch Abschnitt 5.1.2). Ein mit fallender Temperatur verstärkt auftretender Imprint wäre zudem äußerst ungewöhnlich, da in Ferroelektrika zumeist der gegenteilige Effekt beobachtet wird [309].



**Abbildung 4.38:** Temperaturabhängigkeit der P-E-Hysterese (links) sowie der Permittivität und des Koerzitivfeldes (rechts) eines mit 3,6 mol% Yttrium dotierten Y:HfO<sub>2</sub>-Kondensators.

Eine mögliche Erklärung für das in diesem Probensatz beobachtete Phänomen liefern BOETTGER et al. [310]. Thermisch aktivierte Defektdipole bzw. durch geladene Defekte gepinnte FE-Domänen können erst bei erhöhten Temperaturen durch ein äußeres Feld geschaltet werden und bilden folglich bei tiefen Temperaturen einen permanenten, jedoch nicht schaltbaren Anteil der Gesamtpolarisation. Im Bild eines Relaxor-Ferroelektrikums würde dies wiederum der charakteristischen Temperatur  $T_f$  entsprechen, unterhalb welcher sich die dann „eingefro-

renen” Defektdipole nicht mehr mit dem Feld ausrichten können und folglich die FE-Phase wieder destabilisieren ( [60] und Referenzen darin).

Als mögliche Ursache für das Auftreten derartiger Defektdipole kann der bezüglich des TiN-Depositionsverfahrens asymmetrische Aufbau der MIM-Kondensatoren angeführt werden. Aufgrund des Energieeintrags während des PVD-Prozesses ist eine bezüglich ihrer elektrischen Qualität anders geartete oberer Elektrodengrenzfläche denkbar. Dies würde das verstärkte Auftreten dieses Effektes in den hier vorliegenden Y:HfO<sub>2</sub>-Proben erklären. Diese Vermutung bleibt im Rahmen dieser Arbeit allerdings ohne Beweis.

### 4.3.2 Strukturelle und elektrische Charakterisierung des Al:HfO<sub>2</sub>-Systems

Im diesem, die Vorstellung der Materialsysteme abschließenden Abschnitt, wird die Dotierung des HfO<sub>2</sub> mit Aluminium strukturell und elektrisch näher untersucht. Neben einer weiteren Bestätigung des in dieser Arbeit vorgeschlagenen Stabilisierungsmechanismus der FE-Phase im HfO<sub>2</sub> können auch weitere Gründe genannt werden, die eine Untersuchung des Al:HfO<sub>2</sub>-Systems bezüglich dieser Eigenschaften motivieren.

Mit Blick auf die praktischer Anwendung des FE-HfO<sub>2</sub> ist die exzellente ALD-Tauglichkeit des Aluminiumpräkursors (TMA) und dessen weite Verbreitung in der Mikroelektronik (u.a. auch bei der Erzeugung von Al:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten [147, 148, 311]) zu nennen. Sie ist eine Versicherung dafür, dass für eine spätere Umsetzung in der Fertigung die Dotierstoffhomogenität über großflächige Substrate oder auch dreidimensionale Strukturen beherrschbar bleibt. Im Sinne einer ausreichend hohen Ausbeute funktionierender Bauelemente ist dies zwingend erforderlich, da nur so die FE-Phase stabil reproduzierbar werden kann. Das erst bei hohen Temperaturen kristallisierende Al:HfO<sub>2</sub>-System ergänzt demzufolge das ebenfalls gut beherrschbare, jedoch aufgrund seiner niedrigen Kristallisationstemperatur weniger temperaturstabile HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System.

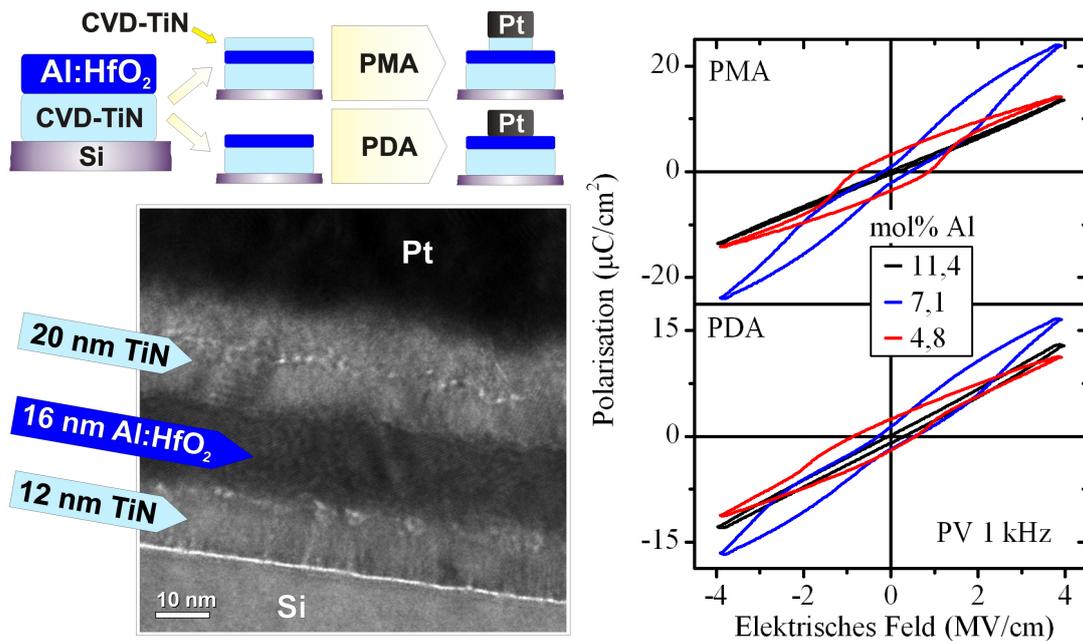
Einen weiteren interessanten Aspekt der Aluminiumdotierung und der damit hervorgerufenen Stabilisierung der Hochtemperaturphasen des HfO<sub>2</sub> zeigt der Vergleich zu den weiteren, in dieser Arbeit behandelten Systemen auf. Wie auch der in Abschnitt 4.3.1 behandelte Yttriumdotand, ist auch das Aluminium trivalent und damit ein Stabilisator der kubischen Phase. Der Ionenradius des Aluminiums gleicht jedoch dem des kleinen und tetravalenten Siliziumions und weist damit Parallelen zu dem in Abschnitt 4.1 behandelten Si:HfO<sub>2</sub>-System auf. Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits erläutert, wird für diesen Spezialfall daher ein deutliches, tetragonales Phasengebiet vermutet. Erst mit weiter steigendem Dotiergehalt ist ein auf der Aliovalenz des trivalenten Aluminium basierender Stabilisierungsmechanismus der kubische Phase zu erwarten.

### Elektrischer Nachweis und strukturelle Charakterisierung des ferroelektrischen Phasenübergangs mit und ohne abdeckende Metallelektrode

Wie auch bereits für das Y:HfO<sub>2</sub>-System, wird der Nachweis der Ferroelektrizität im Al:HfO<sub>2</sub> hier verkürzt wiedergegeben und ist in diesem Abschnitt zusammengefasst. Weitere Details bezüglich des FE-Verhaltens des Al:HfO<sub>2</sub>-Systems sind den entstandenen Veröffentlichungen bzw. weiterführenden Arbeiten zu entnehmen [261, 312, 313].

Die elektrische und strukturelle Charakterisierung des Al:HfO<sub>2</sub>-Systems erfolgte anhand von MFM-Kondensatoren, deren thermische Nachbehandlung entweder in Form eines PDA oder eines PMA durchgeführt wurde (Abb. 4.39, links). Wie anhand der ebenfalls in Abb. 4.39

(links) gezeigten TEM-Querschnittsaufnahme einer PMA-Prozessierung zu erkennen ist, wurde dabei eine mittels ALD abgeschiedene (Abschnitt 3.2.1)  $\text{Al:HfO}_2$ -Schicht zwischen zwei  $\text{TiN}$  Elektroden eingebettet. Die gut zu erkennende, polykristalline Struktur der  $\text{Al:HfO}_2$ -Dünnschicht zeigt in Übereinstimmung mit den Untersuchungen zur Kristallisationstemperatur dieses Materials (Abschnitt 3.2.3), dass ein bei  $800\text{ °C}$  für  $20\text{ s}$  durchgeführter PMA ausreicht um eine vollständige Kristallisation herbeizuführen. Die umfassendste elektrische und strukturelle Charakterisierung des  $\text{Al:HfO}_2$ -Systems wurde für eine Schichtdicke von  $16\text{ nm}$  durchgeführt. Die Auswirkungen einer Schichtdickenreduktion in den für diese Arbeit typischen Schichtdickenbereich von  $\sim 10\text{ nm}$  sowie einer Reduktion der thermischen Belastung während der Abscheidung der oberen  $\text{TiN}$ -Elektrode wird jedoch ebenfalls behandelt.



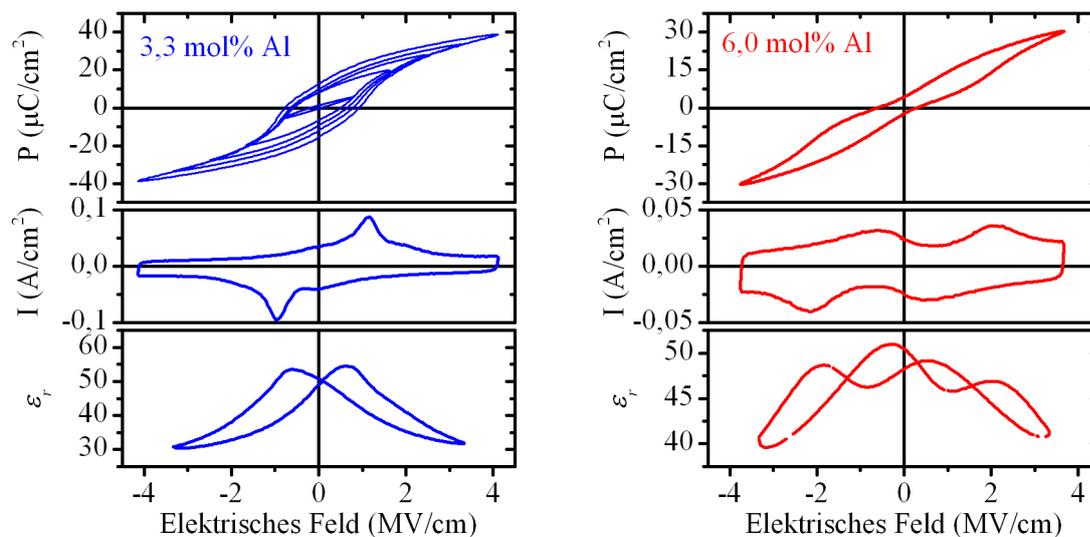
**Abbildung 4.39:** (links) Schematische Darstellung des PMA/PDA Prozessflusses und einer TEM-Querschnittsaufnahme eines  $\text{Al:HfO}_2$ -MFM-Kondensators. (rechts) Gegenüberstellung der aus PMA- und PDA-Prozessierung resultierenden P-E-Hysterese in Abhängigkeit von der Aluminiumdotierung für eine Tempertemperatur von  $800\text{ °C}$ .

Eine Übersicht der für verschiedene Aluminiumkonzentrationen zu beobachtenden dielektrischen Eigenschaften der MFM-Kondensatoren ist sowohl für die PMA, als auch für die PDA-Prozessierung in Abb. 4.39 (rechts) gezeigt. Anhand der P-E Hysteresen ist dabei deutlich zu erkennen, dass für eine nur geringe Aluminiumdotierung ferroelektrisches Verhalten vorliegt. Analog zu der mit steigendem Siliziumgehalt bzw.  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt im  $\text{Si:HfO}_2$ - bzw.  $\text{HfO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -System beginnenden Einschnürung der P-E-Hysterese, zeigt auch das  $\text{Al:HfO}_2$ -System mit steigendem Aluminiumgehalt die Ausbildung einer Doppelschleife in seiner P-E Charakteristik. Mit weiter steigendem Aluminiumgehalt zeigt sich ein Übergang dieser AFE-Charakteristik in einen linearen P-E Zusammenhang, der folglich eine paraelektrische Struktur vermuten lässt. Wenngleich beeinflusst durch die in Abschnitt 4.1.4 beschriebene asymmetrische Probenkonfiguration der PDA-Proben, zeigen diese einen qualitativ vergleichbaren Verlauf der elektrischen Eigenschaften (Zusammenfassung der Ergebnisse in Abb. 4.43, links).

Wie Abb. 4.40 anhand der Stromantwort bei der P-E-Messung und der Kleinsignal-C-E eines FE- und eines AFE-Kondensators zeigt, ist auch im Falle des  $\text{Al:HfO}_2$ -Systems der auftretende Polarisierungseffekt klar von parasitären Leckströmen separiert und der charak-

teristische, zu den Koerzitivfeldern korrelierte Verlauf der Permittivität zu beobachten. Die FE-Phase im Al:HfO<sub>2</sub> ist dabei durch ein Koerzitivfeld im Bereich von 1 MV/cm und einer remanenten Polarisation von etwa 14  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (12 nm Schichtdicke) gekennzeichnet. Die hohe Übereinstimmung zu den Systemen Y:HfO<sub>2</sub>, Si:HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> im vergleichbaren Schichtdickenbereich, legt die Vermutung nahe, dass es sich im Falle der Aluminiumdotierung um eine weitere, alternative Möglichkeit handelt eine intrinsische FE-Phase des HfO<sub>2</sub> zu stabilisieren.

Weitere Parallelen zu den bereits behandelten Materialsystemen zeigen sich bei der Betrachtung der remanenten Polarisation, der Permittivität und des monoklinen Phasenanteils in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts (Abb. 4.41, links). Die Aluminiumkonzentration für die eine maximale remanenten Polarisation erreicht wird, ist auch im Al:HfO<sub>2</sub> System in einer aufsteigenden Flanke der Permittivität und am Ende des monoklinen Phasenübergangs zu beobachten (vgl. Y:HfO<sub>2</sub> Abb. 4.37, links; Si:HfO<sub>2</sub> Abb. 4.11; HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Abb. 4.24). So ist auch für das Al:HfO<sub>2</sub>-System davon auszugehen, dass die Permittivität der FE-Phase zwischen der der monoklinen und der der Hochtemperaturphasen angesiedelt ist. Des Weiteren ist in Übereinstimmung mit den strukturellen Untersuchungen der verwandten Systeme festzustellen, dass sich das FE-Phasengebiet direkt an die monokline Phasentransformation anschließt und erst mit einer weiteren Erhöhung der Dotierung eine Transformation in eine der Hochtemperaturphasen stattfindet.



**Abbildung 4.40:** P-E-Charakteristik, Stromantwort und Kleinsignal-C-E einer mit 3,3 mol% (links) und einer mit 6,6 mol% Al (rechts) dotierten FE- bzw. AFE-Al:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht (MFM-Kondensatoren, Schichtdicke 12 nm, 400 °C CVD-TiN, 750 °C PMA-Prozessierung)

Eine detaillierte, strukturelle Untersuchung mittels GIXRD kann neben der Ermittlung des monoklinen Phasenanteils auch über die weitere Phasenzusammensetzung wichtigen Aufschluss liefern. Betrachtet man lediglich die beiden Extreme, d.h. eine sehr niedrige und die höchste hier verwendete Aluminiumdotierung, so zeigt sich der von einem trivalenten Dotanden zu erwartende Stabilisierungsmechanismus. Ausgehend vom überwiegend monoklinen HfO<sub>2</sub> wird mit steigender Konzentration des Dotanden eine kubische Kristallstruktur stabilisiert.

Eine genauere Betrachtung der mittleren Dotierkonzentrationen zeigt jedoch, dass kein direkter monoklin-kubischer Phasenübergang stattfindet, sondern vielmehr Zwischenphasen

durchlaufen werden. Der in Abb. 4.41 (rechts) vergrößert dargestellte, charakteristische Bereich zwischen 80° und 90° 2 $\Theta$  zeigt dies besonders deutlich. Bei 4,8 mol% Al-Dotierung zeigen sich Anzeichen einer, der monoklinen Phase überlagerten, orthorhombischen *Pbc2<sub>1</sub>*-Phase (FE-Phase). Anschließend zeigen sich bis zu einer Aluminiumkonzentration von 8,5 mol% Anzeichen einer tetragonalen Phase (vgl. struktureller orthorhombisch-tetragonaler Übergang in Si:HfO<sub>2</sub> Abb. 4.6 ,4.7 und 4.8 sowie HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Abb. 4.28). Erst die maximale Dotierung mit 11,4 mol% zeigt eine rein kubische Struktur (vgl. Y:HfO<sub>2</sub>-System Abb. 4.41, rechts).

Es sei jedoch erwähnt, dass gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.1.2 die Unterscheidung der *P4<sub>2</sub>/nmc* mit hohem *c/a*-Verhältnis und der *Pbc2<sub>1</sub>* Raumgruppe nur bedingt möglich ist. Nichtsdestotrotz lassen der nur geringe FE-Phasenanteil (geringes P<sub>r</sub> der 16 nm Proben) und die in Abb. 4.41 (rechts) vergrößert wiedergegebenen Indizien einen diffusen, monoklin-orthorhombisch-tetragonal-kubischen Phasenübergang vermuten. Dies ist in Übereinstimmung mit dem elektrisch messbaren PE-FE-AFE-PE Phasenübergang des Al:HfO<sub>2</sub> Systems und bestätigt das bereits in Abschnitt 3.1.2 vermutete Durchlaufen eines tetragonalen Phasengebiets vor der endgültigen Stabilisierung der kubischen Phase.

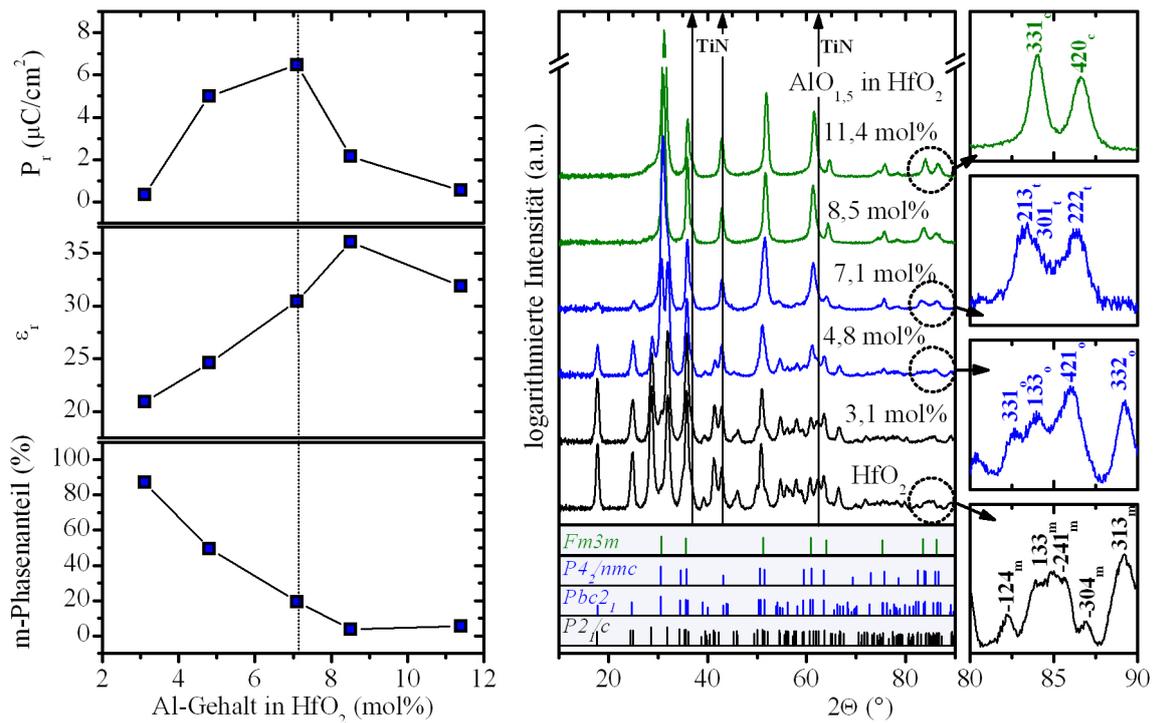
Speziell mit Blick auf die Korrelation zwischen dem PE-FE-AFE / monoklin-orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang im Si:HfO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-System und dem PE-FE-(AFE)-PE / monoklin-orthorhombisch-(tetragonal)-kubischen Phasenübergang im Y:HfO<sub>2</sub>-System ist das Al:HfO<sub>2</sub> System (kleiner, trivalenter Dotand) als dazwischen liegender Grenzfall von besonderem Interesse. Im Rahmen der hier gesammelten Erkenntnisse scheint eine Korrelation des AFE-Verhaltens und der tetragonalen Kristallstruktur sowie der PE-Charakteristik und der kubischen Phase äußerst wahrscheinlich. Eine weitere Aufklärung dieses Sachverhalts sowie ein eindeutiger strukturellen Nachweis der AFE-Phase machen weitere strukturelle Untersuchungen jedoch zwingend erforderlich.

#### **Der ferroelektrische Phasenübergang in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der thermischen Nachbehandlung**

Aufgrund der vergleichsweise hohen Kristallisationstemperatur der Al:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten spielt, wie auch im Si:HfO<sub>2</sub>-System, die thermische Nachbehandlung des Materialsystems eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der FE-Phase. Die in Abb. 4.42 zusammengefassten P-E-Hysteresen einer Dotiergehaltsvariation des Al:HfO<sub>2</sub> bei verschiedenen PMA-Temperaturen verdeutlichen diesen Zusammenhang.

Das nur geringe thermische Budget der TiN-Elektrodenabscheidung (450 °C) kann für geringe Aluminiumkonzentrationen bereits eine partielle Kristallisation des Materials herbeiführen, während höhere Aluminiumkonzentrationen die Al:HfO<sub>2</sub>-Schichten amorph halten. Entsprechend der amorphen bzw. nicht vollständig kristallinen Struktur und eines ungekapselften Kristallisationsvorgangs zeigen diese Filme keinen bzw. einen nur marginalen remanenten Polarisationsanteil in den P-E-Hysteresen.

Erst eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf 800 °C führt zu einer vollständigen Kristallisation und damit zur Ausbildung deutlicher FE- und für hohe Aluminiumdotierungen AFE-Hysteresen. Für eine weitere Erhöhung der PMA-Temperatur auf 1000 °C zeigt sich eine erhöhte Stabilität der FE-Phase bei gleicher Dotierkonzentration. Für die mit 7,1 mol% dotierte Al:HfO<sub>2</sub> wird dies besonders deutlich. Hier zeigt sich der Übergang eines stark ausgeprägten AFE-Verhaltens bei 800 °C zu einer FE-Hysterese bei 1000 °C PMA-Temperatur. Eine Zusammenfassung der entsprechenden P<sub>r</sub>-Werte ist in Abb. 4.43 (links) gegeben. Dieses



**Abbildung 4.41:** (links) Remanente Polarisierung, Permittivität und monokliner Phasenanteil 16 nm dicker Al:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Aluminiumdotierung (MFM-Kondensatoren, 1000 °C PMA-Prozessierung). (rechts) GI-XRD der selbigen Al:HfO<sub>2</sub>-Zusammensetzungserie. Das Diffraktogramm ausgewählter Proben ist zwischen 80° bis 90° 2 $\theta$  vergrößert dargestellt. Die Berechnung der Referenzprofile der monoklinen  $P2_1/c$ , orthorhombischen  $Pbc2_1$ , tetragonalen  $P4_2/nmc$  und kubischen  $Fm\bar{3}m$  Phase erfolgte auf Basis der in Abb. 4.6 eingeführten Strukturdaten.

auch im Si:HfO<sub>2</sub> beobachtete Verhalten ist vermutlich auf den mit steigender Temperatur erhöhten, transformierbaren monoklinen Phasenanteil zurückzuführen (vgl. Ausführungen in Abschnitt 4.1.3).

Wie ein für eine 8 nm Dünnschicht aufgenommener Datenpunkt in Abb. 4.43 (links) weiter zeigt nimmt auch die Schichtdicke des hier untersuchten Al:HfO<sub>2</sub>-Systems entscheidend Einfluss auf die Ausprägung der FE-Phasen. Die in Abb. 4.43 (rechts) dargestellten P-E-Hysteresen und Röntgendiffraktogramme zeigen deutlich, dass für eine nur geringe Beimischung von 3 mol% Al erst mit sinkender Schichtdicke die Stabilisierung der FE-Phase gegenüber der monoklinen PE-Phase möglich wird. Dieses Verhalten ist vor allem auf die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Einflussnahme der Schichtdicke/Korngröße auf die Phasenstabilität zurückzuführen. Demzufolge ist eine Reduktion der Schichtdicke in seiner Wirkung einer Erhöhung der Dotierung vergleichbar. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit einer im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Schichtdickenserie des Si:HfO<sub>2</sub>-Systems. Für eine detaillierte Ausführung dieses schichtdickenabhängigen Phänomens und der für Si:HfO<sub>2</sub> erhaltenen Ergebnisse sei an dieser Stelle jedoch auf die entstandenen Publikationen und weiterführenden Arbeiten verwiesen [314, 315].

Die signifikante Erhöhung der remanenten Polarisierung der in Abb. 4.43 (links) den 16 nm Proben gegenübergestellten 8 nm Probe lässt sich jedoch nicht alleine als Ursache einer schichtdickenabhängigen Phasenstabilität erklären. Wäre dies der Fall könnte die in dickeren Schichten auftretende FE-Phaseninstabilität durch eine Erhöhung der Dotierung kompensiert werden. Wie Abb. 4.43 (links) anhand der Variation des Aluminiumgehalts zeigt, ist

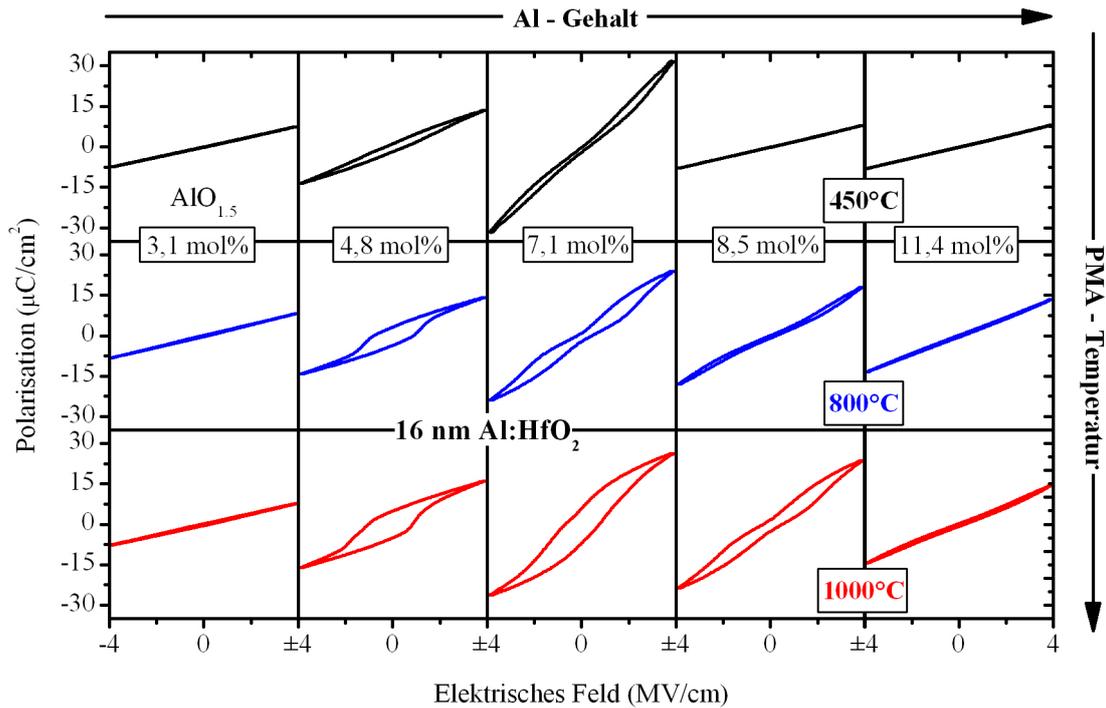


Abbildung 4.42: P-E Charakteristika 16 nm dicker  $\text{Al:HfO}_2$ -Dünnschichten in Abhängigkeit von der Al-Dotierung und der thermischen Nachbehandlung (MFM-Kondensatoren, PMA-Prozessierung).

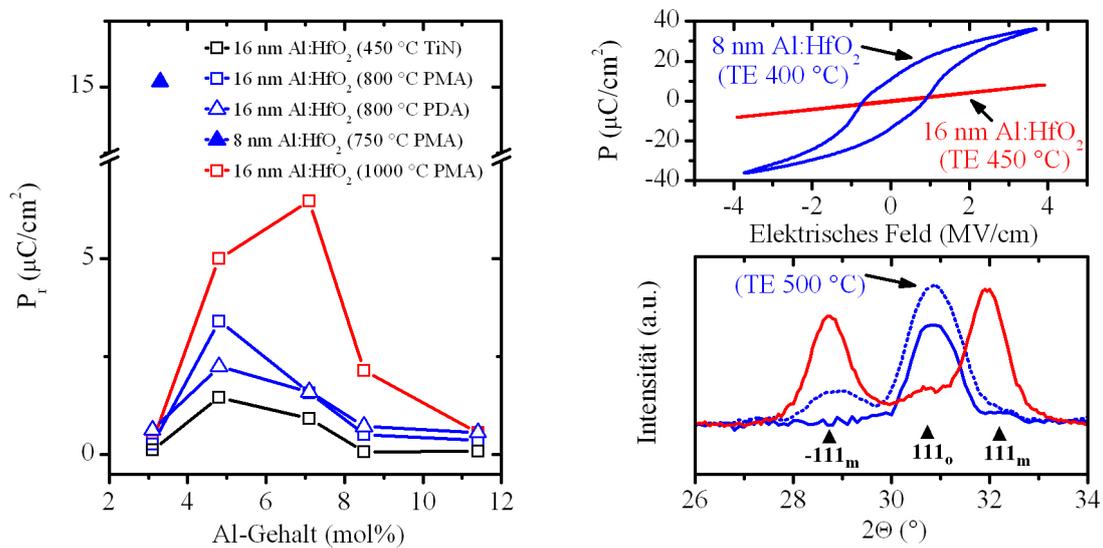


Abbildung 4.43: (links) Übersicht der erreichbaren remanenten Polarisation des  $\text{Al:HfO}_2$ -Systems in Abhängigkeit von der Schichtdicke, dem Aluminiumgehalt und der thermischen Nachbehandlung (MFM-Kondensatoren, PMA- und PDA-Prozessierung, CVD-TiN bei 450 °C/400 °C für 16/8 nm Schichten). (rechts) Gegenüberstellung der P-E-Charakteristika und GIXRD der 16 nm und 8 nm dicken  $\text{Al:HfO}_2$ -Dünnschichten mit 3 mol% Aluminiumbeimischung. Ein zusätzliches Diffraktogramm einer 8 nm Schicht mit einer bei 500 °C prozessierten abdeckenden CVD-TiN-Elektrode ist beigegefügt.

dies hier jedoch nicht zu beobachten. Vielmehr müssen an dieser Stelle auch die in Abb. 4.43 (rechts) beschriebenen Prozessvarianten der TiN-Elektrode und deren Auswirkung auf die Phasenzusammensetzung betrachtet werden.

Eine Halbierung der Schichtdicken von 16 auf 8 nm zeigt ungeachtet der Prozesstemperatur der TiN-TE (400 °C o. 500 °C Variante) eine signifikante Reduktion des monoklinen Phasenanteils bei gleicher Aluminiumkonzentration. Um jedoch eine vollständige Unterdrückung des monoklinen Phasenanteils bei gegebener Aluminiumkonzentration zu gewährleisten, ist, wie auch im Falle des Si:HfO<sub>2</sub> in Abschnitt 4.1.4 beobachtet, die Einflussnahme eines verkapselten Kristallisationsvorgangs erforderlich. Dies ist nur für eine ausreichend hohe Kristallisationstemperatur (niedrige Schichtdicke) bzw. eine ausreichend niedrige Prozesstemperatur der TiN-Elektrode realisierbar. Entsprechend gilt es eine partielle Kristallisation bei der TiN-Prozessierung wie im Falle der 16 nm Schichten zu vermeiden. Die 8 nm Al:HfO<sub>2</sub>-Schicht mit einer bei 400 °C prozessierten TiN-Elektrode kommt diesen Anforderungen am nächsten und zeigt demzufolge den niedrigsten monoklinen Phasenanteil und höchsten elektrisch aktiven FE-Phasenanteil.

### 4.4 Anwendungspotential der ferroelektrischen Phase und deren Phasenübergang

Ferro- und Antiferroelektrika werden wie in Abschnitt 2.1 bereits angeführt für eine Vielzahl elektrischer Bauelemente eingesetzt. Die auf ferroelektrischen Materialien beruhenden, nicht-flüchtigen 1T und 1T/1C Speicherlösungen bilden den zentralen Schwerpunkt dieser Arbeit (Kapitel 5) repräsentieren aber nur einen kleinen Anteil des gesamten Anwendungsspektrums ferroelektrischer Dünnschichten. Gelingt es mit den in dieser Arbeit vorgestellten Eigenschaften HfO<sub>2</sub>-basierter Dünnschichten eine neue Klasse von Dünnschichtferroelektrika zu etablieren, ist die Betrachtung weiterer Anwendungsfelder außerhalb dieser Speichertechnologien eine logische Ergänzung.

Es soll gezeigt werden, dass die Möglichkeit der ALD-Prozessierung und eine ferroelektrische Funktionalität im einstelligen Nanometerbereich nicht nur in der FRAM-Fertigung ein entscheidender Vorteil ist, sondern auch in anderen Bereichen neue Möglichkeiten eröffnet. Die im Folgenden vorgestellten Anwendungsfelder werden daher auf Basis der in dieser Arbeit beobachteten Eigenschaften der FE-HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten beurteilt.

Die Zusammenstellung beschränkt sich dabei jedoch auf einige Beispiele der elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der Ferroelektrika und lässt thematisch ferner liegende elektrooptische oder thermoelektrische Anwendungsfelder außen vor. Des Weiteren sei an dieser Stelle erwähnt, dass dies als Ausblick zu betrachten ist und kein Anspruch erhoben wird die vollständige Funktionalität dieser Konzepte nachgewiesen zu haben.

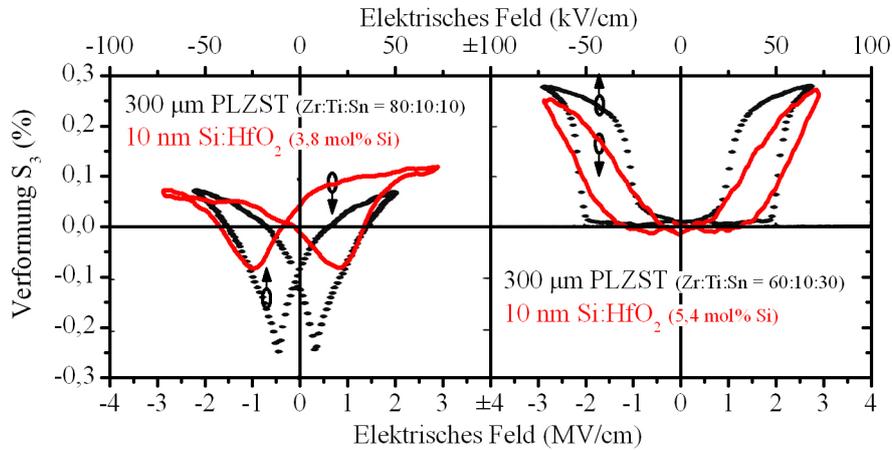
#### Elektromechanische Bauelemente

Piezoelektrische Volumenkeramiken, wie bspw. PZT bzw. dessen Modifikationen, repräsentieren einen wichtigen Baustein in der Fertigung moderner Sensorik und Aktorik [316]. Jedoch ist mit der auch in diesem Bereich stetig fortschreitenden Miniaturisierung gleichsam ein zunehmender Bedarf an piezoelektrischen Dünnschichten zu beobachten. So ermöglicht die Implementation dieser Schichten in MEMS die Erschließung neuer Anwendungsfelder, die eine starke Miniaturisierung bzw. eine direkte, mikroelektronische Integration erforderlich machen ([317] und Referenzen darin). Eine elektromechanische Funktionalisierung kann auf diese Weise auch dort erreicht werden, wo das Platzangebot oder auch der Kostenrahmen es bisher nicht zuließen.

Neben einer Vielzahl bereits demonstrierter Sensor- und Aktuatorfunktionen in MEMS ist speziell die unter das Schlagwort „energy harvesting“ fallende mechanische Rückgewinnung von Energie ein wichtiger Forschungsschwerpunkt der vergangenen Jahre [318]. Ein solches, energieautarkes System mit Hilfe einer CMOS-kompatiblen, dielektrischen Materialklasse zu bewerkstelligen wäre aus fertigungstechnischer Sicht durchaus vorteilhaft. Die hoch- $\epsilon$  Eigenschaften sowie die in Abschnitt 4.2.2 bereits demonstrieren piezoelektrischen Eigenschaften des FE-HfO<sub>2</sub>, erlauben den Einsatz des Materialsystems sowohl im Logikbereich (Gatedielektrikum energieeffizienter Transistoren) und in Energiespeichern (bspw. Dielektrikum in dreidimensional ausgeführten Superkondensatoren) des Systems, als auch bei der piezoelektrischen Umwandlung der mechanischen Energie selbst. Aus dieser Motivation heraus lohnt eine kurze, vergleichende Betrachtung der piezoelektrischen Eigenschaften der HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Anhand der in Abb. 4.4 (rechts) bereits angeführten elektromechanischen Eigenschaften des Si:HfO<sub>2</sub> konnte für die FE-Phase piezoelektrisches und für die AFE-Phase elektrostriktives Verhalten nachgewiesen werden. In beiden Fällen zeigt sich gemäß den aus den P-E-Hysteresen ablesbaren Koerzitivfeldstärken auch für die mechanische Auslenkung hysteretisches Verhalten.

Ein Vergleichbarer Übergang ist mit Erhöhung des Zr:Sn-Verhältnisses im PLZST-System zu beobachten [46]. Eine Gegenüberstellung der beiden Systeme wird möglich, betrachtet man nicht die absolute Auslenkung der DBLI-Messung, sondern die auf die Schichtdicke bezogene longitudinale Verformung  $S_3$  (Abb. 4.44). Wählt man diese Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass sich die Verformung des Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht in derselben Größenordnung wie die der PLZST-Dickschicht bewegt.



**Abbildung 4.44:** Gegenüberstellung der feldabhängigen, mechanischen Verformung  $S_3$  der FE-Phase (links) und der AFE-Phase (rechts) einer 10 nm dünnen Si:HfO<sub>2</sub>-Schicht (aus Abb. 4.4) und einer 300 µm PLZST-Keramik aus [46]

Eine Abschätzung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  der hier vorliegenden 10 nm dünnen, polykristallinen FE-HfO<sub>2</sub>-Schicht kann auf Basis der in Abb. 4.44 (links) gezeigten Daten gemäß Glg. 4.1 erfolgen.

$$d_{33} = \frac{E_{33}}{S_3} \quad (4.1)$$

Der auf diese Weise extrahierbare Maximalwert von  $d_{33}$  des FE-HfO<sub>2</sub> liegt bei 22 pm/V. Im Vergleich zu einer modifizierten PZT-Volumenkeramik mit einem  $d_{33}$  von 480 pm/V ist dieser Wert zunächst als verhältnismäßig gering einzustufen [316]. Berücksichtigt man jedoch die starke Degradation der FE-Eigenschaften in Perowskitsystemen und vergleicht diesen Wert

zu  $d_{33}$ -Messungen an PZT-Dünnschichten ( $d_{33} = 60$  pm/V bei 30 nm, 30 pm/V bei 12 nm, 11 pm/V bei 8 nm [319]), so wird deutlich, dass die elektromechanischen Eigenschaften des FE-HfO<sub>2</sub> in diesem Schichtdickenbereich annähernd vergleichbar sind.

Zieht man eine weitere Parallele zu der in Abb. 4.44 vergleichend aufgeführten Funktionskeramik PLZST, so lässt sich alternativ auch die AFE-Phase oder genauer der feldinduzierte FE-Phasenübergang in elektromechanischen Bauelementen einsetzen [46, 275]. In PLZST sowie auch in anderen Materialien mit AFE-FE Phasenübergang, ist dieser Übergang mit einer großen Volumenänderung des Kristalls verbunden. In PLZST ist dies der Übergang von einer dicht gepackten tetragonalen AFE-Phase in eine weitaus weniger kompakte rhomboedrische FE-Phase. Die aus dieser Volumenänderung folgende elektromechanische Auslenkung kann die der piezoelektrischen FE-Phase des PZT sogar deutlich übersteigen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der in dünnen Schichten zwar stark abnehmenden piezoelektrischen Aktivität des PZT, der aber konstant bleibenden Volumenänderung des FE-AFE Phasenübergangs. Seit Mitte der 90er Jahre werden daher verstärkt auch derartige AFE-FE-Phasenumwandlungsmaterialien für Aktuatoranwendungen untersucht.

Vergleicht man die Auslenkungsamplituden des FE- und AFE-HfO<sub>2</sub> in Abb. 4.44, so lässt sich auch im hier untersuchten System eine erhöhte Auslenkung der AFE-Schicht gegenüber der FE-Schicht beobachten. Legt man des Weiteren die Mechanik des Phasenumwandlungsmechanismus des PLZST zu Grunde ist auch für den AFE-FE-Phasenübergang in Si:HfO<sub>2</sub>, Al:HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> eine derartige Volumenänderung nur durch einen feldinduzierten Phasenübergang erklärbar. Folglich erscheint es sinnvoll in weiterführenden Arbeiten diesen Übergang hinsichtlich eines vergleichbaren Anwendungspotentials näher zu charakterisieren.

#### **Nicht-lineare Ladungsspeicherung und -entladung in antiferroelektrischen Kondensatoren**

Betrachtet man den im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutierten elektrisch induzierten Phasenübergang von einer AFE-Phase zu einer FE-Phase aus einem energetischen Blickwinkel, so wird deutlich, dass dieser Übergang bzw. die resultierende nicht-lineare Ladungskennlinie des Kondensators dazu genutzt werden kann Energie reversibel zu speichern und wieder freizugeben. Derartige Bauelemente kommen immer dann zum Einsatz wenn die kapazitive Speicherung hoher Energiedichten bzw. hohe, gepulste Entladungsströme benötigt werden. Dies ist bspw. bei Entkopplungs-Kondensatoren, aber auch in Blitzlichtlampen, Defibrilatoren oder auch Detonatoren der Fall [275, 292, 320].

Für die Beurteilung der Energiespeicherdichte eines AFE-Kondensators ist die für gewöhnlich bei der Charakterisierung von Dünnschicht-Kondensatoren genutzte Kleinsignal-C-E-Messung jedoch nicht ausreichend. Wie im Verlauf dieses Kapitels anhand der untersuchten AFE- und FE-HfO<sub>2</sub> Materialien gezeigt, beinhaltet eine derartige Messung zwar Indizien der Domänenbewegung dieser Materialien, repräsentiert jedoch nicht das tatsächliche DC- bzw. AC-Verhalten bei großer Amplitude. Die tatsächliche Auswirkung der elektrisch schaltbaren Dipole in der FE-Phase bzw. der im AFE-Fall elektrisch induzierbaren FE-Domänen, zeigt sich erst in der mit großen Amplituden durchgeführten P-E-Messung und deren als quasi-statische C-E-Messung interpretierbaren Ableitung nach dem elektrischen Feld.

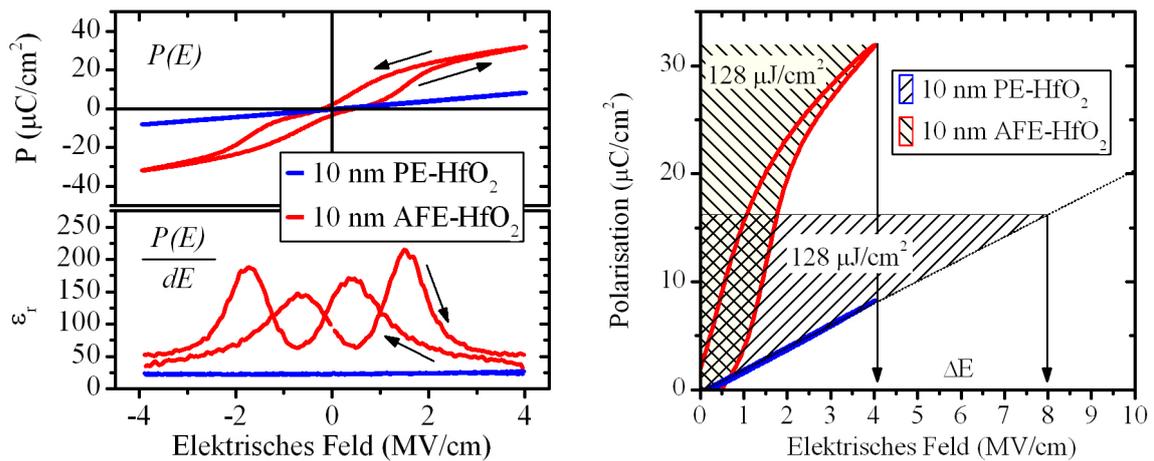
Abb. 4.45 (links) zeigt in diesem Zusammenhang eine vergleichende Darstellung der P-E-Charakteristik und der quasi-statisch ermittelten Permittivität einer amorphen PE- und einer kristallinen AFE-Probe des Si:HfO<sub>2</sub>. Als Folge des feldgetriebenen AFE-FE Phasenübergangs kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der effektiv nutzbaren Permittivität des AFE-HfO<sub>2</sub>

#### 4.4 Anwendungspotential der ferroelektrischen Phase und deren Phasenübergang

gegenüber konventionellem, in seiner PE-Phase eingesetzten  $\text{HfO}_2$ . Eine derartige Erhöhung der Permittivität ist auch in der FE-Phase zu beobachten, dort allerdings aufgrund der remanenten Polarisation im feldfreien Zustand und der dadurch unterbundenen Entladung nicht vollständig nutzbar.

$$\text{gespeicherte Energie} = \int_0^E E * dP \quad (4.2)$$

Eine Veranschaulichung des aus diesem nicht linearen Verlauf der Permittivität resultierenden Vorteils bei der Speicherung hoher Energiemengen ist in Abb. 4.45 (rechts) gegeben. Betrachtet man nur den für eine positive Betriebsspannung relevanten Quadranten der P-E-Charakteristik unter Berücksichtigung von Glg. 4.2, so wird deutlich, dass im hier gewählten Beispiel einer 10 nm dünnen  $\text{HfO}_2$ -Schicht der AFE-Fall im Vergleich zum PE-Fall bei gleicher, gespeicherter Energiedichte nur die Hälfte der angelegten Spannung benötigt. Ein Erreichen der hier beispielhaft gewählten Energiefächendichte im PE- $\text{HfO}_2$  würde demnach das Anlegen einer hier nur extrapoliert dargestellten und oberhalb der Durchbruchfeldstärke liegenden Spannung erforderlich machen.

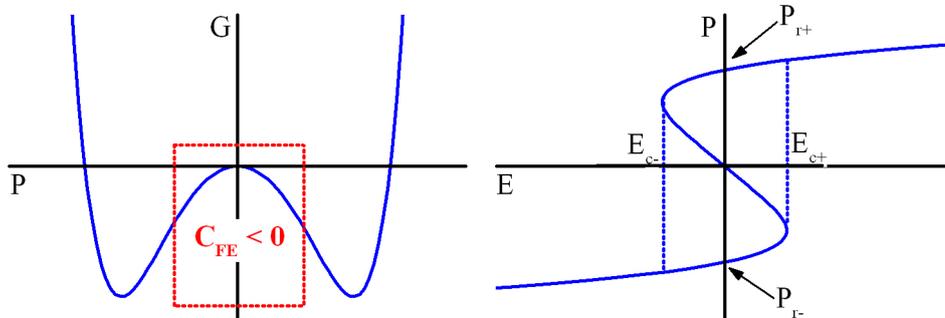


**Abbildung 4.45:** P-E-Charakteristik und feldabhängiger Verlauf der quasi-statischen Permittivität einer amorphen und einer kristallinen, in den Bereich der AFE-Phase dotierten, 10 nm dünnen Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht (8 mol% Si, kein bzw. 800 °C PMA, CVD-TiN). Die Berechnung der Permittivität erfolgt dabei anhand der Ableitung der P-E-Charakteristik nach dem elektrischen Feld ( $\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{P}{dE}$ ). (rechts) Grafische Darstellung der in diesen Kondensatoren gespeicherten Energie nach Glg. 4.2 anhand des für positive Spannungen relevanten Quadranten der P-E-Charakteristik.

Wie bereits mehrfach erwähnt, bietet das FE- $\text{HfO}_2$ -System zwar auch hier keine neuen Eigenschaften, die nicht bereits mit Perowskit-basierten Materialien demonstriert werden konnten, wohl aber eine hohe Skalierbarkeit und eine bisher nicht erreichte CMOS-Kompatibilität eines AFE-FE-Phasenübergangsmaterials. Anwendungsseitig ist im Sinne einer erhöhten Energiedichte (gleichbedeutend mit Flächenmaximierung in Abb. 4.45, rechts) eine weitere Reduktion der verbleibenden remanenten Polarisation der AFE-Phase sowie eine Erhöhung der AFE-Koerzitivfeldstärken wünschenswert. Der Einsatz des  $\text{ZrO}_2$  oder einer höheren Si- oder Al-Dotierung des  $\text{HfO}_2$  als im hier gezeigten Beispiel erscheint daher sinnvoll (vgl. bspw. Abb. 4.13, 4.23, 4.42). Letztendlich ist jedoch auch in diesem Anwendungsgebiet die von der Höhe des angelegten Feldes abhängige Zuverlässigkeit/Lebensdauer entscheidend

dafür, bis zu welcher Spannung die nicht lineare Kennlinie der AFE-Phase im Dauerbetrieb genutzt werden kann.

### Negative differentielle Kapazität in Ferroelektrika und deren Einsatz in Transistoren



**Abbildung 4.46:** (links) Auftragung der freien Landauenergie über dem Ordnungsparameter Polarisation für ein Ferroelektrikum ( $\alpha < 0$ ) unterhalb von  $\Theta$  nach Glg. 2.1. Der in Glg. 4.3 beschriebene Polarisationsbereich negativer Kapazität ist rot gekennzeichnet. (rechts) Ferroelektrische P-E-Hysterese als Resultat der partiellen Ableitung der freien Landauenergie nach der Polarisation (Glg. 2.7). Der instabile Bereich negativer Kapazität ist durch eine Unstetigkeit und eine negative Steigung der P(E)-Charakteristik gekennzeichnet.

Zum Verständnis des als NC<sup>12</sup>-Effekt bezeichneten Phänomens ferroelektrischer Schichten ist es hilfreich das aus der Auftragung der freien Energie G über der Polarisation P resultierende Doppelbodenpotential erneut zu betrachten. Bei der zugrundeliegenden Reihenentwicklung von der freien Landauenergie nach der Polarisation (Glg. 2.2) sind vor allem die materialspezifischen Vorfaktoren der Polarisation,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  von besonderer Bedeutung.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial^2 P} = \frac{1}{C_{FE}} \leq 1 \mid \alpha < 0 \quad (4.3)$$

Für ein Ferroelektrikum ist  $\alpha$  notwendigerweise negativ. Für kleine Polarisationswerte liefert die in Glg. 4.3 gezeigte zweite Ableitung der freien Energie damit eine negative Krümmung des Doppelbodenpotentials und folglich auch eine negative Kapazität  $C_{FE}$  (Abb. 4.46a). In der in diesem Modell über Glg. 2.7 berechneten P-E-Hysterese entsteht in Folge dessen ein instabiler Bereich mit negativer Steigung (Abb. 4.46b).

Wenngleich nach wie vor kontrovers diskutiert [321], konnte sowohl theoretisch [322] als auch experimentell [323] nachgewiesen werden, dass durch eine Reihenschaltung mit einer regulären, positiven Kapazität  $C_S$ , eine derartige, negative Kapazität stabilisiert werden kann. Dies hat zur Folge, dass die aus einer Reihenschaltung aus  $C_{FE}$  und  $C_S$  resultierende Gesamtkapazität wider Erwarten höher ausfällt als die einzelne Kapazität  $C_{IL}$  (Glg. 4.4).

$$C = \left( \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_{FE}} \right)^{-1} \geq C_S \quad (4.4)$$

Überträgt man diesen Zusammenhang auf einen ferroelektrischen Feldeffekttransistor für den  $C_S$  die Substratkapazität und  $C_{FE}$  die Kapazität des ferroelektrischen Gateoxids repräsentiert, erhält man einen intrinsischen Spannungsverstärker. Das heißt, dass das bisher aufgrund

<sup>12</sup>engl. negative capacitance

des Spannungsteilers des Gatestapels auf Werte größer gleich eins beschränkte Verhältnis zwischen der Gatespannung und dem Spannungsabfall im Substrat

$$\frac{\partial U_G}{\partial \Psi_S} = 1 + \frac{C_S}{C_{FE}} \quad (4.5)$$

nun auch Werte kleiner eins einnehmen kann (Glg. 4.5). Dieser Sachverhalt ermöglicht es den bisher durch  $\frac{\partial \psi_S}{\partial \log_{10} I_D}$  auf 60 mV/Dekade limitierten Swing<sup>13</sup> S des Transistors gemäß Glg. 4.6 weiter zu erniedrigen.

$$S \equiv \frac{\partial \psi_S}{\partial \log_{10} I_D} \frac{\partial U_G}{\partial \psi_S} \quad (4.6)$$

Wie den Literaturreferenzen [322, 324] zu entnehmen ist, bedarf es trotz allem einer sorgfältigen Abstimmung der Gatestapelparameter um den NC-Effekt in ferroelektrischen Feldeffekttransistoren tatsächlich nutzbar zu machen ( $C_S$ ,  $d_{FE}$ ). Eine detaillierte Untersuchung des NC-Effekts in den hier vorliegenden HfO<sub>2</sub>-basierten Systemen könnte jedoch zu einem besseren Verständnis dieses Phänomens beitragen und sollte ein Schwerpunkt zukünftiger Forschungsarbeiten bilden. Eine erfolgreiche Umsetzung, würde zudem ein für die CMOS-Fertigung attraktives und skalierbares NC-Gatedielektrikum bereitstellen.

### Ferroelektrische Dünnschicht-Varaktoren

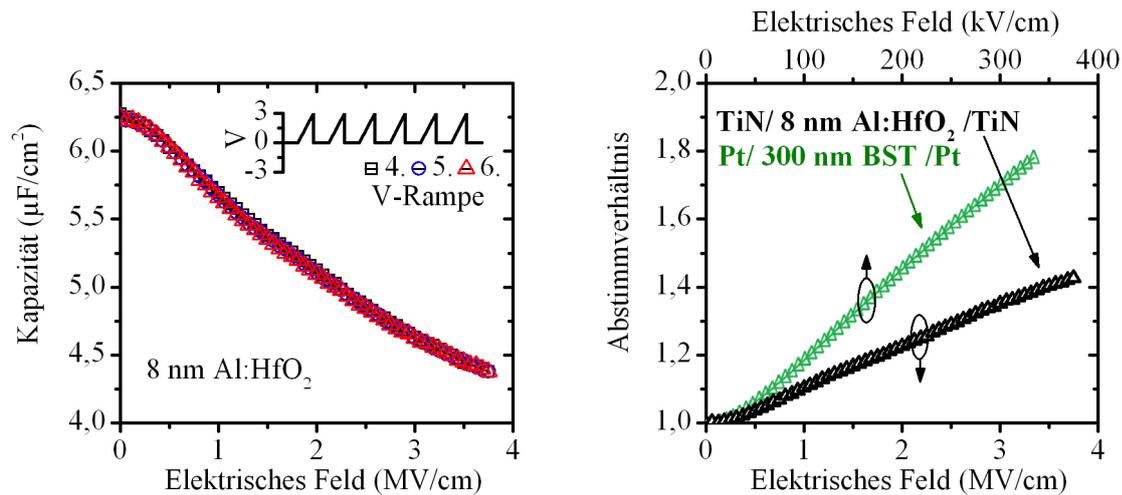
Varaktoren, d.h. elektrisch abstimmbare Kapazitäten, sind ein wichtiger Bestandteil vieler Hochfrequenz- oder Mikrowellen-Schaltkreise. In der Regel werden für diese Zwecke Abstimm-dioden eingesetzt, deren mit dem elektrischen Feld veränderliche Weite der Raumladungszone eine veränderliche Kapazität ermöglicht. Speziell mit Blick auf die hohen Frequenzen, die im Bereich der III/V-Halbleiterbauelemente mittlerweile möglich sind, ist jedoch bisher kein adäquater Halbleiter- bzw. MEMS-Varaktor für zukünftige Technologien in Sicht.

Betrachtet man aus diesem Blickwinkel jedoch das Kapazitätsspannungsverhalten ferroelektrischer Materialien, so ist auch hier eine mit dem elektrischen Feld veränderliche Kapazität zu beobachten. Der Integration ferroelektrischer Dünnschichtvaraktoren wird aufgrund ihrer III/V Prozesskompatibilität, hohen Güte, Spannungslinearität und Abstimmgeschwindigkeit bei gleichzeitig niedrigen Abstimmspannungen ein hohes Potential zugesprochen ([325, 326] und Referenzen darin).

Ein typischer, bereits in Resonatoren [327], Filtern [326] und Phasenschiebern [328] getesteter Vertreter der ferroelektrischer Dünnschicht-Varaktoren ist das BST-System. Die CMOS- und IC-Kompatibilität dieser MIM-Kondensatoren ist jedoch eingeschränkt. Dies liegt zum Einen an den i.d.R. eingesetzten Edelmetallelektroden, zum Anderen aber auch an der hohen, zwischen 300 nm und 1 µm liegenden Schichtdicke des eingesetzten BST sowie dessen aufwendigen Kristallisationsprozesses, der eine Hochtemperaturbehandlung des MIM-Kondensators über mehrere Stunden erforderlich macht.

Auch die in dieser Arbeit untersuchten FE-HfO<sub>2</sub>-basierten Dünnschichten zeigen unter bipolarer Anregungsspannung die für Ferroelektrika typischen nicht-lineare C-E-Charakteristika (vgl. bspw. Abb. 4.3 Si:HfO<sub>2</sub>, Abb. 4.23 HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, oder Abb. 4.36 Y:HfO<sub>2</sub>). Um jedoch, wie auch im Falle des an der Schwelle zur PE-Phase eingesetzten BST, den störenden Einfluss der P-E-Hysterese zu eliminieren, muss dieses nicht-lineare C-E-Verhalten auch unter einer unipolaren Spannungsanregung nachgewiesen werden.

<sup>13</sup>Inverse Kenngröße des Stromanstiegs im Unterschwellstrombereich eines Feldeffekttransistors nach Glg. 4.6



**Abbildung 4.47:** (links) Unipolare C-E-Messung eines ferroelektrischen TiN/8 nm Al:HfO<sub>2</sub>/TiN Kondensators. Dargestellt sind die letzten drei Spannungsrampen sechs aufeinanderfolgender Messungen. (rechts) Vergleich des Abstimmverhältnisses  $C_{\max}/C_{\min}$  des FE-Al:HfO<sub>2</sub>-Kondensators und eines Pt/300 nm BST/Pt System aus [325] in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke.

Abb. 4.47 (links) zeigt in diesem Zusammenhang die C-E-Charakteristik einer 8 nm Al:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht nach mehrfacher unipolarer Anregung. Wie dieser Versuch deutlich erkennen lässt, kann auch ohne eine kontinuierliche Polarisationsumkehr eine im hohen Maße spannungsveränderliche Kapazität erreicht werden. Je nach angelegtem elektrischen Feld erhält man damit ein maximales Abstimmverhältnis  $C_{\max}/C_{\min}$  von 1,4. Wie der in Abb. 4.47 (rechts) geführte Vergleich zu einem BST-basierten ferroelektrische Varaktor jedoch zeigt, kann das dort erreichte Abstimmverhältnis von 1,8 bisher nicht erreicht werden [325].

Als anwendungsseitig relevanten Aspekt gilt es hier jedoch zu beachten, dass das FE-HfO<sub>2</sub> in Schichtdicken kleiner 10 nm eingesetzt werden kann, der flächenbezogene Leckstrom trotz stark reduzierter Schichtdicke beherrschbar bleibt (maximal  $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$  sowohl in 8 nm FE-HfO<sub>2</sub>, als auch in 300 nm BST [325]) und eine hohe CMOS-Kompatibilität gegeben ist. Weitere wichtige Fragen die über die Sinnhaftigkeit dieses Anwendungsfelds entscheiden, bleiben der mögliche Frequenzbereich, die Höhe der Verlustleistung aufgrund der auch unipolar vorhandenen FE-Anteile sowie die Zuverlässigkeit der nahe der Durchbruchfeldstärke liegenden Ansteuerung von  $C_{\min}$ .

### Ferroelektrische Tunneldioden

Das aufstrebenden Gebiet der ferroelektrischen Tunneldioden (FTJ<sup>14</sup>) vervollständigt den Bereich der in Kapitel 5 diskutierten, nicht-flüchtigen, ferroelektrischen Speicheransätze [330]. Im Zuge der hier gezeigten Arbeiten zum FE-HfO<sub>2</sub> wurden keine ausreichend dünnen Schichten erzeugt, um die Auswirkung der Polarisationsrichtung auf einen in einer relevante Größenordnung liegenden Tunnelstrom zu betrachten. Speziell mit Blick auf die im Schichtdickenbereich weniger Nanometer liegende, ferroelektrische Funktionalität der HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten liegt es jedoch nahe dies in künftigen Forschungsarbeiten aufzugreifen.

Als interessante Entwicklung im Bereich der FTJs sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von WEN et al. [331] verwiesen, die mit Hilfe einer halbleitenden Elektrode den klassischen

<sup>14</sup>engl. ferroelectric tunnel junction. Polarisationsabhängiger Tunnelstrom durch einen MFM-Kondensator. Eine grundlegende Beschreibung dieser Speichertechnologie befindet sich bspw. in [329]

MFIM-Aufbau ersetzen und den TER<sup>15</sup>-Effekt dieser Bauelemente ver Hundertfachen konnten. Wie auch bereits im grundlegend Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wird an diesem Ferroelektrikum/Halbleiterkontakt die Raumladungszone durch die Polarisierung des Ferroelektrikums beeinflusst. Bei einer FTJ kann dieser Effekt genutzt werden um eine in ihrer Weite veränderliche Tunnelbarriere zu realisieren. Im übertragenen Sinne und bezogen auf die in Kapitel 5 realisierten MFIS-Bauelemente, bietet sich damit die Möglichkeit den Polarisationszustand des Ferroelektrikums nicht über den Drainstrom, sondern über den Gateleckstrom auszulesen. Auf Source- und Draingebiete wie im klassischen ferroelektrischen Feldeffekttransistor kann folglich verzichtet werden.

---

<sup>15</sup>engl. tunneling electroresistivity



# 5 Hafniumdioxid-Ferroelektrika in nicht-flüchtigen Speicherbauelementen

Die im vorangegangenen Kapitel definierte neue Klasse HfO<sub>2</sub>-basierter Ferroelektrika wird in diesem Kapitel hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in nicht-flüchtigen, ferroelektrischen Speichertechnologien untersucht. Dabei wird neben einer konventionellen, kondensatorbasierten Lösung, wie sie im 1T/1C FRAM Anwendung findet (Abschnitt 5.1), auch der Einsatz des FE-HfO<sub>2</sub> in ferroelektrischen Feldeffekttransistoren und einer damit möglichen 1T FRAM Lösung diskutiert (Abschnitt 5.2). Beide Konzepte wurden im Rahmen dieser Arbeit gefertigt und elektrisch bewertet.

## 5.1 Ferroelektrischer Kondensator

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits erwähnt, ist der kondensatorbasierte FRAM zwar bereits kommerzialisiert und in verschiedenen Ausführungen erhältlich, aufgrund seiner eingeschränkten Speicherdichte und hohen Kosten jedoch auf Nischenanwendungen beschränkt. Diese Beschränkungen sind hauptsächlich auf die große Komplexität, die nur begrenzte Skalierbarkeit der Schichtdicke sowie die unzureichende CMOS-Kompatibilität der typischerweise eingesetzten Perowskit-Ferroelektrika zurückzuführen. Das FE-HfO<sub>2</sub> erfährt diese Einschränkungen nicht und kann folglich als interessante Alternative zu der konventionellen Herangehensweise betrachtet werden.

Im folgenden Abschnitt 5.1.1 wird zunächst eine gepulste Charakterisierungsmethode vorgestellt, die ergänzend zu P-E-Hysteresemessungen, eine erste Evaluierung der MFM-Kondensatoren hinsichtlich einer potentiellen Speicheranwendung ermöglichte. Darauf aufbauend werden sowohl Datenhaltung als auch Schaltkinetik der MFM-Kondensatoren näher untersucht. Für eine erste Einordnung des FE-HfO<sub>2</sub> hinsichtlich Zyklfestigkeit erfolgt im darauf folgenden Abschnitt 5.1.2 eine zusammenfassende Betrachtung des Fatigue- und Imprint-Verhaltens der in dieser Arbeit untersuchten MFM-Kondensatoren. Abschließend erfolgt in Abschnitt 5.1.3 eine Demonstration und Bewertung des Skalierungspotentials FE-HfO<sub>2</sub>-basierter MFM-Kondensatoren.

### 5.1.1 Schaltkinetik und Datenhaltung

Eine als PUND<sup>1</sup> bezeichnete, gepulste Charakterisierungsmethodik erlaubt es das Funktionsprinzip eines kondensatorbasierten FRAM anhand isoliert betrachteter MFM-Kondensatoren nachzubilden. Mit Hilfe eines dem PUND-Messaufbau in [332] nachempfundenen Eigenbaus konnte sowohl das transiente Schaltverhalten, als auch die Langzeitstabilität des Polarisationszustands des FE-HfO<sub>2</sub> erstmalig überprüft werden.

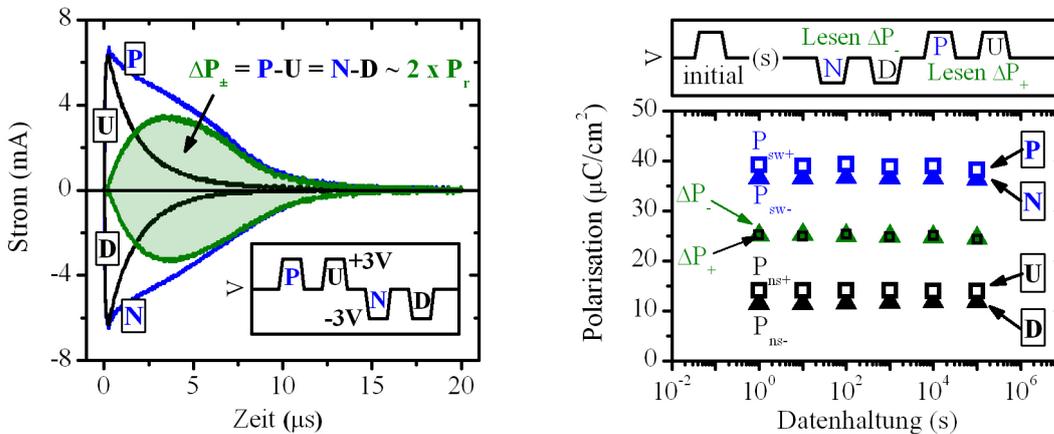
Die PUND-Methodik beinhaltet im Wesentlichen die Detektion des Lade- und Entladestroms eines Kondensators bei einer Beschaltung mit kurzen Spannungspulsen. Die namen-

---

<sup>1</sup>engl. Positive Up Negative Down

gebende und in Abb. 5.1 (links) illustrierte Pulsfolge PUND beinhaltet dabei zwei positive Pulse (P und U), gefolgt von zwei negativen Pulsen (N und D). Bei zuvor eingeschriebener Polarisation  $P_{r-}$  induziert ein ausreichend hoher Puls P ein Polarisationsumkehr zu  $P_{r+}$  und damit eine zusätzlichen Ladungsverschiebung. Der darauf folgende Puls U hat die gleiche Polarität und beinhaltet demzufolge ausschließlich reversible Polarisationsanteile. Für die folgenden Pulse N und D gilt der gleiche Zusammenhang bei verändertem Vorzeichen.

Wie Abb. 5.1 (links) am Beispiel einer  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Dünnschicht zeigt, ist auch in den hier untersuchten FE- $\text{HfO}_2$ -Kondensatoren die beschriebene und von einem Ferroelektrikum zu erwartende Stromantwort auf einen PUND-Pulszug zu beobachten. Durch zeitliche Integration dieser Stromantworten erhält man die gesamte, geschaltene Polarisation  $P_{\text{sw}\pm}$  (Puls P o. N) bzw. deren reversiblen Anteil  $P_{\text{ns}\pm}$  (Puls U o. D). Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.2.1 bzw. wie anhand des Experiments in Abb. 5.1 (links) illustriert, liefert die Subtraktion von  $P_{\text{ns}\pm}$  von  $P_{\text{sw}\pm}$  die für den Betrieb des FRAM entscheidende, schaltbare Polarisation  $\Delta P_{\pm}$ .



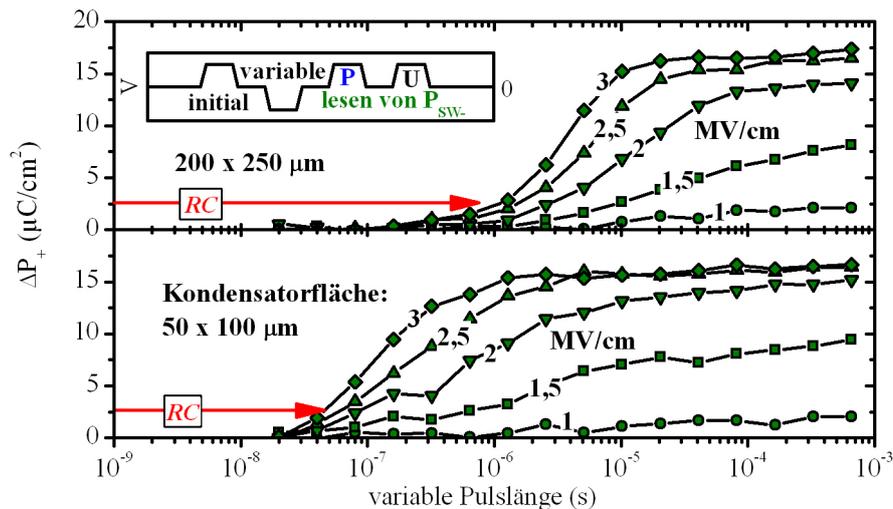
**Abbildung 5.1:** (links) Stromantwort eines 9 nm  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Kondensators (Fläche:  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ ) auf eine  $\pm 3 \text{ V}$  PUND-Pulszug (Pulszug in Einschub illustriert). Die farbig unterlegte Integration des Stroms zur schaltbaren Flächenladung  $\Delta P_{\pm}$  resultiert aus der Differenz irreversibler (P, N) und reversibler (U, D) Polarisationsanteile. (rechts) Datenhaltung des  $P_{r+}$ -Zustands des selbigen Kondensators. Die verwendete NDPU-Lesesequenz (im Einschub illustriert) überprüft neben der gehaltenen Flächenladung  $\Delta P_{-} = P_{\text{sw-}} - P_{\text{ns-}}$  (N-D) auch die Flächenladung  $\Delta P_{+} = P_{\text{sw+}} - P_{\text{ns+}}$  (P-U) des gegenläufigen Polarisationszustands.

Auch die für einen nicht-flüchtigen Speicherbetrieb entscheidende Langzeitstabilität des Polarisationszustands im FE- $\text{HfO}_2$  wurde mit Hilfe des PUND-Verfahrens überprüft. Gemäß der in Abb. 5.1 (rechts) illustrierten Pulsabfolge wurde die schaltbare Polarisation  $\Delta P_{-}$  nach verschiedenen Haltezeiten des Polarisationszustands  $P_{r+}$  ausgelesen. Aufgrund des zerstörenden Lesezugriffs ist jeder Datenpunkt dabei getrennt aufzunehmen. Wie Abb. 5.1 (rechts) weiter zeigt, ist nach der maximalen Messzeit von  $10^5 \text{ s}$  keine signifikante Beeinflussung der schaltbaren  $\Delta P_{-}$  im  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -System detektierbar. Auch der gegenläufige, dem Imprint von  $P_{r+}$  unterliegende Schaltvorgang  $\Delta P_{+}$  zeigt im Rahmen dieses Messintervalls keine deutliche Degradation. Für eine lineare zeitliche Extrapolation der hier in halb-logarithmischer Darstellung gezeigten Daten, wäre auch nach 10 Jahren 97% der initial schaltbaren Polarisation  $\Delta P_{\pm}$  zu erwarten.

Bezugnehmend auf die grundlegende Beschreibung möglicher Depolarisationsfelder in Abschnitt 2.1.4 und in Anbetracht der hier vorliegenden geringen Schichtdicken des FE- $\text{HfO}_2$  von nur wenigen Nanometern, ist die hohe Stabilität des Polarisationszustands im Sinne ei-

ner nur geringen Beeinflussung durch etwaige paraelektrische Grenzflächen zu interpretieren. Des Weiteren ist das vergleichsweise hohe Koerzitivfeld des FE-HfO<sub>2</sub> als weitere Ursache für eine hohe Stabilität gegenüber Depolarisation des Polarisationszustands zu nennen. Gemäß den in Abschnitt 2.1.4 Abb. 2.5 (links) bereits illustrierten Berechnungen, wäre eine derartig hohe Stabilität gegenüber einer Depolarisation bei vergleichbarer ferroelektrischer Schichtdicke und paraelektrischer Grenzfläche für Koerzitivfeldstärken im kV-Bereich nicht gegeben (bspw. PZT, SBT).

In weiterführenden Arbeiten konnte die gute Datenhaltung FE-HfO<sub>2</sub>-basierter MFM-Kondensatoren bestätigt werden und um temperaturbeschleunigte Datenhaltungsexperimente ergänzt werden [313,333,334]. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass gemäß häufig verwendeter FRAM-Spezifikationen (Datenhaltung für 10<sup>8</sup> s bei 125 °C, [85]) mehr als 80% des eingeschriebenen Polarisationszustands erhalten bleiben und eine ausreichende Stabilität des gegenläufigen Zustands gewährleistet bleibt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass diese hohe Stabilität des Polarisationszustands im FE-HfO<sub>2</sub> jedoch nur erreicht wird wenn die für das Einschreiben des Zustands verwendete Spannung eine gesättigte P-E-Hysteresis gewährleistet. Datenhaltungsversuche an ungesättigten P-E-Hysteresen zeigten die aufgrund der teilweise gegenläufig ausgerichteten Domänenstruktur zu erwartenden Depolarisationsercheinungen.



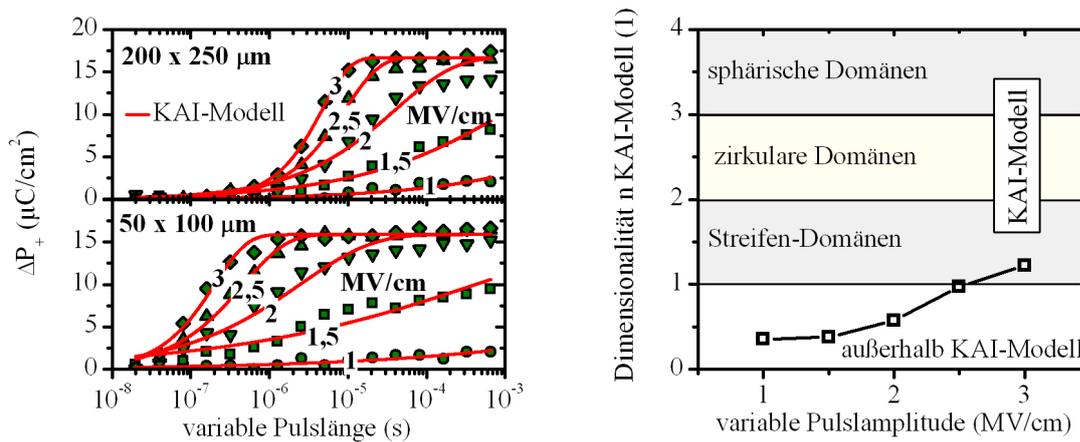
**Abbildung 5.2:** PUND-Charakterisierung der schaltbaren Flächenladung  $\Delta P_+$  eines 10 nm Si:HfO<sub>2</sub>-Kondensators bei variabler Pulslänge und -amplitude (Kondensatorflächen: 200 x 250  $\mu\text{m}$  oben und 50 x 100  $\mu\text{m}$  unten). Der Einschub illustriert das bei der Messung angewandte Puls-Schema. Die für die Ausbildung eines relevanten Spannungsabfalls über dem Kondensator benötigte RC-Zeit ist für die jeweilige Kondensatorfläche entlang der Zeitachse illustriert.

Die Kinetik der ferroelektrischen Polarisationsumkehr ist für die Beschaltung eines möglichen Speicherkonzepts entscheidend und sollte im Idealfall nicht den limitierenden Faktor für die maximal erreichbare Geschwindigkeit des Schreib- bzw. Lesevorgangs des Speichers darstellen. Mit dem in Abb. 5.2 illustrierten Pulsschema konnte anhand eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFM-Kondensators erstmalig die Kinetik der Polarisationsumkehr des FE-HfO<sub>2</sub> bezüglich Pulsamplitude und -länge überprüft werden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass erst bei Feldstärken, die  $E_c$  ( $\sim 1$  MV/cm) mit einem Faktor von zwei übersteigen, eine schnell sättigende Polarisationsumkehr möglich wird. Nichtsdestotrotz ist auch bei kleineren Feldstärken im Bereich von  $E_c$  bereits eine langsame Polarisationsumkehr zu beobachten.

tionsumkehr zu beobachten. Dieses zeit- und feldabhängige Schaltverhalten ist eine charakteristische Eigenschaft der Ferroelektrika und wurde von MERZ [335, 336] bereits in seinen grundlegenden Arbeiten zur Schaltkinetik des BT beschrieben. Letztendlich ist damit in einer dynamischen Umgebung der Begriff der Koerzitivfeldstärke im Sinne eines intrinsischen Materialparameters nicht mehr uneingeschränkt anwendbar. D. h. selbst bei sehr kleinen Feldern ist bei ausreichender Haltezeit eine Polarisationsumkehr möglich. Als Hauptursache für dieses zeitabhängige Verhalten des Schaltvorgangs ist die mit steigendem elektrischen Feld sinkende Energiebarriere für die Ausbildung bzw. Nukleation des gegenläufigen Polarisationszustands zu nennen (siehe dazu auch Illustration der Feldabhängigkeit der freien LANDAU-Energie in Abb. 2.1 c und d).

Nichtsdestotrotz wird der genaue Ablauf des ferroelektrischen Schaltvorgangs nach wie vor kontrovers diskutiert und für verschieden Materialien differenziert betrachtet ([75] und Referenzen darin). Grundsätzlich geht man davon aus, dass wie im Falle des in Abschnitt 3.2.3 thematisierten Kristallisationsverhaltens amorpher Schichten, auch die Kinetik der Polarisationsumkehr in Ferroelektrika dem Zusammenspiel aus Nukleation und dem anschließenden Wachstum des Nukleationskeims unterliegt. Dieses Keimwachstum entspricht in Ferroelektrika der Ausbreitung von Domänenwänden des gegenläufig polarisierten Zustands.



**Abbildung 5.3:** (links) Kurvenanpassung der experimentell ermittelten Pulslängen- und -Amplitudenabhängigkeit von  $\Delta P_+$  aus Abb. 5.2 mit Hilfe des KAI-Modells (Glg. 5.1). (rechts) Auftragung des aus der Kurvenanpassung resultierenden Dimensionalitätsfaktors  $n$  des KAI-Modells in Abhängigkeit von der experimentell verwendeten Pulsamplitude.

Ein empirisches, an Kristallisationsprozesse angelehntes Modell das diesen Vorgang in Ferroelektrika mit guter experimenteller Übereinstimmung annähert, ist das nach seinen Entwicklern benannte und durch SHUR [337] erweiterte KOLMOGOROV [338]- AVRAMI [240, 339]- ISHIBASHI [340]-Modell (KAI).

$$\frac{\Delta P(t)}{2P_r} = 1 - \exp \left[ -\left(\frac{t}{\tau}\right)^n \right] \quad (5.1)$$

Das KAI-Modell beschreibt unter zu Hilfenahme einer charakteristischen Schaltzeit  $\tau$  und einem Dimensionalitätsfaktor  $n$  die Entwicklung der geschalteten Polarisation in Abhängigkeit von der Haltezeit des angelegten elektrischen Feldes. Anhand des Dimensionalitätsfaktors lässt sich das Wachstum streifenförmig ( $n=1$ ) oder zirkular ( $n=2$ ) nukleierter Domänen in eingeschränkten Systemen von dem im Volumensystem meist sphärisch ( $n=3$ ) nukleierten Domänen unterscheiden.

Wie Abb. 5.3 (links) zeigt kann für die experimentelle Untersuchung der Schaltkinetik des FE-HfO<sub>2</sub> aus Abb. 5.2 für hohe Feldstärken eine Anpassung mit dem KAI-Modell vorgenommen werden. Jedoch bereits für Feldstärken, die das Koerzitivfeld mit weniger als Faktor zwei übersteigen, sind deutliche Abweichungen von der KAI-Modellierung festzustellen. Dies bringt auch die in Abb. 5.3 (rechts) dargestellte Entwicklung der aus der Modellierung erhaltene Dimensionalität des KAI-Modells in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke zum Ausdruck. Zwar ist im Rahmen des KAI-Modells aufgrund der eingeschränkten Dimensionalität der hier vorliegenden Dünnschichten eine streifenförmige Ausbreitung der Domänenwände ( $n=1$ ) bei hohen elektrischen Feldstärken durchaus vorstellbar, das bei kleinen Feldstärken zu beobachtende, weitere Absinken der Dimensionalität unter eins jedoch ohne physikalische Realität.

Eine derartige Abweichung von dem in Volumensystemen erfolgreich angewendeten KAI-Modell ist eine häufige Beobachtung in Dünnschicht- und/oder polykristallinen Ferroelektrika [341]. Hier zeigen sich erneut Parallelen zu der Kinetik von Kristallisationsvorgängen, die aufgrund eingeschränkter Dimensionalität und Korngrenzen ebenfalls deutliche Abweichungen zu Einkristallen bzw. Volumensystemen aufweisen können. Erweiterte Modelle der Polarisationsumkehr in Ferroelektrika berücksichtigen daher den Einfluss eines Depolarisationsfeldes ([342], siehe auch Abschnitt 2.1.4), eine eingeschränkte Nukleationswahrscheinlichkeit [343] sowie, losgelöst von Nukleation und Domänenwachstum, Polarisationsprozesse mit einer breiten Verteilung von unterschiedlichen Relaxationszeiten [341].

Speziell das von TAGANTSEV et al. [343] vorgeschlagene Modell eines nukleationslimitierten Schaltvorgangs (NLS<sup>2</sup>-Modell) führt zu einer hohen Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Daten zur Schaltkinetik von PZT-Dünnschichten. Der aus diesem Modell für kleine Feldstärken resultierende lineare Zusammenhang zwischen  $\Delta P_{\pm}$  und der Haltezeit des elektrischen Feldes in halb-logarithmischer Darstellung, zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem in Abb. 5.2 aufgezeigten Verhalten des FE-HfO<sub>2</sub> bei kleinen Feldstärken. Auf Grundlage dieser Gemeinsamkeit und der hier deutlich gezeigten Abweichung vom KAI-Modell wird das NLS-Modell als mögliche Beschreibung der Schaltkinetik im FE-HfO<sub>2</sub> vorgeschlagen [333].

Mit Blick auf eine möglichen Anwendung in nichtflüchtigen Speicherbauelementen stellt sich des Weiteren die Frage nach der intrinsischen, maximal erreichbaren Schaltzeit der ferroelektrischen Domänen im FE-HfO<sub>2</sub>. Betrachtet man lediglich die mit annähernd Schallgeschwindigkeit durch das Material laufende Ausbreitung der Domänenwände (vergleichbar zu transversal akustischen Phononen) und vernachlässigt dabei die im NLS-Modell entscheidende Nukleation, so kann eine untere Grenze der maximal erreichbaren Schaltzeit angegeben werden [344]. Bezugnehmend auf den hier relevanten Schichtdickenbereich von 5-20 nm läge eine derartige Untergrenze im ps-Bereich. Ein experimenteller Vorstoß in diesen Bereich ist jedoch ohne geeignete Hochfrequenzstrukturen und Pulsgeneratoren nicht durchführbar.

Wie der Vergleich der Schaltkinetik zweier unterschiedlich großer Kondensatoren in Abb. 5.2 diesbezüglich zeigt, wird im hier vorliegenden Fall die charakteristische Schaltzeit  $\tau$  hauptsächlich von der RC-Zeit der Strukturen beeinflusst. Reduziert man die RC-Zeit um eine Größenordnung durch eine Verkleinerung der Kondensatorfläche von 200 x 250  $\mu\text{m}$  auf 100 x 50  $\mu\text{m}$ , so erhält man eine vergleichbare Verschiebung der charakteristischen Schaltzeit  $\tau$  von 4,7  $\mu\text{s}$  zu 0,2  $\mu\text{s}$ . Nichtsdestotrotz ist anhand dieser Werte bereits zu erkennen, dass die hier verwendete PUND-Methodik nicht exakt genug ist, um durch Extrapolation auf  $RC = 0$  die intrinsische Schaltzeit zu erhalten.

---

<sup>2</sup>engl. nucleation limited switching

Die Frage nach einer RC-Zeit-bereinigten Schaltgeschwindigkeit ferroelektrischer Materialien wird in der Literatur häufig diskutiert und ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Eine intrinsische Schaltgeschwindigkeit im zweistelligen ps-Bereich gilt als wahrscheinlich und konnte durch KAI-Modellierung experimenteller Daten bereits demonstriert werden (bspw. PZT:  $\tau = 70 - 100$  ps, [345, 346]).

Wie Untersuchungen an MFIS-FET-Strukturen in Abschnitt 5.2 weiter zeigen, erstreckt sich der experimentell zugängliche Bereich des hier untersuchten FE-HfO<sub>2</sub> in den zweistelligen ns-Bereich. Eine von der RC-Zeit unabhängige Begrenzung der Schaltgeschwindigkeit des FE-HfO<sub>2</sub> konnte auch in diesem Pulslängenbereich nicht beobachtet werden. Folglich ist davon auszugehen, dass neben der strukturellen Ähnlichkeit auch die Schaltkinetik des FE-HfO<sub>2</sub> mit der klassischer, ferroelektrischer Metalloxide vergleichbar ist. Eine nur langsame Polarisationsumkehr, wie sie bspw. in ferroelektrischen Polymeren häufig zu beobachten ist [347], kann damit ausgeschlossen werden.

### 5.1.2 Fatigue und Imprint

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits erwähnt, ist die Stabilität von  $P_r$  gegenüber bipolaren Spannungszyklen und die Stabilität von  $E_c$  bezüglich Langzeitdatenhaltung für den Betrieb eines kondensatorbasierten FRAM entscheidend. Um eine erste Bewertung des FE-HfO<sub>2</sub> hinsichtlich dieser als Fatigue und Imprint bezeichneten Degradationserscheinungen treffen zu können, wurden eine Reihe von elektrischen Messungen an MFM-Kondensatoren durchgeführt.

#### Fatigue und Zyklusfestigkeit

Abb. 5.4 (links) zeigt exemplarisch die Zyklusfestigkeit des FE-HfO<sub>2</sub> am Beispiel eines 9 nm Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Kondensators in Abhängigkeit von der bipolaren Anregungsamplitude. Ein klassisches Fatigue-Verhalten, d.h. eine kontinuierliche Abnahme von  $P_r$  mit steigender Zykluszahl ist nur für die niedrigste getestete Feldstärke von 1,7 MV/cm zu beobachten. Für eine Erhöhung des bipolaren Stresses auf 2,2 MV/cm ist nach  $4 \times 10^5$  Zyklen ein Anstieg von  $P_r$  zu beobachten, während eine weitere Erhöhung auf 2,8 MV/cm und 3,3 MV/cm ein dielektrischer Durchbruch bei  $5 \times 10^4$  bzw.  $2 \times 10^4$  Zyklen hervorruft.

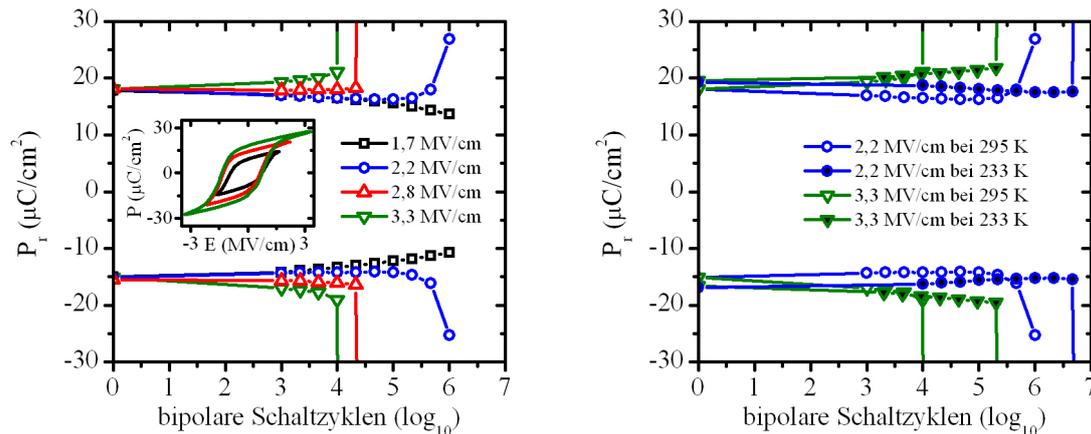
Der vermeintliche Anstieg von  $P_r$  bei 2,2 MV/cm resultiert dabei aus einem stark erhöhten Leckstromniveau und der daraus hervorgehenden Verfälschung der P-E-Hysterese (siehe auch Ausführungen zu Abb. 4.2 in Abschnitt 4.1.1). Ein stressinduzierter und noch vor einem vollständigen dielektrischen Durchbruch auftauchender Anstieg des Leckstroms wird als SILC<sup>3</sup> bezeichnet und ist ein häufig beobachtetes Phänomen in HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Dielektrika [227, 348]. Die Besetzung von Haftstellen sowie die Entstehung neuer für die Stromleitung verantwortlicher Defekte ist hier als Ursache zu nennen.

Eine deutliche Verbesserung der Zyklusfestigkeit des Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> konnten bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Wie Abb. 5.4 (rechts) diesbezüglich zeigt, ist für ein Absenken der Temperatur von RT auf 233 K sowohl für 2,8 als auch für 3,3 MV/cm eine Verbesserung der Zyklusfestigkeit um ca. eine Größenordnung zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Absenkung des Leckstromniveaus bei tiefen Temperaturen wie bspw. in Abb. 4.21 (rechts) bereits demonstriert bzw. als Folge der temperaturabhängigen POOL-FRENKEL-Leitung in der Literatur bereits mehrfach beschrieben ([349] und Referenzen darin). Der die Zyklusfestigkeit limitierende Faktor ist jedoch auch hier der dielektrische Durchbruch des Ferroelektrikums.

---

<sup>3</sup>engl. stress induced leakage current.

Insgesamt ist damit festzustellen, dass aufgrund des nur geringen Faktors zwischen Koerzitiv- und Durchbruchfeldstärke die Zyklenfestigkeit des FE-HfO<sub>2</sub> maßgeblich durch einen stressinduzierten, dielektrischen Durchbruch und nicht durch klassische Fatigue-Erscheinungen beeinflusst wird. Anders als für die i.d.R. nur geringfügig von der Temperatur abhängigen Fatigue-Mechanismen [350] liegt demzufolge eine entsprechend hohe thermische Aktivierung des Degradationsmechanismus vor. Je nach Temperaturspezifikation einer möglichen Zielapplikation, sollten daher nicht nur die Datenhaltung sondern vor allem auch die Zyklenfestigkeit bei maximaler Betriebstemperatur evaluiert werden. Dies ist bisher weder hier noch in weiterführenden Arbeiten berücksichtigt worden.



**Abbildung 5.4:** (links) Zyklenfestigkeit von  $P_{r\pm}$  und dielektrischer Durchbruch eines 9 nm Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Kondensators in Abhängigkeit von der bipolaren Anregungsamplitude ( $\pm 1,7$  bis  $\pm 3,3$  MV/cm). Die aus den jeweiligen Anregungsamplituden resultierenden P-E-Hysteresen sind im Einblendfenster illustriert. Ungeachtet der getesteten Anregungsamplitude erfolgt die Aufzeichnung der Datenpunkte immer mittels einer gesättigten P-E-Hysteresen bei 3,3 MV/cm. (rechts) Gegenüberstellung der Zyklenfestigkeit bei RT und 233 K für 2,8 und 3,3 MV/cm Anregungsamplitude.

Nichtsdestotrotz können bei einer gesamtheitlichen Betrachtung der in dieser Arbeit erhaltenen Daten bereits mögliche Einflussfaktoren auf das Leckstromniveau und damit auch auf die Zyklenfestigkeit genannt werden. Tab. 5.1 zeigt eine Zusammenfassung der Zyklenfestigkeit der verschiedenen FE-HfO<sub>2</sub> Materialsysteme bei verschiedener thermischer Belastung während der Prozessierung. Die Bewertung der Zyklenfestigkeit erfolgt hier nur für technologisch sinnvolle Feldstärken die eine gesättigte P-E-Hysteresen ermöglichen. Aufgrund der in [313, 333, 334] beschriebenen Instabilität ungesättigter P-E-Hysteresen werden diese trotz ihrer hohen Zyklenfestigkeit nicht angeführt.

Die bezüglich thermischer Belastung während der Prozessierung sortierte Tab. 5.1 zeigt ungeachtet des Materialsystems einen deutlichen Zusammenhang zwischen Zyklenfestigkeit und Prozessierung auf. Sowohl eine hohe Prozesstemperatur der abdeckenden TiN-Elektrode, als auch eine thermische Nachbehandlung bei hohen Temperaturen bewirken eine starke Degradation der Zyklenfestigkeit. So wurde die höchste in dieser Arbeit erhaltene Zyklenfestigkeit von  $10^{10}$  an einer mit 600 °C behandelten Y:HfO<sub>2</sub>-Probe mit PVD-TiN-Elektrode (RT) gemessen, während die niedrigste Zyklenfestigkeit von  $10^5$  für Si:HfO<sub>2</sub> bei 1000 °C Temperung und CVD-TiN-Elektrode (450 °C) erhalten wurde. Die Korrelation zwischen Leckstromniveau und Zyklenfestigkeit lässt sich des Weiteren anhand der thermischen Nachbehandlungsserie des Si:HfO<sub>2</sub> (650 °C / 800 °C / 1000 °C PMA) veranschaulichen. Durch eine Reduktion der maximalen Tempertemperatur um 350 °C kann hier eine Verbesserung um zwei Größenord-

nungen sowohl im Bezug auf das Leckstromniveau (Abb. 4.9), als auch auf die Zyklenfestigkeit (Tab. 5.1) des Materials erreicht werden.

Das  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ -System reiht sich bezüglich der thermischen Nachbehandlung ebenfalls in den in Tab. 5.1 aufgezeigten Trend ein. Hier ist jedoch aufgrund der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen geringen Kristallisationstemperatur und dem damit stark eingeschränkten Prozessfenster darauf zu achten eine defektinduzierende, monokline Phasentransformation während der Abscheidung der abdeckenden TiN-Elektrode zu verhindern. Neben einer Absenkung der TiN-Prozesstemperatur unter die Kristallisationstemperatur kann auch eine tetragonale Stabilisierung durch eine Erhöhung des Zr-Gehalts oder eine Absenkung der Schichtdicke eine derartige Transformation während der TiN-Abscheidung verhindern. Eine Überführung in eine FE-Phase kann anschließend durch eine thermische Nachbehandlung erreicht werden (siehe Abschnitt 4.2.3). Trotz eines höheren thermischen Budgets bei dieser Vorgehensweise erhöht sich damit die Zyklenfestigkeit der Schicht. Dies zeigt der Vergleich der in Abb. 5.4 (links) gezeigten Zyklenfestigkeit einer  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Probe mit CVD-TiN-Elektrode (450 °C) gegenüber der in Tab. 5.1 aufgeführten  $\text{Hf}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$ -Probe mit CVD-TiN-Elektrode (450 °C) und einem zusätzlichen 800 °C PMA.

Folglich ist bei der Optimierung der Zyklenfestigkeit darauf zu achten das thermische Budget im Rahmen der anwendungsspezifischen Grenzen zu minimieren. Die Abscheidung der abdeckenden Elektrode sollte dabei unterhalb der Kristallisationstemperatur und der anschließende PMA nur geringfügig oberhalb der Kristallisationstemperatur des Materials durchgeführt werden. Sind die anwendungsspezifischen Grenzen des thermischen Budgets, wie bspw. im Fall des konventionell (Gate First) gefertigten FeFETs in Abschnitt 5.2, nach unten limitiert, muss zum gegenwärtigen Stand der Entwicklung mit einer deutlichen Einschränkung der Zyklenfestigkeit gerechnet werden (Si:HfO<sub>2</sub> 1000 °C PMA: 10<sup>5</sup> Zyklen, Tab. 5.1).

Abschließend sei an dieser Stelle erwähnt, dass aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen die Zusammenstellung in Tab. 5.1 keinen direkten Vergleich der Materialsysteme untereinander zulässt. Ohne Berücksichtigung des Einflusses der TiN-Elektrode, des thermischen Budgets, der Schichtdicken sowie der für die einzelnen Materialsysteme mit unterschiedlichem Probenaufwand optimierten ALD-Prozesse sind dotandenspezifische Faktoren nicht eindeutig zu isolieren. Ein bezüglich äußerer Einflussgrößen konsistenter Probensatz aller Materialsysteme lag in dieser Arbeit nicht vor, wäre jedoch Grundvoraussetzung für eine direkte Bewertung der möglichen Vor- oder Nachteile des zum Erreichen der FE-Phase eingesetzten Dotanden oder Gemisches. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sowohl Defekthaushalt (bspw. Sauerstofffehlstellen durch trivalente Dotanden, Abschnitt 3.1.2) und Kristallisationstemperatur (siehe Abschnitt 3.2.3) von der Wahl des Dotanden beeinflusst werden und damit Leckstromniveau und Zyklenfestigkeit mitbestimmen.

### Imprintverhalten

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits erwähnt ist für einen zuverlässigen Betrieb eines kondensatorbasierten FRAM nicht nur die Langzeitstabilität des eingeschriebenen Zustands, sondern auch die nach langer Haltezeit nach wie vor uneingeschränkte Erreichbarkeit des gegenläufigen Polarisationszustands entscheidend. Kommt es zu einer als Imprint bezeichneten Verschiebung der P-E-Hysterese entlang der Spannungsachse mit zunehmender Haltezeit ist dies nicht mehr der Fall. Je nach Ausprägung des Imprintverhaltens kann die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Speicheroperation damit entscheidend gestört werden.

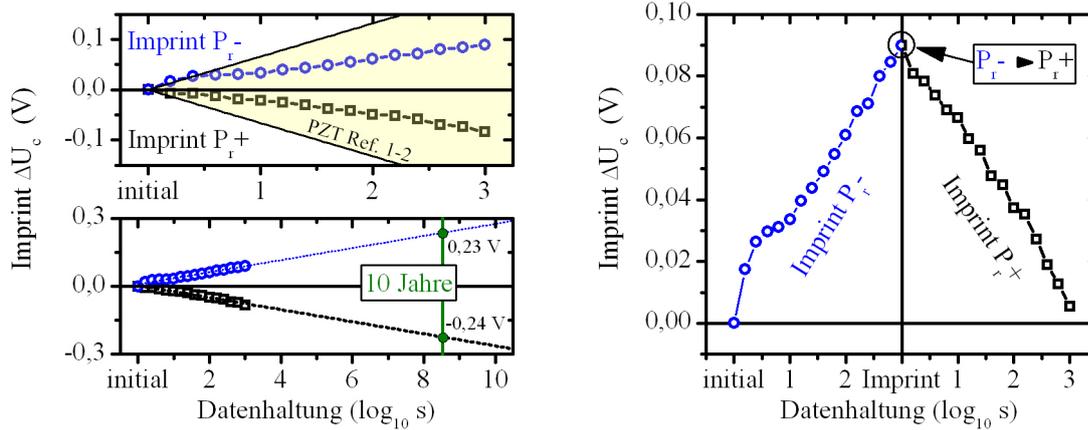
**Tabelle 5.1:** Zusammenfassende Übersicht der maximal erreichbaren Zyklenfestigkeit der in dieser Arbeit untersuchten FE-HfO<sub>2</sub>-Systeme bei gesättigter P-E-Hysterese und mindestens 5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  verbleibendem  $P_r$  nach Zyklen (Ref. 1 [313,334]). Die Zyklenfestigkeit eines IrO<sub>2</sub>/PZT MFM-Systems ist vergleichend angeführt (Ref. 2 [351])

FE-Material	Schichtdicke	Elektrodenmaterial und thermisches Budget	Schaltzyklen bei gesättigter P-E-Hysterese
Si:HfO <sub>2</sub>	10 nm	7 h 450 °C ALD-TiN PMA 1000 °C 1 s N <sub>2</sub>	10 <sup>5</sup> bei 2,5 MV/cm (Ref. 1)
Si:HfO <sub>2</sub>	10 nm	7 h 450 °C ALD-TiN PMA 800 °C 20 s N <sub>2</sub>	2 x 10 <sup>6</sup> bei 2,5 MV/cm (Ref. 1)
Hf <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	7 nm	7 min 450 °C CVD-TiN PMA 800 °C 20 s N <sub>2</sub>	4 x 10 <sup>6</sup> bei 2,9 MV/cm
Si:HfO <sub>2</sub>	10 nm	8 h 450 °C ALD-TiN PMA 650 °C 20 s N <sub>2</sub>	3 x 10 <sup>7</sup> bei 2,5 MV/cm
Al:HfO <sub>2</sub>	12 nm	7 h 400 °C CVD-TiN PMA 650 °C 20 s N <sub>2</sub>	2 x 10 <sup>6</sup> bei 2,5 MV/cm
Y:HfO <sub>2</sub>	10 nm	RT PVD-TiN PMA 600 °C 20 s N <sub>2</sub>	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup> bei 3 - 4 MV/cm
PZT Ref. 1	250 nm	RT PVD-IrO <sub>2</sub> PDA 560 °C	10 <sup>11</sup> bei 200 kV/cm (Ref. 2)

Um eine erste Einschätzung des Imprintverhaltens des FE-HfO<sub>2</sub> vornehmen zu können wurden P-E-Hysterese-messungen an Si:HfO<sub>2</sub>-Kondensatoren bei verschiedenen Haltezeiten des gesättigten Polarisationszustands vorgenommen. Das Ergebnis dieser Messungen ist für die eingeschriebenen Zustände  $P_{r+}/P_{r-}$  und Haltezeiten bis zu 10<sup>3</sup> s in Abb. 5.5 (links) illustriert. In halb-logarithmischer Darstellung zeigt sich hier eine lineare Verschiebung der Koerzitivspannung mit zunehmender Haltezeit. Wie Abb. 5.5 (links) weiter zeigt liegt die absolute Verschiebung des Koerzitivfelds des FE-HfO<sub>2</sub> dabei in einem mit dem PZT/Pt-Elektroden (100 - 200 nm, < 5 V) vergleichbaren Bereich [95,96].

Folgt man des Weiteren dem auch im PZT [95] häufig auftauchenden exponentiellen Abfall der Koerzitivspannungsverschiebung und extrapoliert auf eine Datenhaltung von 10 Jahren, wäre eine Verschiebung von  $\pm 0,34$  V zu erwarten. Bezüglich einer im Bereich von  $\pm 1$  V (10 nm) liegenden Koerzitivspannung und einer zum gesättigten Schalten verwendeten Spannung von  $\pm 2,5$  V ist diese Verschiebung für das Erreichen einer Polarisationsumkehr des Ferroelektrikums als nicht kritisch einzustufen. Um jedoch die vollständige Sättigung der P-E-Hysterese bei einer eng gewählten und auf maximale Zyklenfestigkeit und Datenhaltung optimierten Betriebsspannung zu gewährleisten, müsste dieser Verschiebung Rechnung getragen werden bzw. in der Detektionstoleranz der Speicherzustände  $V_{BL}(1)$  und  $V_{BL}(0)$  gegenüber  $V_{REF}$  Berücksichtigung finden.

Mögliche Ursachen eines reversiblen Imprint-Verhaltens ferroelektrischer Materialien wurde in Abschnitt 2.2.1 bereits diskutiert. Wie Abb. 5.5 (rechts) diesbezüglich zeigt, ist auch der dem Imprintverhalten des FE-HfO<sub>2</sub> zugrundeliegende Mechanismus reversibel. Durch eine



**Abbildung 5.5:** (links) Messung und Extrapolation des Imprintverhaltens des  $P_{r+}$  und  $P_{r-}$ -Zustands eines 10 nm FE-Si:HfO<sub>2</sub>-Kondensators nach Glg. 2.16. Der farbig unterlegte Spannungsbereich illustriert den Rahmen, in dem sich das mit vergleichbarer Methodik und Spannung ( $< 5V$ ) erhaltene Imprintverhalten des PZT/Pt-Elektroden Systems (100-200 nm) bewegt. (Ref 1 [95], Ref. 2 [96]). (rechts) Imprintverhalten des  $P_{r-}$ -Zustands des selbigen Kondensators sowie dessen reversibles Imprintverhalten nach anschließender Polarisationsumkehr zu  $P_{r+}$ .

Polarisationsumkehr zu  $P_{r+}$  nach einer Haltezeit von  $10^3$  s des  $P_{r-}$ -Zustands kann durch eine weitere Haltezeit von  $10^3$  s der Initialzustand der P-E-Hysterese wieder hergestellt werden.

Im FE-HfO<sub>2</sub> ist in Anlehnung an die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Imprint-Mechanismen sowohl eine reversible Ladungsträgerinjektion unter Beteiligung von Haftstellen ([349] und Referenzen darin), als auch eine reversible Umverteilung geladener Defekte (bspw. Sauerstofffehlstellen [352]) denkbar. Als treibende Kraft sind auch hier die durch eine paraelektrische Grenzfläche hervorgerufenen und gegenläufig polarisierten, elektrischen Felder im Ferroelektrikum und in der Grenzfläche zu nennen ([95,96] und Abschnitt 2.1.4). Eine vollständige Unterbindung des Imprintverhaltens in FE-HfO<sub>2</sub> erscheint in Anbetracht des intrinsischen Defekthaushalts HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Materialien damit unwahrscheinlich.

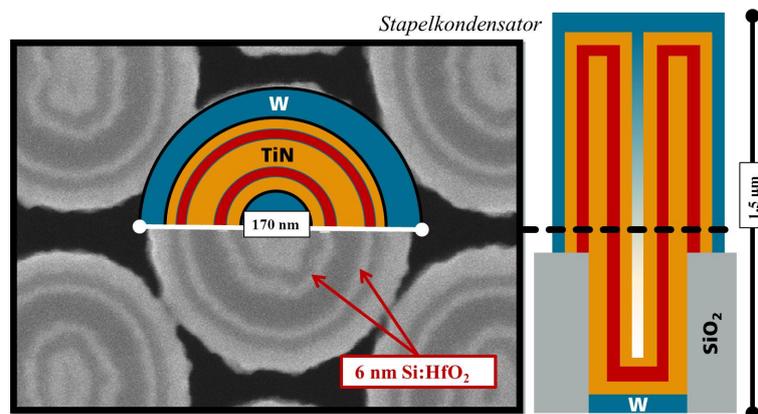
### 5.1.3 Skalierungsdilemma und das Potential HfO<sub>2</sub>-basierter Ferroelektrika

Die Skalierungsproblematik der 1T/1C FRAM Zelle ist mit der des 1T/1C DRAM vergleichbar. Beide Konzepte basieren auf der Detektion des Ladungszustands eines Kondensators, der durch eine Fläche  $A$  und je nach Betriebsspannung und Kapazität bzw.  $P_r$  durch eine gewisse Flächenladung charakterisiert ist. Mit fortschreitender Flächenskalierung wird demzufolge ein Punkt erreicht an dem die Ladungsmenge des Kondensators eine kritische Größe unterschreitet. Ist dieser Punkt erreicht, kann die Spannungsdifferenz zwischen Referenzzustand und der durch den Kondensator geladenen Bitleitung von den Leseverstärkern der Speicherperipherie nicht mehr zuverlässig detektiert werden.

Wie bei der Skalierung moderner DRAM-Technologien bereits seit vielen Jahren praktiziert, kann dieser Ladungsverlust durch die dreidimensionale Integration des Kondensators kompensiert werden. Im Falle des 1T/1C FRAM ist diese Skalierungsmethodik jedoch mit erheblichen technologischen Herausforderungen verbunden. Neben der konformalen Beschichtung aufwendiger Strukturen muss auch der Erhalt der ferroelektrischen Eigenschaften in diesen 3D-Kondensatoren sowie die Verwendbarkeit des häufig komplexen Elektrodensystems sichergestellt werden. Im Falle des PZT konnte sowohl aufgrund der physikalischen Dicke des Ferroelektrikums und der damit verbundenen sterischen Hinderung, als auch aufgrund des

Verlusts der ferroelektrischen Eigenschaften an den vertikalen Flanken des Kondensators bisher keine zufriedenstellenden Ergebnisse erreicht werden [11]. Dies ist bereits für moderate Aspektverhältnisse von 2:1 und Graben- oder Stapelkondensatordurchmessern  $< 0,5 \mu\text{m}$  der Fall.

Wie im Folgenden gezeigt, kann auch hinsichtlich dieser Skalierungsproblematik eine deutliche Abgrenzung der  $\text{HfO}_2$ -basierten Systeme gegenüber den komplexen Perowskitsystemen vorgenommen werden. Mit der Zielsetzung der Entwicklung eines hoch- $\epsilon$  Dielektrikums für den Einsatz im DRAM-Stapelkondensator (vgl. Abschnitt 3.1.3), wurden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten ALD-Prozesse auch hinsichtlich ihrer Kantenbedeckung in 3D-Kondensatorstrukturen getestet. Wie Abb. 5.6 diesbezüglich zeigt, konnte die in Abschnitt 3.2.1 entwickelte  $\text{Si:HfO}_2$ -ALD erfolgreich auf einen  $1,5 \mu\text{m}$  hohen,  $\text{TiN}$ -basierten Stapelkondensator übertragen werden (Schichtdicke des  $\text{Si:HfO}_2$  im Stapelkondensator: oben  $7 \text{ nm}$ , Mitte  $7 \text{ nm}$ , unten  $6 \text{ nm}$ ). Obwohl diese Versuche nicht unter der Prämisse einer 3D-Integration des FRAM durchgeführt wurden, zeigen sie trotz allem deutlich, dass die in dieser Arbeit entwickelten ALD-Prozesse für ferroelektrische Dünnschichten eine konforme Beschichtung komplexer Kondensatorstrukturen ermöglichen.



**Abbildung 5.6:** SEM-Aufnahme eines  $1,5 \mu\text{m}$  hohen DRAM-Stapelkondensators des  $65 \text{ nm}$  Technologieknotens. Der rechts gezeigte Querschnitt illustriert den Aufbau des Stapelkondensators sowie die Präparation der SEM-Aufnahme bei mittlerer Stapelhöhe. Die Abscheidung des  $7 \text{ nm}$  dünnen  $\text{Si:HfO}_2$ -Dielektrikum erfolgte mittels der in Abschnitt 3.2.1 entwickelten ALD. Der gegenüber planaren Prozessen erhöhten Oberfläche wurde mit einer Verdreifachung der Spül- und Präkursorreinlasszeiten (Tab. A.3) Rechnung getragen.

Wie weitere, auf dieser Arbeit aufbauende Untersuchungen zeigen, kann die ferroelektrische Funktionalität  $\text{HfO}_2$ -basierter Ferroelektrika in 3D-Kondensatorstrukturen auch elektrisch nachgewiesen werden. So konnte beispielsweise das Materialsystem  $\text{Al:HfO}_2$  ohne signifikanten Verlust des planar gemessenen  $P_r$  auf Grabenkondensatoren mit einem Aspektverhältnis von 13:1 übertragen werden [313]. Speziell in dieser Anwendung kann die in Abschnitt 4.3.2 bereits thematisierte hohe ALD-Tauglichkeit des  $\text{Al:HfO}_2$ -Systems unter Beweise gestellt werden.

Ein neues Integrationskonzept des kondensatorbasierten FRAM, aber auch die Fertigung dreidimensionaler, ferroelektrischer Transistoren (bspw. auf Basis eines FinFET <sup>4</sup>) erscheint demzufolge möglich. Dies sollte auch in Zukunft eine weiterführende Untersuchung der hier behandelten Materialsysteme motivieren.

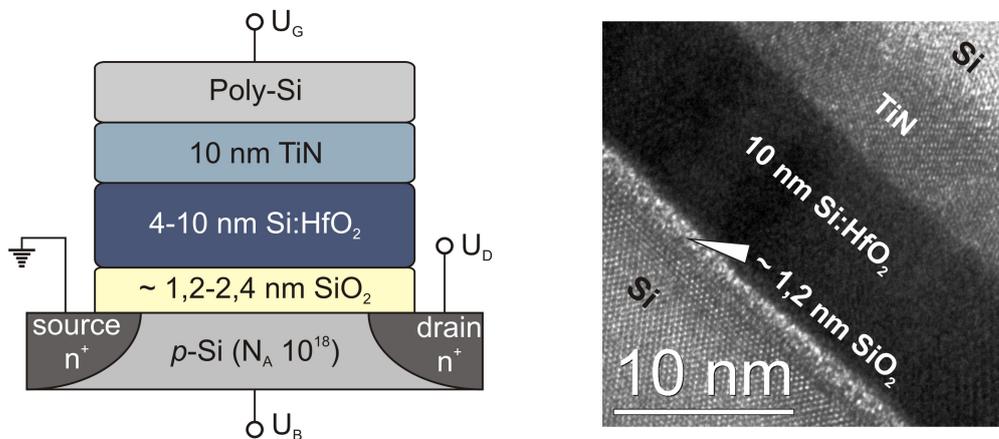
<sup>4</sup>engl. Bezeichnung für einen Multigate-Feldeffekttransistor dessen „flossenartiger“ Ladungsträgerkanal vollkommen vom Gate umgeben ist und sich vertikal vom Silizium-Substrat erhebt.

## 5.2 Ferroelektrischer Feldeffekttransistor

Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits thematisiert, wird der ferroelektrische Feldeffekttransistor oder auch 1T FRAM seit Beginn der Erforschung der ferroelektrischen Speicher konzeptionell favorisiert. Wenngleich eine produkttaugliche Implementation bisher nicht gelang, so ist dessen Realisierung als Weiterentwicklung der kondensatorbasierten Speicherzellen nach wie vor erstrebenswert. Die aufgrund der 1T-Struktur minimale Zellgröße sowie der zerstörungsfreie Lesezugriff sind hier als wichtige Vorteile zu nennen.

Die Implementation des FE-HfO<sub>2</sub> als zentraler Bestandteil eines als MFIS ausgeführten ferroelektrischen Feldeffekttransistors wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und die resultierenden Bauelemente bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften näher untersucht. Wie die Probenübersicht in Tab. 5.2 zeigt wurden dabei neben der Schichtdicke des Isolators und des als FE-Material eingesetzten Si:HfO<sub>2</sub> auch dessen Si-Dotierung variiert. Abb. 5.7 zeigt den schematischen Aufbau des Gestapels (links) sowie eine TEM-Querschnittsaufnahme (rechts) der resultierenden MFIS-FET-Struktur.

Im folgenden Abschnitt 5.2.1 wird zunächst die grundlegende Funktionalität Si:HfO<sub>2</sub>-basierter MFIS-FETs demonstriert und deren Schaltkinetik näher untersucht. Das ferroelektrische Speicherfenster in Abhängigkeit von der Si-Dotierung / FE-Phasenstabilität bildet hier einen weiteren Schwerpunkt. Darauf aufbauend wird in Abschnitt 5.2.2 das Zusammenspiel aus parasitärer Ladungsträgerinjektion und ferroelektrischem Schalten des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs näher beschrieben. Unter anderem die Rolle der Isolatorschicht bei einer Injektion von Elektronen aus dem Kanal wird hier kritisch beleuchtet. Die Auswirkung dieser Charakteristika auf die für eine Speicheranwendung relevanten Parameter Zyklusfestigkeit und Datenhaltung sind anschließend Gegenstand von Abschnitt 5.2.3. In dem das Kapitel abschließenden Abschnitt 5.2.4 wird das Skalierungspotential des FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs näher untersucht und dem Skalierungsdilemma bereits existierender Ansätze gegenübergestellt. Des Weiteren erfolgt mit speziellem Blick auf eine erhöhte Zuverlässigkeit zukünftiger Bauelemente eine Diskussion des möglichen Optimierungspotentials. Als Grundlage dient dabei eine modellierte Parameterstudie des FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET.



**Abbildung 5.7:** Schematischer Aufbau (rechts) und TEM-Querschnittsaufnahme (links) des in dieser Abschnitt charakterisierten FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET. Eine detailliert Beschreibung der Teststrukturen findet sich in Anhang A.1.

**Tabelle 5.2:** Übersicht der gefertigten und elektrisch charakterisierten Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs. Die hier aufgeführten Parameter sind Ausgangspunkt für die begleitende Modellierung und die in Abschnitt 5.2.4 behandelte Parameterstudie. Der ebenfalls aufgeführte SBT-basierter MFIS-FET (Ref. 1 [353]) dient in Abschnitt 5.2.3 als Referenzsystem.

	Gate Stapel 1 -Dünnoxid-	Gate Stapel 2 -Dickoxid-	Gate Stapel 3 -Ref. 1-
<b>M</b> - Gateelektrode	Poly-Si / TiN	Poly-Si / TiN	Pt
<b>F</b> - Ferroelektrikum	Si:HfO <sub>2</sub>	Si:HfO <sub>2</sub>	SBT
<b>I</b> - Isolatorschicht	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al:HfO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>
<b>S</b> - Halbleiter	Si (n-Kanal)	Si (n-Kanal)	Si (n-Kanal)
Dotierung Si:HfO <sub>2</sub>	5,5 mol%	5,5 mol% (weitere 2-14 mol%)	-
d <sub>FE</sub>	10 nm	10 nm (weitere 4, 6, 8)	200 nm
d <sub>IL</sub>	1,2 nm	2,3 nm	13 nm / 5 nm
ε <sub>FE</sub>	28	20-35	180
ε <sub>IL</sub>	3,9	3,9	20 / 3,9
P <sub>r</sub>	18 μC/cm <sup>2</sup>	18 μC/cm <sup>2</sup>	4 μC/cm <sup>2</sup>
P <sub>r</sub> /P <sub>s</sub>	0,92	0,92	(0,92)
E <sub>c</sub>	1 MV/cm	1 MV/cm	50 kV/cm
N <sub>A</sub> (Si-Kanal)	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup> Schätzwert

### 5.2.1 Grundlegende Funktionalität und Schaltkinetik

Wie in Abschnitt 2.2.2 anhand einer Modellierung des MFIS-FETs bereits illustriert, ergibt sich das ferroelektrische Speicherfenster  $\Delta V_t$  aus der positiven Differenz des gelöschten und programmierten Zustands. Dies äußert sich in einer gegen den Uhrzeigersinn verlaufenden Hysterese der  $I_D$ - $V_g$ -Charakteristik des Transistors. Für die hier untersuchten n-Kanal-Transistoren bedeutet dies, dass der MFIS-FET auf einen Programmiervorgang, d.h. eine hohe, negative Spannung an der Gateelektrode, mit einer Erhöhung der Schwellspannung reagiert. Entsprechend kann ein Absenken der Schwellspannung durch einen Löschvorgang bzw. das Einwirken einer hohen positiven Gatespannung erreicht werden. Damit ist eine klare Unterscheidung des ferroelektrischen Schaltvorgangs von der i.d.R. im Uhrzeigersinn verlaufenden  $I_D$ - $V_g$ -Hysterese eines durch Ladungsträgerinjektion beeinflussten Transistors möglich. In diesem folgt die Schwellspannungsverschiebung ( $\Delta V_t < 0$ ) der Polarität des einwirkenden Gatestress.

Nichtsdestotrotz kann auch der in dieser Arbeit charakterisierte MFIS-FET nicht losgelöst von parasitärer Ladungsträgerinjektion betrachtet werden. Dies konnte bereits im Zuge der ersten Realisierung eines FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs beobachtet werden [287]. Die dort zum Einsatz gebrachte Charakterisierungsmethodik mittels statischer  $I_D$ - $V_g$ -Hysteresen resultierte in einem vergleichsweise hohen, eine parasitäre Ladungsträgerinjektion begünstigenden Gatestress. Um diesen, für das schnell-schaltenden Ferroelektrikum unnötig langen Gatestress zu vermeiden und beide Effekte getrennt charakterisieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine gepulste Programmierung angewandt. Lediglich das Auslesen des geschriebenen Schwellspannungszustands erfolgte mittels der Aufzeichnung einer  $I_D$ - $V_g$ -Charakteristik.

### Schalten und zerstörungsfreies Auslesen des ferroelektrischen Speicherfensters

Aufgrund eines fast symmetrischen, kapazitiven Spannungsteilers zwischen dem Si:HfO<sub>2</sub>-Ferroelektrikum und der SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht erfolgt der Programmier- und Löschvorgang im MFIS-FET bei deutlich höheren Spannungen als die Polarisationsumkehr in einem vergleichbaren MFM-Kondensator (vgl. Abschnitt 5.1). Abb. 5.8 (links) zeigt die Schwellspannungsverschiebung eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs als Folge eines -6 V / 100 ns Programmierpulses bzw. eines +6 V / 100 ns Löschpulses. Die Entstehung eines etwa 1,2 V überspannenden, ferroelektrischen Speicherfensters ist deutlich zu beobachten und kann als Nachweis der Funktionalität der in dieser Arbeit gefertigten MFIS-FETs betrachtet werden.

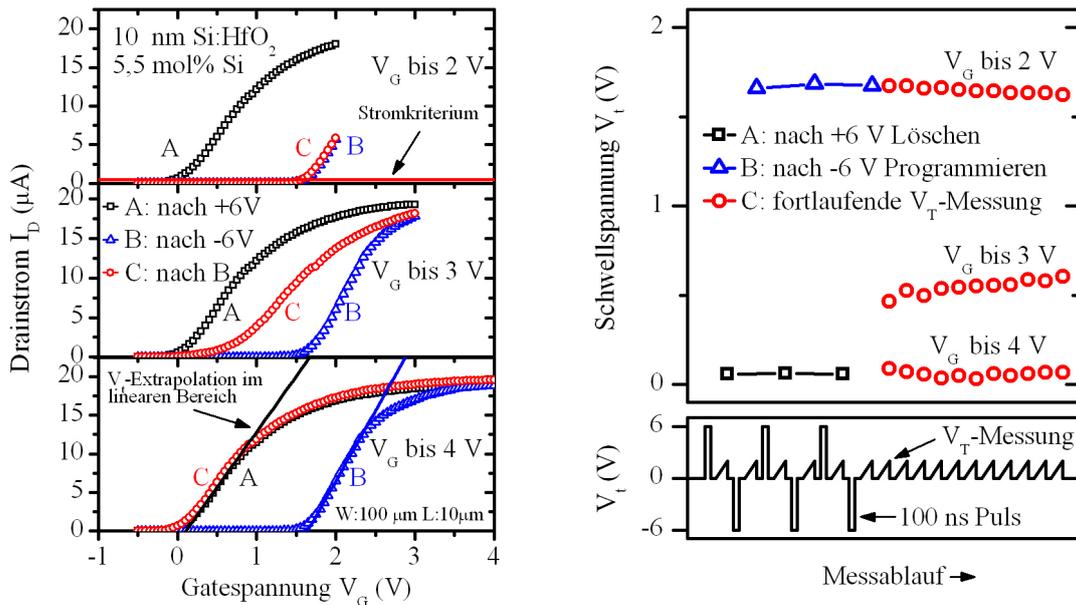
Wie Abb. 5.8 (links) jedoch weiter zeigt, ist die Aufzeichnung einer I<sub>D</sub>-V<sub>g</sub>-Kennlinie bis zu einer maximalen Spannung von 3 V bereits ausreichend um den programmierten Zustand partiell zu löschen. Für eine weitere Erhöhung der Maximalspannung der Kennlinienaufzeichnung auf 4 V kommt es sogar zu einem vollständigen Löschvorgang. Erst eine Reduktion der Gatespannung auf 2 V ermöglicht ein störungsfreies Auslesen der Schwellspannung. Dieses Verhalten ist auch für ein in Abb. 5.8 (rechts) illustriertes, mehrfach wiederholtes Auslesen der Schwellspannung reproduzierbar.

Neben Implikationen für eine spätere Speicheranwendung (eine weiterführende Untersuchung der Störung des Speicherzustands findet sich in [354]), schränkt dies zunächst vor allem die zur Bestimmung der Schwellspannung zur Verfügung stehenden Methoden ein. Wie Abb. 5.8 (links) diesbezüglich zeigt, ist eine Bestimmung der Schwellspannung durch Extrapolation im linearen Bereich nicht möglich, ohne eine Störung des programmierten Speicherzustands zu riskieren. In dieser Arbeit wurde daher für die Bestimmung der Schwellspannung die Gatespannung nur so lange erhöht, bis ein vorher festgelegtes Stromkriterium ( $100 \text{ nA} \frac{W}{L}$ , [355]) der Schwellspannung erreicht wird. Eine derartige, minimalinvasive Bestimmungsmethodik der Schwellspannung ist speziell für die in Abschnitt 5.2.3 diskutierte Messung der Datenhaltung des Speicherzustands zwingend erforderlich.

### Schaltspannung und -geschwindigkeit des Programmier- und Löschvorgangs

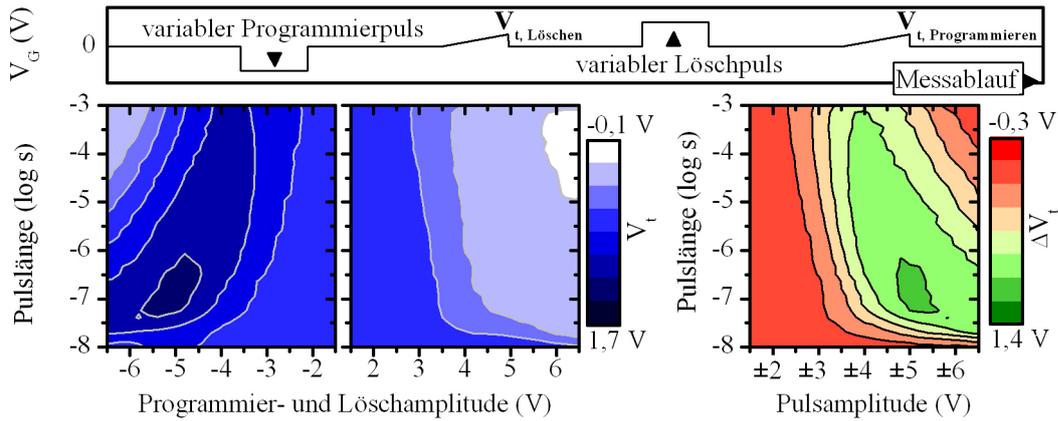
Eine gepulste Programmier- und Löschmethodik ermöglichte es die Schaltkinetik des MFIS-FET bezüglich Pulslänge und -amplitude genauer zu charakterisieren und eine ideale Beschaltung zu identifizieren. Abb. 5.9 zeigt das als Konturdiagramm dargestellte Ergebnis einer derartigen Matrix-Variation des Programmier- und Löschvorgangs. Die Darstellung umfasst dabei sowohl die geschriebenen Schwellspannungszustände, als auch das daraus resultierende Speicherfenster  $\Delta V_t$ . Folgende Beobachtungen und Erkenntnisse können festgehalten werden.

- Für Pulslängen kleiner 100 ns und noch vor Erreichen der minimalen Pulslängen des Funktionsgenerators (20 ns) ist eine deutliche Abnahme des Speicherfensters in der Programmier- und Löschmatrix des MFIS-FETs zu beobachten (Abb. 5.9). Anhand einer in Abb. 5.10 (links) dargestellten Untersuchung der Programmierpulslänge bei variabler Gatefläche kann jedoch nachgewiesen werden, dass bei ausreichend kleiner Gatefläche ein Programmiervorgang mit der für diese Arbeit minimalen Pulslänge von 20 ns möglich ist. Wie auch bereits im Zusammenhang der MFM-Kondensatoren in Abschnitt 5.1.1 erläutert, ist damit auch hier die RC-Zeit als limitierender Faktor zu nennen und eine im Subnanosekundenbereich vermutete Schaltzeit des Ferroelektrikums experimentell nicht zugänglich.

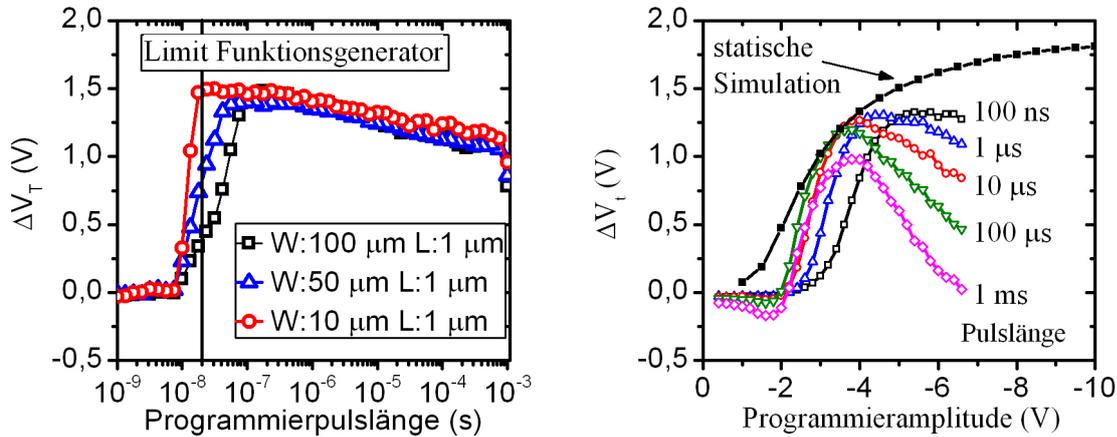


**Abbildung 5.8:**  $I_D$ - $V_g$ -Charakteristik (links) und mittels Stromkriterium extrahierte Schwellspannung (rechts) eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs nach einem -6 V / 100 ns Programmier- bzw. +6 V / 100 ns Löschpuls. Der zugrundeliegende Messablauf ist schematisch skizziert. Die Beeinflussung des programmierten Zustands durch die maximale Amplitude der  $I_D$ - $V_g$ -Messung und die Methodik der Schwellspannungsbestimmung wird durch weitere, auf den Programmiervorgang folgende  $I_D$ - $V_g$ -Messungen illustriert. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

- Die Öffnung des ferroelektrischen Speicherfensters erstreckt sich mit zunehmender Pulslänge in Richtung kleinerer Pulsamplituden (Abb. 5.9). Ein schnelles Schalten ist damit nur bei ausreichend hoher Spannung möglich. Abb. 5.10 (rechts) zeigt dies anhand einer Programmieramplitudenvariation bei ausgewählten Pulsängen besonders deutlich. Die Gegenüberstellung mit einer statisch modellierten Programmieramplitudenvariation zeigt, dass erst mit steigender Pulslänge eine Annäherung an das Modellsystem (Gatestapel 1, Tab. 5.2) stattfindet. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 5.1.1 aufgezeigten Schaltkinetik der MFM-Kondensatoren. Auch dort konnte eine vergleichbare Zeit- und Spannungsabhängigkeit des ferroelektrischen Schaltverhaltens beobachtet werden. Hier gilt es auch zu beachten, dass die Eingabeparameter der Modellierung auf einer im kHz-Bereich und damit im ms-Bereich gemessenen P-E-Hysterese beruhen.
- Ein maximales Speicherfenster bei simultaner Variation der Programmier- und Löschbedingungen erhält man bei einer Amplitude zwischen  $\pm 5$  und  $\pm 6$  V und einer Pulslänge von ca. 100 ns (Abb. 5.9). Höhere Pulsamplituden oder -längen führen zu einer Abnahme des Speicherfensters. Eine genauere Betrachtung des programmierten und gelöschten Zustands zeigt jedoch, dass ausschließlich der Programmiervorgang diese Degradation bewirkt und damit trotz einer weiteren Verbesserung des gelöschten Zustands ein höheres Speicherfenster verhindert. Deutlich wird dies vor allem bei Betrachtung der Programmierpulslängenvariation in Abb. 5.10 (links) sowie der Programmieramplitudenvariation in Abb. 5.10 (rechts). Das auf Grundlage der statischen Modellierung des Systems zu erwartende Speicherfenster  $\Delta V_t$  wird für kleine Pulsängen zwar angenähert jedoch nie erreicht. Eine genauere Analyse dieser in einer parasitären Ladungsträgerinjektion begründbaren Charakteristik erfolgt in Abschnitt 5.2.2.



**Abbildung 5.9:** Matrixdarstellung der Pulslängen- und Pulsamplitudenabhängigkeit des programmierten bzw. gelöschten Zustands (links) sowie des resultierenden Speicherfensters  $\Delta V_t$  (rechts) eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs. Der zugrundeliegende Messablauf ist schematisch skizziert. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)



**Abbildung 5.10:** (links) Gateflächenabhängigkeit der Programmiergeschwindigkeit eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs (L: 1  $\mu\text{m}$  W: 10/50/100  $\mu\text{m}$ ). Aufgetragen ist das ferroelektrische Speicherfenster  $\Delta V_t$  über der Pulslänge einer -6 V Programmieramplitude. Ein +6 V / 100 ns Löschpuls dient dabei als Referenz für die Berechnung des Speicherfensters. (rechts) Programmieramplitudenabhängigkeit des ferroelektrischen Speicherfensters  $\Delta V_t$  bei verschiedenen Programmierpulslängen. Ein +6 V / 100 ns Löschpuls dient als Referenz. Dem gegenübergestellt ist eine modellierte Programmiercharakteristik des vorliegenden MFIS-FETs unter gleichen Bedingungen. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

### Das Speicherfenster in Abhängigkeit von der ferroelektrischen Phasenstabilität

Ein entscheidender Aspekt bei der Fertigung und Charakterisierung Si:HfO<sub>2</sub>-basierter MFIS-FETs ist die eingebrachte Si-Dotierung. Sie ist, wie in Abschnitt 4.1 bereits ausführlich dargestellt, entscheidend für die Einstellung der ferroelektrischen Phasenstabilität verantwortlich. Damit eröffnet sich die Möglichkeit die Eigenschaften des MFIS-FET bei verschiedenen stark ausgeprägtem FE-Phasenanteil bzw. in dessen Abwesenheit zu studieren.

Abb. 5.11 zeigt in diesem Zusammenhang die Entwicklung des programmierten und gelöschten Schwellspannungszustands in Abhängigkeit von der Si-Dotierung. Die Charakterisierung erfolgte bei verschiedenen Amplituden und einer Pulslänge von 100 ns bzw. 100  $\mu\text{s}$ . Eine komprimierte Darstellung des resultierenden Speicherfensters dieser Studie ist für eine Programmier- und Löschamplitude von  $\pm 8$  V in Abb. 5.12 (links) illustriert.

Es ist deutlich zu erkennen, dass nur in einem Dotierbereich von 4 bis 6 mol% Si-Beimischung ein deutlich ferroelektrisches Speicherfenster erreicht werden kann. Betrachtet man in diesem Zusammenhang die ebenfalls in Abb. 5.12 (links) gezeigte CET und die daraus errechnete Permittivität  $\epsilon_{\text{FE}}$  des Si:HfO<sub>2</sub>, so zeigt sich im Bereich des ferroelektrischen Speicherfensters die stärkste Änderung von  $\epsilon_{\text{FE}}$ . Dies ist in Übereinstimmung mit den in Kapitel 4 für alle FE-HfO<sub>2</sub>-Systeme gemachten Beobachtungen. Der starke Anstieg von  $\epsilon_{\text{FE}}$  und die anschließende Sättigung von  $\epsilon_{\text{FE}}$  auf höherem Niveau, charakterisiert ein Durchlaufen des monoklin-orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergangs und ist damit eng mit der ferroelektrischen Phasenstabilität verknüpft.

Wie auch bereits in Abb. 5.9 und 5.10 beobachtet, zeigt sich jedoch auch hier eine deutliche Beeinflussung durch eine, der ferroelektrischen Schaltkinetik überlagerte und gleichsam zeit- und spannungsabhängige Ladungsträgerinjektion. Wie Abb. 5.11 und die zugehörige Zusammenfassung in Abb. 5.12 (rechts) diesbezüglich zeigen, ist für eine Pulslänge von 100  $\mu\text{s}$  für eine Programmier- und Löschamplitude von 6 V zwar bereits ein ferroelektrisches Speicherfenster zu erkennen, jedoch auch das Einsetzen einer deutlichen Schwellspannungsverschiebung aufgrund injizierter oder extrahierter Ladungsträger zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist für eine kürzere Pulslänge von 100 ns zwar eine höhere Schaltspannung erforderlich, jedoch aufgrund einer niedrigeren Ladungsträgerinjektion auch ein höheres ferroelektrisches Speicherfenster möglich.

Besonders deutlich wird diese Problematik bei genauerer Betrachtung der ebenfalls in Abb. 5.12 (rechts) dargestellten Schwellspannungsverschiebung bei Verwendung einer hohen Si-Dotierung im Si:HfO<sub>2</sub>. Aufgrund des nicht mehr vorhandenen FE-Phasenanteils, wird hier, ähnlich einem haftstellenbasierten Speicher, die Schwellspannungsverschiebung einzig und allein von parasitärer Ladungsträgerinjektion bestimmt. Für die maximal getestete Amplitude von  $\pm 8$  V und einer Pulslänge von 100  $\mu\text{s}$  kann so eine im Vorzeichen geänderte, jedoch in ihrem Betrag dem ferroelektrischen Speicherfenster vergleichbare Schwellspannungsverschiebung erhalten werden. Bei ungeeigneter Beschaltung des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET ist neben einer partiellen Kompensation damit auch eine vollständige Auslöschung des ferroelektrischen Speicherfensters möglich.

### 5.2.2 Ferroelektrisches Schalten unter parasitärer Ladungsträgerinjektion

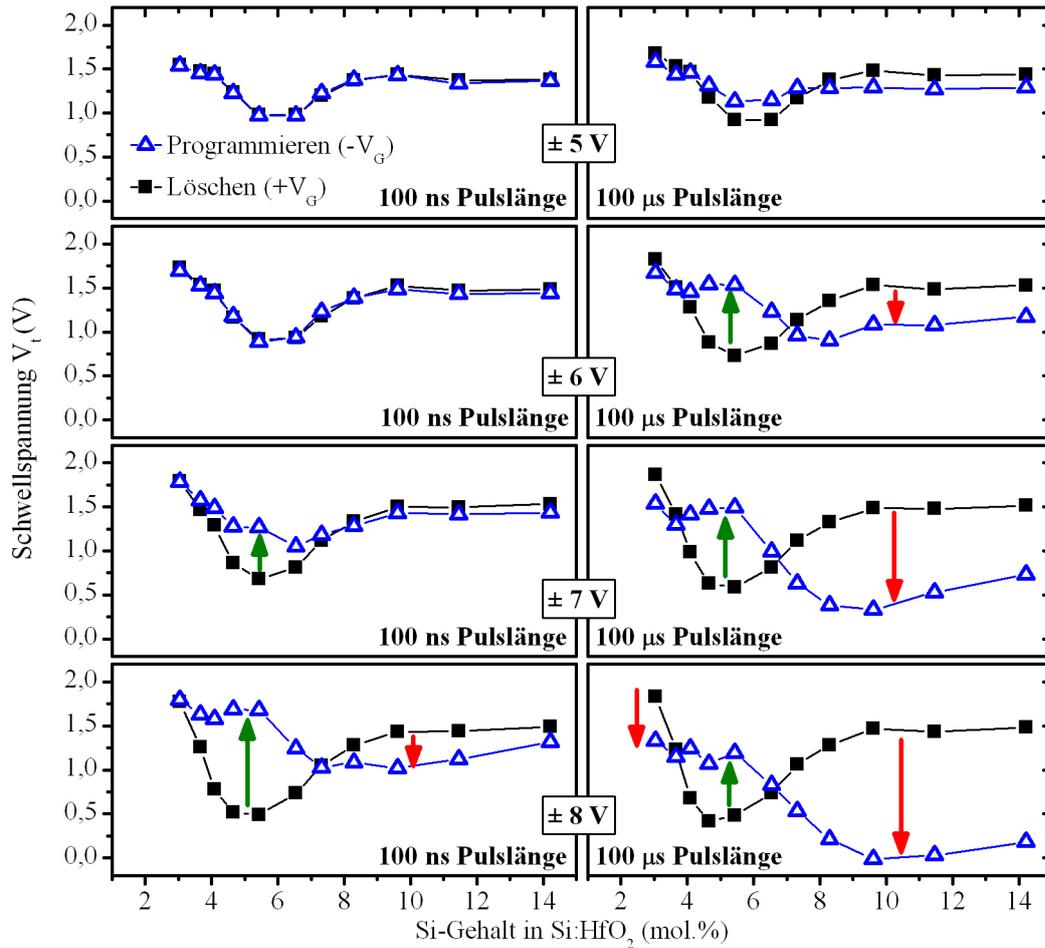
Wie im vorangegangenen Abschnitt 5.2.1 bereits angedeutet, kommt es in Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET zu einer Überlagerung von ferroelektrischem Schalten und einer in ihrer Polarität entgegen gerichteten Ladungsträgerinjektion. Ein vergleichbares Zusammenspiel aus ferroelektrischem Schalten und injizierter Ladungsträger in MFIS-Gatestapeln wurde auch bereits von CHOI et al. [356] an Pt/BLT<sup>5</sup>/SiO<sub>2</sub>/Si, von Juan et al. [357] an Al/PZT/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, von CHEN et al. [358] an Pt/PST/ZrO<sub>2</sub>/SiON/Si und von LEE et al. [359] an Pt/SBT/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si beobachtet. Dieses Phänomen ist von zentraler Bedeutung, da neben einer partiellen Kompensation des Speicherfensters der permanente Ladungstransfer durch die MFIS-Struktur auch deren Zyklenfestigkeit gefährdet.

### Das ferroelektrische Speicherfenster als Kombination aus Ladungsträgerinjektion und Polarisationsumkehr

Um ein besseres Verständnis der Beeinflussung des ferroelektrischen Speicherfensters durch Ladungsträgerinjektion oder -extraktion zu erhalten, wurde in den im Folgenden gezeigten

---

<sup>5</sup>Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>



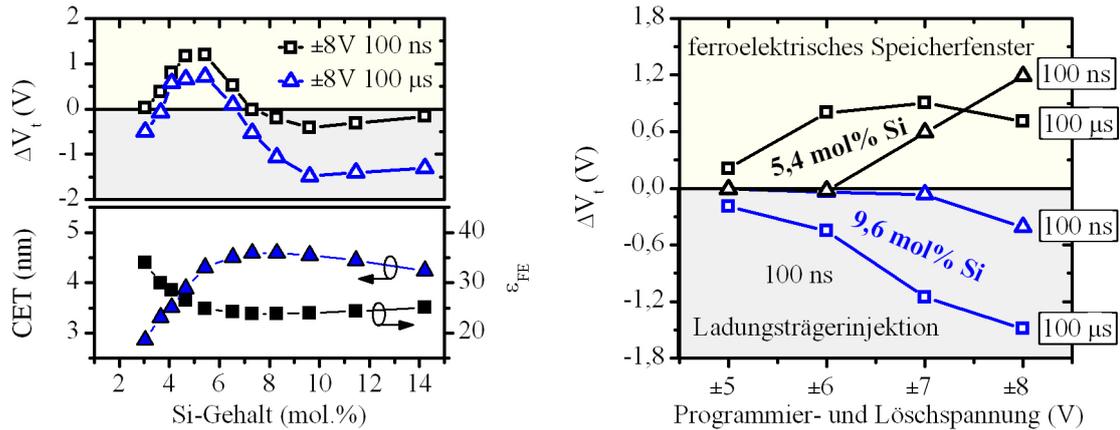
**Abbildung 5.11:** Programmierter und gelöschter Zustand eines  $\text{Si:HfO}_2$ -basierten MFIS-FETs in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration. Gegenübergestellt ist die Verwendung verschiedener Programmier- und Löschamplituden bei einer Pulslänge von 100 ns bzw. 100 µs. (Gatestapel 2, Tab. 5.2)

Messungen der Programmier- und Löschvorgang getrennt betrachtet. Dies ermöglicht es die Ursachen für die Entwicklung des ferroelektrischen Speicherfensters besser zu separieren.

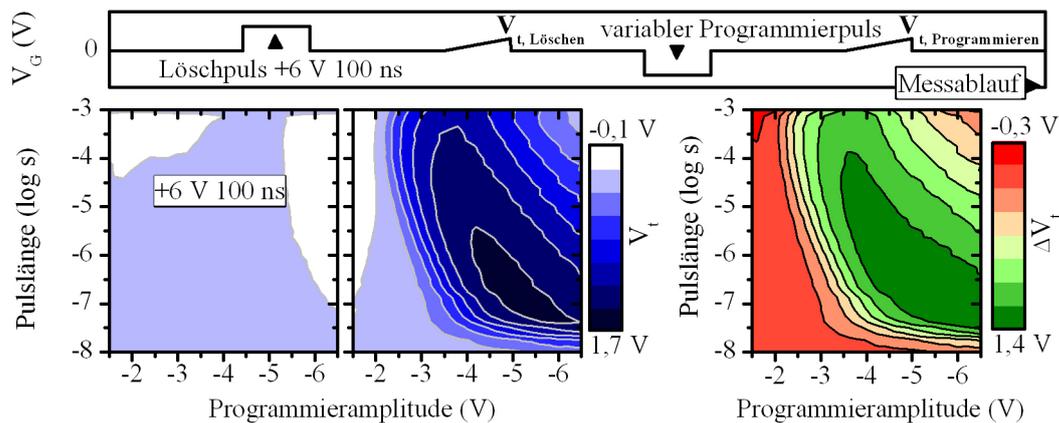
Abb. 5.13 und 5.14 zeigen in diesem Zusammenhang eine nach dem Vorbild von Abb. 5.9 aufgezeichnete Matrix-Variation des Programmier- bzw. Löschvorgangs. Anders als in Abb. 5.9 wird hier jedoch die Variation des Programmier- bzw. Löschpulses gegenüber einem konstanten  $\pm 6$  V / 100 ns Puls referenziert.

Betrachtet man zunächst die Variation der Programmierpulslängen und -amplituden, so wird deutlich, dass für hohe negative Gatespannungen mit steigender Pulslänge die Schwellspannung entgegen der ferroelektrischen Elektrostatik zu sinken beginnt und das Speicherfenster kompensiert. Nichtsdestotrotz ist der lediglich 100 ns kurze  $+6$  V Löschpuls zu jedem Zeitpunkt in der Lage einen stabilen Referenzzustand zurückzuschreiben.

Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich bei Betrachtung der Löschpulsvariation. Gemäß der Elektrostatik der sich erhöhenden ferroelektrischen Polarisation sinkt die Schwellspannung mit steigender positiver Gatespannung und Pulslänge. Die sich daraus ergebende Öffnung des Speicherfensters ist jedoch nicht nur auf einen effizienteren Löschvorgang zurückzuführen, sondern wird auch durch einen veränderlichen Referenzzustand begünstigt. Der  $-6$  V / 100 ns



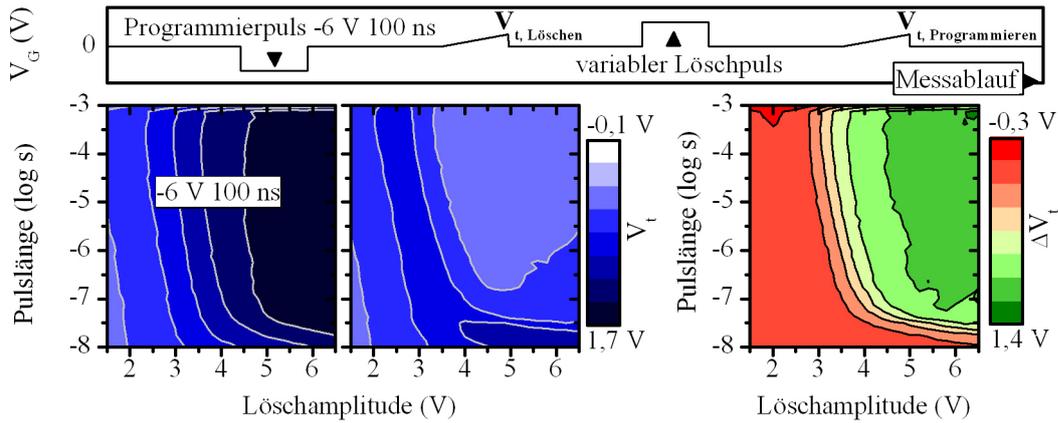
**Abbildung 5.12:** (links) Speicherfenster, CET und  $\epsilon_{FE}$  eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs in Abhängigkeit von der Si-Dotierung des HfO<sub>2</sub>. Die Pulslänge des  $\pm 8$  V Programmier- bzw. Löschvorgangs wurde zwischen 100 ns und 100  $\mu$ s variiert. (rechts) Programmieramplitudenabhängigkeit des ferroelektrischen Speicherfensters  $\Delta V_t$  für eine Pulslänge von 100 ns bzw. 100  $\mu$ s. Gegenübergestellt ist die Verwendung einer in die FE-Phase (5,4 mol% Si) und einer in die AFE-Phase (9,6 mol% Si) dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht. (Gatestapel 2, Tab. 5.2)



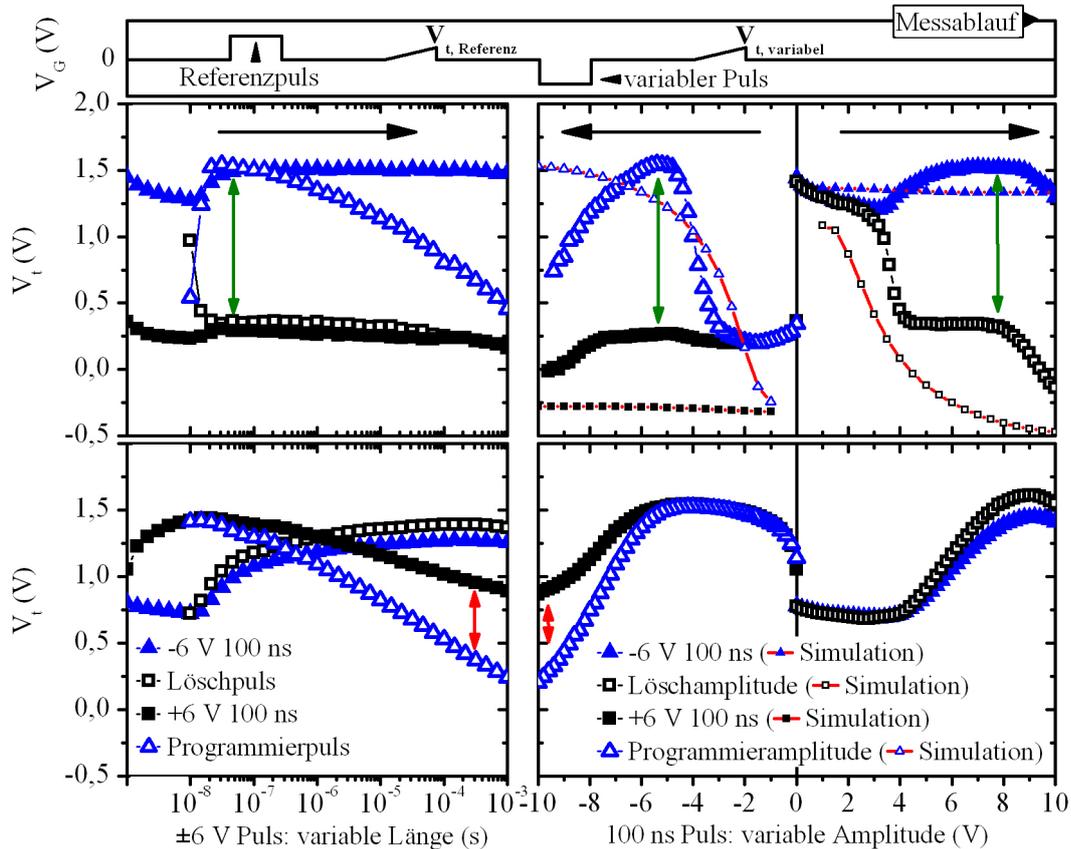
**Abbildung 5.13:** (links) Matrixdarstellung der Pulslängen- und Pulsamplitudenabhängigkeit des programmierten Zustands eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs mit Bezug auf einen konstant durchgeführten +6 V 100 ns Löschvorgang. (rechts) Matrixdarstellung der Pulslängen- und Pulsamplitudenabhängigkeit des aus programmierten und dessen Referenzzustand resultierenden Speicherfensters  $\Delta V_t$ . Der zugrundeliegende Messablauf ist schematisch skizziert. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

Referenzpuls ist folglich erst im Zusammenspiel mit einem ausreichend hohen Löschpuls in der Lage eine hohe Programmierung des MFIS-FETs durchzuführen.

Für die Entwicklung einer Modellvorstellung die dieses Verhalten erklären kann, ist es hilfreich die getrennte Programmier- und Löschpulsvariation bei einzelnen Spannungen und Pulslängen zu betrachten. Abb. 5.15 zeigt dies sowohl für einen MFIS-FET, als auch für einen vergleichbaren Transistor ohne ferroelektrische Eigenschaften. Die erhaltenen Ergebnisse werden dem aus einer statischen Modellrechnungen erwartenden Schwellspannungsverlauf gegenübergestellt. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des ebenfalls aus der Modellrechnung resultierenden Bänderdiagramms an charakteristischen Spannungspunkten während des Programmier- und Löschvorgangs (Abb. 5.16) sowie des Bänderdiagramms des programmierten und gelöschten Zustands (Abb. 5.17) können folgende Beobachtungen gemacht werden:



**Abbildung 5.14:** (links) Matrixdarstellung der Pulsweiten- und Pulsamplitudenabhängigkeit des gelöschten Zustands eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs mit Bezug auf einen konstant durchgeführten -6 V / 100 ns Programmiervorgang. (rechts) Matrixdarstellung des aus gelöschtem und dem programmiertem Referenzzustand resultierenden Speicherfensters  $\Delta V_t$ . Der zugrundeliegende Messablauf ist schematisch skizziert. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

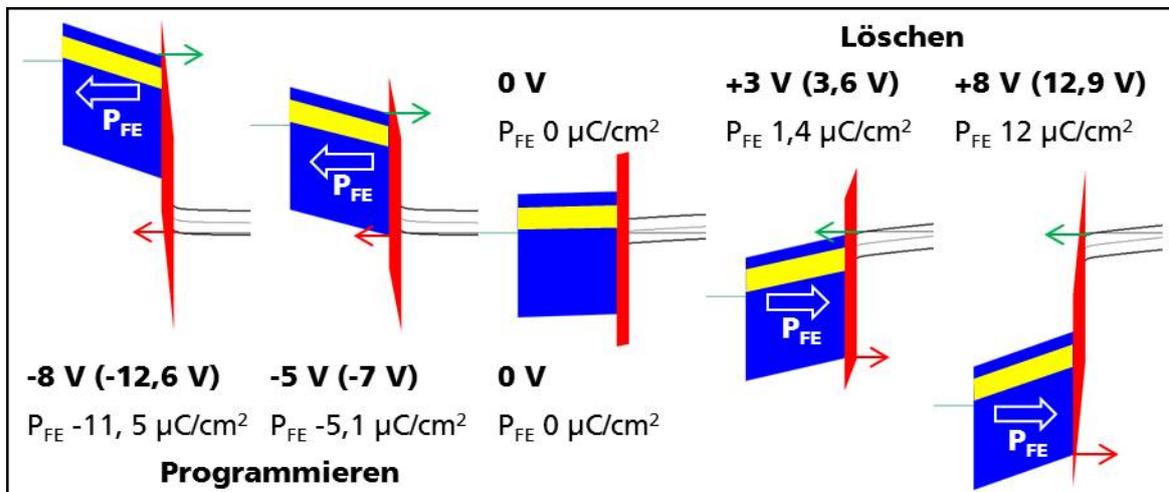


**Abbildung 5.15:** Programmier- und Löschpulswellenformvariation (links) und Programmier- und Löschamplitudenvariation (rechts) eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs. Die Variation erfolgt ausgehend von einem konstanten +6 V / 100 ns Lös- bzw. -6 V / 100 ns Programmierpuls und wird von einer statischen Modellierung unter gleichen Randbedingungen begleitet. Der zugrundeliegende Messablauf ist schematisch skizziert. Gegenübergestellt sind ein in die FE-Phase ( $\epsilon_{FE} \sim 25$ , orthorhombisch) dotierter (oben) und ein, durch einen PDA bei 1000 °C in eine PE-Phase ( $\epsilon_{FE} \sim 18$ , monoklin) überführter (unten) MFIS-FET. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

- Betrachtet man zunächst die in Abb. 5.15 dargestellte Auswirkung einer Variation der Löschpulslänge und -amplitude auf einen dem MFIS-FET vergleichbaren, jedoch nicht ferroelektrischen Transistor so fällt auf, dass in beiden Fällen eine Erhöhung der Schwellspannung zu beobachten ist. In den hier vorliegenden n-Kanaltransistoren entspricht dies der Injektion von Elektronen in den Gatestapel. Im Falle der Amplitudenvariation eines 100 ns langen Programmierpulses beginnt diese Ladungsträgerinjektion bei einer Gatespannung von ca. +4 V. Betrachtet man das Bänderdiagramm des Gatestapels bei dieser charakteristischen Spannung in Abb. 5.16, so wird deutlich, dass ab dieser Spannung die Inversionsladungsträger des Si-Kanals das Leitungsband des Si:HfO<sub>2</sub> durch einen direkten Tunnelprozess erreichen können. Dies ermöglicht eine effiziente Verteilung der Elektronen auf grenzflächennahe Haftstellen. Ein ebenfalls in Abb. 5.16 skizziertes und in der Literatur häufig mit Sauerstofffehlstellen assoziiertes Defektband unterhalb der Leitungsbandkante des HfO<sub>2</sub> wäre hier als mögliches Reservoir derartiger Elektronenhaftstellen zu nennen [360, 361]. Für Spannungen größer +8 V zeigt sich schließlich ein sättigendes Verhalten. Für die Pulslängenvariation eines +6 V Programmierpulses zeigt sich eine vergleichbare Schwellspannungsverschiebung bereits für die kleinst mögliche Pulslänge von 20 ns und unterstreicht damit die hohe Geschwindigkeit des Elektroneneinfangs oberhalb von +4 V. Für längere Pulslängen ist jedoch ebenfalls ein sättigendes Verhalten der Ladungsträgerinjektion festzustellen. In beiden Fällen, d.h. sowohl im Falle der Amplitudenvariation, als auch im Falle der Pulslängenvariation ist der -6 V / 100 ns Referenzpuls jedoch nicht mehr in der Lage diese Schwellspannungsverschiebung vollständig rückgängig zu machen. Mit anderen Worten können die aufgrund des Löschvorgangs injizierten Elektronen mit Hilfe des Programmiervorgangs nicht wieder vollständig aus dem Gatestapel entfernt werden.
- Eine derartige, „asymmetrische“ Ladungsträgerinjektion findet Bestätigung in einer weiterführenden Betrachtung der analog durchgeführten Programmierpulslängen und -amplitudenvariation des nicht-ferroelektrischen Transistors (Abb. 5.15). Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Absenkung der durch Elektroneninjektion während des +6 V / 100 ns Referenzpulses erhöhten Schwellspannung erst für negative Gatespannung kleiner -5 V möglich ist. Eine effiziente Entladung der Haftstellen wird bei dieser Spannung durch die bereits dreiecksförmige SiO<sub>2</sub>-Barriere und dem damit möglichen FOWLER-NORDHEIM-Tunneln erreicht. Dies kompensiert die langsame thermische Anregung der Elektronen aus ihren Haftstellen in das Leitungsband des Si:HfO<sub>2</sub> bzw. erleichtert grenzflächennahen Elektronen das direkte Tunnel aus ihrer Haftstelle in das Leitungsband des Siliziums. Wie das Bänderdiagramm in Abb. 5.16 jedoch weiter zeigt, ist beginnend bei -6 V direktes bzw. beginnend bei -8 V auch FN-Tunneln von Löchern aus dem Siliziumvalenzband in das Valenzband des Si:HfO<sub>2</sub> denkbar. Eine geringfügige Absenkung von  $V_t$  unter die für diesen Gatestapel zu erwartenden Schwellspannung von 0,5 V (siehe Modellierung), wie es für lange oder hohe Programmierpuls zu beobachten ist, lässt diese Vermutung zu. Abschließend und in Übereinstimmung mit der hier aufgezeigten asymmetrischen Aufladung des Gatestapels bleibt zu erwähnen, dass der nur 100 ns kurze +6 V Referenzpuls, anders als seine negative Entsprechung, bei jeder Programmierbedingung in der Lage ist, die zuvor programmierte Schwellspannungsverschiebung bzw. Entladung der Haftstellen teilweise oder vollständig rückgängig zu machen.

- Überträgt man diese Erkenntnis auf den MFIS-FET muss das ferroelektrische Speicherfenster unter dem Gesichtspunkt eines schnellen Elektroneneinfangs und einer langsameren bzw. erst bei höheren Spannungen stattfindenden Entleerung von Haftstellen betrachtet werden. Entsprechend ergibt sich die ebenfalls in Abb. 5.15 dargestellte Programmierpulslängen und -amplitudenvariation des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs als Überlagerung der Ladungsträgerinjektion des Referenztransistors und des ebenfalls dargestellten ferroelektrischen Schaltverhaltens des Modellsystems. In Übereinstimmung mit einer die ferroelektrische Polarisierung berücksichtigenden Modellrechnung (vgl. Bänderdiagramm mit und ohne P<sub>FE</sub>, Abb. 5.16) ist eine starke Elektroneninjektion nun bereits für niedrigere Löschanpotentiale zu beobachten (Abb. 5.15). Diese konkurrierende Schwellspannungsverschiebung verhindert das Erreichen eines unter elektrostatischen Gesichtspunkten theoretisch möglichen, tiefen Löschanpotentials. Abb. 5.17 illustriert diesen Zusammenhang anhand einer Gegenüberstellung des Bänderdiagramms des gelöschten Zustands im idealisierten Modellsystem und des experimentell erhaltenen, kompensierten Zustands. Die errechnete Kompensationsladung von 1,49 μC/cm<sup>2</sup> entspricht 9 × 10<sup>12</sup> Elektronen/cm<sup>2</sup> an der Si:HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Grenzfläche. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der von KERBER et al. [360, 361] in SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> Gatestacks gemessenen injizierten Ladung von 6 × 10<sup>12</sup> Elektronen/cm<sup>2</sup>. KERBER et al. zeigen weiter, dass die Defektdichte der Si/SiO<sub>2</sub>Grenzfläche drei Größenordnungen geringer ist und postulieren folglich die auch hier angenommene Be- und Entladung grenzflächennaher Haftstellen des HfO<sub>2</sub>. Im hier vorliegenden Fall des MFIS-FET ist dieser aus den Messungen des Referenztransistors bekannte Anstieg der Ladungsträgerinjektion zwischen +4 und +8 V dafür verantwortlich, dass das aus der ferroelektrischen Modellrechnung ablesbare, weitere Absinken der Schwellspannung vollständig kompensiert wird (Abb. 5.15). Dabei gilt es zu beachten dass aufgrund der bei hohen Spannungen zunehmenden Bedeutung der ferroelektrischen Polarisierung, eine Sättigung der Ladungsträgerinjektion im MFIS-FET deutlich früher erwartet werden kann als im Referenztransistor (vgl. Abb. 5.16). Dies resultiert in einer Überlagerung eines sättigenden, ferroelektrischen Speicherfensters und einer ebenfalls sättigenden Ladungsträgerinjektion. Im MFIS-FET äußert sich dies letztendlich in einem ausgedehnten Plateau des Löschanpotentials in diesem Spannungsintervall (Abb. 5.15). Erst nach Erreichen des Sättigungsverhaltens der Ladungsträgerinjektion für Löschanpotentiale größer +8 V wird eine Annäherung an den Löschanpotentiale der Modellrechnung auch experimentell möglich. Eine weitere wichtige Implikation der asymmetrischen Elektroneninjektion zeigt sich bei genauerer Betrachtung des bei der Löschanpulswertvariation genutzten -6 V / 100 ns Referenzpulses. Wie auch im Referenztransistor ist dieser Programmierpuls nicht in der Lage die durch einen vorangegangenen Löschanpuls gefüllten Haftstellen wieder zu entladen. Im Falle eines Programmiervorgangs in diesem Spannungs- und Pulswertbereich kommt es folglich zu einer Erhöhung des programmierten Zustands und damit zu einer konstruktiven Überlagerung aus ferroelektrischem Schalten und Ladungsträgerinjektion. Experimentell äußert sich dies in dem zu beobachtenden Überschreiten des theoretisch möglichen Programmierlevels (Abb. 5.15). Dies ist gleichsam die Ursache für die bereits beobachtete Instabilität des Referenzpulses in der Matrix-Variation des Löschanvorgangs aus Abb. 5.14.
- Betrachtet man abschließend die Programmierpulswertvariation des MFIS-FET in Abb. 5.15, so zeigt sich auch hier ein deutlicher Einfluss der aus dem Referenztransistor bereits

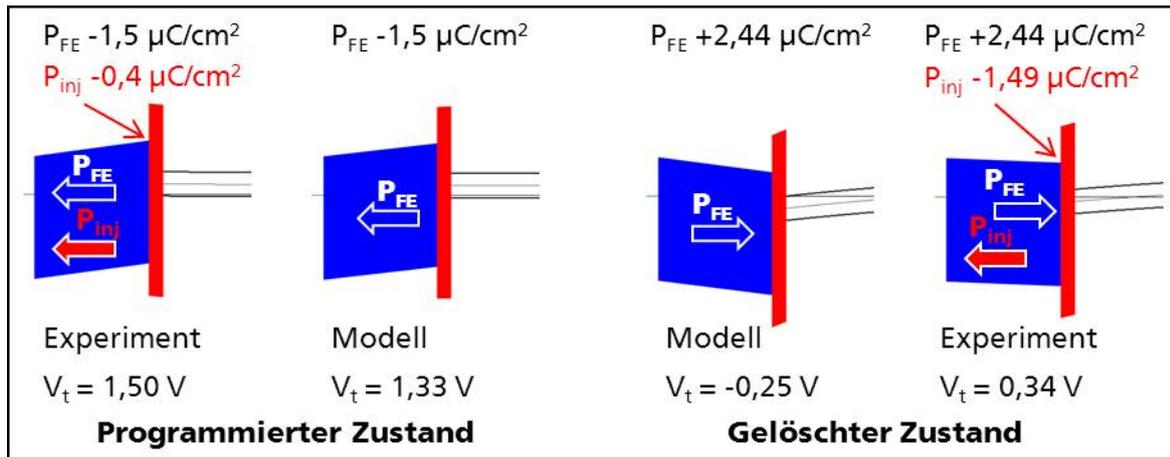
bekanntem Ladungsträgerinjektion auf das ferroelektrische Schaltverhalten. Den Ausgangszustand dieser Variation bildet ein +6 V / 100 ns Referenzpuls. Dieser schafft einen durch Beladung von Elektronen-Haftstellen bereits stark kompensierten, gelöschten Zustand. Ausgehend von diesem gelöschten Zustand ist eine Öffnung des ferroelektrischen Speicherfensters mit steigender Programmieramplitude zu beobachten. Da, wie auch im Referenztransistor, für eine Pulslänge von 100 ns bis zu einer Gatespannung von -5 V keine nennenswerte Entladung von Haftstellen stattfindet, erreicht diese Kombination aus injizierten Elektronen und ferroelektrischer Elektrostatik einen programmierten Schwellspannungszustand der sogar über dem des modellierten MFIS-FET liegt (vgl. dazu auch Bänderdiagramm des programmierten Zustands in Abb. 5.17). Erst mit der einsetzenden Entladung von Haftstellen bei höheren Spannungen kommt es zu einer Degradation dieses Zustands und das Speicherfenster beginnt sich zu schließen. Diese mit steigender Programierpulslänge bzw. -amplitude stetig fortschreitende Absenkung der Schwellspannung übersteigt jedoch, wie auch bereits im Referenztransistor beobachtet, ein einzig durch Entladung von Elektronen-Haftstellen nicht mehr erklärbares Maß. Wie das in Abb. 5.16 dargestellte Bänderdiagramm unter Berücksichtigung der ferroelektrischen Polarisation diesbezüglich zeigt, ist beginnend mit einer Programmieramplitude von -8 V FN-Tunneln von Löchern in das Valenzband des Si:HfO<sub>2</sub> möglich. In Übereinstimmung mit dieser charakteristischen Spannung zeigt sich eine beschleunigte Abnahme der Schwellspannung des programmierten Zustands sowie ein ebenfalls absinkender Referenzzustand.



**Abbildung 5.16:** Aus einer statischen Modellierung des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs erhaltene Bänderdiagramme für einen Programmier- bzw. Löschvorgang. Unter Berücksichtigung der ferroelektrischen Polarisation ist neben dem initialen Zustand die Bandverbiegung für eine Programmieramplitude von -5 und -8 V sowie für eine Löschamplitude von +3 und +8 V dargestellt. Die eine vergleichbare Bandverbiegung hervorrufenden Spannungen eines paraelektrischen Referenztransistors sind ebenfalls in Klammern angeführt. Ein in der Literatur [352,360,361] häufig mit Sauerstofffehlstellen assoziiertes Defektband ( $V_O^+$  und  $V_O^{++}$  0,5 - 1 eV unterhalb der Leitungsbandkante) im HfO ist gelb unterlegt. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

### Gepulste Charakterisierung schneller Be- und Entladevorgänge von Haftstellen

Wie bereits dargelegt, wird das ferroelektrische Speicherfenster durch eine Ladungsträgerinjektion entgegengerichteter Polarität überlagert. Das Auslesen des Schwellspannungszustands



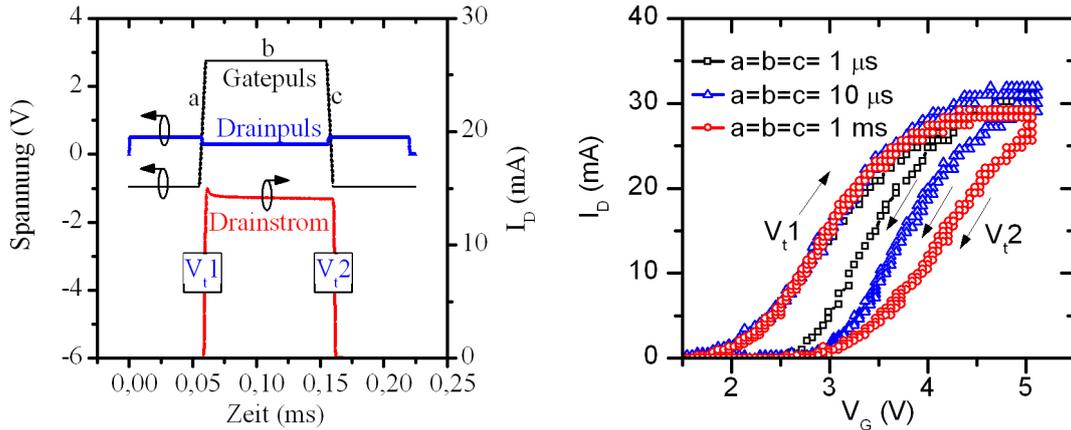
**Abbildung 5.17:** Aus einer statischen Modellierung des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs erhaltene Bänderdiagramme für den programmierten bzw. gelöschten Speicherzustand nach einer  $\pm 6$  V Spannungsamplitude. Gegenübergestellt sind die aus der Modellrechnung zu erwartenden Schwellspannungszustände und die aus den experimentellen Daten extrahierten und durch Ladungsträgerinjektion kompensierten Speicherzustände. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

mittels einer Transferkennlinie nach einem Programmier- oder Löschpuls zeigt dies deutlich. Die Aufzeichnung dieser Transferkennlinie ist jedoch zeitlich durch mehrere Sekunden von den, die Ladungsträgerinjektion verursachenden, hohen Gatespannungspulsen getrennt.

Um eine höhere zeitliche Auflösung des Zusammenspiels aus Ladungsträgerinjektion und ferroelektrischen Schalten zu erhalten, wurde eine gepulste Charakterisierungsmethodik eingesetzt, die ursprünglich zur transienten Charakterisierung schneller Be- und Entladevorgänge grenzflächennaher Haftstellen entwickelt wurde [362]. Wie Abb. 5.18 (links) beispielhaft zeigt, wird bei dieser Methodik sowohl die Source-Drain-Spannung, als auch die Gatespannung von einem Pulsgenerator bereitgestellt. Der Spannungsabfall über Source-Drain bzw. der daraus ableitbare Drainstrom wird mittels eines Oszilloskops detektiert. Auf diese Weise erhält man sowohl für die aufsteigende, als auch für die absteigende Flanke des Gatepulses eine  $I_D$ - $V_g$ -Kennlinie.

Des Weiteren kann auf diese Weise das transiente Verhalten des Drainstroms während der Haltezeit der Gatespannung analysiert werden. Wie Abb. 5.18 (links) beispielhaft skizziert, ist in Hoch- $\epsilon$ /Metallgate Transistoren mit Hilfe dieser Methodik eine i.d.R. schnelle, auf eine Ladungsinjektion aus dem Kanal zurückzuführende, Degradation des Drainstroms zu beobachten [362, 363]. Die Aufladung des Gatestapels zeigt sich in Folge dessen auch in einer Schwellspannungsverschiebung der aus der aufsteigenden und absteigenden Gatepulsflanke extrahierbaren  $I_D$ - $V_g$ -Kennlinie. Neben der Reproduktion dieser für Hoch- $\epsilon$ /Metallgate Transistoren charakteristischen Beobachtung, konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig gezeigt werden, dass mit dieser Methodik auch wichtige Erkenntnisse über das Schaltverhalten des MFIS-FETs gewonnen werden können.

Wie Abb. 5.18 (rechts) diesbezüglich zeigt, ist die bereits beschriebene, durch Ladungsträgerinjektion hervorgerufene Schwellspannungsverschiebung auch für die in dieser Arbeit untersuchten MFIS-FETs zu beobachten. Dargestellt sind die aus der aufsteigenden  $V_{t1}$  bzw. absteigenden  $V_{t2}$  Gatepulsflanke extrahierten Transferkennlinien für verschiedene Dimensionierungen eines +5 V Gatepulses. Mit steigender Pulslänge erhöht sich die Menge der eingefangenen Ladungsträger und damit die Schwellspannungsverschiebung. Für den Fall der längsten, getesteten Gatepulsdimensionierung von 1 ms, zeigt sich die Aufladung des Gatesta-



**Abbildung 5.18:** (links) Darstellung des Messprinzips der gepulsten Transferkennlinienhysterese. Beispielfhaft gezeigt ist der mittels Oszilloskop aufgezeichnete Gate- und Drainspannungspuls sowie der aus dessen Spannungsabfall errechnete Drainstrom. (rechts) Anwendung der Methodik auf einen Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET. Die Extraktion des aufsteigenden und absteigende I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>-Astes der Transferkennlinienhysterese erfolgt aus einem +5 V Gatespannungspuls bei verschiedenen zeitliche Dimensionierungen. a=aufsteigende Pulsflanke, b=Pulslänge, c=absteigende Pulsflanke. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

pels nicht nur in einer finalen Schwellspannungsverschiebung, sondern auch bereits in einem flacheren Anstieg des Drainstroms bei höheren Spannungen. Dies ist auf den bereits während des aufsteigenden Gatespannungsastes stattfindenden Ladungsträgereinfang und die damit verbundene Schwellspannungsverschiebung zurückzuführen. Der für steilere Gatespannungsfanken (kürzerer Gatespannungspulse) erreichte maximale Drainstrom bei 5 V kann folglich nicht mehr erreicht werden.

Wählt man den zur Detektion der Schwellspannungsverschiebung verwendeten Gatepuls ausreichend hoch, kann diese Methodik jedoch auch dazu genutzt werden einen zuvor programmierten MFIS-FET zu löschen. Damit ist es möglich den programmierten bzw. gelöschten Zustand in der aufsteigenden bzw. absteigenden Flanke des Gatepulses sowie die überlagerte Ladungsträgerinjektion im  $\mu\text{s}$ -Bereich zu beobachten. Die Änderung der Schwellspannung kann so direkt während des Löschpulses analysiert werden. Aufgrund der Polarität der Transferkennlinie des n-Kanal Transistors ist diese Vorgehensweise jedoch auf den positiven Spannungsbereich und damit auf den Löschvorgang beschränkt. Eine weitere Einschränkung liefert die Irreversibilität des Schaltvorgangs. Dies hat zur Folge, dass die Messung auf einen Puls beschränkt bleiben muss und nicht wie bei der Anwendung dieser Methodik üblich, eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Summation über mehrere Pulse vorgenommen werden kann. Durch die Verwendung eines hohen Weite zu Länge Verhältnisses ( $W$ : 100  $\mu\text{m}$ ,  $L$ : 1  $\mu\text{m}$ ) und einer Drainspannung von 1 V konnte jedoch eine ausreichend hoher Drainstrom mit akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden.

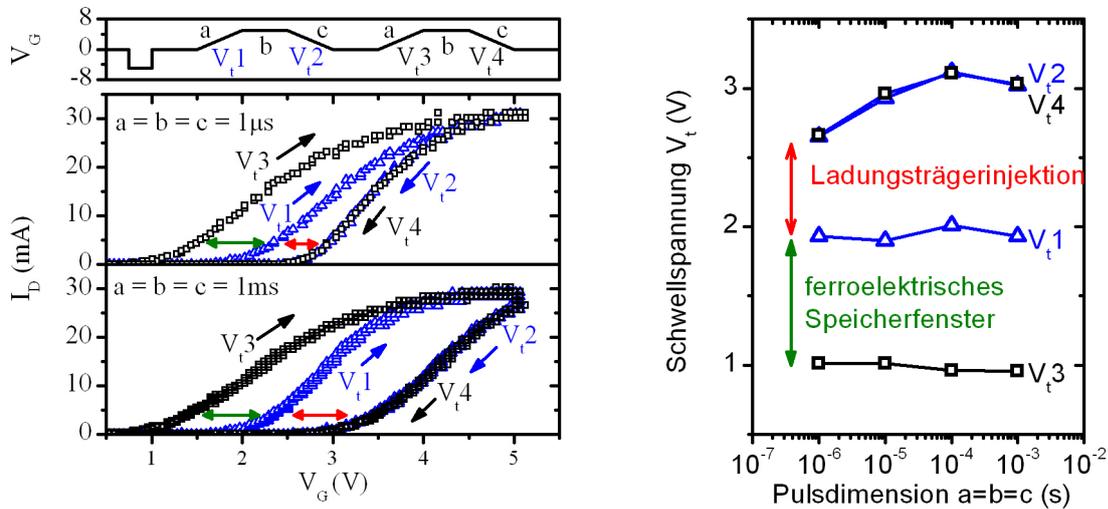
Die für eine derartige, insitu Analyse des Schaltvorgangs verwendete Pulsfolge ist in Abb. 5.18 schematisch skizziert. Für die initiale Programmierung des MFIS-FET kam ein -5 V / 100 ns Gatepuls zum Einsatz. Anschließend erfolgte der Löschvorgang mittels zwei aufeinanderfolgender +5 V Gatespannungspulse bei angelegter Drainspannung. Die zeitliche Dimensionierung dieser Pulse ist mit a, b und c gekennzeichnet. Die Extraktion der Transferkennlinie erfolgt anschließend aus den aufsteigenden ( $V_{t1}$ ,  $V_{t3}$ ) bzw. absteigenden Flanken ( $V_{t2}$ ,  $V_{t4}$ ) der positiven Gatespannungspulse. Sowohl bei der initialen Programmierung als auch bei den beiden einzelnen Gatespannungspulsen handelt es sich um manuell gestartete

Messungen. Dies hat zur Folge, dass die Zeit zwischen den Pulsen im einstelligen Sekundenbereich liegt und nicht genauer spezifiziert werden kann.

Die aus dieser Pulsfolge resultierenden Transferkennlinien des MFIS-FETs sind für eine Pulsdimensionierung von  $1 \mu\text{s}$  bzw.  $1 \text{ms}$  in Abb. 5.19 (links) dargestellt. Für beide Dimensionierungen kann der initiale programmierte Zustand mittels  $V_{t1}$  ausgelesen werden. Aufgrund der bei der maximalen Spannung von  $V_{t1}$  zurückschaltenden Dipole wäre im Falle eines idealen Bauelements und im Sinne eines ferroelektrischen Speicherfensters für den rücklaufenden Ast  $V_{t2}$  nun eine Verschiebung der Transferkennlinie zu kleineren Spannungen zu erwarten.

Eine gegen den Uhrzeigersinn verlaufenden  $I_D$ - $V_g$ -Hysterese kann allerdings weder für den  $1 \mu\text{s}$  noch für den  $1 \text{ms}$  Dimensionierung beobachtet werden. Vielmehr zeigt sich, wie in Abb. 5.18 (rechts) bereits demonstriert, eine mit steigender Pulslänge weitere zunehmende Verschiebung der Transferkennlinie zu höheren Spannungen und damit eine im Uhrzeigersinn verlaufende Hysterese. Diese Verschiebung entspricht der Beladung von Haftstellen durch aus dem Kanal-stammenden Elektronen. Erst nach einem Zurückfahren der Spannung und mit der nun wieder bei  $0 \text{V}$  startenden Spannungsrampe  $V_{t3}$  des zweiten Pulses kann die für das ferroelektrische Schalten erwartete Verschiebung der Schwellspannung detektiert werden.

Dies zeigt, dass erst in der nicht genauer definierten Zeit zwischen den Gatepulsen genug zuvor eingefangene Elektronen aus ihren Haftstellen emittiert werden, um das ferroelektrische Speicherfenster freizugeben. Im Sinne der Vollständigkeit bleibt zu erwähnen, dass die aus der Spannungsrampe  $V_{t4}$  extrahierte Kennlinie anschließend wieder der von starker Elektroneninjektion beeinflussten Transferkennlinie aus  $V_{t2}$  folgt und damit das reversible Be- und Entladen bereits existierender Haftstellen reproduziert.



**Abbildung 5.19:** (rechts) Löschvorgang eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET unter Verwendung einer gepulsten +5 V Transferkennlinienhysterese. Der Messablauf und die Dimensionierung der gegenübergestellten  $1 \mu\text{s}$  und  $1 \text{ms}$  Gatepulse ist schematisch skizziert. Ein initialer Zustand wurde vor den aufeinanderfolgenden Transferkennlinienhysteresen mittels eines  $-5 \text{V} / 100 \text{ns}$  Programmierpulses definiert. (rechts) Darstellung der aus den aufeinanderfolgenden Transferkennlinienhysteresen extrahierten Schwellspannungen in Abhängigkeit von der Pulsdimensionierung. Aufgrund des niedrigen Signal-Rausch-Verhältnis erfolgte der Abgriff der Schwellspannung bei einem Drainstrom von  $1 \text{mA}$ . (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

Analysiert man des Weiteren das Ausmaß, der dem ferroelektrische Speicherfenster überlagerten Ladungsträgerinjektion bei verschiedenen Pulsdimensionierungen, so ist eine Sättigung

der aus  $V_{t2}$  und  $V_{t4}$  extrahierten Schwellspannungen bei hohen Pulslängen zu beobachten (Abb. 5.19, rechts). Betrachtet man diesbezüglich die Transferkennlinien in Abb. 5.18 (rechts) und Abb. 5.19 (links) genauer, so ist dieses Verhalten auf eine mit steigender Pulslänge bereits im absteigenden Spannungsasts beginnende Entladung von Haftstellen zurückzuführen. Ein vergleichbares, transientes Be- und Entladeverhalten während des Gatepulses konnte mit Hilfe dieser Methodik für  $\text{HfO}_2$ -basierte Gatedielektrika bereits beobachtet werden [360].

Abb. 5.19 (rechts) zeigt des Weiteren, dass trotz des mit der Pulslänge veränderlichen Ladungsträgerereinfangs das resultierende, d.h. das nach ausreichender Ladungsträgeremission wieder freigegebene, ferroelektrische Speicherfenster, über die hier untersuchten Löschpulslängen weitestgehend konstant bleibt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der in Abb. 5.15 gezeigten Löschpulsvariation, für die ebenfalls kein signifikanter Einfluss auf das Speicherfenster festgestellt werden konnte.

Die hier gezeigten Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass die bisher beschriebene Be- und Entladung von Haftstellen während eines positiven Gatepulses das bisher angenommene und in Abb. 5.17 veranschaulichte Ausmaß deutlich übersteigen. Die hauptsächlich in dieser Arbeit angewendeten, zeitlich getrennten Lösch- und Leseoperationen sind folglich nicht in der Lage die hier aufgezeigte schnelle Ladungsträgerinjektion und -emission zu erfassen. Die bisher beobachtete Schwellspannungsverschiebung ist folglich als Gleichgewichtszustand zu betrachten.

Für eine schnelle Speicheroperation des MFIS-FET ist das hier aufgezeigte transiente Verhalten der Schwellspannung jedoch von entscheidender Bedeutung. Ein schnelles Auslesen der Speicherzelle nach einer Zustandsänderung, wie es beispielsweise eine Zielprogrammierung der Schwellspannung erforderlich macht, wäre damit nur eingeschränkt möglich. Des Weiteren ist bei einer Betrachtung der Zyklfestigkeit des Bauelements ein erheblich höherer Ladungstransfer zwischen Kanal und Gatestapel anzunehmen als aus den statischen Messungen bisher abzuleiten war. Eine derartige Ladungsträgerinjektion gilt es daher zwingend zu minimieren.

Wie mit Hilfe der hier aufgezeigten Methodik in weiterführenden Arbeiten extrapoliert werden konnte, wäre ein ferroelektrischer Schaltvorgang ohne parasitäre Ladungsträgerinjektion jedoch erst im sub-ns-Bereich denkbar [313]. Ein experimenteller Nachweis dieser Annahme setzt die Verfügbarkeit hochfrequenztauglicher Teststrukturen voraus und konnte bisher nicht erbracht werden.

### **Auswirkungen einer Erhöhung der Isolatorstärke in der Metall-Ferroelektrikum-Isolator-Halbleiter-Struktur**

Die  $\text{SiO}_2$ -Isolatorschicht zwischen  $\text{Si:HfO}_2$  und dem Si-Kanal ist aufgrund des daraus resultierenden kapazitiven Spannungsteilers für die elektrischen Eigenschaften des MFIS-FET von entscheidender Bedeutung. Sowohl die Dicke  $d_{\text{IL}}$  als auch die Permittivität  $\epsilon_{\text{IL}}$  dieser Isolatorschicht entscheidet über die Höhe der Gatespannung, die nötig ist, um einen ferroelektrischen Schaltvorgang in der darüberliegenden  $\text{Si:HfO}_2$ -Schicht zu induzieren. D.h. für eine Erhöhung der Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Isolatorschicht muss auch eine höhere Gatespannung angelegt werden, um den dann größeren Spannungsabfall in der Zwischenschicht zu kompensieren. Nur so kann ein ausreichend hohes Feld im  $\text{Si:HfO}_2$  für den ferroelektrischen Schaltvorgang gewährleistet werden.

Bei dieser Regulierung eines konstanten Feldes im  $\text{Si:HfO}_2$  gilt es jedoch zu beachten, dass das elektrische Feld in der Zwischenschicht dann ebenfalls einen konstanten, schichtdickenuabhängigen Wert annimmt. Diese Skalierung bei konstantem Feld kann nur durch eine An-

passung der schichtdickenunabhängigen Permittivität  $\epsilon_{\text{IL}}$  der Zwischenschicht durchbrochen werden. Diese Maßnahme wird jedoch erst im Rahmen einer modellierten Parametervariation des MFIS-FETs in Abschnitt 5.2.4 näher behandelt. Für die hier vorgestellten Ergebnisse einer Erhöhung der  $\text{SiO}_2$ -Isolatorschicht bedeutet dies, dass bei entsprechend angepassten Programmier- und Löschbedingungen von einer zu den Dünnoxiden (Gatestapel 1, Tab. 5.2) vergleichbaren Feldverteilung ausgegangen werden muss. Nichtsdestotrotz, ist mit Blick auf die Asymmetrie der parasitären Ladungsträgerinjektion im MFIS-FET eine Dickenvariation der Tunnelbarriere selbst bei gleichbleibendem elektrischen Feld ein interessanter Aspekt.

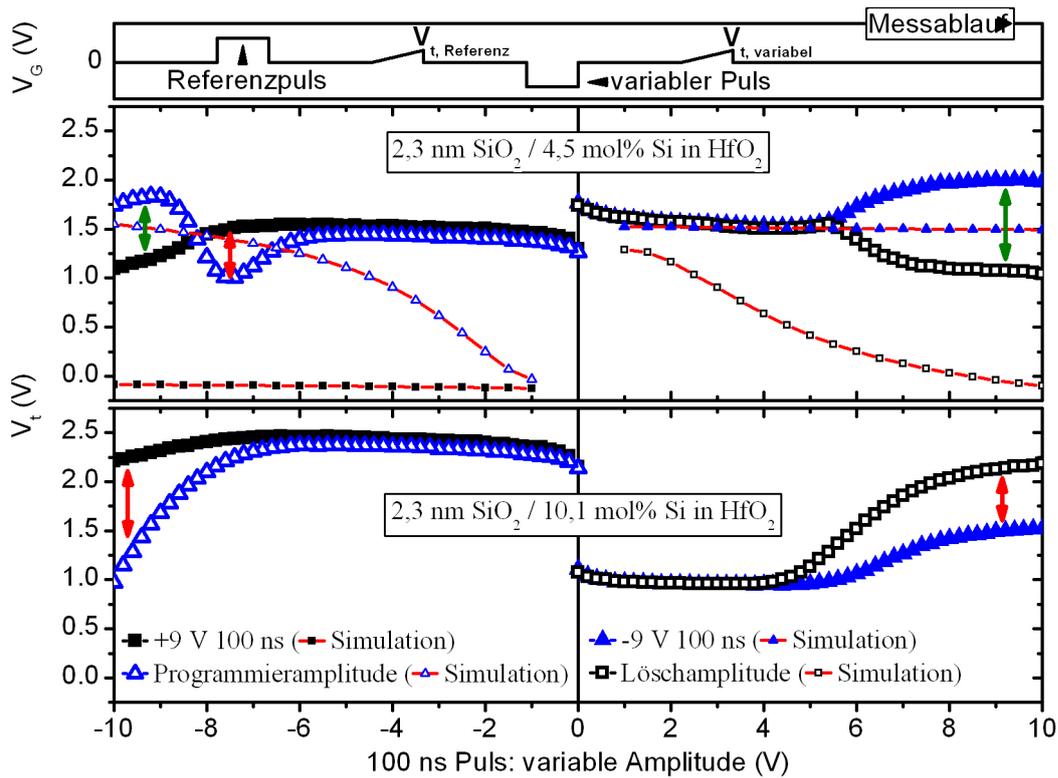
Wie auch bereits anhand der Charakterisierung des elektrischen Verhaltens des MFIS-FETs mit dünner  $\text{SiO}_2$ -Isolatorschicht in Abb. 5.15 demonstriert, ist es auch bei der Charakterisierung der Dickoxider (Gatestapel 2, Tab. 5.2) sinnvoll eine getrennte Variation der Programmier- und Löschamplitude gegenüber einem Referenzzustand zu betrachten. Abb. 5.20 zeigt das Ergebnis einer derartigen Variation gegenüber einem mit  $+9 \text{ V} / 100 \text{ ns}$  gelöschten bzw. einem mit  $-9 \text{ V} / 100 \text{ ns}$  programmierten Zustand. Gegenübergestellt sind erneut die Verwendung eines in die FE-Phase dotierten  $\text{Si:HfO}_2$  und eines paraelektrischen Referenztransistors gleicher Bauart. Dies ermöglicht eine Betrachtung der Ladungsträgerinjektion mit und ohne überlagerten, ferroelektrischen Schaltvorgang. Des Weiteren ist das Ergebnis einer statischen Modellierung des Schaltverhaltens dieses MFIS-FETs gegeben (Parameter des Gatestapel 2, Tab. 5.2). Die im Folgenden aufgelisteten Beobachtungen und Schlussfolgerungen sind bezüglich dieser Gegenüberstellung zu erwähnen:

- Betrachtet man zunächst den paraelektrischen Referenztransistor in Abb. 5.20 (unten), ist, wie auch im Falle der Dünnoxider in Abb. 5.15 (unten), eine deutliche Beeinflussung der Schwellspannung durch Ladungsträgerinjektion zu erkennen. Aufgrund der niedrigeren Kapazität der Grenzsicht fällt nun jedoch ein größerer Anteil der angelegten Gatespannung über der Grenzsicht ab. Ein Absinken der Leitungsbandkante des  $\text{Si:HfO}_2$  unterhalb die des Siliziumkanals ist bereits bei geringeren Spannungen zu beobachten. Ein direktes Tunneln von Elektronen in das Leitungsband des  $\text{HfO}_2$  wäre im Falle der Dickoxider bereits bei geringeren Spannungen möglich. Wie Abb. 5.20 (unten) diesbezüglich zeigt, ist dem entgegen jedoch ein signifikanter Anstieg der Schwellspannung durch Ladungsträgerinjektion erst bei geringfügig höheren Spannungen zu beobachten (vgl. Dünnoxider Abb. 5.15, unten). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Leitungsbandkante des  $\text{HfO}_2$  im Dickoxidfall zwar schneller absinkt, die Möglichkeit zum FN-Tunnel jedoch aufgrund der physikalisch dickeren Grenzsicht erst später gegeben ist. Das FN-Tunneln ist im Dickoxidfall als entscheidender Mechanismus der Ladungsträgerinjektion zu nennen. Eine Schwellspannungsverschiebung aufgrund eines direkten Tunnelprozesses in das Leitungsband des  $\text{HfO}_2$  wie es im Dünnoxidfall (siehe Abb. 5.15 und Banddiagramm in Abb. 5.16) zu beobachten ist, ist auch im Dickoxidfall ab etwa  $2,5 \text{ V}$  möglich, jedoch bereits deutlich unwahrscheinlicher und im Experiment folglich nicht zu beobachten. Auch die effiziente Entladung von Elektronenhaftstellen bzw. die Injektion von Löchern ist im Dickoxidfall auf eine dreiecksförmige Tunnelbarriere angewiesen, so dass auch im negativen Spannungsbereich eine Verschiebung der Ladungsträgerinjektion hin zu höheren Spannungen zu beobachten ist.
- Überträgt man, wie auch im Falle der Dünnoxider, das anhand des Referenztransistors beobachtete Verhalten auf einen MFIS-FET, so lässt sich auch dieser als Überlagerung von ferroelektrischem Schalten und Ladungsträgerinjektion interpretieren (Abb. 5.20, oben). Die Gegenüberstellung der statisch modellierten Programmier- und Löschan-

siente zeigt jedoch, dass im hier gezeigten Fall der Dickoxider eine vergleichsweise hohe Abweichung zwischen Experiment und Modellierung auftritt. Betrachtet man zunächst nur den Absolutwert der Schwellspannung, ist eine deutliche Verschiebung des experimentellen Befunds hin zu höheren Schwellspannungen zu beobachten. Das bereits beschriebene asymmetrische Verhalten zwischen Elektroneninjektion und -extraktion ist hier als Ursache zu nennen. Verstärkt durch die nun dickere Isolatorschicht verlangsamt sich die Entleerung von Elektronenhaftstellen weiter. Im Zeitintervall der experimentellen Messung ist folglich nicht der Grundzustand des Transistors, sondern eine permanent durch Elektroneninjektion beeinflusste Schwellspannung zu beobachten. Lediglich der aus vielen, kontinuierlich aufeinanderfolgenden  $-9\text{ V} / 100\text{ ns}$  Pulsen bestehende und damit elektronenextrahierende Referenzpuls der Löschamplitudenvariation zeigt eine Übereinstimmung mit der modellierten Schwellspannung.

- Eine weitere augenscheinliche Abweichung von den modellierten Lösch- und Programmiertransienten, ist die experimentell erst bei deutlich höheren Spannungen einsetzende Öffnung des ferroelektrischen Speicherfensters. Eine nicht ausreichende zeitliche Stabilität ungesättigter Polarisationszustände ist hier als mögliche Ursache zu nennen. Eine derartige Instabilität des Speicherzustands ist aufgrund der niedrigeren Kapazität der Grenzschicht und des damit höheren  $E_{\text{dep}}$  im Si:HfO<sub>2</sub> für die Dickoxider deutlich wahrscheinlicher. Ein derartiger, zeit- und feldabhängiger Depolarisationsvorgang findet in der hier lediglich statisch durchgeführte Modellierung keine Berücksichtigung. Eine Stabilisierung des Speicherzustands tritt letztendlich erst bei höheren Spannungen durch einen höheren Sättigungsgrad der Polarisation auf. Eine Stabilisierung des Speicherzustands durch eine, das Depolarisationsfeld kompensierende Ladungsträgerinjektion ist jedoch ebenfalls denkbar. Unterstützt wird diese Vermutung durch die hohe Übereinstimmung der kritischen Spannungen für die Öffnung des ferroelektrischen Speicherfensters im MFIS-FET und der einsetzenden Ladungsträgerinjektion im Referenztransistor.
- Ein weiteres Indiz für die deutlich höhere Einflussnahme der Ladungsträgerinjektion im Falle der Dickoxider zeigt sich bei Betrachtung der Programmierpulsvvariation in Abb. 5.20 (oben). Neben einem ferroelektrischen Speicherfenster bei hohen Spannungen, zeigt sich hier ein vorgelagertes Speicherfenster gegenläufiger Polarität. Wie der Vergleich mit dem Referenztransistor deutlich zeigt, resultiert diese Schwellspannungsverschiebung aus der bei diesen Spannungen einsetzenden Entleerung von Elektronenhaftstellen bzw. der Injektion von Löchern. Wie bereits erwähnt, ist davon auszugehen, dass sich das Dickoxidsystem im Rahmen der hier angewandten Messmethodik permanent in einem durch starke Elektroneninjektion beeinflussten Zustand befindet. Dem Versuch die Dipole des Si:HfO<sub>2</sub> durch das Anlegen einer negativen Gatespannung zu Schalten steht demzufolge eine hohe, das interne Feld kompensierende Elektronenladung entgegen. Erst mit dem experimentell zu beobachtenden Abbau dieser grenzflächennahen Elektronenladung, erhöht sich die interne Wirksamkeit der extern angelegten Gatespannung und ein ferroelektrischer Schaltvorgang wird möglich. Konsequenterweise konnte aufgrund der deutlich geringeren Asymmetrie zwischen Elektroneninjektion und -extraktion ein vergleichbares Phänomen im Falle der Dünnoxider nicht beobachtet werden.

Wie die Beschreibung der vorangegangenen Experimente zeigt, hat die Verdopplung der Schichtdicke des Isolators in der MFIS-FET-Struktur entscheidende Konsequenzen für deren Funktionsweise. Eine weitere Folge des im Falle der Dickoxider noch weiter verstärkten



**Abbildung 5.20:** Programmier- und Löschamplitudenvariation eines in die FE-Phase dotierten (oben) und eines in die AFE-Phase dotierten (unten) Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs mit einer 2,3 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht. Die Amplitudenvariation des Lösch- bzw. Programmierpulses erfolgt ausgehend von einem konstanten +9 V / 100 ns Lösch- bzw. -9 V / 100 ns Programmierpuls und wird von einer statischen Modellierung unter gleichen Randbedingungen begleitet. Der zugrundeliegende Messablauf ist schematisch skizziert. (Gatestack 1 mit 4,5 bzw. 10,1 mol% Si, Tab. 5.2)

Ungleichgewichts zwischen Elektroneninjektion und -extraktion zeigt sich bei genauerer Betrachtung des transienten Verhaltens des gelöschten Schwellspannungszustands.

Abb. 5.21 (rechts) zeigt in diesem Zusammenhang die Entwicklung der gelöschten bzw. programmierten Schwellspannung für bis zu 100 Sekunden nach der Definition des Zustands. Wie deutlich zu erkennen ist, unterliegt der gelöschte Zustand dabei der größten zeitlichen Änderung. Ein tiefer Löschezustand wird erst nach mehreren Sekunden erreicht. Wie Abb. 5.21 weiter zeigt, ist folglich auch das nach 100 Sekunden erreichte, ferroelektrische Speicherfenster deutlich stärker ausgeprägt.

Bemüht man auch hier die bereits thematisierte Modellvorstellung einer schnellen Elektroneninjektion während des Löschpulses und einer langsamen Freigabe von eingefangenen Elektronen im spannungslosen Zustand, so lässt sich dieses Verhalten ebenfalls als Zusammenspiel aus Ladungsträgerinjektion und ferroelektrischem Schalten verstehen. Das ferroelektrische Speicherfenster ist zwar sofort vorhanden wird jedoch erst nach und nach durch eine Entladung von grenzflächennahen Elektronenhaftstellen freigegeben.

Besonders deutlich wird dies anhand der in Abb. 5.22 (links) gezeigten Gegenüberstellung der transienten Entwicklung der Schwellspannung der Dünn- und Dickoxider. Die Aufzeichnung der Schwellspannung für bis zu 40 Minuten nach Definition des programmierten bzw. gelöschten Zustands zeigt den für diesen Entladevorgang entscheidenden Einfluss der SiO<sub>2</sub>-Isolatorschichtdicke auf. Während im Dünnoxidfall nur eine geringfügige Abnahme des ferroelektrischen Speicherfensters zu beobachten ist, zeigt sich im Dickoxidfall eine starke

Zunahme bzw. eine Freilegung des Speicherfensters im hier vorliegenden Messintervall von mehreren Minuten.

Wie Abb. 5.22 (links) anhand des modellierten Banddiagramms des hier vorliegenden MFIS-FET zeigt, ist für die experimentell ermittelte, initiale Schwellspannungsverschiebung nach dem Löschpuls davon auszugehen, dass die durch die ferroelektrischen Dipole hervorgerufene Oberflächenladung von ca.  $1,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  zunächst durch eine Elektronenladung von etwas  $3,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  kompensiert wird. Gemäß der nach 40 Minuten ermittelten Schwellspannung ist folglich davon auszugehen, dass bis dahin etwa zwei Drittel der injizierten Elektronen wieder freigegeben wurden. Wie im Rahmen dieser Modellvorstellung zu erwarten, vermindert sich jedoch mit dem fortschreitenden Abbau der injizierten Ladung auch die Triebkraft dieses Endladungsvorgangs. Dies ist auf den Abbau begünstigender bzw. den Aufbau entgegengewirkender interner, elektrischer Felder zurückzuführen.

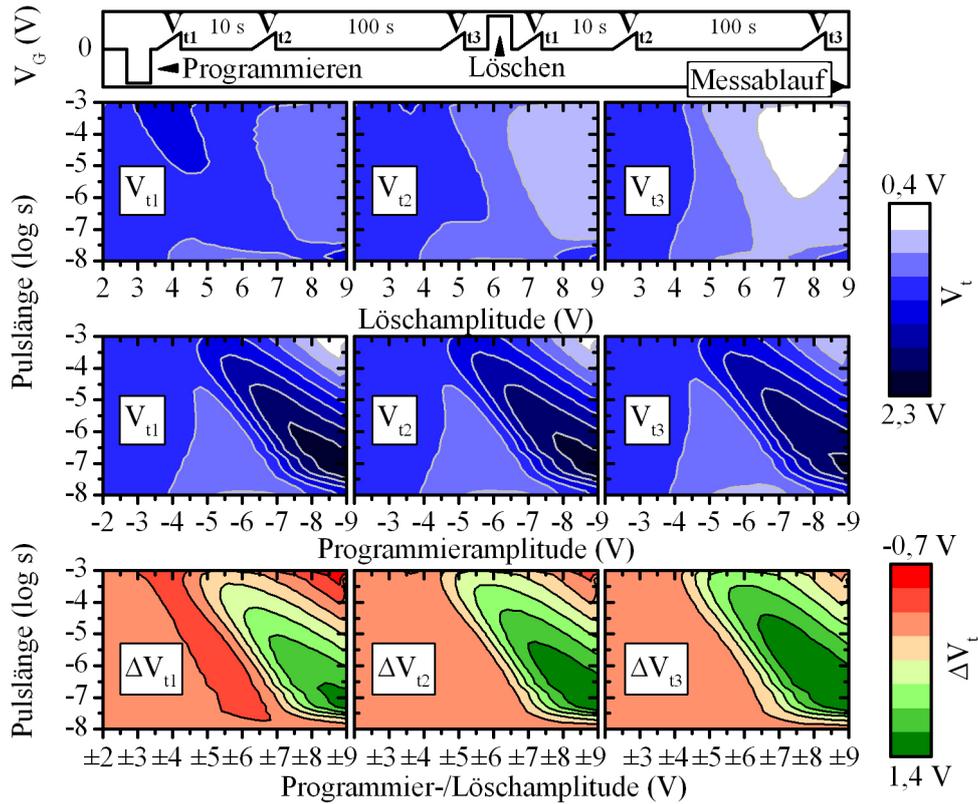
Experimentell ist dies deutlich anhand des Sättigungsverhaltens des Entladungsvorgangs zu beobachten (lineare Abnahme der Schwellspannung über logarithmierter Zeitachse). Wie Abb. 5.22 (rechts) diesbezüglich weiter zeigt, kommt es nach den hier exemplarisch gewählten 40 Minuten aufgrund der ferroelektrischen Dipole sogar zu einer Bänderkonstellation, in der die interne Feldverteilung in Si:HfO<sub>2</sub> und in der SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht der weiteren Entladung von Elektronenhaftstellen entgegenwirkt.

Wie der erneute Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten zeigt, ist in diesem Zeitintervall auch bereits ein annähernd stationärer Zustand der Schwellspannung erreicht. Die vollständige Entleerung der Elektronenhaftstellen und das damit verbundene Erreichen des in Abb. 5.22 ebenfalls modellierten, tiefst möglichen Löschzustands, erscheint daher ohne Beschleunigung durch ein externes, elektrisches Feld nicht möglich. Die durch die ferroelektrische Polarisierung entstehende Potentialsenke zwischen Si:HfO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht im ideal gelöschten Zustand bildet nun umgekehrt wieder eine bevorzugte Konstellation für erneute Elektroneninjektion aus und repräsentiert damit einen ebenfalls instabilen Zustand.

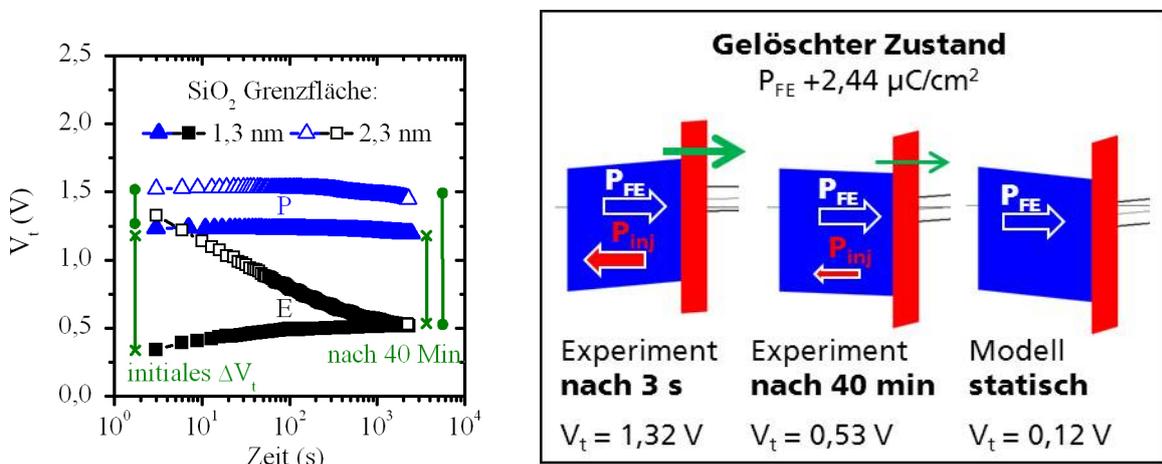
Zusammenfassend bleibt zu erwähnen, dass die hier gezeigte SiO<sub>2</sub>-Isolatorschichtverdopplung vor allem eine signifikante Verschiebung des Zeitintervalls der Ladungsträgerinjektion zur Folge hat. Der Einfluss der Elektroneninjektion und -extraktion, der im Falle der Dünnoxide nur mit Hilfe einer gepulsten Methodik zur Schwellspannungsbestimmung aufgezeigt werden konnte, ist nun aufgrund der dickeren Tunnelbarriere in den einstelligen Minutenbereich verschoben. Dieses, eine schnelle Speicheroperation gefährdende, transiente Verhalten wird im Falle der Dickoxide folglich weiter verstärkt. Betrachtet man zusätzlich die Erhöhung der Programmier- und Löschspannung sowie die zu erwartende Erhöhung des Depolarisationsfeldes, ist im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung einer dicken Grenzflächenschicht als klar nachteilig für den Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET einzustufen.

### 5.2.3 Datenhaltung und Zyklfestigkeit

Für den Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET sowie auch für alle anderen nicht-flüchtigen Halbleiterspeicher ist die dauerhafte Unterscheidbarkeit mindestens zweier von einander getrennter Zustände entscheidend. Die Stabilität der Zustände wird dabei maßgeblich von der zwischen den Zuständen liegenden Energiebarriere beeinflusst. Sind die Zustände durch eine hohe Barriere voneinander getrennt, ist folglich auch eine gute Datenhaltung des Speicherkonzepts zu erwarten. Gleichzeitig bedeutet dies aber auch, dass ein hoher, in den meisten Fällen bereits für die Zuverlässigkeit des Bauelements relevanter Energieeintrag erforderlich ist, um



**Abbildung 5.21:** Matrixdarstellung der Pulslängen- und Pulsamplitudenabhängigkeit des gelöschten (oben) bzw. programmierten (Mitte) Zustands sowie des daraus resultierenden Speicherfensters  $\Delta V_t$  (unten) eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs. Wie im schematisch skizzierten Messablauf gezeigt, erfolgt das Auslesen des Schwellspannungszustands dabei nach 3, 13 und 103 s. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)



**Abbildung 5.22:** (links) Gegenüberstellung der zeitliche Entwicklung der Schwellspannung eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET mit 1,2 nm dicker und 2,3 nm dicker SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht. Der mit P bezeichnete initiale Programmier- bzw. der mit E bezeichnete Löschvorgang erfolgte bei  $\pm 6$  V / 100 ns für das Dünnoxid und  $\pm 9$  V / 100 ns für das Dickoxid (Gatestapel 1 u. 2, Tab. 5.2). (rechts) Aus einer statischen Modellierung des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs erhaltene Banddiagramme für den programmierten bzw. gelöschten Speicherzustand nach einer  $\pm 9$  V Spannungsamplitude. Gegenübergestellt sind die aus der Modellrechnung zu erwartenden Schwellspannungszustände und die aus den experimentellen Daten extrahierten und durch Ladungsträgerinjektion kompensierten Speicherzustände. (Gatestapel 2, Tab. 5.2)

eine beabsichtigte Änderung des Zustand innerhalb eines möglichst kurzen Zeitintervalls zu realisieren.

Wie in Abschnitt 5.1.1 bereits gezeigt, ist im Falle des FE-HfO<sub>2</sub> ein schnelles Überwinden dieser Energiebarriere durch das Anlegen der zwei- bis dreifachen Koerzitivfeldstärke  $E_c$  möglich. Aufgrund des für ein Ferroelektrikum vergleichsweise hohen  $E_c$  von 1 MV/cm, ist folglich auch von einer hohen Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen auszugehen (vgl. Doppelbodenpotential in Abschnitt 2.1.1).

Gleichsam ist das hohe, elektrische Feld (50-80% der dielektrischen Durchbruchfeldstärke), das notwendig ist um eine schnelle Zustandsänderung herbeizuführen sowohl für die Ladungsträgerinjektion im MFIS-FET (Abschnitt 5.2.2), als auch für die Zuverlässigkeit des FE-HfO<sub>2</sub>-Materials selbst (MFM Zyklenfestigkeit, Abschnitt 5.1.2) von entscheidender Bedeutung. Wie auch in anderen Speicherkonzepten, sind folglich auch im MFIS-FET Datenhaltung und Zyklenfestigkeit eng verknüpft und werde in diesem Abschnitt gemeinsam diskutiert.

### Datenhaltung des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET

Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits einleitend erwähnt, ist die eingeschränkte Datenhaltung des MFIS-FET als Hauptursache für dessen bisher fehlende praktische Anwendung zu nennen. Die unzureichende Stabilität des Speicherzustands ist dabei vor allem auf das in der MFIS-Struktur unvermeidliche Depolarisationsfeld zurückzuführen. Dieses der Orientierung der ferroelektrischen Domänen entgegengerichtete Feld wurde in Abschnitt 2.1.4 im Zusammenhang mit einer paraelektrischen Totschicht in MFM-Kondensatoren bereits eingeführt.

Betrachtet man den Isolator in der MFIS-Struktur als eine derartige Totschicht, lässt sich Glg. 2.12 auf den hier vorliegenden Gatestapel übertragen. Ein niedriges  $E_{dep}$  wird folglich für möglichst niedrige Werte von  $P$ ,  $d_{IL}$  und möglichst hohen Werten von  $d_{FE}$ ,  $\epsilon_{IL}$  erreicht. Um dieses Dilemma im Falle der herkömmlichen, perowskitbasierten MFIS-FET zu lösen, wurden verschiedene Schichtstapel aus der Reihe Metall/SBT/Pufferschicht (hoch- $\epsilon$ )/SiO<sub>2</sub>/Si untersucht [3, 364–370].

Aufgrund seiner vergleichsweise niedrigen Polarisation und Permittivität ist SBT hier die bevorzugte Wahl. Um den elektrischen Einfluss der trotz allem notwendigen Pufferschicht zwischen Si-Kanal und Ferroelektrikum möglichst gering zu halten wurden des Weiteren verschiedene hoch- $\epsilon$  Dielektrika als Isolatorschicht getestet. Unter anderem wurde dabei auch das in dieser Arbeit als eigenständiges Ferroelektrikum erkannte Al:HfO<sub>2</sub>-System getestet.

Auf diese Weise konnten bezüglich der Datenhaltung des MFIS-FET-Konzepts große Fortschritte erzielt werden und in einen anwendungsrelevanten Bereich vorgestoßen werden. Nichtsdestotrotz ist aufgrund der für  $E_{dep}$  relevanten Größe  $d_{FE}$  mit fortschreitender Skalierung des Gatestapels nicht nur mit einer Abnahme des Speicherfensters, sondern auch mit einer deutlichen Erhöhung von  $E_{dep}$  zu rechnen.

Im Falle des hier vorliegenden Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET ist eine starke Skalierung von  $d_{FE}$  (10 nm) bereits erfolgt. Die zu erwartenden, negativen Auswirkungen auf  $E_{dep}$  und Datenhaltung können jedoch durch den Verzicht auf eine Pufferschicht und das hohe  $E_c$  kompensiert werden. Diesen Zusammenhang zeigt eine in Abb. 5.23 (links) gegenübergestellte Modellrechnung von  $\Delta V_t$  und  $E_{dep}/E_c$  des bezüglich Datenhaltung bisher besten SBT-Systems [353] und dem hier vorliegenden Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET (Gatestapel 1, Tab. 5.2) besonders deutlich.

Es kann gezeigt werden, dass trotz des 20-mal größeren  $d_{FE}$  und dem kleinen  $P_r$  des SBT, in beiden Gatestapeln das Depolarisationsfeld etwa 80% des Koerzitivfeldes erreicht. In Vorgriff auf Abschnitt 5.2.4 ist anhand einer modellhaften Reduktion der Polarisierung auch bereits deren signifikante Einfluss auf  $E_{dep}$  demonstriert.

Die anhand dieser Modellrechnungen bereits zu erwartende, lange Datenhaltung des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET kann auch experimentell demonstriert werden. Wie Abb. 5.23 (rechts) anhand einer kontinuierlichen Messung des gelöschten und programmierten Schwellspannungszustands für bis zu 17 Tage bei RT zeigt, ist zwar eine kontinuierliche Abnahme des Speicherfensters zu beobachten, ein verbleibendes Speicherfenster jedoch auch für 10 Jahre Datenhaltung extrapolierbar.

Wie in weiterführenden Arbeiten gezeigt werden kann, ist für Temperaturen bis 200 °C zwar die für Ferroelektrika zu erwartende, beschleunigte Degradation des Polarisationszustands zu beobachten, ein Speicherfenster für 10 Jahre Datenhaltung jedoch nach wie vor möglich [313,371]. Damit ist die Datenhaltung des stark skalierten Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET mit der des nicht weiter skalierbaren Metall/SBT/Pufferschicht (hoch- $\epsilon$ )/SiO<sub>2</sub>/Si-Systems vergleichbar. Dabei ist zu beachten, dass der Absolutwert von  $E_{dep}$  im Si:HfO<sub>2</sub> zwar höher ausfällt, durch das deutlich höhere  $E_c$  im Ausdruck  $E_{dep}/E_c$  jedoch kompensiert werden kann.

Bei erneuter Betrachtung der experimentell ermittelten Datenhaltung in Abb. 5.23 (rechts) ist des Weiteren festzustellen, dass für den gelöschten Zustand zwei unterschiedliche Zeitintervalle der Datenhaltung zu beobachten sind. Während in den ersten 100 Sekunden eine deutlich beschleunigte Abnahme der Datenhaltung zu beobachten ist, geht dieses Verhalten für die Messungen nach mehrere Tagen in eine gemäßigte Erhöhung des gelöschten Schwellspannungszustands über. Dieses Entschleunigen ist für die letztendlich aus programmierten und gelöschten Zustand extrapolierte Datenhaltung entscheidend. Eine Extrapolation der Datenhaltung auf Basis eines zu kurzen Zeitintervalls von nur wenigen Stunden würde eine deutlich niedrigere Stabilität des Speicherzustands suggerieren.

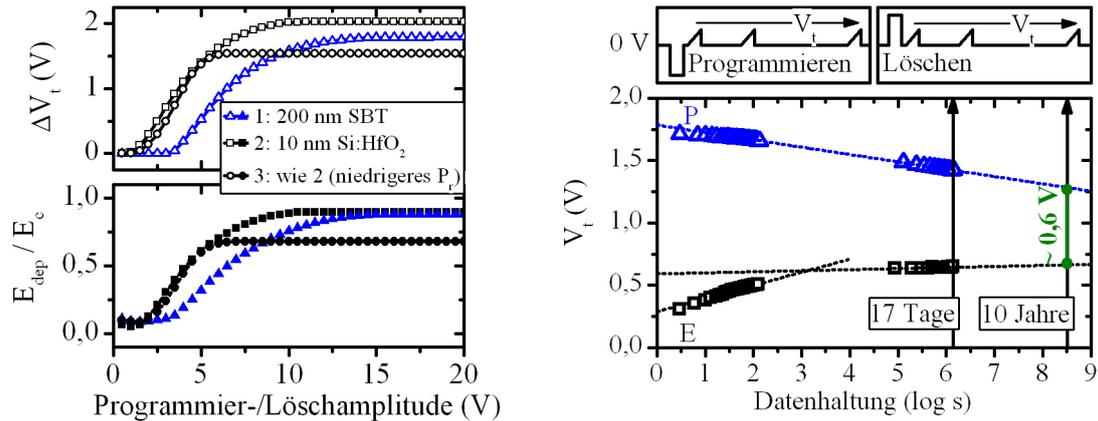
Als mögliche Ursache für diese anfänglich schnellen Degradation des gelöschten Zustands kann erneut das Zusammenspiel aus Ladungsträgerinjektion und ferroelektrischem Schalten herangeführt werden. In diesem Zusammenhang ist es hilfreich das in Abb. 5.17 dargestellte Bänderdiagramm des ideal gelöschten Schwellspannungszustands erneut zu betrachten.

Ausgehend von diesem tief gelöschten Zustand und der dadurch zwischen Si:HfO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht entstehenden Potentialsenke ist eine Injektion von Elektronen aus dem Kanal oder aus der Elektrode bis zum Erreichen eines quasi stationären Zustands denkbar [98]. Dies ist in Übereinstimmung mit der experimentell zu beobachtenden schnellen, jedoch gleichsam sättigenden Erhöhung der Schwellspannung des gelöschten Zustands in den ersten Sekunden der Messung.

Wie bereits erwähnt, ist dieses exponentiell abklingende Verhalten eine charakteristische Eigenschaft selbstlimitierter Ladungsträgerinjektion. Anders als im Fall der Dickoxider wird der stationäre Gleichgewichtszustand zwischen injizierter Ladung und ferroelektrischer Polarisierung nun nicht ausgehend von einer zu „hohen“, sondern ausgehend von einer zu „niedrigen“ Elektronenladung angenähert (vgl. umgekehrter Vorgang in Abb. 5.22).

### Zyklusfestigkeit des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET

Im Bezug auf die Zyklusfestigkeit des MFIS-FET ist anders als im Falle der Datenhaltung und des Skalierungspotentials das hohe  $E_c$  des Si:HfO<sub>2</sub> nicht als zuträglich, sondern als kritisch einzustufen. Wie in Abschnitt 5.2.2 bereits dargelegt, wird der bei hohen elektrischen



**Abbildung 5.23:** (links) Gegenüberstellung der modellierten Schwellspannungsverschiebung sowie des Verhältnisses zwischen  $E_c$  und  $E_{\text{dep}}$  in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung für drei verschiedenen MFIS-Modellsysteme aus Tab. 5.2. 1: Pt/SBT/Al:HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, 2: Gatestapel 1, 3: Gatestapel 1 mit  $P_T = 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . (rechts) Datenhaltung eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET bei Raumtemperatur. Die Aufzeichnung des mit +6 V / 100 ns gelöschten und des mit -6 V / 100 ns programmierten Schwellspannungszustands erfolgte für 17 Tage gemäß des schematisch skizzierten Messablaufs. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

Feldstärken durchgeführte Schaltvorgang des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET von einer starken Ladungsträgerinjektion begleitet. Jeder Schaltzyklus beinhaltet demzufolge nicht nur das Umschalten der ferroelektrischen Dipole, sondern auch einen nicht unerheblichen Ladungstransport durch den Gatestapel.

Besonders hervorzuheben ist hier der Tunnelstrom durch den Isolator, der eine kontinuierliche Be- und Entladung von grenzflächennahen Haftstellen im Si:HfO<sub>2</sub> zur Folge hat. Aus nichtflüchtigen Speicherkonzepten, die auf einer derartigen Ladungsträgerinjektion basieren, ist bereits bekannt, dass bei dieser Umladung ein gewisser Energieeintrag in das System unvermeidlich ist und zu einer permanente Schädigung des Gatestapels führen kann. Vor allem die Entstehung neuer Haftstellen im Tunneloxid und an dessen Grenzflächen kann zu einer nicht mehr reversiblen Ladungsträgerinjektion führen und ist damit als Hauptursache für die oft stark limitierte Zyklenfestigkeit dieser Speicherkonzepte zu nennen [372].

Im hier vorliegenden Fall des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET tritt diese Ladungsträgerinjektion lediglich parasitär auf und ist nicht Teil des Speicherkonzepts. Nichtsdestotrotz ist sie neben der in Abschnitt 5.1.2 behandelten Zyklenfestigkeit der MFM-Kondensatoren als weiterer, zuverlässigkeitslimitierender Faktor im MFIS-FET anzunehmen. Dies wird durch den in Abb. 5.24 dargestellten experimentellen Befund bestätigt.

Gezeigt ist die Zyklenfestigkeit eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs in Bezug auf einen kontinuierlichen Lös- bzw. Programmiervorgang sowie das Resultat eines alternierenden Lös- und Programmiervorgangs. Betrachtet man zunächst die Auswirkungen des unipolaren Stresses für den Fall der kontinuierlichen Definition des gelöschten bzw. programmierten Zustands, ist für die hier gemessenen  $10^5$  Schaltzyklen keine Veränderung des Speicherfensters festzustellen. Auch die ebenfalls in Abb. 5.24 dargestellten Transferkennlinien zeigen keine deutliche Veränderung mit steigender Zyklenzahl.

Demgegenüber zeigt sich im Falle des bipolaren Stresssignals bereits nach  $10^3$  Zyklen eine deutliche Abnahme des Speicherfensters. Diese Abnahme liegt hauptsächlich im Anstieg der Schwellspannung des gelöschten Zustands begründet. Folgt man der Polarität dieser Degradation ist mit fortschreitender Zyklenzahl eine erhöhte Anzahl Elektronenhaftstellen anzuneh-

men. Der positive Löschpuls kann damit mehr und mehr Haftstellen mit Elektronen beladen und es kommt zu einer vollständigen Kompensation des Speicherfensters. Der geringer ausfallende, jedoch ebenfalls zu beobachtende Anstieg des programmierten Schwellspannungszustands ist auf die in Abschnitt 5.2.2 bereits beschriebene Asymmetrie zwischen Be- und Entladung der Haftstellen zurückzuführen.

Die Annahme einer Entstehung und Beladung neuer Haftstellen wird von der deutlichen Degradation der Transferkennlinie unterstützt. Sowohl der maximal erreichbare Drainstrom, als auch der Anstieg des Stroms im Unterschwellstrombereich fällt im Falle der stark gestressten MFIS-FETs deutlich geringer aus. Diese Beobachtungen können als deutliche Indizien eines geschädigten Gatestapels betrachtet werden [360–363].

Die trotz vergleichbarer elektrischer Feldstärken im Gatestapel geringer ausfallende Degradation der unipolar gestressten MFIS-FETs kann als direkte Folge der in Abschnitt 5.2.2 untersuchten Kinetik der Ladungsträgerinjektion interpretiert werden. Wie dort für des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET gezeigt werden konnte, ist in eine Zeitraum von 100 ns bis 1 ms nach dem Löschvorgang zunächst nicht der tief gelöschte Schwellspannungszustand, sondern ein sogar noch deutlich über dem programmierten Zustand liegender Schwellspannungszustand zu beobachten. Dieser auf eine starke Elektroneninjektion zurückzuführende Zustand klingt jedoch schnell ab und kann in einer konventionellen, typischerweise im Sekundenbereich liegenden Messung nicht mehr beobachtet werden.

Im Falle des hier gezeigten Versuchsablauf ist, aufgrund der schnellen Pulsabfolge des Stresssignals (1 kHz), dieses Phänomen jedoch von entscheidender Bedeutung. Der MFIS-FET befindet sich folglich nicht in einem relaxierten, quasi-stationären Zustand, sondern in einem durch eine hohe Beladung von Haftstellen geprägten Zustand. Das durch diese Ladungsträgerinjektion hervorgerufene interne elektrische Feld verringert folglich die durch das Stresssignal eingebrachten Felder. Anders als im Fall des alternierenden Stresssignals und der damit erzwungenen, schnellen Be- und Entladung von Haftstellen, ist im Fall des unipolaren Stresssignals folglich ein deutlich geringerer Ladungstransport durch den Isolator zu erwarten.

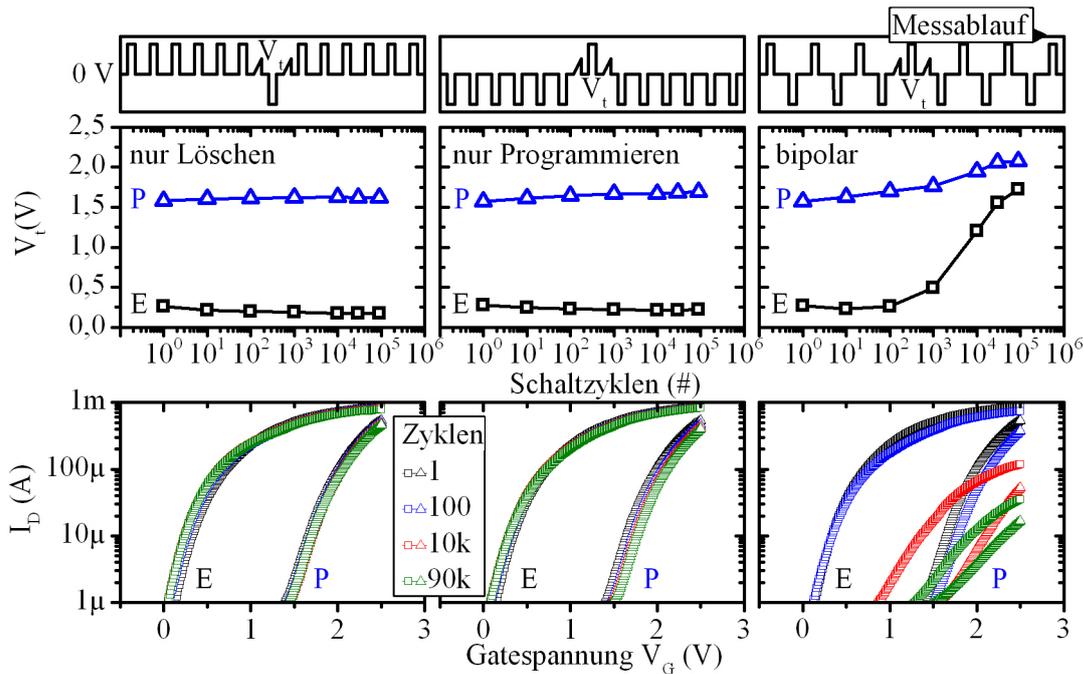
### 5.2.4 Skalierungspotential und Simulation von Optimierungsansätzen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten 5.2.1-5.2.3 bereits angedeutet, sind das hohe  $E_c$  sowie die stark skalierbare Schichtdicke und CMOS-Kompatibilität des FE-HfO<sub>2</sub> entscheidende Faktoren für die Realisierung eines in dieser Form bisher einzigartigen MFIS-FET. Skalierungspotential, maximal erreichbares Speicherfenster, Depolarisationsfeld und interne Feldverteilung während des Schaltvorgangs sind dabei jedoch verknüpfte Designparameter des MFIS-FET und machen eine Optimierung erforderlich.

In diesem Abschnitt werden daher neben der experimentellen Behandlung des wichtigen Skalierungsparameters  $d_{FE}$ , weitere zentrale Charakteristika des MFIS-FET, wie bspw.  $\epsilon_{IL}$  und  $P_{FE}$ , modellhaft variiert und bewertet. Hauptaugenmerk liegt dabei auf einer Verringerung des elektrischen Feldes im Isolator  $E_{IL}$  und des Depolarisationsfeldes  $E_{dep}$  im Ferroelektrikum ohne dabei das Skalierungspotential des Speicheransatzes und damit dessen Alleinstellungsmerkmal zu gefährden.

#### Schichtdicke des Ferroelektrikums als zentraler Skalierungsparameter

Die physikalische Dicke des eingesetzten Ferroelektrikums nimmt entscheidenden Einfluss auf eine Vielzahl der charakteristischen Eigenschaften des MFIS-FET. Wie bspw. bereits aus der



**Abbildung 5.24:** Unipolare und bipolare Zyklensfestigkeit eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET. Dargestellt ist die Entwicklung des gelöschten bzw. programmierten Schwellspannungszustands für bis zu 10<sup>5</sup> Schaltzyklen (oben) sowie die zugehörigen I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>-Kennlinien nach 1, 100, 10<sup>3</sup> und 9 × 10<sup>3</sup> Zyklen (unten). Gegenübergestellt sind von links nach rechts die Zyklensfestigkeit eines dauerhaft gelöschten, eines dauerhaft programmierten sowie eines alternierend programmiert und gelöschten MFIS-FETs. Die verwendete Messabfolge ist schematisch skizziert. (Gatestapel 1, Tab. 5.2)

in Abschnitt 2.2.2 hergeleiteten Näherung des ferroelektrischen Speicherfensters hervorgeht, ist dieses proportional zu  $d_{FE}$  und  $E_c$  (Glg. 2.36). Die in Abb. 5.25 (links) gezeigte, doppelt logarithmische Auftragung dieser Gleichung offenbart die Einschränkungen, die die Skalierung des MFIS-FET damit erfährt.

Betrachtet man  $E_c$  als intrinsischen und nur wenig variablen Parameter des eingesetzten Ferroelektrikums so bleibt nur  $d_{FE}$  als frei wählbarer Parameter um die maximal mögliche Größe des benötigten Speicherfensters  $\Delta V_t$  zu definieren. Ausgehend von dem typischerweise im zweistelligen Kilovolt-Bereich liegenden  $E_c$  perowskit-basierter Ferroelektrika ist folglich ein  $d_{FE}$  im dreistelligen Nanometer-Bereich nötig um ein Speicherfenster sinnvoller Dimensionierung zu erhalten. Das außergewöhnlich hohe  $E_c$  von FE-HfO<sub>2</sub> erlaubt es im Gegensatz dazu, bei gleichbleibendem Speicherfenster eine Schichtdicke im einstelligen Nanometer-Bereich einzusetzen.

Dieser Zusammenhang nimmt entscheidenden Einfluss auf die Skalierbarkeit der Speichertechnologie. Wie Abb. 5.25 (rechts) skizziert ist bei einer gegenwärtigen Skalierung der Gattellänge von hoch- $\epsilon$ /Metall-Gate Transistoren (28 nm Technologieknoten) eine physikalische Höhe des Gatestapels im dreistelligen Nanometerbereich nicht länger praktikabel. Sowohl Elektrostatik, als auch die zur Strukturierung des Gatestapels benötigten Trockenätzprozesse sind technologisch nicht länger beherrschbar.

Wie der in Abb. 5.26 (links) angestellte Vergleich zwischen dem Skalierungspfad konventioneller Logiktransistoren und den aus der Literatur bekannten MFIS-FET-Ansätzen weiter zeigt, war eine Skalierung der Gattellänge in einen sub-100 nm-Bereich bisher weder mit perowskit-basierten, noch mit organischen Ferroelektrika möglich. Als Grund hierfür ist neben dem bereits beschriebenen Skalierungsdilemma des Speicherfenster, auch die in vielen

Ferroelektrika zu beobachtenden und in Abschnitt 2.1.4 bereits thematisierten Degradation der ferroelektrischen Eigenschaften mit sinkender Schichtdicke zu nennen.

Im Gegensatz dazu zeigt der in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten Schichtdickenbereich deutlich auf, dass eine ferroelektrische Funktionalität des FE-HfO<sub>2</sub> auch im einstelligen Nanometer-Bereich gegeben ist. In weiterführenden Arbeiten konnte unter diesen Randbedingungen, erstmalig die Funktionalität eines in 28 nm Technologie gefertigten MFIS-FET demonstriert werden [313, 373]. Die Skalierbarkeit des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET konnte damit an die fortschreitenden Miniaturisierung der Hoch- $\epsilon$ /Metallgate-Transistortechnologie angepasst werden.

Eine drastische Reduktion von  $d_{FE}$  ist für die Skalierbarkeit des MFIS-FET-Ansatzes zwar entscheidend, jedoch auch mit einigen Nachteilen verbunden. Der Einsatz eines Ferroelektrikum mit hohem  $E_c$  ist zwingend erforderlich um ein ausreichendes Speicherfenster sicherzustellen. Damit sind hohe, elektrische Feldstärken und die daraus resultierenden Risiken für die Zuverlässigkeit des Bauelements unvermeidlich.

Abb. 5.26 (rechts) zeigt in diesem Zusammenhang die modellierte Größen  $\Delta V_t$ ,  $E_{IL}$  und  $E_{dep}/E_c$  in Abhängigkeit von der Spannung für eine Variation von  $d_{FE}$  zwischen 4 und 10 nm (Gate Stapel 2, Tab. 5.2). Anhand des bei hohen Programmier- und Löschspannungen gesättigten Speicherfensters ist die Auswirkung von Glg. 2.36 auf dessen Größe deutlich zu erkennen. Mit abnehmender Schichtdicke des Ferroelektrikums ist auch eine entsprechende Abnahme des Speicherfensters zu beobachten. Aufgrund dieses Zusammenhangs und der hinzukommenden Verschiebung des Spannungsteilers zwischen Ferroelektrikum und Isolator wird im Fall eines stark skalierten  $d_{FE}$  ein vergleichbares Speicherfenster erst bei deutlich höheren Spannungen erreicht.

Betrachtet man bspw. das in Abb. 5.26 (rechts) skizzierte Erreichen eines Speicherfensters von 0,7 V für den Fall  $d_{FE} = 4$  nm bzw.  $d_{FE} = 10$  nm, so wird deutlich, dass eine Erhöhung des maximalen  $E_{IL}$  während des Schaltvorgangs um 260 % sowie eine Erhöhung von  $E_{dep}$  um 152 % in Kauf genommen werden muss. Es ist folglich davon auszugehen, dass sowohl Datenhaltung, als auch Zyklenfestigkeit des resultierenden Bauelements damit erheblich beeinträchtigt werden.

Betrachtet man hingegen  $E_{dep}/E_c$  und  $E_{IL}$  nicht bezüglich eines identischen Speicherfensters, sondern bei gleicher Gatespannung, so fällt auf das auch bei einer deutlichen Variation von  $d_{FE}$  nur eine geringe Änderung dieser Größen erfolgt. Neben der nicht-linearen Verschiebung des Spannungsteilers liegt dies vor allem daran, dass sowohl  $E_{dep}/E_c$ , als auch  $E_{IL}$  zu einem großen Teil von der hier als schichtdickenunabhängig angenommen Polarisation des Ferroelektrikums  $P_{FE}$  beeinflusst werden. Der lediglich von  $P_{FE}$  beeinflusste Anteil von  $E_{IL}$  relativiert damit die über die Verschiebung des Spannungsteilers zunächst deutlich signifikanter erwartete Felderhöhung bei einer Reduktion von  $d_{FE}$ .

Auch im Fall von  $E_{dep}/E_c$  spielt die Polarisation des Ferroelektrikums eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Abnahme des Speicherfensters mit geringer werdendem  $d_{FE}$  nimmt auch die verbleibende Polarisation des Ferroelektrikums im spannungsfreien Zustand kontinuierlich ab. Wie Abb. 5.26 (rechts) zeigt bzw. anhand von Glg. 2.12 nachvollzogen werden kann, wird durch diese Abnahme der Polarisation der aufgrund eines geringeren  $d_{FE}$  erwartete Anstieg von  $E_{dep}/E_c$  kompensiert. Die Betrachtung der verbleibenden Polarisation des Ferroelektrikums im spannungsfreien Zustand als Funktion von  $d_{FE}$  ist folglich ein wichtiger Aspekt bei der Interpretation von Glg. 2.12. Diese wichtige Kausalität wurde in der Literatur bisher nicht thematisiert [98].

Ausgehend von einem gesättigten Speicherfenster ist damit festzuhalten, dass mit einer skalierungsgetriebenen Reduktion von  $d_{\text{FE}}$  zwar Einbußen bezüglich des maximal erreichbaren Speicherfensters hingenommen werden müssen, die Auswirkungen auf  $E_{\text{dep}}/E_c$  und  $E_{\text{IL}}$  jedoch weitaus weniger drastisch ausfallen als es die einfache Betrachtung des Spannungsteilers zunächst vermuten lässt. Wie am Beispiel eines Speicherfensters von 0,7 V für den Fall  $d_{\text{FE}} = 4$  nm und  $d_{\text{FE}} = 10$  nm bereits illustriert, zeigt sich ein deutlicher Vorteil für die Erhöhung von  $d_{\text{FE}}$  erst für die Verwendung eines ungesättigten Speicherfensters.

Eine experimentelle Untersuchung des Einflusses von  $d_{\text{FE}}$  auf das Verhalten eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt. Abb. 5.27 zeigt in diesem Zusammenhang die erhaltenen Ergebnisse einer Programmier- und Löschpulsvariation für eine Schichtdickenstaffel des Si:HfO<sub>2</sub> bei zwei verschiedenen Si-Konzentrationen.

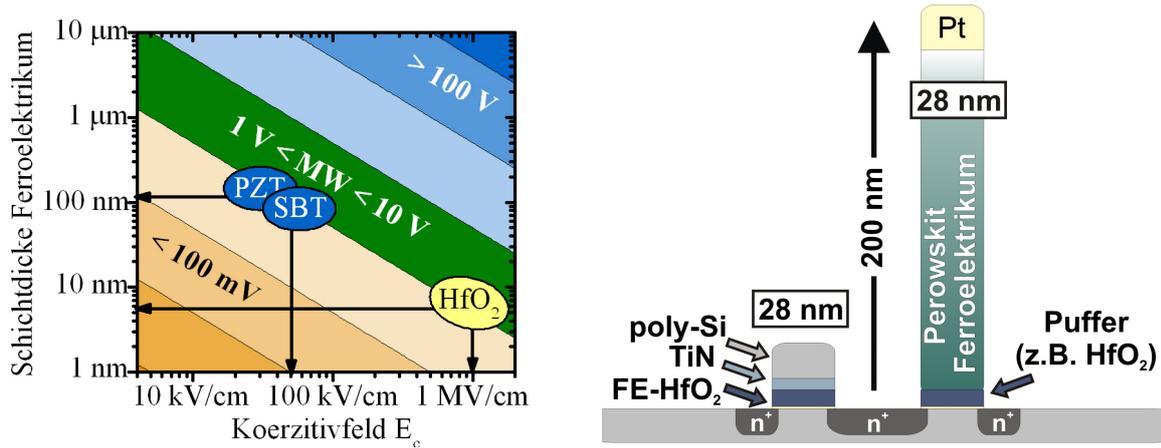
Betrachtet man zunächst die Programmier- und Löschpulsmatrix des MFIS-FET mit einer 4 nm dicken und mit 4 mol% Si dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht, so wird deutlich, dass trotz der starken Schichtdickenskalierung ein ferroelektrisches Speicherfenster nachgewiesen werden kann. Dieser Befund repräsentiert damit gleichzeitig das untere, in dieser Arbeit nachgewiesene Limit für das Auftreten von Ferroelektrizität in HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Entsprechend Glg. 2.36 und der Modellierung in Abb. 5.26 fällt das Speicherfenster hier jedoch deutlich kleiner aus als in den bisher untersuchten MFIS-FET mit größerem  $d_{\text{FE}}$ . Wie Abb. 5.27 (oben) erwartungsgemäß zeigt, führt eine Erhöhung von  $d_{\text{FE}}$  auf 6 und 8 nm folglich auch zu einer Erhöhung des Speicherfensters. Für eine weitere Erhöhung von  $d_{\text{FE}}$  auf 10 nm ist jedoch erneut eine leichte Abnahme des Speicherfensters zu beobachten.

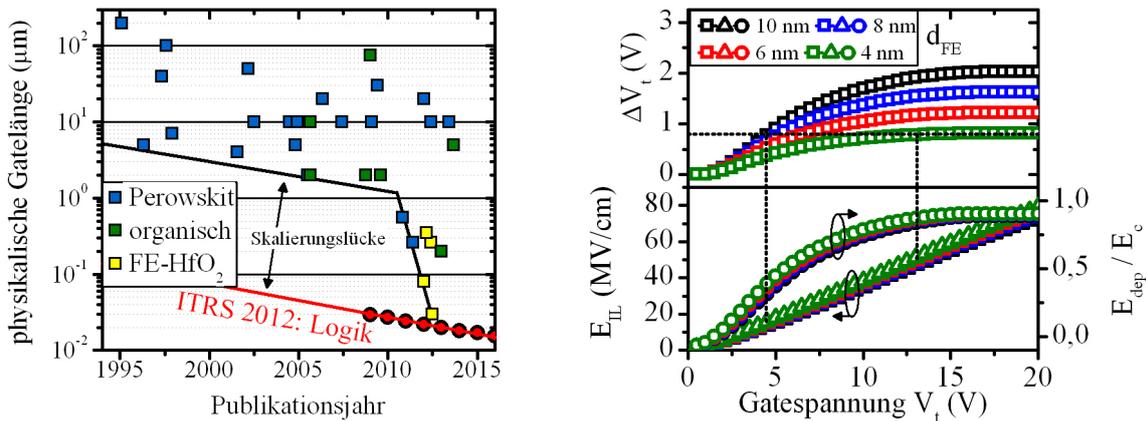
Diese Abnahme ist auf die Schichtdickenabhängigkeit der ferroelektrischen Phasenstabilität zurückzuführen und wurde in der Modellierung des Speicherfensters bisher nicht berücksichtigt. Diese veränderliche Phasenstabilität ist auf die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene und in Abschnitt 3.2.4 nachgewiesene schichtdickenabhängige Einflussnahme der Oberflächenenergie zurückzuführen. Für die hier gegebenen Si-Dotierung von 4 mol.% bedeutet dies, dass die für die Maximierung des Speicherfensters geeignetste Kombination aus  $P_T$  und  $E_c$  mit  $d_{\text{FE}} = 8$  nm besser angenähert wird als mit  $d_{\text{FE}} = 10$  nm.

Besonders deutlich wird dieser Aspekt bei einer Betrachtung der ebenfalls in Abb. 5.27 (unten) dargestellten Schichtdickenstaffel einer mit 6 mol% Si dotierten Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Aufgrund der höheren Dotierung des Si:HfO<sub>2</sub> ist hier konsequenterweise nur für  $d_{\text{FE}} = 10$  nm und damit für die dickste Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschicht ferroelektrische Aktivität festzustellen. Für darunter liegende Schichtdicken ist von einer tetragonalen und damit nicht ferroelektrischen Phase auszugehen. In diesem Fall kann lediglich eine durch Ladungsträgerinjektion hervorgerufene Schwellspannungsverschiebung beobachtet werden.

Um die Auswirkungen einer Variation der Größe  $d_{\text{FE}}$  isoliert von allen anderen Einflussparametern zu betrachten, ist folglich eine individuell auf die jeweilige Schichtdicke angepasste Abstimmung der Si-Dotierung erforderlich. Sind diese Anforderung gegeben, erscheint eine weiterführende Charakterisierung des Einflusses von  $d_{\text{FE}}$  auf das Verhalten des MFIS-FET und ein Abgleich mit Modellierungsergebnissen jedoch als äußerst vielversprechend. Trotz einer verschlechterten Skalierbarkeit, sollte eine über 10 nm hinausgehende Erhöhung von  $d_{\text{FE}}$  in zukünftigen Untersuchungen für eine verbesserte Zyklenfestigkeit in Betracht gezogen werden.



**Abbildung 5.25:** (links) Grafische Auftragung der durch Glg. 2.36 gegebenen Abhängigkeit des Speicherfensters  $\Delta V_t$  von  $E_c$  und  $d_{FE}$ . Die am häufigsten angewandten, perowskitbasierten Ferroelektrika PZT und SBT sind gemäß ihrer Koerzitivfeldstärken im Diagramm verortet. (rechts) Illustrativer Querschnitt eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten und eines perowskitbasierten MFIS-FET mit 28 nm Gatelänge unter Berücksichtigung eines vergleichbaren Speicherfensters.

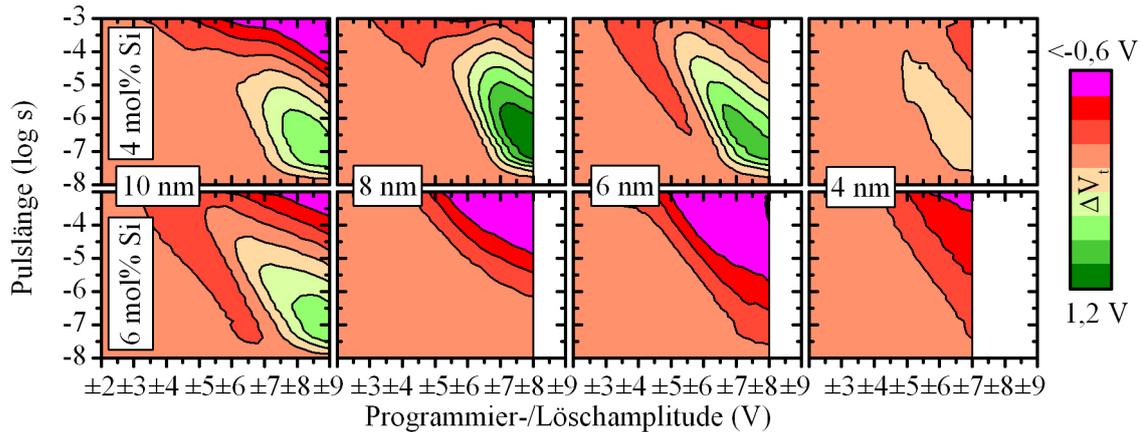


**Abbildung 5.26:** (links) Gegenüberstellung der publizierten Gatelänge FE- $\text{HfO}_2$ -basierter [287, 371, 373, 374], perowskitbasierter [3, 353, 364, 366–370, 375–388] und organischer [389–395] MFIS-FET-Konzepte sowie der ITRS-Vorgaben [15] für die Gatelängenskalierung aktueller Logiktransistoren. (rechts) MFIS-FET-Modellierung von  $\Delta V_t$ ,  $E_{IL}$  und  $E_{dep}/E_c$  in Abhängigkeit von der Gatespannung für eine Implementation von 4, 6, 8 und 10 nm dünnem Si:HfO<sub>2</sub> (Gatestapel 2, Tab. 5.2).

### Mögliche Konzept- und Parametervariation für eine verbesserte Zyklenfestigkeit

Neben der in Abschnitt 5.2.2 thematisierten Dicke des Isolators  $d_{IL}$  sowie der in diesem Abschnitt bereits behandelten Dicke des Ferroelektrikums  $d_{FE}$ , sind  $\epsilon_{IL}$ ,  $P_r$  und das Verhältnis  $P_r/P_s$  als weitere wichtige Einflussgrößen auf das Verhalten des MFIS-FET zu nennen. Der signifikante Einfluss der Polarisation des Ferroelektrikums auf  $E_{IL}$  und  $E_{dep}/E_c$  wurde bereits beschrieben. Die Reduktion von  $P_r$  erscheint daher ein probates Mittel diese Größen deutlich zu reduzieren.

Die in Kapitel 4 gezeigte Auswirkung eines PDA auf das maximal erreichbare  $P_r$  der verschiedenen FE- $\text{HfO}_2$ -System wäre hier ein erster Ansatzpunkt. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass ein derartiger, auf der Verringerung des ferroelektrischen Phasenanteils beruhenden Ansatz, statistische Fluktuationen der lateralen, ferroelektrischen Funktionalität zur Folge haben könnte.



**Abbildung 5.27:** Matrixdarstellung der Pulslängen- und Pulsamplitudenabhängigkeit des Speicherfensters  $\Delta V_t$  einer Schichtdickenvariation des Si:HfO<sub>2</sub> in einem MFIS-FET. Gezeigt sind die Schichtdicken 4, 6, 8 und 10 nm für eine Si-Dotierung von 4 (oben) und 6 mol% Si (unten). (Gatestapel 2, Tab. 5.2)

Des Weiteren gilt es zu beachten, dass die Beschreibung des Speicherfensters durch  $E_c$  und  $d_{FE}$  nach Glg. 2.36 nur mit Überschreiten eines gewissen Schwellenwerts von  $P_r$  eine gute Näherung ist. Wie Abb. 5.28 (links) diesbezüglich zeigt, ist in den hier vorliegenden Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FETs dieser Schwellenwert bereits für ca.  $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  erreicht. Wird dieser Schwellenwert unterschritten ist trotz unverändertem  $E_c$  und  $d_{FE}$  eine deutliche Abnahme des Speicherfensters sowie eine Abnahme von  $E_{dep}$  zu beobachten. Die im spannungsfreien Zustand verbleibende, bereits intrinsisch depolarisierte Flächenladung des Ferroelektrikums ist in diesem Fall nicht mehr ausreichend die theoretisch mögliche Schwellenspannungsverschiebung elektrostatisch zu gewährleisten (vgl. auch P-E-Hysterese des MFIS-FET in Abb. 2.11, links).

Die in Abb. 5.28 (rechts) gezeigte Variation von  $E_c$  und deren Auswirkungen auf Speicherfenster und  $E_{dep}/E_c$  unterstreicht diesen Zusammenhang. Bereits für ein  $P_r$  von  $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ist eine deutliche Abweichung von dem aus Glg. 2.36 linear erwarteten Anstieg des Speicherfenster im hier untersuchten  $E_c$ -Bereich zu beobachten. Erst für die Annahme eines  $P_r$  im Bereich der hier untersuchten Dünnschichten oder auch darüber liegender Werte folgt die Größe des Speicherfensters Glg. 2.36 in guter Näherung.

Wie in Abschnitt 5.2.3 bereits erwähnt und in Abb. 5.28 (rechts) illustriert, macht sich eine Erhöhung von  $E_c$  jedoch auch durch eine Relativierung von  $E_{dep}/E_c$  bemerkbar und impliziert damit eine verbesserte Datenhaltung des MFIS-FET. Ist man zusätzlich bereit die kritische Schwelle von  $P_r$  zu unterschreiten und damit auf einen Teil des Speicherfensters zu verzichten, so kann dieser Vorteil weiter verstärkt werden (siehe Abb. 5.28, links).

Ähnliches gilt für die Beeinflussung von  $E_{IL}$  durch eine Reduktion von  $P_r$ . Wie Abb. 5.29 (rechts) ausgehend von einem gesättigten Speicherfenster diesbezüglich zeigt, hätte eine Verdreifachung bzw. Drittelung von  $P_r$  der hier untersuchten MFIS-FET eine deutliche Abnahme bzw. Erhöhung von  $E_{IL}$  zur Folge. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass im Falle einer geringeren  $P_r$  die Sättigung des dann auch kleineren Speicherfensters bereits bei geringeren Gatespannungen zu beobachten ist.

Wenngleich ein gesättigter Speicherbetrieb bezüglich der Variabilität einzelner Zellen als sinnvoll erscheint, ist auch hier der Fall eines ungesättigten Speicherfensters skizziert und zu diskutieren. Speziell für den Bereich des Schwellwertes und darunter liegende Werte von  $P_r$  ist

in einem ungesättigten Speicherbetrieb ein deutlicher Vorteil bezüglich  $E_{IL}$  nicht mehr gegeben. Erst für ein deutliches Überschreiten des  $P_r$ -Schwellwerts wie im Falle des verdreifachten  $P_r$  ist auch im ungesättigten Speicherbetrieb eine deutliche Zunahme von  $E_{IL}$  festzustellen.

Ein weiterer, entscheidender Parameter für das elektrische Verhalten des MFIS-FET ist die Permittivität  $\epsilon_{IL}$  des Isolators. Anders als im Fall der Parameter  $d_{FE}$  und  $d_{IL}$  kann mit Hilfe von  $\epsilon_{IL}$  der mit konstantem Feld skalierende, kapazitive Spannungsteiler durchbrochen werden.

Abb. 5.29 (Mitte) zeigt diesbezüglich eine Verdopplung bzw. Halbierung der Permittivität, der in dieser Arbeit eingesetzte  $\text{SiO}_2$ -Isolatorschicht. Wie der Vergleich zwischen  $\Delta V_t$  und  $E_{IL}$  deutlich zeigt, ist sowohl in einem gesättigten als auch im ungesättigten Speicherbetrieb der Vorteil eines hohen  $\epsilon_{IL}$  deutlich zu erkennen. In beiden Fällen wird eine deutliche Reduktion der Schaltspannung sowie eine deutliche Reduktion von  $E_{IL}$  erreicht.

Die Anwendung dieses Optimierungskonzepts auf den hier vorgestellten MFIS-FET ist prinzipiell möglich (bspw. Nitridierung des  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Isolatorschicht) und ist Gegenstand weiterführender Arbeiten. Nichtsdestotrotz birgt der Einsatz einer alternativen Isolatorschicht das Risiko einer gegenüber  $\text{SiO}_2$  abnehmenden Bandlücke und höheren Haftstellendichte. Dies wiederum könnte den aufgrund einer optimierter Feldverteilung antizipierten Vorteil bezüglich Zyklenfestigkeit relativieren.

Wie Abb. 5.29 (Mitte) weiter zeigt, ist es mit einem in der Literatur als MFMS-FET bezeichneten Konzept möglich eine vergleichbare Beeinflussung des Spannungsteilers zu erreichen [396]. Durch den Einschub einer weiteren Metallisierung zwischen Isolator und Ferroelektrikum ist dieses Konzept integrativ zwar aufwendiger, ermöglicht jedoch eine getrennte Variation der Fläche  $A_{FE}$  des Ferroelektrikums und der Fläche  $A_{IL}$  des Isolators. Damit kann analog zu einer Variation von  $\epsilon_{IL}$  über den Flächenfaktor  $A_{FE}/A_{IL}$  die Feldverteilung im Gastapel beeinflusst werden. Einschränkungen bezüglich Skalierbarkeit und Integrierbarkeit zu Gunsten einer gegebenenfalls besseren Zyklenfestigkeit wären hier abzuwägen.

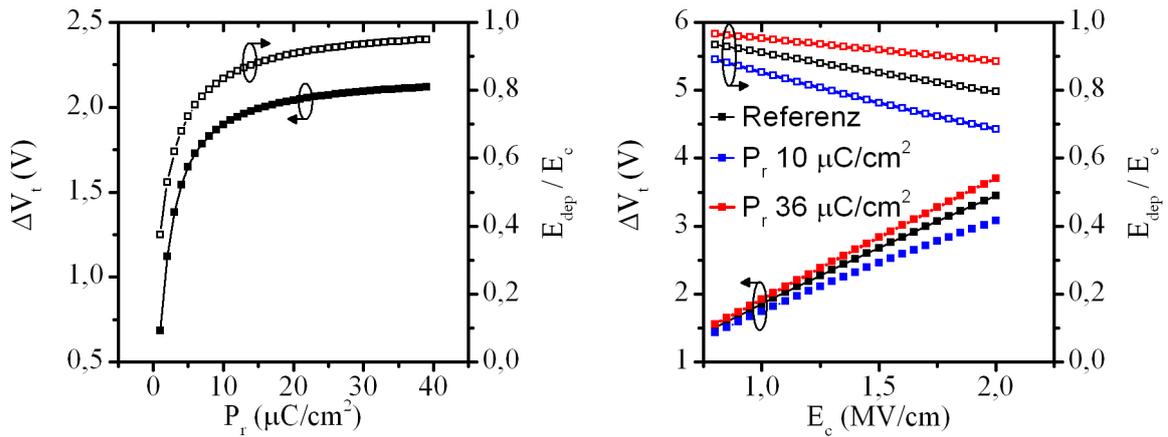
Neben  $P_r$  ist auch das Verhältnis zwischen spontaner und remanenter Polarisation  $P_r/P_s$  für das elektrische Verhalten des MFIS-FET entscheidend. Abb. 5.29 (rechts) zeigt, ausgehend von dem die MFIS-FETs dieser Arbeit repräsentierenden Referenzsystem, die elektrische Auswirkungen eines geringeren sowie eines höheren, nahezu idealen  $P_r/P_s$  Verhältnisses. Aufgrund der nahezu rechteckförmigen P-E-Hysterese im Falle  $P_r/P_s = 0,99$  (siehe auch Erläuterung in Abschnitt 2.1.1) und der damit bezüglich der angelegten Spannung präziser schaltenden ferroelektrischen Dipole, ergibt sich auch eine steilere Schaltflanke des MFIS-FET. Damit ist sowohl ein gesättigter, als auch ein ungesättigter Speicherbetrieb bei kleineren Gatespannungen möglich. Dies resultiert folglich auch hier in einer Reduktion von  $E_{IL}$ .

Die geringfügige Erhöhung des maximal erreichbaren Speicherfensters mit steigendem  $P_r/P_s$  ist ebenfalls als Folge der deutlich homogener schaltenden Dipole und der damit geringeren intrinsischen Depolarisation zu verstehen (vgl. Abb. 2.11, links). Als weitere Folge dieser kollektiven Polarisationsumkehr und dem damit präziser gefassten Begriff des Koerzitivfelds, ist auch bezüglich Datenhaltung im spannungsfreien Zustand ( $E_{dep}/E_c$ ) sowie unter dem Einfluss von Störfeldern ein hohes  $P_r/P_s$ -Verhältnis deutlich vorteilhaft.

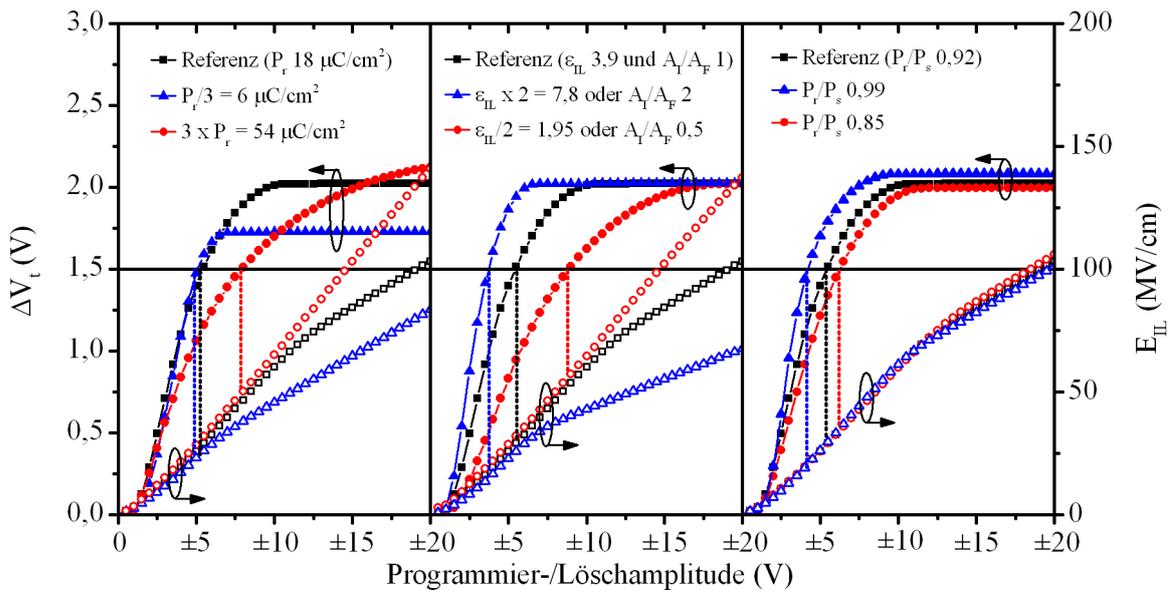
Das praktische Erreichen eines hohen  $P_r/P_s$ -Verhältnisses ist in polykristallinen Ferroelektrika auch im Fall einer großen Korngröße nur bedingt möglich. Im Falle des FE- $\text{HfO}_2$  wäre folglich ein Übergang zu einem epitaktischen, einkristallinen Schichtwachstum auf Silizium erforderlich. Wie in der Literatur bereits gezeigt werden konnte, scheint dies für orthorhombisches  $\text{HfO}_2$  prinzipiell möglich zu sein [397]. Für das hier behandelte MFIS-Konzept wäre dies

gleichbedeutend mit einem Übergang zu einem MFS-Konzept ohne Isolatorschicht zwischen Ferroelektrikum und Si-Kanal und würde damit weitere interessante Perspektiven eröffnen.

Eine abschließende Zusammenfassung der den MFIS-FET dieser Arbeit bestimmenden Parameter ist in Tab. 5.3 gegeben. Dabei werden alle in diesem und den vorangegangenen Abschnitten eingeführten Designparameter des MFIS-FET auf Basis eines gesättigten bzw. ggf. ungesättigten Speicherfensters modelliert und bewertet. Anhand dieser Parametervariation ist deutlich zu erkennen, dass die Optimierung des MFIS-FET bezüglich eines minimal benötigten Speicherfensters und einer maximal benötigten Skalierung erfolgen sollte. Als uneingeschränkt vorteilhaft kann dabei nur die Reduktion von  $d_{IL}$  und die Erhöhung von  $\epsilon_{IL}$  bewertet werden.



**Abbildung 5.28:** (links) Modellierung von  $\Delta V_t$  und  $E_{dep}/E_c$  in Abhängigkeit von  $P_r$  des im MFIS-FET eingesetzten Ferroelektrikums. (rechts) Modellierung von  $\Delta V_t$  und  $E_{dep}/E_c$  in Abhängigkeit von  $E_c$  des im MFIS-FET eingesetzten Ferroelektrikums. Die Modellierung erfolgt dabei für verschiedene Werte von  $P_r$ . (Modellsystem 1, Tab. 5.2)



**Abbildung 5.29:** Modellierung von  $\Delta V_t$  und  $E_{IL}$  in Abhängigkeit von der Gatespannung für die Parameter  $P_r$  (links),  $\epsilon_{IL}$  (Mitte) und  $P_r/P_s$ -Verhältnis (rechts) eines MFIS-FET (Parametervariation ausgehend von Modellsystem 1, Tab. 5.2).

**Tabelle 5.3:** Zusammenfassende Übersicht einer bezüglich des Optimierungspotentials von Schaltspannung,  $E_{IL}$ ,  $E_{dep}$  und  $\Delta V_t$  durchgeführten Parameterstudie des Si:HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET (zugrundegelegt ist Modellsystem 1, Tab. 5.2).

Optimierung	Schaltspannung	$E_{IL}$	$E_{dep}/E_c$	gesättigtes $\Delta V_t$	Anmerkung
Erhöhung von $d_{FE}$	fast unverändert (reduziert für $\Delta V_t$ ungesättigt)	—	—	lineare Erhöhung für $P_r >$ Schwellwert	eingeschränkte Skalierbarkeit
Erhöhung von $\epsilon_{FE}$	geringfügig reduziert	geringfügig reduziert	erhöht	geringfügig erhöht	vorwiegend intrinsischer Parameter
Reduktion von $d_{IL}$	reduziert	unverändert	reduziert	unverändert	entscheidend für Kinetik der Ladungsträgerinjektion
Erhöhung von $\epsilon_{IL}$	—	reduziert	—	unverändert	ggf. Kompromiss zwischen $\epsilon_{IL}$ und Defektdichte der Grenzfläche
Reduktion von $P_r$	— (fast unverändert für $\Delta V_t$ ungesättigt und $P_r <$ Schwellwert )	—	reduziert	—	hier $P_r$ -Schwellwert ca. 10 $\mu C/cm^2$
Erhöhung von $P_r/P_s$	—	reduziert	—	leicht erhöht	ggf. Epitaxie erforderlich
Erhöhung von $E_c$	erhöht (teilweise reduziert für $\Delta V_t$ ungesättigt)	—	reduziert	lineare Erhöhung für $P_r >$ Schwellwert	$E_c$ vorwiegend intrinsischer Parameter

## 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurden Dünnschichten HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Systeme mittels ALD gewachsen und hinsichtlich ihrer dielektrischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Erforschung eines in Si:HfO<sub>2</sub> beobachteten ferroelektrischen Phasenübergangs sowie dessen Anwendung in ferroelektrischen Speichertechnologien. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Phänomen der Ferroelektrizität nicht an einen spezifischen Dotanden geknüpft ist, sondern eine intrinsische Eigenschaft des HfO<sub>2</sub> repräsentiert. Damit konnten im Rahmen dieser Arbeit eine neue Klasse HfO<sub>2</sub>-basierter Ferroelektrika definiert und zur Anwendung gebracht werden.

Im Folgenden werden die gewonnenen Kenntnisse über Natur und Anwendungspotential des ferroelektrischen Phasenübergangs in HfO<sub>2</sub>-basierten Systemen zusammengefasst und abschließend bewertet. Dabei erfolgt eine Aufteilung in einen materialwissenschaftlichen, das Phänomen der Ferroelektrizität in HfO<sub>2</sub> grundlegend behandelnden Teil 6.1 und einen die Anwendung des ferroelektrischen HfO<sub>2</sub> in nicht-flüchtigen Speicherkonzepten bewertenden Teil 6.2.

### 6.1 Eine neue Klasse HfO<sub>2</sub>-basierter Ferroelektrika

Aufbauend auf der von BOESCKE et al. [18] gemachten Beobachtung eines ferroelektrischen Phasenübergangs in Si:HfO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurde zunächst eine detaillierte elektrische und strukturelle Analyse dieses tetravalent dotierten Systems durchgeführt. Dabei konnte die Reproduzierbarkeit der in [18] erhaltenen Ergebnisse für verschiedenste ALD-Präkursoren demonstriert werden und die bisher unbekannte Anomalie dieses Phasenübergangs bestätigt werden.

Ausgehend von reinem HfO<sub>2</sub> ist in diesem System mit steigender Siliziumdotierung ein PE-FE-AFE- bzw. monoklin-orthorhombisch-tetragonaler-Phasenübergang zu beobachten. Anhand elektrischer und elektromechanischer Messungen konnte gezeigt werden, dass eine parasitäre Beeinflussung durch Ladungsträgerinjektion und eine damit artifizielle Ferroelektrizität als alternative Erklärung dieses Phänomens ausgeschlossen werden kann.

Anhand einer Modellierung der Röntgendiffraktogramme verschiedener Phasengemische des HfO<sub>2</sub>, konnten des Weiteren die für die Identifikation der orthorhombischen *Pbc2<sub>1</sub>*-Phase benötigten Winkelbereiche identifiziert werden. Darauf aufbauend war es auch experimentell möglich, deutliche Indikatoren für das Auftreten dieser, als Ursache für die polaren Eigenschaften des HfO<sub>2</sub> vermuteten, nicht-zentrosymmetrischen Phase aufzuzeigen. Aufgrund der stark vergrößerten Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe und der mittels GI-XRD nicht möglichen Abgrenzung zu der zentrosymmetrischen *Pbca*-Phase des HfO<sub>2</sub>, ist ein direkter Nachweis jedoch nur durch eine Korrelation zwischen elektrischen und strukturellen Ergebnissen möglich.

Mit der Zielsetzung einen über das Si:HfO<sub>2</sub>-System hinausgehenden Nachweis eines ferroelektrischen Phasenübergangs in HfO<sub>2</sub>-basierten Dünnschichten erbringen zu können, wurden des Weiteren die trivalent-dotierten Systeme Y:HfO<sub>2</sub> und Al:HfO<sub>2</sub> sowie das Mischoxid aus

HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften näher untersucht. Für alle drei Systeme konnte die aus großvolumigen Keramiken bereits bekannte Destabilisierung der monoklinen Phase mit steigendem Dotier- bzw. -ZrO<sub>2</sub>-Gehalt nachgewiesen werden. Dabei konnte erstmalig demonstriert werden, dass auch in diesen Dünnschichtsystemen der Phasenübergang von einer monoklinen in eine höher-symmetrische, kubische oder tetragonale Phase von dem Auftreten ferroelektrischer Eigenschaften begleitet wird. Wie eine detaillierte elektrische, elektromechanische und strukturelle Charakterisierung dieses Phasengebiets zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass auch in diesen Dünnschichtsystemen eine intermediäre, orthorhombische *Pbc2<sub>1</sub>*-Phase auftritt.

Vergleichbar zu den ferroelektrischen Eigenschaften des Si:HfO<sub>2</sub>, bewegt sich die remanente Polarisation und die Koerzitivfeldstärke des Y:HfO<sub>2</sub> und Al:HfO<sub>2</sub>-Systems sowie des Mischoxids im Bereich von 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  bzw. 1 MV/cm. Aufgrund der nicht direkt vergleichbaren Probensätze der verschiedenen Materialien wird ein quantitativer Vergleich dieser Größen hier nicht angestrebt. Ein derartiger Vergleich erscheint erst im idealisierten Fall einer vollständig stabilisierten, orthorhombischen Phase sinnvoll. Nichtsdestotrotz zeigt das HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mischoxid im Gegensatz zu den dotierten HfO<sub>2</sub>-Systemen ferroelektrisches Verhalten über einen deutlich breiteren Zusammensetzungsbereich. Dies macht sich anwendungsseitig vor allem durch ein größeres und folglich stabileres Prozessfenster bemerkbar.

Darüber hinausgehend ist jedoch speziell der Befund eines ferroelektrischen Phasenübergangs in HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, d.h. in einer Mischung der binären undotierten Oxide, ein Indiz dafür, dass es sich bei dem Phänomen der Ferroelektrizität in HfO<sub>2</sub>-basierten System um eine intrinsische, an die Phasenstabilität dieser Oxide geknüpfte Charakteristik handelt. Artificielle Effekte aufgrund schaltender Defektdipole durch die Einbringung verschiedener Dotanden können damit ausgeschlossen werden.

Betrachtet man die große Anzahl der aus der Literatur bereits bekannten Phasenstabilisatoren des HfO<sub>2</sub> (Tab. 3.1) ist folglich eine ganze Klasse HfO<sub>2</sub>-basierter Ferroelektrika denkbar. Neben einer Wahl des Dotanden auf Basis seiner ALD-Verfügbarkeit und CMOS-Kompatibilität besteht damit die Möglichkeit, die Anzahl der eingebrachten Sauerstoffstellen sowie die Kristallisationstemperatur des FE-HfO<sub>2</sub> gezielt zu beeinflussen.

Die in [18] für das Erreichen einer FE-Phase postulierte Erfordernis eines mechanischen Einschlusses des Si:HfO<sub>2</sub> während der Kristallisation muss hier relativiert werden. Durch eine Korrelation aus elektrischen und strukturellen Daten konnte der direkte Nachweis erbracht werden, dass die TiN-Verkapselung die Ausbildung einer monoklinen und damit paraelektrischen Phase zwar verhindert, für die Bildung einer ferroelektrischen Phase jedoch nicht zwingend erforderlich ist.

Im Falle einer unverkapselten Kristallisation ist für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten HfO<sub>2</sub>-Systeme ein deutlich verringerter, aber bei geeigneter Wahl der Dotierung nicht gänzlich verschwindender, FE-Phasenanteil nachweisbar. Der mechanische Einschluss der Schicht während der Kristallisation ist damit genau wie Schichtdicke und Dotierung als komplementäre Einflussgröße der ferroelektrischen Phasenstabilität zu betrachten. Es wird ein Modell vorgeschlagen für das bei geeigneter Wahl der Schichtdicke sowie des thermische Budgets vor, nach und während der Abscheidung der oberen Elektrode eine Stabilisierung von FE-Eigenschaften auch im reinen HfO<sub>2</sub> möglich erscheint.

Ein weiterer, bisher nicht vollständig verstandener Aspekt des ferroelektrischen Phasenübergangs in HfO<sub>2</sub>-basierten Systemen ist die mit steigender Temperatur bzw. bei hohem Dotier- oder ZrO<sub>2</sub>-Gehalt auftretende Einschnürung der P-E-Hysterese. Dieses hier gemein-

hin als antiferroelektrisch bezeichnete Phänomen konnte im Rahmen dieser Arbeit mit der strukturellen Phasenabfolge des  $\text{HfO}_2$  korreliert werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradii und Valenz der eingesetzten Dotanden, können verschiedenen Phasenabfolgen beobachtet werden. So ließ sich zeigen, dass für den monoklin-orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang des  $\text{Si:HfO}_2$ - und  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ -Systems ein PE-FE-AFE Übergang auftritt, nicht aber für die monoklin-orthorhombisch-(tetragonal)-kubische Phasenabfolge des  $\text{Y:HfO}_2$ -Systems. Aufgrund des im Rahmen dieser Arbeit nicht nachweisbaren, tetragonalen Phasengebiet in  $\text{Y:HfO}_2$ , tritt stattdessen ein direkter PE-FE-PE Übergang auf. Für den Spezialfall des kleinen, trivalenten Dotanden Aluminium konnte ein monoklin-orthorhombisch-tetragonal-kubische Phasenabfolge und ein entsprechender PE-FE-AFE-PE Übergang nachgewiesen werden.

Dies legt die Vermutung nahe, dass das antiferroelektrische Verhalten an die tetragonale Phase geknüpft ist und sie den Ausgangspunkt eines feld- und temperaturinduzierten, ferroelektrischen Phasenübergangs bildet. Dies ist in Übereinstimmung mit der von KISI et al. [23] und MARSHALL et al. [256] beschriebenen Temperaturabhängigkeit des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs im engverwandten  $\text{ZrO}_2$ .

Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass die phänomenologische Beobachtung einer derartigen P-E-Doppelschleifenhysterese neben einem feldinduzierten, AFE-FE Phasenübergang auch weitere Ursachen haben kann. Einige dieser Ursachen können jedoch anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bereits ausgeschlossen werden. So ist eine Alterung des Materials, aufgrund der beobachteten Temperaturabhängigkeit, der strukturellen Korrelation und der Möglichkeit einer elektrisch induzierbaren Entalterung als mögliche Ursache auszuschließen. Aufgrund der bei einer ausreichend starken Einschnürung vollständig verschwindenden remanenten Polarisation, kommt auch ein FERRI-FE Phasenübergang als Erklärung dieses Phänomens nicht in Frage. Letztendlich ist ein feldinduzierter, PE-FE Übergang, wie er in der Nähe der CURIE-Temperatur auftreten kann, ebenfalls auszuschließen, da keine signifikante Erhöhung oder Maximierung der Permittivität während dieses Übergangs beobachtet werden kann.

Damit verbleibt die Möglichkeit einer intrinsischen Antiferroelektrizität oder eines feldinduzierten R-FE Übergangs. Beide Übergänge sind mit den in dieser Arbeit gefundenen Charakteristika des Phasenübergangs vereinbar und wie ein Blick in die Literatur perowskitbasierter Antiferroelektrika und Relaxorferroelektrika zeigt, nur schwer voneinander zu trennen ([39,40] und Referenzen darin).

Die offensichtliche Diskrepanz zwischen einer makroskopisch nicht-polaren Struktur und dem Auftreten von polaren Nanoregionen prägt die Komplexität des Forschungsgebiet der Relaxoren. Die meist hohe Symmetrie der aus einem großen Volumen der Probe erhaltenen Strukturdaten steht dabei im Widerspruch zu den durch lokale polare Bereiche geprägten elektrischen Daten.

Auch im hier vorliegenden Fall des ferroelektrischen  $\text{HfO}_2$  kann anhand struktureller Daten die Frage nach einer polaren Kristallstruktur nicht endgültig geklärt werden. Betrachtet man zusätzlich die in allen hier untersuchten Materialien notwendige Konditionierung der P-E-Hysterese, so wird deutlich, dass eine vollständig ausgeprägte ferroelektrische Phase nicht a priori vorliegt, sondern, wie für einen Relaxor vorstellbar, erst durch das Anlegen eines äußeren Feldes kondensiert werden muss.

Für die großflächigen, zur Strukturanalyse genutzten Probenstücke war eine derartige Konditionierung nicht möglich. Damit ist nicht auszuschließen, dass in den für strukturelle Analysen genutzten Proben nur ein sehr geringer ferroelektrischer Phasenanteil vorliegt und

zur Röntgenbeugung beiträgt. Eine abschließende Klärung dieses Sachverhalts sollte anhand temperatur- und frequenzabhängiger Messungen der Permittivität im Bereich der CURIE-Temperatur erfolgen. Im Rahmen des in dieser Arbeit zugänglichen Temperaturbereichs (< 200 °C) konnte diese charakteristische Temperatur nicht erreicht werden.

Unabhängig von der Differenzierung zwischen Antiferroelektrizität und eines R-FE Übergang liegt in beiden Fällen eine feldinduzierte, ferroelektrische Phase vor. Damit repräsentiert die in dieser Arbeit beobachtete P-E-Doppelschleifenhysterese des reinen  $\text{ZrO}_2$  den ersten Nachweis einer ferroelektrischen Phase in einem binären, undotierten Oxid.

Mit sinkender Temperatur, ist gemäß der Temperaturabhängigkeit des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs ein Absinken der für eine Transformation in die FE-Phase nötigen Koerzitivfeldstärke zu beobachten. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit auch experimentell nachgewiesen werden. Durch eine weitere Destabilisierung der tetragonalen Phase, bspw. durch eine Erhöhung der Schichtdicke, ist folglich auch im reinen  $\text{ZrO}_2$  eine ferroelektrische Phase, ohne die Notwendigkeit eines extern anliegenden Feldes denkbar.

Des Weiteren, sollte die hier beobachtete, nicht lineare Charakteristik des als Kondensatordielektrikum eingesetzten  $\text{ZrO}_2$  bei einer zukünftigen dielektrischen Bewertung dieses Materials beachtet werden. Sowohl die Spannungslinearität der Kapazität, als auch die Defektcharakterisierung mittels temperaturabhängiger Leckstromanalysen kann nur unter Berücksichtigung dieser neuen Einflussgröße erfolgen. Eine Nutzung der durch den feldinduzierten, ferroelektrischen Phasenübergang erhöhten Energiespeicherdichte  $\text{ZrO}_2$ -basierter Kondensatoren wird im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagen.

## 6.2 Anwendungspotential ferroelektrischer $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten

Bezüglich des Anwendungspotentials des ferroelektrischen  $\text{HfO}_2$  gilt es zunächst einige, im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigte und deutlich vorteilhafte Aspekte dieser neuen Materialklasse hervorzuheben. Ferroelektrisches  $\text{HfO}_2$  zeigt aufgrund vernachlässigbarer Totschicht-Effekte und seiner hohen Koerzitivfeldstärke auch für Schichtdicken im einstelligen Nanometerbereich ferroelektrisches Verhalten. Die CURIE-Temperatur liegt deutlich oberhalb von 200 °C. Das thermische Budget während der Fertigung kann von 400 °C bis 1050 °C ohne Verlust der ferroelektrischen Funktionalität variiert werden. Eine anwendungsspezifische Optimierung der ferroelektrischen Eigenschaften kann mit Hilfe einer Variation des thermischen Budget, der Dotierung und Metallisierung vorgenommen werden. Neben der Verfügbarkeit ausgereifter Dünnschichttechnologien, ist zu guter Letzt eine ausreichende CMOS-Kompatibilität sowohl im BEoL, als auch im FEoL als weiterer Vorteil des ferroelektrischen  $\text{HfO}_2$  zu nennen. Die Kombination all dieser Eigenschaften wird von keinem anderen bekannten Ferroelektrikum bereitgestellt und ist damit ein wichtiges Alleinstellungsmerkmal dieses Materialsystems für den Einsatz in integrierten Schaltungen oder mikroelektromechanischen Systemen.

Neben einer kurzen Bewertung elektrischer und elektromechanischer Anwendungen, wie bspw. ferroelektrischer Varaktoren oder piezoelektrischer Bauelemente, lag das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf dem Einsatz des ferroelektrischen  $\text{HfO}_2$  in nicht-flüchtigen Halbleiterspeichern. Dabei erfolgte eine Bewertung sowohl hinsichtlich einer kondensatorbasierten Lösung, wie sie im 1T/1C FRAM Anwendung findet, als auch hinsichtlich eines ferroelektrischen Feldeffekttransistors, wie er im 1T FRAM zum Einsatz kommt. Beide Konzepte wurden im Rahmen dieser Arbeit gefertigt und elektrisch bewertet.

Der potentielle Einsatz FE-HfO<sub>2</sub>-basierter MFM-Kondensatoren im Sinne einer 1T/1C-Speicherzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer als PUND bezeichneten Charakterisierungsmethodik nachempfunden. Mit Hilfe dieser gepulsten Polarisationsumkehr des Ferroelektrikums konnte gezeigt werden, dass Kondensatoren dieser neuen Materialklasse der Speicheroperation des 1T/1C FRAM genügen und eine RC-limitierte Schaltgeschwindigkeit im Nanosekundenbereich aufweisen.

Durch eine darüberhinausgehende Untersuchung der Schaltkinetik konnte die für Ferroelektrika typische Zeit- und Feldabhängigkeit der Polarisationsumkehr auch für ferroelektrisches HfO<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Ein schnelles Umschalten der ferroelektrischen Dipole ist damit erst für elektrische Feldstärken größer  $2 \times E_c$  möglich. Für den resultierenden kondensatorbasierten FRAM ergäbe sich bei einer Schichtdicke von 10 nm damit eine Betriebsspannung von 2 - 3 V. Eine weitere Reduktion von Schichtdicke und Betriebsspannung erscheint im Rahmen der auch im einstelligen Nanometerbereich stabilen ferroelektrischen Eigenschaften des HfO<sub>2</sub> möglich.

Des Weiteren erfolgte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig eine Bewertung FE-HfO<sub>2</sub>-basierter MFM-Kondensatoren hinsichtlich der für einen nicht-flüchtigen Speicherbetrieb entscheidenden Größen Datenhaltung, Imprint und Fatigue. Bei der Untersuchung der Datenhaltung der MFM-Kondensatoren konnte auch nach  $10^5$  s keine signifikante Degradation des Speicherzustands festgestellt werden. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Orientierung der ferroelektrischen Dipole nur unwesentlich durch parasitäre Depolarisationsfelder aufgrund nicht idealer Grenzflächen bzw. durch erhöhte Leckströme beeinträchtigt wird.

Nichtsdestotrotz konnte mit zunehmender Haltezeit des eingeschriebenen Polarisationszustands dessen Stabilisierung bzw. ein als Imprint bezeichnetes Verhalten nachgewiesen werden. Dieses vermutlich auf die Diffusion von geladenen Defekten zurückzuführende Verhalten ist jedoch vollständig reversibel und bewegt sich in der Größenordnung des Imprintverhaltens des PZT/Pt-Elektroden Systems.

Bei der Zyklensfestigkeit des FE-HfO<sub>2</sub> müssen zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch deutliche Einschränkungen gegenüber den perowskitbasierten Vertretern der Ferroelektrika verzeichnet werden. Für eine gesättigte und damit bezüglich Datenhaltung stabile P-E-Hysteresis ist im FE-HfO<sub>2</sub> ein elektrisches Feld von ca.  $2,5 \times E_c$  notwendig. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich eine maximale Zyklensfestigkeit des FE-HfO<sub>2</sub> von ca.  $10^8 - 10^9$ . Aufgrund des vergleichsweise geringen Verhältnisses zwischen  $E_c$  und der Durchbruchfeldstärke des FE-HfO<sub>2</sub> erscheint dieses als limitierender Faktor der Zyklensfestigkeit. Erst mit sinkendem Anregungsfeld kann das für Ferroelektrika typische Fatigue-Verhalten, d.h. eine Abnahme von  $P_r$ , beobachtet werden.

Als ein wichtiger Faktor bei der Verbesserung der Zyklensfestigkeit konnte das thermische Budget während der Fertigung und eine damit verbundene Reduktion des Leckstromniveaus identifiziert werden. Eine Verbesserung der Zyklensfestigkeit durch den Einsatz oxidischer Elektroden, wie im Fall der durch klassischen Fatigue geprägten Ferroelektrika, erscheint fraglich. Eine Absenkung des Leckstromniveaus und der Durchbruchfeldstärke ist durch einen Elektrodenwechsel in HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Systemen nur bedingt möglich. Um eine signifikante Erhöhung der Zyklensfestigkeit des FE-HfO<sub>2</sub> zu erreichen, sollte das Hauptaugenmerk daher weiterhin auf einer Minimierung des durch Defekthaushalt und Grenzflächenqualität bestimmten Leckstromniveaus verbleiben.

Die Möglichkeit einer 1T FRAM-Zelle wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand eines Si:HfO<sub>2</sub>-basierten ferroelektrischen Feldeffekttransistors demonstriert. Die Integration dieses Speicherkonzept erfolgte dabei als MFIS-FET. Die dabei eingesetzte MFIS-Kombination

TiN/Si:HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si kommt in ähnlicher Form bereits in der hoch- $\epsilon$ /Metallgate-Technologie aktueller Logiktransistoren zur Anwendung und erlaubt damit eine fertigungsnahe Integration, ohne tiefgreifende Anpassungen vornehmen zu müssen.

Ein weiterer Vorteil dieser Materialkombination ergibt sich aus der hohen Koerzitivfeldstärke  $E_c$  und der im einstelligen Nanometerbereich nachweisbaren FE-Eigenschaften des HfO<sub>2</sub>. Des Weiteren erlaubt die CMOS-Kompatibilität dieses Ansatzes eine Reduktion der SiO<sub>2</sub>-Isolatorschichtdicke auf nur wenige Ångström. Aufgrund dieser Charakteristika ist es anders als im Fall der i.d.R. angewendeten Perowskit-Ferroelektrika möglich die Schichtdicke des Ferroelektrikums drastisch zu reduzieren ohne dabei die Speicherfunktionalität zu gefährden.

Wie in weiterführenden Arbeiten bereits demonstriert werden konnte, ermöglicht dies den Einsatz des FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET in einer 28 nm hoch- $\epsilon$ /Metallgate-Technologie [313, 373]. Die mit sinkender Schichtdicke auftretende Reduktion des Speicherfensters und Erhöhung des Depolarisationsfeld  $E_{dep}$  kann dabei durch den hohen Betrag von  $E_c$  weitestgehend kompensiert werden. Die Möglichkeit auf die in MFIS-FETs i.d.R. eingesetzte Pufferschicht zwischen Si-Kanal und Ferroelektrikum zu verzichten, trägt ebenfalls zu einer Reduktion von  $E_{dep}$  sowie einer Reduktion der durch  $E_c$  nach wie vor hohen Schaltspannung bei.

Experimentell konnte dieser Zusammenhang durch den Einsatz eines 10 nm dünnen, ferroelektrischen Si:HfO<sub>2</sub> in einem MFIS-FET nachgewiesen werden. Trotz der stark skalierten Schichtdicken konnte dabei eine durch die Orientierung der ferroelektrischen Dipole hervorgerufene Schwellspannungsverschiebung von 1 - 1,5 V sowie die Langzeitstabilität dieses Speicherfensters nachgewiesen werden. Auf Basis einer ersten, bei RT durchgeführten Analyse, ist für eine Datenhaltung von 10 Jahren mit einer Reduktion des Speicherfensters um ca. 50 % zu rechnen.

Des Weiteren konnte die bereits im Zuge der MFM-Kondensatoren beobachtete zeit- und feldabhängige Polarisationsumkehr des Ferroelektrikums auch in der Schaltkinetik der MFIS-FETs nachgewiesen werden. Für eine hohe Programmier- und Löschspannungen von  $\pm 6$  V lässt sich folglich auch für den FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET eine RC-limitierten Schaltgeschwindigkeit im zweistelligen Nanosekundenbereich demonstrieren. Für eine Reduktion der Schaltspannungen bis  $\pm 3$  V tritt ferroelektrisches Schalten erst im Millisekundenbereich auf. Im Spannungsteiler des MFIS-FET entspricht dies einer Reduktion des elektrischen Feldes im Ferroelektrikum unterhalb den für schnelles Schalten notwendigen Schwellenwert von  $2 \times E_c$ .

Wie im Rahmen dieser Arbeit weiter gezeigt werden konnte, ist das hohe Koerzitivfeld des FE-HfO<sub>2</sub> für die Skalierbarkeit des MFIS-FET zwar entscheidend, jedoch auch mit erheblichen Einschränkungen verbunden. Anhand einer Modellierung des Programmier- und Löschvorgangs des idealisierten Si:HfO<sub>2</sub>-MFIS-FET lässt sich demonstrieren, dass, verstärkt durch die ferroelektrische Polarisation, das elektrische Feld in der SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht Werte von bis zu 60 MV/cm annehmen kann (Durchbruchfeldstärke SiO<sub>2</sub> ca. 10 MV/cm). Aufgrund der Kürze der verwendeten Programmier- und Löschpulse sowie der tunnelbaren Dicke des eingesetzten SiO<sub>2</sub> ist experimentell zwar kein dielektrischer Durchbruch der Isolatorschicht zu beobachten, wohl aber eine signifikante Be- und Entladung von Haftstellen im Gatesapel mit Ladungsträgern aus dem Si-Kanal festzustellen.

Eine Korrelation zwischen der Einsatzspannung der Ladungsträgerinjektion und des modellierten Bänderschemas des MFIS-FET, lässt die Vermutung zu, dass das Tunneln von Elektronen aus dem Si-Kanal in das Leitungsband des HfO<sub>2</sub> hier als dominanter Mechanismus betrachtet werden kann. Ein grenzflächennaher Einfang dieser Elektronen in Haftstellen

des Si:HfO<sub>2</sub> bewirkt schließlich eine dem ferroelektrischen Speicherfenster entgegen gerichtete Verschiebung der Schwellspannung und eine Degradation des Speicherfensters.

Mit Hilfe einer gepulsten I<sub>D</sub>-V<sub>g</sub>-Hysterese konnte demonstriert werden, dass die durch Ladungsträgerinjektion hervorgerufene Schwellspannungsverschiebung das ferroelektrische Speicherfenster anfänglich überkompensiert. Aufgrund der dünnen SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht ist jedoch eine schnelle Entladung der eingefangenen Elektronen möglich, so dass eine Freilegung des ferroelektrischen Speicherfensters innerhalb der ersten Sekunde nach der Definition des Speicherzustands erfolgt. Eine ebenfalls getestete Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke verlangsamt diesen Entladungsprozess jedoch signifikant und beeinträchtigt das ferroelektrische Speicherfenster dadurch bis zu mehreren Sekunden lang.

Eine weitere signifikante Einschränkung aufgrund dieser parasitären Ladungsträgerinjektion erfährt der FE-HfO<sub>2</sub>-basierte MFIS-FET bezüglich seiner maximal erreichbaren Zyklenfestigkeit. Nach ca. 10<sup>4</sup> Schaltzyklen kommt es bereits zu einem deutlichen Anstieg des gelöschten Schwellspannungszustands und einem damit verbundenen Verlust des ferroelektrischen Speicherfensters.

Durch eine vergleichende Analyse bipolarer und unipolarer Gatestressamplituden konnte dieser Anstieg auf die Schädigung des Gatestapels durch die permanenten Umladung von Haftstellen während des Programmier- und Löschvorgangs zurückgeführt werden. Eine Ermüdung des Ferroelektrikums ist in diesem Zusammenhang, aufgrund der in MFM-Kondensatoren um mindestens eine Größenordnung besseren Zyklenfestigkeit, als Ursachen für den Verlust des ferroelektrischen Speicherfensters auszuschließen.

Eine Reduktion dieser parasitären Ladungsträgerinjektion im Sinne einer verbesserten Zyklenfestigkeit sollte daher ein zentraler Punkt weiterführender Arbeiten sein. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass die hier beschriebene Ladungsträgerinjektion auch eine partielle Kompensation des Depolarisationsfeldes bewirkt und sich damit für die gute Datenhaltung des FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET mitverantwortlich zeigen könnte.

Im Rahmen einer abschließenden Modellierung des FE-HfO<sub>2</sub>-basierten MFIS-FET wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die interne Feldverteilung sowohl hinsichtlich einer Reduktion des elektrischen Feldes im Isolator, als auch hinsichtlich eines reduzierten Depolarisationsfeldes im FE-HfO<sub>2</sub> zu verbessern. Als Ergebnis dieser Parameterstudie ist festzuhalten, dass nur eine Erhöhung der Permittivität und eine Reduktion der Schichtdicke des Isolators diese Ziele uneingeschränkt erfüllt. Für alle anderen Designparameter des MFIS-FET und ferroelektrischen Charakteristika des FE-HfO<sub>2</sub> müssen bei einer Erfüllung dieser Ziele entweder Einschränkungen hinsichtlich der Skalierbarkeit oder des erreichbaren Speicherfensters in Kauf genommen werden. Dies ist ein zentrales Skalierungsdilemma des MFIS-FET, das durch den Einsatz des FE-HfO<sub>2</sub> zwar gelindert, jedoch nicht vollständig behoben werden kann.

Abschließend bleibt festzustellen, dass die Möglichkeit einer ferroelektrischen Funktionalisierung HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierter Dünnschichten großes Potential besitzt. Mit dieser Entdeckung ist es erstmalig möglich fertigungsnah und mit ausgereiften Dünnschichttechnologien ferroelektrische Schichten im einstelligen Nanometerbereich zu erzeugen und CMOS-kompatibel zu integrieren.

Im Vergleich zu der fast 30-jährigen Erforschung der perowskitbasierten, ferroelektrischen Speichertechnologien steht dieses erst wenige Jahre alte Gebiet noch am Anfang. Nichtsdestotrotz ist bereits jetzt abzusehen, dass sich HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierte Ferroelektrika schon in den nächsten Jahren als tragfähige Alternative im Bereich der Dünnschichtferroelektrika etablieren könnten.



# Literaturverzeichnis

- [1] *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS): Emerging Research Devices*, 2013.
- [2] SHANG, H., S. JAIN, E. JOSSE, E. ALPTEKIN, M. H. NAM, S. W. KIM, K. H. CHO, I. KIM, Y. LIU, X. YANG, X. WU, J. CIAVATTI, N. S. KIM, R. VEGA, L. KANG, H. V. MEER, S. SAMAVEDAM, M. CELIK, S. SOSS, H. UTOMO, R. RAMACHANDRAN, W. LAI, V. SARDESAI, C. TRAN, J. Y. KIM, Y. H. PARK, W. L. TAN, T. SHIMIZU, R. JOY, J. STRANE, K. TABAKMAN, F. LALANNE, P. MONTANINI, K. BABICH, J. B. KIM, L. ECONOMIKOS, W. COTE, C. REDDY, M. BELYANSKY, R. ARNDT, U. KWON, K. WONG, D. KOLI, D. LEVEDAKIS, J. W. LEE, J. MUNCY, S. KRISHNAN, D. SCHEPIS, X. CHEN, B. D. KIM, C. TIAN, B. P. LINDER, E. CARTIER, V. NARAYANAN, G. NORTHROP, O. MENUT, J. MEIRING, A. THOMAS, M. AMINPUR, S. H. PARK, K. Y. LEE, B. Y. KIM, S. H. RHEE, B. HAMIEH, R. SRIVASTAVA, R. KOSHY, C. GOLDBERG, M. PALLACHALIL, M. CHAE, A. OGINO, T. WATANABE, M. OH, H. MALLELA, D. CODI, P. MALINGE, M. WEYBRIGHT, R. MANN, A. MITTAL, M. ELLER, S. LIAN, Y. LI, R. DIVAKARUNI, S. BUKOFSKY, J. D. KIM, J. SUDIJONO, W. NEUMUELLER, F. MATSUOKA und R. SAMPSON: *High performance bulk planar 20 nm CMOS technology for low power mobile applications*. In: *Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, Seiten 129–130, 2012.
- [3] HAI, L. V., M. TAKAHASHI und S. SAKAI: *Fabrication and characterization of sub-0.6- $\mu\text{m}$  ferroelectric-gate field-effect transistors*. *Semiconductor Science and Technology*, 25(11):115013, 2010.
- [4] MCADAMS, H. P., R. ACKLIN, T. BLAKE, DU XIAO-HONG, J. ELIASON, J. FONG, W. F. KRAUS, D. LIU, S. MADAN, T. MOISE, S. NATARAJAN, NING QIAN, YUNCHEN QIU, K. A. REMACK, JOHN RODRIGUEZ, J. ROSCHER, A. SESHADRI und S. R. SUMMERFELT: *A 64-Mb embedded FRAM utilizing a 130-nm 5LM Cu/FSG logic process*. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 39(4):667–677, 2004.
- [5] BONDURANT, D. W. und F. P. GNADINGER: *Ferroelectrics for nonvolatile RAMs*. *IEEE Spectrum*, 26(7):30–33, 1989.
- [6] SCOTT, J. F.: *Ferroelectric Memories*. Springer, Berlin / Heidelberg / New York, 2000.
- [7] MIKOLAJICK, T., C. DEHM, W. HARTNER, I. KASKO, M. J. KASTNER, N. NAGEL, M. MOERT und C. MAZURE: *FeRAM technology for high density applications*. *Microelectronics Reliability*, 41(7):947–950, 2001.
- [8] WASER, R.: *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley, Weinheim, 2005.
- [9] KIM, K. und S. LEE: *Integration of lead zirconium titanate thin films for high density ferroelectric random access memory*. *Journal of Applied Physics*, 100(5):051604, 2006.
- [10] WU, D., A. LI, H. LING, T. YU, Z. LIU und N. MING: *Characterization of metalorganic decomposition-derived  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films with different thicknesses*. *Journal of Applied Physics*, 87(4):1795–1800, 2000.
- [11] KOO, J.-M., B.-S. SEO, S. KIM, S. SHIN, J.-H. LEE, H. BAIK, J.-H. LEE, J. H. LEE, B.-J. BAE, J.-E. LIM, D.-C. YOO, S.-O. PARK, H.-S. KIM, H. HAN, S. BAIK, J.-Y. CHOI, Y. J. PARK und Y. PARK: *Fabrication of 3D trench PZT capacitors for 256Mbit FRAM device application*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 343–347, 2005.

- [12] ADLER, E., J. K. DEBROSSE, S. F. GEISSLER, S. J. HOLMES, M. D. JAFFE, J. B. JOHNSON, C. W. KOBURGER, J. B. LASKY, B. LLOYD, G. L. MILES, J. S. NAKOS, W. P. NOBLE, S. H. VOLDMAN, M. ARMACOST und R. FERGUSON: *The evolution of IBM CMOS DRAM technology*. IBM Journal of Research and Development, 39(1.2):167–188, 1995.
- [13] PARK, B.-E., K. TAKAHASHI und H. ISHIWARA: *Five-day-long ferroelectric memory effect in Pt/(Bi,La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si structures*. Applied Physics Letters, 85(19):4448, 2004.
- [14] MISTRY, K., C. ALLEN, C. AUTH, B. BEATTIE, D. BERGSTROM, M. BOST, M. BRAZIER, M. BUEHLER, A. CAPPELLANI, R. CHAU, C. H. CHOI, G. DING, K. FISCHER, T. GHANI, R. GROVER, W. HAN, D. HANKEN, M. HATTENDORF, J. HE, J. HICKS, R. HUESSNER, D. INGERLY, P. JAIN, R. JAMES, L. JONG, S. JOSHI, C. KENYON, K. KUHN, K. LEE, H. LIU, J. MAIZ, B. MCLNTYRE, P. MOON, J. NEIRYNCK, S. PAE, C. PARKER, D. PARSONS, C. PRASAD, L. PIPES, M. PRINCE, P. RANADE, T. REYNOLDS, J. SANDFORD, L. SHIFREN, J. SEBASTIAN, J. SEIPLE, D. SIMON, S. SIVAKUMAR, P. SMITH, C. THOMAS, T. TROEGER, P. VANDERVOORN, S. WILLIAMS und K. ZAWADZKI: *A 45nm logic technology with high-k+metal gate transistors, strained silicon, 9 Cu interconnect layers, 193nm dry patterning, and 100% Pb-free packaging*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 247–250, 2007.
- [15] *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, 2011.
- [16] LEE, H. Y., Y.-S. CHEN, P. S. CHEN, T.-Y. WU, F. CHEN, C. C. WANG, P.-J. TZENG, M.-J. TSAI und C. LIEN: *Low-power and nanosecond switching in robust hafnium oxide resistive memory with a thin Ti cap*. IEEE Electron Device Letters, 31(1):44–46, 2010.
- [17] TAN, Y.-N., W.-K. CHIM, W. K. CHOI, M.-S. JOO und B. J. CHO: *Hafnium aluminum oxide as charge storage and blocking-oxide layers in SONOS-type nonvolatile memory for high-speed operation*. IEEE Transactions on Electron Devices, 53(4):654–662, 2006.
- [18] BÖSCKE, T. S., J. MÜLLER, D. BRÄUHAUS, U. SCHRÖDER und U. BÖTTGER: *Ferroelectricity in hafnium oxide thin films*. Applied Physics Letters, 99(10):102903, 2011.
- [19] WASER, R., U. BÖTTGER und S. TIEDKE: *Polar oxides*. Wiley, Weinheim, 2006.
- [20] SCHWARZENBACH, D. und J. GLINNEBACH: *Kristallographie*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [21] NOHEDA, B., D. E. COX, G. SHIRANE, J. A. GONZALO, L. E. CROSS und S.-E. PARK: *A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution*. Applied Physics Letters, 74(14):2059, 1999.
- [22] LOWTHER, J. E., J. K. DEWHURST, J. M. LEGER und J. HAINES: *Relative stability of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> structural phases*. Physical Review B, 60(21):14485, 1999.
- [23] KISI, E. H., C. J. HOWARD und R. J. HILL: *Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 72(9):1757–1760, 1989.
- [24] RAE, A. D., J. G. THOMPSON, R. L. WITHERS und A. C. WILLIS: *Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Acta Cryst. B (Acta Crystallographica Section B), 46(4):474–487, 1990.
- [25] KWEI, G. H., A. C. LAWSON, S. J. L. BILLINGE und S. W. CHEONG: *Structures of the ferroelectric phases of barium titanate*. J. Phys. Chem., 97(10):2368–2377, 1993.
- [26] SINGH, D. J.: *Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub>*. Physical Review B, 52(17):12559–12563, 1995.
- [27] JAFFE, B., W. R. COOK und H. L. JAFFE: *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London / New York, 1971.
- [28] JAFFE, J. E., R. A. BACHORZ und M. GUTOWSKI: *Low-temperature polymorphs of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>: A density-functional theory study*. Physical Review B, 72(14):144107, 2005.

- [29] FUJIMORI, H., M. YASHIMA, S. SASAKI, M. KAKIHANA, T. MORI, M. TANAKA und M. YOSHIMURA: *Cubic-tetragonal phase change of yttria-doped hafnia solid solution: high-resolution X-ray diffraction and Raman scattering*. Chemical Physics Letters, 346(3-4):217–223, 2001.
- [30] MICHEL, C., J.-M. MOREAU, G. D. ACHENBACH, R. GERSON und W. J. JAMES: *Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> solid solution series*. Solid State Communications, 7(12):865–868, 1969.
- [31] ŽELUDEV, I. S.: *Elektrische Kristalle*, Band 163 der Reihe *Mathematik und Physik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [32] LITVIN, D. B.: *Ferroelectric space groups*. Acta Cryst. A (Acta Crystallographica Section A), A 42(1):44–47, 1986.
- [33] LANDAU, L. D.: *Theory of phase transformations. I*. Phys. Z. Sowjetunion, 11(26), 1937.
- [34] LANDAU, L. D.: *Theory of phase transformations. II*. Phys. Z. Sowjetunion, 11(545), 1937.
- [35] DEVONSHIRE, A. F.: *Theory of barium titanate*. Philosophical Magazine Series 7, 40(309):1040–1063, 1949.
- [36] CHANDRA, P. und P. B. LITTLEWOOD: *A Landau primer for ferroelectrics*. In: RABE, K. M., C. H. AHN und J.-M. TRISCONI (Herausgeber): *Physics of ferroelectrics*, Band 105 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 69–116. Springer, Berlin / Heidelberg, 2007.
- [37] GRANZOW, T., E. SUVACI, H. KUNGL und M. J. HOFFMANN: *Deaging of heat-treated iron-doped lead zirconate titanate ceramics*. Applied Physics Letters, 89(26):262908, 2006.
- [38] GLAUM, J., Y. A. GENENKO, H. KUNGL, L. A. SCHMITT und T. GRANZOW: *Deaging of Fe-doped lead-zirconate-titanate ceramics by electric field cycling: 180° vs. non-180° domain wall processes*. Journal of Applied Physics, 112(3):034103, 2012.
- [39] TAN, X., C. MA, J. FREDERICK, S. BECKMAN und K. G. WEBBER: *The antiferroelectric ↔ ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 94(12):4091–4107, 2011.
- [40] RABE, K. M.: *Antiferroelectricity in oxides: a reexamination*. In: OGALE, S. B., T. V. VENKATESAN und M. BLAMIRE (Herausgeber): *Functional metal oxides*, Seiten 221–238. WILEY-VCH, Weinheim, 2013.
- [41] KITTEL, C.: *Theory of antiferroelectric crystals*. Physical Review, 82(5):729–732, 1951.
- [42] LIU, H. und B. DKHIL: *A brief review on the model antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> perovskite-like material*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 226(2):163–170, 2010.
- [43] TAN, X., W. JO, T. GRANZOW, J. FREDERICK, E. AULBACH und J. RODEL: *Auxetic behavior under electrical loads in an induced ferroelectric phase*. Applied Physics Letters, 94(4):042909, 2009.
- [44] VIEHLAND, D., D. FORST, Z. XU und J.-F. LI: *Incommensurately modulated polar structures in antiferroelectric Sn-modified lead zirconate titanate: the modulated structure and its influences on electrically induced polarizations and strains*. Journal of the American Ceramic Society, 78(8):2101–2112, 1995.
- [45] XU, B., Y. YE und L. E. CROSS: *Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates*. Journal of Applied Physics, 87(5):2507–2515, 2000.
- [46] MARKOWSKI, K., S.-E. PARK, S. YOSHIKAWA und L. E. CROSS: *Effect of compositional variations in the lead lanthanum zirconate stannate titanate system on electrical properties*. Journal of the American Ceramic Society, 79(12):3297–3304, 1996.
- [47] HORIUCHI, S. und Y. TOKURA: *Organic ferroelectrics*. Nature Materials, 7(5):357–366, 2008.

- [48] TAKEZOE, H., E. GORECKA und M. ČEPIČ: *Antiferroelectric liquid crystals: interplay of simplicity and complexity*. Reviews of Modern Physics, 82(1):897–937, 2010.
- [49] PULVARI, C. F.: *Ferrielectricity*. Physical Review, 120(5):1670–1673, 1960.
- [50] YASHIMA, M., S. MATSUYAMA, R. SANO, M. ITOH, K. TSUDA und D. FU: *Structure of ferroelectric silver niobate  $AgNbO_3$* . Chemistry of Materials, 23(7):1643–1645, 2011.
- [51] YASHIMA, M. und S. MATSUYAMA: *Origin of the ferrielectricity and visible-light photocatalytic activity of silver niobate  $AgNbO_3$* . J. Phys. Chem. C (Journal of Physical Chemistry C), 116(47):24902–24906, 2012.
- [52] JONES, G. O. und P. A. THOMAS: *Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* . Acta Cryst. B (Acta Crystallographica Section B), 58(2):168–178, 2002.
- [53] JARADAT, S., P. D. BRIMICOMBE, N. W. ROBERTS, C. SOUTHERN und H. F. GLEESON: *Asymmetric switching in a ferrielectric liquid crystal device*. Applied Physics Letters, 93(15):153506, 2008.
- [54] FU, D. und M. ITOH: *Ferroelectricity in silver perovskite oxides*. In: LALLART, M. (Herausgeber): *Ferroelectrics - Material aspects*. Intech, Rijeka, 2011.
- [55] CHU, F., I. M. REANEY und N. SETTER: *Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric-phase transition in disordered  $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$* . Journal of Applied Physics, 77(4):1671–1676, 1995.
- [56] SRIVASTAVA, N. und G. J. WENG: *A theory of double hysteresis for ferroelectric crystals*. Journal of Applied Physics, 99(5):054103–11, 2006.
- [57] REN, X.: *Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching*. Nature Materials, 3(2):91–94, 2004.
- [58] CROSS, L. E.: *Relaxor ferroelectrics*. Ferroelectrics, 76(1):241–267, 1987.
- [59] COWLEY, R. A., S. N. GVASALIYA, S. G. LUSHNIKOV, B. ROESSLI und G. M. ROTARU: *Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics*. Advances in Physics, 60(2):229–327, 2011.
- [60] SAMARA, G. A.: *The relaxational properties of compositionally disordered  $ABO_3$  perovskites*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(9):R367–R411, 2003.
- [61] BOBNAR, V., Z. KUTNJAK, R. PIRC und A. LEVSTIK: *Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate*. Physical Review B, 60(9):6420, 1999.
- [62] BURNS, G. und F. H. DACOL: *Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior*. Physical Review B, 28(5):2527–2530, 1983.
- [63] BOKOV, A. A. und Z.-G. YE: *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure*. Journal of Materials Science, 41(1):31–52, 2006.
- [64] VUGMEISTER, B. E. und M. D. GLINCHUK: *Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems*. Reviews of Modern Physics, 62(4):993–1026, 1990.
- [65] SETTER, N. und L. E. CROSS: *The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics*. Journal of Applied Physics, 51(8):4356–4360, 1980.
- [66] CHU, F., N. SETTER und A. K. TAGANTSEV: *The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$* . Journal of Applied Physics, 74(8):5129–5134, 1993.
- [67] RUAN, W., G. LI, J. ZENG, L. S. KAMZINA, H. ZENG, K. ZHAO, L. ZHENG und A. DING: *Origin of the giant electro-optic Kerr effect in La-doped 75PMN-25PT transparent ceramics*. Journal of Applied Physics, 110(7):074109, 2011.

- [68] WAN, Y., Z. LI, Z. XU, S. FAN und X. YAO: *Phase transition characteristics of the relaxor-based 0.24PIN-0.51PMN-0.25PT single crystals*. Journal of Alloys and Compounds, 558(0):244–247, 2013.
- [69] HAN, H.-S., W. JO, J. RÖDEL, I.-K. HONG, W.-P. TAI und J.-S. LEE: *Coexistence of ergodicity and nonergodicity in LaFeO<sub>3</sub>-modified Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> relaxors*. Journal of Physics: Condensed Matter, 24(36):365901, 2012.
- [70] WANG, F., MIN XU, C. M LEUNG, Y. TANG, T. WANG, X. CHEN und W. SHI: *Composition and temperature-induced structure evolution in Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based solid solutions*. J. Mater. Sci. (Journal of Materials Science), 47(1):282–288, 2012.
- [71] SCHWARTZ, R. W.: *Chemical solution deposition of perovskite thin films*. Chemistry of Materials, 9(11):2325–2340, 1997.
- [72] WARUSAWITHANA, M. P., C. CEN, C. R. SLEASMAN, J. C. WOICIK, Y. LI, L. F. KOURKOUTIS, J. A. KLUG, H. LI, P. RYAN, L.-P. WANG, M. BEDZYK, D. A. MULLER, L.-Q. CHEN, J. LEVY und D. G. SCHLOM: *A ferroelectric oxide made directly on silicon*. Science, 324(5925):367–370, 2009.
- [73] AUCIELLO, O., J. F. SCOTT und R. RAMESH: *The physics of ferroelectric memories*. Physics Today, 51(7):22–27, 1998.
- [74] DAWBER, M., K. M. RABE und J. F. SCOTT: *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. Review of Modern Physics, 77(4):1083–48, 2005.
- [75] ONG, L. H. und K. H. CHEW: *Switching properties of finite-sized ferroelectrics*. In: LALLART, M. (Herausgeber): *Ferroelectrics - characterization and modeling*. Intech, Rijeka, 2011.
- [76] STENGEL, M. und N. A. SPALDIN: *Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors*. Nature, 443(7112):679–682, 2006.
- [77] SHAW, T. M., S. TROLIER-MCKINSTRY und P. C. MCINTYRE: *The properties of ferroelectric films at small dimensions*. Annual Review of Materials Science, 30(1):263–298, 2000.
- [78] FONG, D. D.: *Ferroelectricity in ultrathin perovskite films*. Science, 304(5677):1650–1653, 2004.
- [79] MEYER, B. und D. VANDERBILT: *Ab initio study of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> surfaces in external electric fields*. Physical Review B, 63(20):205426, 2001.
- [80] MEHTA, R. R., B. D. SILVERMAN und J. T. JACOBS: *Depolarization fields in thin ferroelectric films*. Journal of Applied Physics, 44(8):3379–3385, 1973.
- [81] DAWBER, M., P. CHANDRA, P. B. LITTLEWOOD und J. F. SCOTT: *Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(24):L393, 2003.
- [82] JANOVEC, V.: *On the theory of the coercive field of single-domain crystals of BaTiO<sub>3</sub>*. Czechoslovakij fiziceskij zurnal, 8(1):3–15, 1958.
- [83] KAY, H. F. und J. W. DUNN: *Thickness dependence of the nucleation field of triglycine sulphate*. Philosophical Magazine, 7(84):2027–2034, 1962.
- [84] KINGON, A., J.-P. MARIA und S. K. STREIFFER: *Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices*. Nature, 406(6799):1032–1038, 2000.
- [85] RODRIGUEZ, J., K. REMACK, J. GERTAS, L. WANG, C. ZHOU, K. BOKU, J. RODRIGUEZ-LATORRE, K. R. UDAYAKUMAR, S. SUMMERFELT, T. MOISE, D. KIM, J. GROAT, J. ELIASON, M. DEPNER und F. CHU: *Reliability of Ferroelectric Random Access memory embedded within 130 nm CMOS*. In: *IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, Seiten 750–758, 2010.
- [86] KAWAHARA, T., K. ITO, R. TAKEMURA und H. OHNO: *Spin-transfer torque RAM technology: review and prospect*. Microelectronics Reliability, 52(4):613–627, 2012.

- [87] MÜLLER, G., T. HAPP, M. KUND, GILL YONG LEE, N. NAGEL und R. SEZI: *Status and outlook of emerging nonvolatile memory technologies*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 567–570, 2004.
- [88] DERHACOBIAN, N., S. C. HOLLMER, N. GILBERT und M. N. KOZICKI: *Power and energy perspectives of nonvolatile memory technologies*. *Proceedings of the IEEE*, 98(2):283–298, 2010.
- [89] CHOI, Y. und S. LATIFI: *Future prospects of DRAM: emerging alternatives*. *International Journal of High Performance Systems Architecture*, 4(1):1–12, 2012.
- [90] TAGANTSEV, A. K., I. STOLICHNOV, E. L. COLLA und N. SETTER: *Polarization fatigue in ferroelectric films: basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features*. *Journal of Applied Physics*, 90(3):1387–1402, 2001.
- [91] YANG, S. M., T. H. KIM, J.-G. YOON und T. W. NOH: *Nanoscale observation of time-dependent domain wall pinning as the origin of polarization fatigue*. *Advanced Functional Materials*, 22(11):2310–2317, 2012.
- [92] LEE, J., R. RAMESH, V. G. KERAMIDAS, W. L. WARREN, G. E. PIKE und J. T. EVANS JR.: *Imprint and oxygen deficiency in (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin-film capacitors with La-Sr-Co-O electrodes*. *Applied Physics Letters*, 66(11):1337, 1995.
- [93] WARREN, W. L., G. E. PIKE, K. VANHEUSDEN, D. DIMOS, B. A. TUTTLE und J. ROBERTSON: *Defect-dipole alignment and tetragonal strain in ferroelectrics*. *Journal of Applied Physics*, 79(12):9250–9257, 1996.
- [94] LOHKÄMPER, R., H. NEUMANN und G. ARLT: *Internal bias in acceptor-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics: numerical evaluation of increase and decrease*. *Journal of Applied Physics*, 68(8):4220–4224, 1990.
- [95] GROSSMANN, M., O. LOHSE, D. BOLTEN, U. BOETTGER, T. SCHNELLER und R. WASER: *The interface screening model as origin of imprint in PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> thin films. I. dopant, illumination, and bias dependence*. *Journal of Applied Physics*, 92(5):2680–2687, 2002.
- [96] GROSSMANN, M., O. LOHSE, D. BOLTEN, U. BOETTGER und R. WASER: *The interface screening model as origin of imprint in PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> thin films. II. numerical simulation and verification*. *Journal of Applied Physics*, 92(5):2688–2696, 2002.
- [97] ROSS, IAN M.: *Semiconductive translating device*, 1957.
- [98] MA, T. P. und J.-P. HAN: *Why is nonvolatile ferroelectric memory field-effect transistor still elusive?* *IEEE Electron Device Letters*, 23(7):386–388, 2002.
- [99] MILLER, S. L. und P. J. MCWHORTER: *Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor*. *Journal of Applied Physics*, 72(12):5999–6010, 1992.
- [100] ULLMANN, M.: *Ferroelektrische Feldeffekttransistoren: Modellierung und Anwendung*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2002.
- [101] FITSILIS, M.: *Scaling of the ferroelectric field effect transistor and programming concepts for non-volatile memory applications*. Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2005.
- [102] ULLMANN, M., H. GOEBEL, H. HOENIGSCHMID, T. HANEDER und G. W. DIETZ: *An accurate compact model for ferroelectric memory field effect transistors*. In: *IEEE International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*, Seiten 175–178, 1999.
- [103] MILLER, S. L., R. D. NASBY, J. R. SCHWANK, M. S. RODGERS und P. V. DRESENDORFER: *Device modeling of ferroelectric capacitors*. *Journal of Applied Physics*, 68(12):6463–6471, 1990.

- [104] MILLER, S. L., J. R. SCHWANK, R. D. NASBY und M. S. RODGERS: *Modeling ferroelectric capacitor switching with asymmetric nonperiodic input signals and arbitrary initial conditions*. Journal of Applied Physics, 70(5):2849–2860, 1991.
- [105] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. Wiley, Hoboken, 1981.
- [106] BREWS, J. R.: *A charge-sheet model of the MOSFET*. Solid-State Electronics, 21(2):345–355, 1978.
- [107] GERBER, A.: *Strukturelle und elektrische Charakterisierungen ferroelektrischer Feldeffekttransistoren auf Silizium*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, Köln, 2007.
- [108] HANEDER, T.: *Beiträge zum ferroelektrischen Transistor und zu dessen Integration in nicht-flüchtige Speichern*. Doktorarbeit, Universität Regensburg, Regensburg, 2005.
- [109] ZHOU, W., S. V. USHAKOV, T. WANG, J. G. EKERDT, A. A. DEMKOV und A. NAVROTSKY: *Hafnia: energetics of thin films and nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 107(12):123514, 2010.
- [110] WANG, J. G., J. KIM, C. Y. KANG, B. H. LEE, R. JAMMY, R. CHOI und M. J. KIM: *Origin of tensile stress in the Si substrate induced by TiN/HfO<sub>2</sub> metal gate/high-k dielectric gate stack*. Applied Physics Letters, 93(16):161913, 2008.
- [111] SENZAKI, Y., S. PARK, H. CHATHAM, L. BARTHOLOMEW und W. NIEVEEN: *Atomic layer deposition of hafnium oxide and hafnium silicate thin films using liquid precursors and ozone*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 22(4):1175–1181, 2004.
- [112] WANG, C., M. ZINKEVICH und F. ALDINGER: *The zirconia–hafnia system: DTA measurements and thermodynamic calculations*. Journal of the American Ceramic Society, 89(12):3751–3758, 2006.
- [113] ABRIATA, J., J. GARCÉS und R. VERSACI: *The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system*. Journal of Phase Equilibria, 7(2):116–124, 1986.
- [114] MOMPEAN, F. J., J. PERRONE und M. ILLEMASSÈNE: *Chemical thermodynamics of zirconium*, Band 8 der Reihe *Chemical Thermodynamics*. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [115] CURTIS, C. E., L. M. DONEY und J. R. JOHNSON: *Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 37(10):458–465, 1954.
- [116] WEISS, L.: *Untersuchungen über natürliches Zirkondioxyd*. Zeitschrift für anorganische Chemie, 65(1):178–227, 1910.
- [117] CURTIS, C. E.: *Development of zirconia resistant to thermal shock*. Journal of the American Ceramic Society, 30(6):180–196, 1947.
- [118] GARVIE, R. C., R. H. J. HANNINK und R. T. PASCOE: *Ceramic steel?* Nature, 258:703, 1975.
- [119] SHEVCHENKO, A. V., L. M. LOPATO, V. D. TKACHENKO und A. K. RUBAN: *Reaction of hafnium and zirconium dioxides*. Inorganic Materials, 23:225–229, 1987.
- [120] RUH, R., H. J. GARRETT, R. F. DOMAGALA und N. M. TALLAN: *The system zirconia–hafnia*. Journal of the American Ceramic Society, 51(1):23–28, 1968.
- [121] YAMADA, T., M. MIZUNO, T. ISHIZUKA und T. NOGUCHI: *Liquidus Curve Measurement in the System Zirconia–Hafnia*. In: SŌMIYA, S., N. YAMAMOTO und H. YANAGIDA (Herausgeber): *Science and technology of zirconia III*, Band 24 der Reihe *Advances in ceramics*, Seiten 959–964. American Ceramic Society, Westerville, 1988.
- [122] PITCHER, M. W., S. V. USHAKOV, A. NAVROTSKY, B. F. WOODFIELD, G. LI, J. BOERIO-GOATES und B. M. TISSUE: *Energy crossovers in nanocrystalline zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 88(1):160–167, 2005.

- [123] NAVROTSKY, A.: *Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations*. J. Mater. Chem. (Journal of Materials Chemistry), 15(19):1883–1890, 2005.
- [124] BÖSCKE, T. S., P. Y. HUNG, P. D. KIRSCH, M. A. QUEVEDO-LOPEZ und R. RAMIREZ-BON: *Increasing permittivity in HfZrO thin films by surface manipulation*. Applied Physics Letters, 95(5):052904, 2009.
- [125] LEFEVRE, J.: *Flourite-type structural phase modifications in systems having a zirconium or hafnium oxide base*. Annales de chimie, 8:117–149, 1963.
- [126] HANNINK, R. H. J., P. M. KELLY und B. C. MUDDLE: *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 83:461–487, 2000.
- [127] STACY, D. W. und D. R. WILDER: *The yttria-hafnia system*. Journal of the American Ceramic Society, 58(7-8):285–288, 1975.
- [128] TORIUMI, A., K. KITA, K. TOMIDA, Y. YAMAMOTO, S. KAR, S. DE GENDT, M. HOUSSA, D. LANDHEER, D. MISRA und W. TSAI: *Doped HfO<sub>2</sub> for higher-k dielectrics*. ECS Transactions, 1(5):185–197, 2006.
- [129] DUBOURDIEU, C., E. RAUWEL, H. ROUSSEL, F. DUCROQUET, B. HOLLANDER, M. ROSSELL, G. VAN TENDELOO, S. LHOSTIS und S. RUSHWORTH: *Addition of yttrium into HfO<sub>2</sub> films: microstructure and electrical properties*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 27(3):503–514, 2009.
- [130] KITA, K., K. KYUNO und A. TORIUMI: *Permittivity increase of yttrium-doped HfO<sub>2</sub> through structural phase transformation*. Applied Physics Letters, 86(10):102906, 2005.
- [131] RAUWEL, E., C. DUBOURDIEU, B. HOLLANDER, N. ROCHAT, F. DUCROQUET, M. D. ROSSELL, G. VAN TENDELOO und B. PELISSIER: *Stabilization of the cubic phase of HfO<sub>2</sub> by Y addition in films grown by metal organic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 89(1):012902, 2006.
- [132] USHAKOV, S. V., C. E. BROWN, A. NAVROTSKY, A. DEMKOV, C. WANG und B.-Y. NGUYEN: *Thermal analyses of bulk amorphous oxides and silicates of zirconium and hafnium*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Materials Research Society Proceedings), 745:N1.4.1–N1.4.6, 2003.
- [133] USHAKOV, S. V., C. E. BROWN und A. NAVROTSKY: *Effect of La and Y on crystallization temperatures of hafnia and zirconia*. Journal of Materials Research, 19(3):693–696, 2004.
- [134] KOMATSU, M., R. YASUHARA, H. TAKAHASHI, S. TOYODA, H. KUMIGASHIRA, M. OSHIMA, D. KUKURUZYAK und T. CHIKYOW: *Crystal structures and band offsets of ultrathin HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopies*. Applied Physics Letters, 89(17):172107, 2006.
- [135] TAO, Q., G. JURSIK, P. MAJUMDER, M. SINGH, W. WALKOSZ, P. GU, R. KLIE und C. TAKOUDIS: *Composition-structure-dielectric property of yttrium-doped hafnium oxide films deposited by atomic layer deposition*. Electrochemical and Solid-State Letters, 12(9):G50–G53, 2009.
- [136] SHI, LEI, YUE ZHOU, JIANG YIN und ZHIGUO LIU: *Characterization upon potential properties of HfO<sub>2</sub> stabilized by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as cubic phase*. Journal of Applied Physics, 107(1):014104–014105, 2010.
- [137] YANG, Z. K., W. C. LEE, Y. J. LEE, P. CHANG, M. L. HUANG, M. HONG, K. L. YU, M.-T TANG, B.-H LIN, C. H. HSU und J. KWO: *Structural and compositional investigation of yttrium-doped HfO<sub>2</sub> films epitaxially grown on Si (111)*. Applied Physics Letters, 91(20):202909, 2007.
- [138] RÖSSLER, T., J. GLUCH, M. ALBERT und J. W. BARTHA: *Electrical characterisation of HfYO MIM-structures deposited by ALD*. Thin Solid Films, 518(16):4680–4683, 2010.

- [139] NIINISTO, J., K. KUKLI, T. SAJAVAARA, M. RITALA, M. LESKELA, L. OBERBECK, J. SUNDQVIST und U. SCHRÖDER: *Atomic layer deposition of high-permittivity yttrium-doped HfO<sub>2</sub> films*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(1):G1–G4, 2009.
- [140] LIM, S.-G., S. KRIVENTSOV, T. N. JACKSON, J. H. HAENI, D. G. SCHLOM, A. M. BALBASHOV, R. UECKER, P. REICHE, J. L. FREEOUF und G. LUCOVSKY: *Dielectric functions and optical bandgaps of high-[bold K] dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry*. *Journal of Applied Physics*, 91(7):4500–4505, 2002.
- [141] KHARTON, V. V., A. A. YAREMCHENKO, E. N. NAUMOVICH und F. M. B. MARQUES: *Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union*. *J. Solid State Electrochem. (Journal of Solid State Electrochemistry)*, 4(5):243–266, 2000.
- [142] SHANNON, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Cryst. A (Acta Crystallographica Section A)*, 32:751–767, 1976.
- [143] TRIYOSO, D. H., R. I. HEGDE, J. K. SCHAEFFER, D. ROAN, P. J. TOBIN, S. B. SAMAVEDAM, B. E. JR. WHITE, R. GREGORY und X. D. WANG: *Impact of Zr addition on properties of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub>*. *Applied Physics Letters*, 88(22):222901, 2006.
- [144] HACKLEY, J. C. und T. GOUGOUSI: *Properties of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> thin films*. *Thin Solid Films*, 517(24):6576–6583, 2009.
- [145] FISCHER, D. und A. KERSCH: *Stabilization of the high-k tetragonal phase in HfO<sub>2</sub>: the influence of dopants and temperature from ab initio simulations*. *Journal of Applied Physics*, 104(8):084104, 2008.
- [146] FISCHER, D. und A. KERSCH: *The effect of dopants on the dielectric constant of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> from first principles*. *Applied Physics Letters*, 92(1):012908, 2008.
- [147] YANG, Y., W. ZHU, T. P. MA und S. STEMMER: *High-temperature phase stability of hafnium aluminate films for alternative gate dielectrics*. *Journal of Applied Physics*, 95(7), 2004.
- [148] PARK, P. K. und S.-W. KANG: *Enhancement of dielectric constant in HfO<sub>2</sub> thin films by the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Applied Physics Letters*, 89(19):192905, 2006.
- [149] LEE, C.-K., E. CHO, H.-S. LEE, C. S. HWANG und S. HAN: *First-principles study on doping and phase stability of HfO<sub>2</sub>*. *Physical Review B*, 78(1):012102, 2008.
- [150] CHO, D.-Y., H. S. JUNG, I.-H. YU, J. H. YOON, H. K. KIM, S. Y. LEE, S. H. JEON, S. HAN, J. H. KIM, T. J. PARK, B.-G. PARK und C. S. HWANG: *Stabilization of tetragonal HfO<sub>2</sub> under low active oxygen source environment in atomic layer deposition*. *Chemistry of Materials*, 24(18):3534–3543, 2012.
- [151] BAROLIN, S. A., M. C. CARACOCHE, J. A. MARTÍNEZ, P. C. RIVAS, M. A. TAYLOR, A. F. PASQUEVICH und O. A. DE SANCTIS: *Thermal evolution of CaO-doped HfO<sub>2</sub> films and powders*. *Journal of Physics: Conference Series*, 167(1):012052, 2009.
- [152] CHALKER, P. R., M. WERNER, S. ROMANI, R. J. POTTER, K. BLACK, H. C. ASPINALL, A. C. JONES, C. Z. ZHAO, S. TAYLOR und P. N. HEYS: *Permittivity enhancement of hafnium dioxide high-kappa films by cerium doping*. *Applied Physics Letters*, 93(18):182911, 2008.
- [153] KIM, W.-H., M.-K. KIM, I.-K. OH, W. J. MAENG, T. CHEON, S.-H. KIM, A. NOORI, D. THOMPSON, S. CHU und H. KIM: *Significant enhancement of the dielectric constant through the doping of CeO<sub>2</sub> into HfO<sub>2</sub> by atomic layer deposition*. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(4):1164–1169, 2014.
- [154] ADELMANN, C., V. SRIRAMKUMAR, S. VAN ELSHOCHT, P. LEHNEN und T. CONARD: *Dielectric properties of dysprosium- and scandium-doped hafnium dioxide thin films*. *Applied Physics Letters*, 91(16):162902, 2007.

- [155] ADELMANN, C., P. LEHNEN, S. VAN ELSHOCHT, C. ZHAO, B. BRIJS, A. FRANQUET, T. CONNARD, M. ROECKERATH, J. SCHUBERT, O. BOISSIÈRE und C. LOHE: *Growth of dysprosium-, scandium-, and hafnium-based third generation high-k dielectrics by atomic vapor deposition*. Chemical Vapor Deposition, 13(10):567–573, 2007.
- [156] GOVINDARAJAN, S., T. S. BÖSCKE, P. SIVASUBRAMANI, P. D. KIRSCH, B. H. LEE, H. H. TSENG, R. JAMMY, U. SCHRÖDER, S. RAMANATHAN und B. E. GNADE: *Higher permittivity rare earth doped HfO<sub>2</sub> for sub-45-nm metal-insulator-semiconductor devices*. Applied Physics Letters, 91(6):062906, 2007.
- [157] WIEMER, C., L. LAMAGNA, S. BALDOVINO, M. PEREGO, S. SCHAMM-CHARDON, P. E. COULON, O. SALICIO, G. CONGEDO, S. SPIGA und M. FANCIULLI: *Dielectric properties of Er-doped HfO<sub>2</sub> (Er 15%) grown by atomic layer deposition for high-kappa gate stacks*. Applied Physics Letters, 96(18):182901, 2010.
- [158] DURAN, P., C. PASCUA, J.-P. COUTURES und S. R. SKAGGS: *Phase relations and ordering in the system erbia-hafnia*. Journal of the American Ceramic Society, 66(2):101–106, 1983.
- [159] TOOMEY, B., K. CHERKAOUI, S. MONAGHAN, V. DJARA, É. O’CONNOR, D. O’CONNELL, L. OBERBECK, E. TOIS, T. BLOMBERG, S. B. NEWCOMB und P. K. HURLEY: *The structural and electrical characterization of a HfErO<sub>x</sub> dielectric for MIM capacitor DRAM applications*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 94:7–10, 2012.
- [160] LOSOVYJ, Y. B., I. KETSMAN, A. SOKOLOV, K. D. BELASHCHENKO, P. A. DOWBEN, J. TANG und Z. WANG: *The electronic structure change with Gd doping of HfO<sub>2</sub> on silicon*. Applied Physics Letters, 91(13):132908, 2007.
- [161] YASHIMA, M., H. TAKAHASHI, K. OHTAKE, T. HIROSE, M. KAKIHANA, H. ARASHI, Y. IKUMA, Y. SUZUKI und M. YOSHIMURA: *Formation of metastable forms by quenching of the HfO<sub>2</sub>-RO<sub>1.5</sub>*. J. Phys. Chem. Solids (Journal of Physics and Chemistry of Solids), 57(3):289–295, 1996.
- [162] GOVINDARAJAN, S., T. S. BÖSCKE, P. D. KIRSCH, M. A. QUEVEDO-LOPEZ, P. SIVASUBRAMANI, S. C. SONG, R. W. WALLACE, B. E. GNADE, P. Y. HUNG, J. PRICE, U. SCHRODER, S. RAMANATHAN, B. H. LEE und R. JAMMY: *Higher permittivity rare earth-doped HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> dielectrics for logic and memory applications*. In: *International Symposium on VLSI Technology, Systems and Applications (VLSI-TSA)*, Seiten 1–2, 2007.
- [163] BÖSCKE, T. S., S. GOVINDARAJAN, C. FACHMANN, J. HEITMANN, A. AVELLAN, U. SCHRÖDER, S. KUDELKA, P. D. KIRSCH, C. KRUG, P. Y. HUNG, S. C. SONG, B. S. JU, J. PRICE, G. PANT, B. E. GNADE, W. KRAUTSCHNEIDER, B.-H. LEE und R. JAMMY: *Tetragonal phase stabilization by doping as an enabler of thermally stable HfO<sub>2</sub> based MIM and MIS capacitors for sub 50 nm deep trench DRAM*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 1–4, 2006.
- [164] DOLE, S. L., O. HUNTER und F. W. CALDERWOOD: *Elastic properties of stabilized HfO<sub>2</sub> compositions*. Journal of the American Ceramic Society, 63(3-4):136–139, 1980.
- [165] MIOTTI, L., K. P. BASTOS, G. LUCOVSKY, C. RADTKE und D. NORDLUND: *Ge doped HfO<sub>2</sub> thin films investigated by x-ray absorption spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 28(4):693–696, 2010.
- [166] USHAKOV, S. V., A. NAVROTSKY, Y. YANG, S. STEMMER, K. KUKLI, M. RITALA, M. A. LESKELÄ, P. FEJES, A. DEMKOV, C. WANG, B. Y. NGUYEN, D. TRIYOSO und P. TOBIN: *Crystallization in hafnia- and zirconia-based systems*. physica status solidi (b), 241(10):2268–2278, 2004.
- [167] HE, W., D. S. H. CHAN, S.-J. KIM, Y.-S. KIM, S.-T. KIM und B. J. CHO: *Process and material properties of HfLaO<sub>x</sub> prepared by atomic layer deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 155(10):G189–G193, 2008.

- [168] YAMAMOTO, Y., K. KITA, K. KYUNO und A. TORIUMI: *Structural and electrical properties of HfLaO<sub>x</sub> films for an amorphous high-k gate insulator*. Applied Physics Letters, 89(3):032903, 2006.
- [169] CAO, D., X. CHENG, Y. YU, X. LI, C. LIU, D. SHEN und S. MANDL: *Competitive Si and La effect in HfO<sub>2</sub> phase stabilization in multi-layer (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(HfO<sub>2</sub>) films*. Applied Physics Letters, 103(8):081607, 2013.
- [170] TOMIDA, K., K. KITA und A. TORIUMI: *Dielectric constant enhancement due to Si incorporation into HfO<sub>2</sub>*. Applied Physics Letters, 89(14):142902, 2006.
- [171] BÖSCKE, T. S., S. GOVINDARAJAN, P. D. KIRSCH, P. Y. HUNG, C. KRUG, B. H. LEE, J. HEITMANN, U. SCHRÖDER, G. PANT, B. E. GNADE und W. H. KRAUTSCHNEIDER: *Stabilization of higher-kappa tetragonal HfO<sub>2</sub> by SiO<sub>2</sub> admixture enabling thermally stable metal-insulator-metal capacitors*. Applied Physics Letters, 91(7):072902, 2007.
- [172] FACHMANN, C., L. FREY, S. KUDELKA, T. BOESCKE, S. NAWKA, E. ERBEN und T. DOLL: *Tuning the dielectric properties of hafnium silicate films*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 84(12):2883–2887, 2007.
- [173] NEUMAYER, D. A. und E. CARTIER: *Materials characterization of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides deposited by chemical solution deposition by chemical solution deposition*. Journal of Applied Physics, 90(4):1801–1808, 2001.
- [174] FISCHER, D. und A. KERSCH: *Ab initio study of high permittivity phase stabilization in HfSiO*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 84(9-10):2039–2042, 2007.
- [175] TRIYOSO, D. H., R. I. HEGDE, S. ZOLLNER, M. E. RAMON, S. KALPAT, R. GREGORY, X.-D WANG, J. JIANG, M. RAYMOND, S. RAI, D. WERHO, D. ROAN, B. E. JR. WHITE und P. J. TOBIN: *Impact of titanium addition on film characteristics of HfO<sub>2</sub> gate dielectrics deposited by atomic layer deposition*. Journal of Applied Physics, 98(5):054104, 2005.
- [176] TRIYOSO, D. H., R. GREGORY, M. PARK, K. WANG und S.I LEE: *Physical and Electrical Properties of Atomic-Layer-Deposited Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> with TEMAHf, TEMAZr, and Ozone*. Journal of The Electrochemical Society, 155(1):H43–H46, 2008.
- [177] TRIYOSO, D. H., G. SPENCER, R. I. HEGDE, R. GREGORY und C.-D WANG: *Laser annealed Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> high-k dielectric: impact on morphology, microstructure, and electrical properties*. Applied Physics Letters, 92(11):113501, 2008.
- [178] KIM, H., P. C. MCINTYRE und K. C. SARASWAT: *Microstructural evolution of ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> nanolaminate structures grown by atomic layer deposition*. Journal of Materials Research, 19(2):643–650, 2004.
- [179] LI, P., I-W. CHEN und J. E. PENNER-HAHN: *Effect of dopants on zirconia stabilization— an X-ray absorption study: I, trivalent dopants*. Journal of the American Ceramic Society, 77(1):118–128, 1994.
- [180] LI, P., I-W. CHEN und J. E. PENNER-HAHN: *Effect of dopants on zirconia stabilization - an X-ray absorption study: II, tetravalent dopants*. Journal of the American Ceramic Society, 77(5):1281–1288, 1994.
- [181] BRAR, B., G. D. WILK und A. C. SEABAUGH: *Direct extraction of the electron tunneling effective mass in ultrathin SiO<sub>2</sub>*. Applied Physics Letters, 69(18):2728, 1996.
- [182] ZHAO, X., D. CERESOLI und D. VANDERBILT: *Structural, electronic and dielectric properties of amorphous ZrO<sub>2</sub> from ab initio molecular dynamics*. Physical Review B, 71:085107, 2005.
- [183] ZHAO, XINYUAN und DAVID VANDERBILT: *First-principles Study of Electronic and Dielectric Properties of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Materials Research Society Proceedings), 745:N7.2.1/T5.2.1, 2002.

- [184] ZHAO, X. und D. VANDERBILT: *First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide*. Physical Review B, 65(23):233106, 2002.
- [185] CERESOLI, D. und D. VANDERBILT: *Structural and dielectric properties of amorphous  $ZrO_2$  and  $HfO_2$* . Physical Review B, 74(12):125108, 2006.
- [186] ZHAO, X. und D. VANDERBILT: *Phonons and lattice dielectric properties of zirconia*. Physical Review B, 65(7):075105, 2002.
- [187] RIGNANESE, G.-M.: *Dielectric properties of crystalline and amorphous transition metal oxides and silicates as potential high- $k$  candidates: the contribution of density-functional theory*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17:R357–R379, 2005.
- [188] CHIPWORKS: *Report: Samsung 3X nm 2Gb DDR3 SDRAM*, 2011.
- [189] *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, 2009.
- [190] ROY, D. und S. B. KRUPANIDHI: *Excimer laser ablated barium strontium titanate thin films for dynamic random access memory applications*. Applied Physics Letters, 62(10):1056, 1993.
- [191] HWANG, C. S., S. O. PARK, H.-J. CHO, C. S. KANG, H.-K. KANG, S. IN LEE und M. Y. LEE: *Deposition of extremely thin (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films for ultra-large-scale integrated dynamic random access memory application*. Applied Physics Letters, 67(19):2819, 1995.
- [192] ROBERTSON, J.: *Band offsets of high dielectric constant gate oxides on silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids, 303(1):94–100, 2002.
- [193] LEE, S. W., O. S. KWON, J. H. HAN und C. S. HWANG: *Enhanced electrical properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films grown by atomic layer deposition at high temperature for dynamic random access memory applications*. Applied Physics Letters, 92(22):222903, 2008.
- [194] MENO, N., X. P. WANG, B. KACZER, W. POLSPOEL, M. POPOVICI, K. OPSOMER, M. A. PAWLAK, W. KNAEPEN, C. DETAVERNIER, T. BLOMBERG, D. PIERREUX, J. SWERTS, J. W. MAES, P. FAVIA, H. BENDER, B. BRIJS, W. VANDERVORST, S. VAN ELSHOCHT, D. J. WOUTERS, S. BIESEMANS und J. A. KITTL: *0.5 nm EOT low leakage ALD SrTiO<sub>3</sub> on TiN MIM capacitors for DRAM applications*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 1–4, 2008.
- [195] KIL, D.-S, H.-S SONG, K.-J LEE, K. HONG, J.-H KIM, K.-S PARK, S.-J YEOM, J.-S ROH, N.-J KWAK, H.-C SOHN, J.-W KIM und S.-W PARK: *Development of new TiN/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiN capacitors extendable to 45nm generation DRAMs replacing HfO<sub>2</sub> based dielectrics*. In: *Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, Seiten 38–39, 2006.
- [196] WEINREICH, W.: *Herstellung und Charakterisierung ultradünner ZrO<sub>2</sub>-basierter Schichten als Isolatoren in Metall–Isolator–Metall Kondensatoren*. Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2012.
- [197] DENNARD, R. H., F. H. GAENSSLEN, V. L. RIDEOUT, E. BASSOUS und A. R. LEBLANC: *Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions*. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 9(5):256–268, 1974.
- [198] GUTOWSKI, M., J. E. JAFFE, C.-L. LIU, M. STOKER, RAMA I. HEGDE, R. S. RAI und PHILIP J. TOBIN: *Thermodynamic stability of high- $k$  dielectric metal oxides  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  in contact with Si and SiO<sub>2</sub>*. Applied Physics Letters, 80(11):1897, 2002.
- [199] COPEL, M., M. GRIBELYUK und E. GUSEV: *Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001)*. Applied Physics Letters, 76(4):436, 2000.
- [200] HUBBARD, K. J. und D. G. SCHLOM: *Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon*. Journal of Materials Research, 11(11):2757, 1996.

- [201] LIU, J., R. M. MARTIN und J. P. CHANG: *Characteristics of Hf-silicate thin films synthesized by plasma enhanced atomic layer deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 26(5):1251–1257, 2008.
- [202] LUCOVSKY, G., D. M. FLEETWOOD, S. LEE, H. SEO, R. D. SCHRIMPF, J. A. FELIX, J. LNING, L. B. FLEMING, M. ULRICH und D. E. ASPNES: *Differences between charge trapping states in irradiated nano-crystalline HfO<sub>2</sub> and non-crystalline Hf silicates*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 53(6):3644–3648, 2006.
- [203] DELABIE, A., G. POURTOIS, M. CAYMAX, S. DE GENDT, L.-A. RAGNARSSON, M. HEYNS, Y. FEDORENKO, J. SWERTS und J. W. MAES: *Atomic layer deposition of hafnium silicate gate dielectric layers*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 25(4):1302–1308, 2007.
- [204] BARTHOLOMEW, L., C. BARELLI, J. OWYANG, R. DICARLO, D. SHENAI, C. MARSMAN, Y. SENZAKI, A. LONDERGAN, S. DE GENDT, J. ELAM, S. KANG und O. VAN DER STRATEN: *Comparison of ALD of HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and HfSiO<sub>x</sub> thin films using various metal/silicon alkylamide precursors and O<sub>3</sub>*. ECS Transactions, 3(15):37–49, 2007.
- [205] KLAUS, J. W., A. W. OTT, J. M. JOHNSON und S. M. GEORGE: *Atomic layer controlled growth of SiO<sub>2</sub> films using binary reaction sequence chemistry*. Applied Physics Letters, 70(9):1092, 1997.
- [206] NYNS, L.: *Atomic layer deposition; nucleation and growth behavior of HfO<sub>2</sub> dielectrics on semiconductor surfaces*. Doktorarbeit, Katholische Universität Leuven, Leuven, 2009.
- [207] SHI, X., H. TIELENS, S. TAKEOKA, T. NAKABAYASHI, L. NYNS, C. ADELMANN, A. DELABIE, T. SCHRAM, L. RAGNARSSON, M. SCHAEKERS, L. DATE, R. SCHREUTELKAMP und S. VAN ELSHOCHT: *Development of ALD HfZrO<sub>x</sub> with TDEAH/TDEAZ and H<sub>2</sub>O*. Journal of The Electrochemical Society, 158(1):H69–H74, 2011.
- [208] KOZŁOWSKA, M.: *Winkelaufgelöste XPS: Optimierung der mathematischen Modellierung und deren experimentelle Überprüfung*. Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden, 2005.
- [209] NIINISTO, J., M. PUTKONEN und L. NIINISTO: *Processing of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition from cyclopentadienyl-type compounds and water as precursors*. Chemistry of Materials, 16(15):2953–2958, 2004.
- [210] MYLLYMAKI, P., M. NIEMINEN, J. NIINISTO, M. PUTKONEN, K. KUKLI und L. NIINISTO: *High-permittivity YScO<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition using two precursor approaches*. J. Mater. Chem. (Journal of Materials Chemistry), 16(6):563–569, 2006.
- [211] LIU, X., S. RAMANATHAN, A. LONGDERGAN, A. SRIVASTAVA, E. LEE, T. E. SEIDEL, J. T. BARTON, D. PANG und R. G. GORDON: *ALD of hafnium oxide thin films from tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and ozone*. Journal of The Electrochemical Society, 152(3):G213–G219, 2005.
- [212] RITALA, M., M. LESKELÄ, L. NIINISTÖ, T. PROHASKA, G. FRIEDBACHER und M. GRASSERBAUER: *Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy*. Thin Solid Films, 250(1–2):72–80, 1994.
- [213] GUENTHER, K. H.: *Physical and chemical aspects in the application of thin films on optical elements*. Applied Optics, 23(20):3612–3632, 1984.
- [214] CHO, M., D. S. JEONG, J. PARK, H. B. PARK, S. W. LEE, T. J. PARK, C. S. HWANG, G. H. JANG und J. JEONG: *Comparison between atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> films using O<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>O oxidant and Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> precursor*. Applied Physics Letters, 85(24):5953, 2004.
- [215] CHO, M., J. H. KIM, C. S. HWANG, H.-S. AHN, S. HAN und J. Y. WON: *Effects of carbon residue in atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> films on their time-dependent dielectric breakdown reliability*. Applied Physics Letters, 90(18):182907, 2007.

- [216] TRIYOSO, D. H., M. RAMON, R. I. HEGDE, D. ROAN, R. GARCIA, J. BAKER, X. D. WANG, P. FEJES, B. E. WHITE und P. J. TOBIN: *Physical and electrical characteristics of HfO<sub>2</sub> gate dielectrics deposited by ALD and MOCVD*. Journal of The Electrochemical Society, 152(3):G203–G209, 2005.
- [217] SCHAEFFER, J., N. V. EDWARDS, R. LIU, D. ROAN, B. HRADSKY, R. GREGORY, J. KULIK, E. DUDA, L. CONTRERAS, J. CHRISTIANSEN, S. ZOLLNER, P. TOBIN, B.-Y. NGUYEN, R. NIEH, M. RAMON, R. RAO, R. HEGDE, R. RAI, J. BAKER und S. VOIGHT: *HfO<sub>2</sub> gate dielectrics deposited via tetrakis diethylamido hafnium*. Journal of The Electrochemical Society, 150(4):F67–F74, 2003.
- [218] AVELLAN, A., M. PATZ, E. ERBEN, A. IVANOV, S. KUDELKA, S. KAR, S. DE GENDT, M. HOUSSA, H. IWAI, D. LANDHEER und D. MISRA: *Influence of process parameters on leakage current of metal-organic based HfSiO<sub>x</sub> dielectrics*. ECS Transactions, 3(3):37–40, 2006.
- [219] KIM, J.-H., V. A. IGNATOVA, J. HEITMANN und L. OBERBECK: *Deposition temperature effect on electrical properties and interface of high-*k* ZrO<sub>2</sub> capacitor*. Journal of Physics D: Applied Physics, 41(17):172005, 2008.
- [220] KIM, J.-H., V. IGNATOVA, P. KÜCHER, J. HEITMANN, L. OBERBECK und U. SCHRÖDER: *Physical and electrical characterization of high-*k* ZrO<sub>2</sub> metal-insulator-metal capacitor*. Thin Solid Films, 516(23):8333–8336, 2008.
- [221] ANDO, T., N. SATO, S. HIYAMA, T. HIRANO, K. NAGAOKA, H. ABE, A. OKUYAMA, H. UGAJIN, K. TAI, S. FUJITA, K. WATANABE, R. KATSUMATA, J. IDEBUCHI, T. SUZUKI, T. HASEGAWA, H. IWAMOTO und S. KADOMURA: *Application of HfSiON to deep-trench capacitors of sub-45-nm-node embedded synamic random-access memory*. Japanese Journal of Applied Physics, 45(4B):3165, 2006.
- [222] CHO, M., R. DEGRAEVE, G. POURTOIS, A. DELABIE, L.-A. RAGNARSSON, T. KAUEAUF, G. GROESENEKEN, S. DE GENDT, M. HEYNS und C. S. HWANG: *Study of the reliability impact of chlorine precursor residues in thin atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> layers*. IEEE Transactions on Electron Devices, 54(4):752–758, 2007.
- [223] DELABIE, A., M. CAYMAX, B. BRIJS, D. P. BRUNCO, T. CONARD, E. SLEECKX, S. VAN ELSHOCHT, L.-A. RAGNARSSON, S. DE GENDT und M. M. HEYNS: *Scaling to sub-1 nm equivalent oxide thickness with hafnium oxide deposited by atomic layer deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 153(8):F180–F187, 2006.
- [224] PASKALEVA, A., W. WEINREICH, A. J. BAUER, M. LEMBERGER und L. FREY: *Improved electrical behavior of ZrO<sub>2</sub>-based MIM structures by optimizing the O<sub>3</sub> oxidation pulse time*. Materials Science in Semiconductor Processing, im Druck, 2014.
- [225] GAVARTIN, J. L., D. M. RAMO, A. L. SHLUGER, G. BERSUKER und B. H. LEE: *Negative oxygen vacancies in HfO<sub>2</sub> as charge traps in high-*k* stacks*. Applied Physics Letters, 89(8):082908, 2006.
- [226] JEGERT, G.: *Modeling of leakage currents in high-*k* dielectrics*. Doktorarbeit, Technische Universität München, München, 2012.
- [227] SCHRÖDER, U., W. WEINREICH, E. ERBEN, J. MÜLLER, L. WILDE, J. HEITMANN, R. AGAIBY, D. ZHOU, G. JEGERT, A. KERSCH, S. DE GENDT, S. BENT, A. DELABIE, J. ELAM, S. KANG, O. VAN DER STRATEN und A. LONDERGAN: *Detailed correlation of electrical and breakdown characteristics to the structural properties of ALD grown HfO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-based capacitor dielectrics*. ECS Transactions, 25(4):357–366, 2009.
- [228] YANEV, V., M. ROMMEL, M. LEMBERGER, S. PETERSEN, B. AMON, T. ERLBACHER, A. J. BAUER, H. RYSEL, A. PASKALEVA, W. WEINREICH, C. FACHMANN, J. HEITMANN und U. SCHROEDER: *Tunneling atomic-force microscopy as a highly sensitive mapping tool for the characterization of film morphology in thin high-*k* dielectrics*. Applied Physics Letters, 92(25):252910, 2008.

- [229] MARTIN, D., M. GRUBE, W. WEINREICH, J. MÜLLER, L. WILDE, E. ERBEN, W. M. WEBER, J. HEITMANN, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK und H. RIECHERT: *Macroscopic and microscopic electrical characterizations of high-k  $ZrO_2$  and  $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$  metal-insulator-metal structures*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 29(1):01AC02–01AC02, 2011.
- [230] MCKENNA, K., A. SHLUGER, V. IGLESIAS, M. PORTI, M. NAFRÍA, M. LANZA und G. BERSUKER: *Grain boundary mediated leakage current in polycrystalline  $HfO_2$  films*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 88(7):1272–1275, 2011.
- [231] HAUSMANN, D. M. und R. G. GORDON: *Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films*. Journal of Crystal Growth, 249(1-2):251–261, 2003.
- [232] TORIUMI, A., K. IWAMOTO, H. OTA, M. KADOSHIMA, W. MIZUBAYASHI, T. NABATAME, A. OGAWA, K. TOMINAGA, T. HORIKAWA und H. SATAKE: *Advantages of  $HfAlON$  gate dielectric film for advanced low power CMOS application*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 80(0):190–197, 2005.
- [233] WILK, G. D., R. M. WALLACE und J. M. ANTHONY: *Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics*. Journal of Applied Physics, 87(1):484–492, 2000.
- [234] STEMMER, S., Y. LI, B. FORAN, P. S. LYSAGHT, S. K. STREIFFER, P. FUOSS und S. SEIFERT: *Grazing-incidence small angle x-ray scattering studies of phase separation in hafnium silicate films*. Applied Physics Letters, 83(15):3141, 2003.
- [235] ZHAO, C., G. ROEBBEN, M. HEYNS und O. VAN DER BIEST: *Crystallization and tetragonal-monoclinic transformation in  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  dielectric thin films*. Key Engineering Materials, 206-213:1285–1288, 2002.
- [236] KELWING, T., S. MUTAS, M. TRENTZSCH, A. NAUMANN, B. TRUI, L. HERRMANN, F. GRAETSCH, C. KLEIN, L. WILDE, S. OHSIEK, M. WEISHEIT, A. PEEVA, I. RICHTER, H. PRINZ, A. WUERFEL, R. CARTER, R. STEPHAN, P. KÜCHER und W. HANSCH: *Physical and electrical properties of MOCVD and ALD deposited  $HfZrO_4$  gate dielectrics for 32nm CMOS high performance logic SOI technologies*. ECS Transactions, 33(3):3–14, 2010.
- [237] WILDE, L., S. TEICHERT, S. SCHMIDT und G. JASCHKE: *In-situ GIXRD studies on  $Hf_{(1-x)}Si_xO_2$  dielectrics*. In: XI. European Powder Diffraction Conference, 2008.
- [238] JAKSCHIK, S., U. SCHROEDER, T. HECHT, M. GUTSCHE, H. SEIDL und J. W. BARTHA: *Crystallization behavior of thin ALD- $Al_2O_3$  films*. Thin Solid Films, 425(1-2):216–220, 2003.
- [239] PANT, G., A. GNADE, M. J. KIM, R. M. WALLACE, B. E. GNADE, M. A. QUEVEDO-LOPEZ und P. D. KIRSCH: *Effect of thickness on the crystallization of ultrathin  $HfSiON$  gate dielectrics*. Applied Physics Letters, 88(3):032901, 2006.
- [240] AVRAMI, M.: *Kinetics of phase change. I General theory*. The Journal of Chemical Physics, 7(12):1103–1112, 1939.
- [241] XIAOQIAN, W., S. LUPING, C. T. CHONG, Z. RONG und L. H. KOON: *Thickness dependent nano-crystallization in  $Ge_2Sb_2Te_5$  films and its effect on devices*. Japanese Journal of Applied Physics, 46(4B):2211, 2007.
- [242] NICHTOVÁ, L., R. KUZEL, Z. MATĚJ, J. SÍCHA und J. MUSIL: *Time and thickness dependence of crystallization of amorphous magnetron deposited  $TiO_2$  thin films*. In: XI. European Powder Diffraction Conference, 2008.
- [243] CHRISTENSEN, A. N. und S. FREGERSLEV: *Preparation, composition and solid state investigations of  $TiN$ ,  $ZrN$ ,  $NbN$  and compounds from the pseudobinary systems  $NbN-NbC$ ,  $NbN-TiC$  and  $NbN-TiN$* . Acta Chem. Scand. A (Acta Chemica Scandinavica A), 31:861–868, 1977.

- [244] ZHAO, C., V. COSNIER, P. J. CHEN, O. RICHARD, G. ROEBBEN, J. MAES, S. VAN ELSHOCHT, H. BENDER, E. YOUNG, O. VAN DER BIEST, M. CAYMAX, W. VANDERVORST, S. DE GENDT und M. HEYNS: *Thermal stability of high-k layers*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Materials Research Society Proceedings), 745:N1.5, 2003.
- [245] SCOTT, J. F.: *Ferroelectrics go bananas*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(2):021001, 2008.
- [246] BOLTEN, D., O. LOHSE, M. GROSSMANN und R. WASER: *Reversible and irreversible domain wall contributions to the polarization in ferroelectric thin films*. Ferroelectrics, 221(1):251–257, 1999.
- [247] TIKHOMIROV, O. A.: *Vibrations of domain walls in AC field and the low frequency permittivity of ferroelectrics*. Ferroelectrics, 190(1):37–42, 1997.
- [248] VIEHLAND, D. und Y.-H. CHEN: *Random-field model for ferroelectric domain dynamics and polarization reversal*. Journal of Applied Physics, 88(11):6696–6707, 2000.
- [249] PINTILIE, L., M. LISCA und M. ALEXE: *Polarization reversal and capacitance-voltage characteristic of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> layers*. Applied Physics Letters, 86(19):192902, 2005.
- [250] BÖSCKE, T. S.: *Crystalline hafnia and zirconia based dielectrics for memory applications*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, 2010.
- [251] KHOLKIN, A. L., C. WUTCHRICH, D. V. TAYLOR und N. SETTER: *Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films*. Review of Scientific Instruments, 67(5):1935–1941, 1996.
- [252] DAMJANOVIC, D.: *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*. Reports on Progress in Physics, 61(9):1267–1324, 1998.
- [253] PARK, H. B., M. CHO, J. PARK, S. W. LEE, C. S. HWANG, J.-P. KIM, J.-H. LEE, N.-I. LEE, H.-K. KANG, J.-C. LEE und S.-J. OH: *Comparison of HfO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using HfCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O or O<sub>3</sub> as the oxidant*. Journal of Applied Physics, 94(5):3641–3647, 2003.
- [254] TRIYOSO, D. H., R. I. HEGDE, B. E. JR. WHITE und P. J. TOBIN: *Physical and electrical characteristics of atomic-layer-deposited hafnium dioxide formed using hafnium tetrachloride and tetrakis(ethylmethylaminohafnium)*. Journal of Applied Physics, 97(12):124107, 2005.
- [255] KAWAHARA, T., K. TORII, R. MITSUHASHI, A. MUTOH, A. HORIUCHI, H. ITO und H. KITAJIMA: *Effects of Hf sources, oxidizing agents, and NH<sub>3</sub> radicals on properties of HfAlO<sub>x</sub> films prepared by atomic layer deposition*. In: *International Workshop on Gate Insulator (IWGI)*, Seiten 32–37, 2003.
- [256] MARSHALL, D. B., M. R. JARNES und J. R. PORTER: *Structural and mechanical property changes in toughened magnesia-partially-stabilized zirconia at low temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 72(2):218–227, 1989.
- [257] MUDDLE, B. C. und R. H. J. HANNINK: *Phase transformation involving an orthorhombic phase in MgO-PSZ*. In: SŌMIYA, S., N. YAMAMOTO und H. YANAGIDA (Herausgeber): *Science and technology of zirconia III*, Band 24 der Reihe *Advances in ceramics*, Seiten 89–102. American Ceramic Society, Westerville, 1988.
- [258] SCHMID, H. K.: *Quantitative analysis of polymorphic mixes of zirconia by X-ray diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 70(5):367–376, 1987.
- [259] YASHIMA, M., K. OHTAKE, M. KAKIHANA, H. ARASHI und M. YOSHIMURA: *Determination of tetragonal-cubic phase boundary of ZrReO (Re=Nd, Sm, Y, Er and Yb) by raman scattering*. J. Phys. Chem. Solids (Journal of Physics and Chemistry of Solids), 57(1):17–24, 1996.

- [260] MÜLLER, J., U. SCHRÖDER, T. S. BÖSCKE, I. MÜLLER, U. BÖTTGER, L. WILDE, J. SUNDQVIST, M. LEMBERGER, P. KÜCHER, T. MIKOLAJICK und L. FREY: *Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide*. Journal of Applied Physics, 110(11):114113, 2011.
- [261] MÜLLER, S., J. MÜLLER, A. SINGH, S. RIEDEL, J. SUNDQVIST, U. SCHRÖDER und T. MIKOLAJICK: *Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO<sub>2</sub> thin films*. Advanced Functional Materials, 22(11):2412–2417, 2012.
- [262] MÜLLER, J., T. S. BÖSCKE, U. SCHRÖDER, S. MÜLLER, D. BRÄUHAUS, U. BÖTTGER, L. FREY und T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in simple binary ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>*. Nano Letters, 12(8):4318–4323, 2012.
- [263] MÜLLER, S., C. ADELMANN, A. SINGH, S. VAN ELSHOCHT, U. SCHROEDER und T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in Gd-doped HfO<sub>2</sub> thin films*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1(6):N123–N126, 2012.
- [264] TSOUTSOU, D., G. APOSTOLOPOULOS, S. F. GALATA, P. TSIPAS, A. SOTIROPOULOS, G. MAVROU, Y. PANAYIOTATOS, A. DIMOULAS, A. LAGOYANNIS, A. G. KARYDAS, V. KANTARELOU und S. HARISSOPOULOS: *Stabilization of very high-k tetragonal phase in Ge-doped ZrO<sub>2</sub> films grown by atomic oxygen beam deposition*. Journal of Applied Physics, 106(2):024107, 2009.
- [265] REYES-LILLO, S. E., K. F. GARRITY und K. M. RABE: *Antiferroelectricity in thin film ZrO<sub>2</sub> from first principles*. zur Veröffentlichung freigegeben, arXiv:1403.3878, 2014.
- [266] KERSCH, A.: *Phasenabfolge HfO<sub>2</sub>: mündlich*, 2013.
- [267] SCHAEFFER, J. K., S. B. SAMAVEDAM, D. C. GILMER, V. DHANDAPANI, P. J. TOBIN, J. MORGAN, B.-Y. NGUYEN, B. E. WHITE, S. DAKSHINA-MURTHY, R. S. RAI, Z.-X. JIANG, R. MARTIN, M. V. RAYMOND, M. ZAVALA, L. B. LA, J. A. SMITH, R. GARCIA, D. ROAN, M. KOTTKE und R. B. GREGORY: *Physical and electrical properties of metal gate electrodes on HfO<sub>2</sub> gate dielectrics*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 21(1):11–17, 2003.
- [268] IIZUKA, T., K. ARITA, I. YAMAMOTO, S. YAMAMICHI, H. YAMAGUCHI, T. MATSUKI, S. SONE, H. YABUTA, Y. MIYASAKA und Y. KATO: *Low temperature recovery of Ru(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>/Ru capacitors degraded by forming gas annealing*. Japanese Journal of Applied Physics, 39(4):2063–2067, 2000.
- [269] PUTHENKOVILAKAM, R., M. SAWKAR und J. P. CHANG: *Electrical characteristics of postdeposition annealed HfO<sub>2</sub> on silicon*. Applied Physics Letters, 86(20):202902, 2005.
- [270] HE, G., L. D. ZHANG und Q. FANG: *Silicate layer formation at HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si interface determined by x-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 100(8):083517, 2006.
- [271] MORITA, Y., S. MIGITA, W. MIZUBAYASHI, M. MASAHARA und H. OTA: *Two-step annealing effects on ultrathin EOT higher-k (k = 40) ALD-HfO<sub>2</sub> gate stacks*. In: *42nd European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Seiten 81–84, 2012.
- [272] HO, M.-Y., H. GONG, G. D. WILK, B. W. BUSCH, M. L. GREEN, P. M. VOYLES, D. A. MULLER, M. BUDE, W. H. LIN, A. SEE, M. E. LOOMANS, S. K. LAHIRI und P. I. RAISANEN: *Morphology and crystallization kinetics in HfO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition*. Journal of Applied Physics, 93(3):1477–1481, 2003.
- [273] SHANDALOV, M. und P. C. MCINTYRE: *Size-dependent polymorphism in HfO<sub>2</sub> nanotubes and nanoscale thin films*. Journal of Applied Physics, 106(8):084322, 2009.
- [274] FRANKE, K., H. HUELZ und S. SEIFERT: *Poling behaviour at the grain boundaries of ferroelectric PZT thin films investigated by electric scanning force microscopy*. Ferroelectrics Letters Section, 23(1-2):1–6, 1997.

- [275] PAN, W., Q. ZHANG, A. BHALLA und L. E. CROSS: *Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 72(4):571–578, 1989.
- [276] XU, Z., Y. FENG, S. ZHENG, A. JIN, F. WANG und X. YAO: *Phase transition and dielectric properties of La-doped  $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3$  antiferroelectric ceramics under hydrostatic pressure and temperature*. Journal of Applied Physics, 92(5):2663–2667, 2002.
- [277] KITTEL, C.: *Introduction to solid state physics*. Wiley, Hoboken, 2005.
- [278] DAI, Z., X. YAO, Z. XU, Y. FENG und J. WANG: *Properties of  $PbLa(Zr,Sn,Ti)O_3$  ceramics near ferroelectric-antiferroelectric phase boundary*. Chinese Sci. Bull. (Chinese Science Bulletin), 51(8):1000–1004, 2006.
- [279] CHAN, W.-H., Z. XU, T. F. HUNG und H. CHEN: *Effect of La substitution on phase transitions in lead zirconate stannate titanate (55/35/10) ceramics*. Journal of Applied Physics, 96(11):6606–6610, 2004.
- [280] TRIYOSO, D. H., P. J. TOBIN, B. E. JR. WHITE, R. GREGORY und X. D. WANG: *Impact of film properties of atomic layer deposited  $HfO_2$  resulting from annealing with a TiN capping layer*. Applied Physics Letters, 89(13):132903, 2006.
- [281] KANG, C. Y., R. CHOI, M. M. HUSSAIN, J. WANG, Y. J. SUH, H. C. FLORESCA, M. J. KIM, J. KIM, B. H. LEE und R. JAMMY: *Effects of metal gate-induced strain on the performance of metal-oxide-semiconductor field effect transistors with titanium nitride gate electrode and hafnium oxide dielectric*. Applied Physics Letters, 91(3):033511, 2007.
- [282] LIM, S. H. N., D. G. MCCULLOCH, M. M. M. BILEK und D. R. MCKENZIE: *Relation between microstructure and stress in titanium nitride films grown by plasma immersion ion implantation*. Journal of Applied Physics, 93(7):4283–4288, 2003.
- [283] MACHUNZE, R. und G. C. A. M. JANSSEN: *Stress gradients in titanium nitride thin films*. Surface and Coatings Technology, 203(5–7):550–553, 2008.
- [284] LEE, J., A. SAFARI und R. L. PFEFFER: *Growth of epitaxial  $Pb(Zr,Ti)O_3$  films by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, 61(14):1643, 1992.
- [285] CHOI, C. H., J. LEE, B. H. PARK und T. W. NOH: *Asymmetric switching and imprint in  $(La,Sr)CoO_3/Pb(Zr,Ti)O_3/(La,Sr)CoO_3$  heterostructures*. Integrated Ferroelectrics, 18(1-4):39–48, 1997.
- [286] LEE, J., C. H. CHOI, B. H. PARK, T. W. NOH und J. K. LEE: *Built-in voltages and asymmetric polarization switching in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin film capacitors*. Applied Physics Letters, 72(25):3380, 1998.
- [287] BÖSCKE, T. S., J. MÜLLER, D. BRÄUHAUS, U. SCHRÖDER und U. BÖTTGER: *Ferroelectricity in hafnium oxide: CMOS compatible ferroelectric field effect transistors*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 547–550, 2011.
- [288] BÖSCKE, T. S., S. TEICHERT, D. BRÄUHAUS, J. MÜLLER, U. SCHRÖDER, U. BÖTTGER und T. MIKOLAJICK: *Phase transitions in ferroelectric silicon doped hafnium oxide*. Applied Physics Letters, 99(11):112904, 2011.
- [289] POLAKOWSKI, P, S RIEDEL, W WEINREICH, M RUDOLF, J SUNDQVIST, K SEIDEL und J. MÜLLER: *Ferroelectric deep trench capacitors based on  $Al:HfO_2$  for 3D nonvolatile memory applications*. In: *6th IEEE International Memory Workshop (IMW)*, 2014.
- [290] WEINREICH, W., R. REICHE, M. LEMBERGER, G. JEGERT, J. MÜLLER, L. WILDE, S. TEICHERT, J. HEITMANN, E. ERBEN, L. OBERBECK, U. SCHRÖDER, A. J. BAUER und H. RYSEL: *Impact of interface variations on J-V and C-V polarity asymmetry of MIM capacitors with amorphous and crystalline  $Zr_{(1-x)}Al_xO_2$  films*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 86(7-9):1826–1829, 2009.

- [291] WU, L., H. Y. YU, X. LI, K. L. PEY, J. S. PAN, J. W. CHAI, Y. S. CHIU, C. T. LIN, J. H. XU, H. J. WANN, X. F. YU, D. Y. LEE, K. Y. HSU und H. J. TAO: *Thermal stability of TiN metal gate prepared by atomic layer deposition or physical vapor deposition on HfO<sub>2</sub> high-k dielectric*. Applied Physics Letters, 96(11):113510, 2010.
- [292] JAFFE, B.: *Antiferroelectric ceramics with field-enforced transitions: a new nonlinear circuit element*. Proceedings of the IRE, 49(8):1264–1267, 1961.
- [293] YANG, P. und D. A. PAYNE: *Thermal stability of field-forced and field-assisted antiferroelectric-ferroelectric phase transformations in Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics, 71(3):1361–1367, 1992.
- [294] ZHANG, L. und X. REN: *Aging behavior in single-domain Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> crystals: implication for a unified microscopic explanation of ferroelectric aging*. Physical Review B, 73(9):094121, 2006.
- [295] CRACIUN, F., C. GALASSI und R. BIRJEGA: *Electric-field-induced and spontaneous relaxor-ferroelectric phase transitions in (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics, 112(12):124106, 2012.
- [296] ZHOU, D., J. XU, Q. LI, Y. GUAN, F. CAO, X. DONG, J. MÜLLER, T. SCHENK und U. SCHRÖDER: *Wake-up effects in Si-doped hafnium oxide ferroelectric thin films*. Applied Physics Letters, 103(19):192904, 2013.
- [297] CHEN, H. D., K. R. UDAYAKUMAR, K. K. LI, C. J. GASKEY und L. E. CROSS: *Dielectric breakdown strength in sol-gel derived PZT thick films*. Integrated Ferroelectrics, 15(1):89–98, 1997.
- [298] SCOTT, J. F., B. M. MELNICK, J. D. CUCHIARO, R. ZULEEG, C. A. ARAUJO, L. D. McMILLAN und M. C. SCOTT: *Negative differential resistivity in ferroelectric thin-film current-voltage relationships*. Integrated Ferroelectrics, 4(1):85–92, 1994.
- [299] MAITY, A. K., J. Y.-M. LEE, A. SEN und H. S. MAITI: *Negative Differential Resistance in Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Thin Films: Influence of Interband Tunneling on Leakage Current*. Japanese Journal of Applied Physics, 43(10):7155, 2004.
- [300] DAWBER, M. und J. F. SCOTT: *Negative differential resistivity and positive temperature coefficient of resistivity effect in the diffusion-limited current of ferroelectric thin-film capacitors*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(49):L515, 2004.
- [301] BALKE, N., T. GRANZOW und J. RODEL: *Current-voltage characteristics for lead zirconate titanate bulk ceramics*. Journal of Applied Physics, 104(5):054120–054120–5, 2008.
- [302] ZHOU, D., J. MÜLLER, JIN XU, S. KNEBEL, D. BRÄUHAUS und U. SCHRÖDER: *Insights into electrical characteristics of silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films*. Applied Physics Letters, 100(8):082905, 2012.
- [303] MEYER, R., R. WASER, K. PRUME, T. SCHMITZ und S. TIEDKE: *Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures*. Applied Physics Letters, 86(14):142907, 2005.
- [304] MÁLEK, J., L. BENEŠ und T. MITSUHASHI: *Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO<sub>2</sub> at low temperature*. Powder Diffraction, 12(2):96–98, 1997.
- [305] SHEBANOV, L., M. KUSNETSOV und A. STERNBERG: *Electric field-induced antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition in lead zirconate titanate stannate ceramics modified with lanthanum*. Journal of Applied Physics, 76(7):4301–4304, 1994.
- [306] OLSEN, T., U. SCHRÖDER, S. MÜLLER, A. KRAUSE, D. MARTIN, A. SINGH, J. MÜLLER, M. GEIDEL und T. MIKOLAJICK: *Co-sputtering yttrium into hafnium oxide thin films to produce ferroelectric properties*. Applied Physics Letters, 101(8):082905, 2012.

- [307] ROUFFIGNAC, P. DE, J.-S. PARK und R. G. GORDON: *Atomic layer deposition of  $Y_2O_3$  thin films from yttrium tris( $N,N'$ -diisopropylacetamidate) and water*. Chemistry of Materials, 17(19):4808–4814, 2005.
- [308] VORONOV, V. V., M. A. ZUFAROV, S. V. LAVRISHCHEV, N. I. MARKOV, N. R. MIFTYAKHETDINOVA, V. V. OSIKO und V. M. TATARINTSEV: *Growth of single crystals based on hafnium dioxide*. Neorganiceskie materialy, 21(10):1710–1714, 1985.
- [309] BENEDETTO, J. M., M. L. ROUSH, I. K. LLOYD, R. RAMESH und B. RYCHLIK: *The temperature dependence of ferroelectric imprint*. Integrated Ferroelectrics, 10(1-4):279–288, 1995.
- [310] BÖTTGER, U., I. MÜLLER, J. MÜLLER und U. SCHRÖDER: *Temperature-dependent characterization of hafnium oxide based ferroelectric ultra-thin films*. In: *Frontiers in Electronic Materials: Correlation Effects and Memristive Phenomena*, Seiten 413–414, 2012.
- [311] PARK, Y. K., Y. S. AHN, S. B. KIM, K. H. LEE, C. H. CHO, T. Y. CHUNG und K. KIM: *Effective capacitance enhancement methods for 90-nm DRAM capacitors*. J. Korean Phys. Soc. (Journal of Korean Physical Society), 44(1):112–116, 2004.
- [312] SCHRÖDER, U., S. MÜLLER, J. MÜLLER, E. YURCHUK, D. MARTIN, C. ADELMANN, T. SCHLÖSSER, R. VAN BENTUM und T. MIKOLAJICK: *Hafnium oxide based CMOS compatible ferroelectric materials*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2(4):N69–N72, 2013.
- [313] MÜLLER, J., T. S. BÖSCKE, S. MÜLLER, E. YURCHUK, P. POLAKOWSKI, J. PAUL, D. MARTIN, T. SCHENK, K. KHULLAR, A. KERSCH, W. WEINREICH, S. RIEDEL, K. SEIDEL, A. KUMAR, T. M. ARRUDA, S. V. KALININ, T. SCHLÖSSER, R. BOSCHKE, R. VAN BENTUM, U. SCHRÖDER und T. MIKOLAJICK: *Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 10.8.1 – 10.8.4, 2013.
- [314] YURCHUK, E., J. MÜLLER, S. KNEBEL, J. SUNDQVIST, A. P. GRAHAM, T. MELDE, U. SCHRÖDER und T. MIKOLAJICK: *Impact of layer thickness on the ferroelectric behaviour of silicon doped hafnium oxide thin films*. Thin Solid Films, 533:88–92, 2013.
- [315] YURCHUK, E.: *in Druck*. Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden, 2014.
- [316] MOULSON, A. J. und J. M. HERBERT: *Electroceramics: materials, properties, applications*. Wiley, Hoboken, 2003.
- [317] MURALT, P., R. G. POLCAWICH und S. TROLIER-MCKINSTRY: *Piezoelectric thin films for sensors, actuators, and energy harvesting*. MRS Bulletin, 34(09):658–664, 2009.
- [318] RENAUD, M., K. KARAKAYA, T. STERKEN, P. FIORINI, C. VAN HOOF und R. PUERS: *Fabrication, modelling and characterization of MEMS piezoelectric vibration harvesters*. Sensors and Actuators A, 145–146:380–386, 2008.
- [319] ZHONG, S., S. P. ALPAY und V. NAGARAJAN: *Piezoelectric and dielectric tunabilities of ultra-thin ferroelectric heterostructures*. Journal of Materials Research, 21(06):1600–1606, 2006.
- [320] XU, B., P. MOSES, N. G. PAI und L. E. CROSS: *Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films*. Applied Physics Letters, 72(5):593, 1998.
- [321] KROWNE, C. M., S. W. KIRCHOFER, W. CHANG, J. M. POND und L. M. B. ALLDREDGE: *Examination of the possibility of negative capacitance using ferroelectric materials in solid state electronic devices*. Nano Letters, 11(3):988–992, 2011.
- [322] SALAHUDDIN, S. und S. DATTA: *Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices*. Nano Letters, 8(2):405–410, 2008.
- [323] KHAN, A. I., D. BHOWMIK, P. YU, S. J. KIM, X. PAN, R. RAMESH und S. SALAHUDDIN: *Experimental evidence of ferroelectric negative capacitance in nanoscale heterostructures*. Applied Physics Letters, 99(11):113501, 2011.

- [324] KHAN, A. I., C. W. YEUNG, C. HU und S. SALAHUDDIN: *Ferroelectric negative capacitance MOSFET: capacitance tuning & antiferroelectric operation*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 11.3.1–11.3.4, 2011.
- [325] LEE, Y.-C., Y.-C. LIN, W.-C. CHEN und J.-S. FU: *Fabrication and characterization of ferroelectric varactors for tunable wireless front-ends*. In: *Asia-Pacific Microwave Conference Proceedings (APMC)*, Seiten 1220–1223, 2010.
- [326] NATH, J., D. GHOSH, J.-P. MARIA, A. I. KINGON, W. FATHELBAB, P. D. FRANZON und M. B. STEER: *An electronically tunable microstrip bandpass filter using thin-film barium-strontium-titanate (BST) varactors*. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 53(9):2707–2712, 2005.
- [327] ZHU, X., J. D. PHILLIPS und A. MORTAZAWI: *A DC voltage dependant switchable thin film bulk wave acoustic resonator using ferroelectric thin film*. In: *IEEE/MTT-S International Microwave Symposium*, Seiten 671–674, 2007.
- [328] ACIKEL, B., T. R. TAYLOR, P. J. HANSEN, J. S. SPECK und R. A. YORK: *A new high performance phase shifter using  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  thin films*. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 12(7):237–239, 2002.
- [329] KOHLSTEDT, H., N. A. PERTSEV, J. RODRÍGUEZ CONTRERAS und R. WASER: *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*. *Physical Review B*, 72(12):125341, 2005.
- [330] TSYMBAL, E. Y. und A. GRUVERMAN: *Ferroelectric tunnel junctions: beyond the barrier*. *Nature Materials*, 12(7):602–604, 2013.
- [331] WEN, Z., C. LI, D. WU, A. LI und N. MING: *Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions*. *Nature Materials*, 12(7):617–621, 2013.
- [332] SHEIKHOLESLAMI, A. und P. G. GULAK: *Transient modeling of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories*. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 43(3):450–456, 1996.
- [333] MÜLLER, S., S. R. SUMMERFELT, J. MÜLLER, U. SCHRÖDER und T. MIKOLAJICK: *Tennanometer ferroelectric  $Si:HfO_2$  films for next-generation FRAM capacitors*. *IEEE Electron Device Letters*, 33(9):1300–1302, 2012.
- [334] MÜLLER, S., J. MÜLLER, U. SCHRÖDER und T. MIKOLAJICK: *Reliability characteristics of ferroelectric  $Si:HfO_2$  thin films for memory applications*. *IEEE T. Device Mat. Re. (IEEE Transactions on Device and Materials Reliability)*, 13(1):93–97, 2013.
- [335] MERZ, W. J.: *Domain formation and domain wall motions in ferroelectric  $BaTiO_3$  single crystals*. *Physical Review*, 95(3):690, 1954.
- [336] MERZ, W. J.: *Switching time in ferroelectric  $BaTiO_3$  and its dependence on crystal thickness*. *Journal of Applied Physics*, 27(8):938–943, 1956.
- [337] SHUR, V., E. RUMYANTSEV und S. MAKAROV: *Kinetics of phase transformations in real finite systems: application to switching in ferroelectrics*. *Journal of Applied Physics*, 84(1):445–451, 1998.
- [338] KOLMOGOROV, A.N und A.N SHIRYAYEV: *Selected works of A. N. Kolmogorov: probability theory and mathematical statistics*, Band 2. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [339] AVRAMI, M.: *Kinetics of phase change. II transformation–time relations for random distribution of nuclei*. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2):212–224, 1940.
- [340] HASHIMOTO, S., H. ORIHARA und Y. ISHIBASHI: *Study on D-E hysteresis loop of TGS based on the Avrami-type model*. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63(4):1601–1610, 1994.

- [341] LOHSE, O., M. GROSSMANN, U. BOETTGER, D. BOLTEN und R. WASER: *Relaxation mechanism of ferroelectric switching in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films*. Journal of Applied Physics, 89(4):2332–2336, 2001.
- [342] LOU, X. J.: *Statistical switching kinetics of ferroelectrics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(1):012207, 2009.
- [343] TAGANTSEV, A. K., I. STOLICHNOV, N. SETTER, J. S. CROSS und M. TSUKADA: *Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films*. Physical Review B, 66(21):214109, 2002.
- [344] ISHIWARA, H., M. OKUYAMA und Y. ARIMOTO: *Ferroelectric random access memories: fundamentals and applications*. Springer, Berlin / Heidelberg, 2004.
- [345] LI, J., B. NAGARAJ, H. LIANG, W. CAO, C. H. LEE und R. RAMESH: *Ultrafast polarization switching in thin-film ferroelectrics*. Applied Physics Letters, 84(7):1174, 2004.
- [346] LARSEN, P. K., G. L. M. KAMPSCHOER, M. B. VAN DER MARK und M. KLEE: *Ultrafast polarization switching of lead zirconate titanate thin films*. In: *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF)*, Seiten 217–224, 1992.
- [347] VIZDRIK, G., S. DUCHARME, V. M. FRIDKIN und S. G. YUDIN: *Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films*. Physical Review B, 68(9):094113, 2003.
- [348] PASKALEVA, A., M. LEMBERGER und A. J. BAUER: *Stress induced leakage current mechanism in thin Hf-silicate layers*. Applied Physics Letters, 90(4):042105, 2007.
- [349] RIBES, G., J. MITARD, M. DENAIS, S. BRUYERE, F. MONSIEUR, C. PARTHASARATHY, E. VINCENT und G. GHIBAUDO: *Review on high-k dielectrics reliability issues*. IEEE T. Device Mat. Re. (IEEE Transactions on Device and Materials Reliability), 5(1):5–19, 2005.
- [350] SCHORN, P. J., D. BRÄUHAUS, U. BÖTTGER, R. WASER, G. BEITEL, N. NAGEL und R. BRUCHHAUS: *Fatigue effect in ferroelectric PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films*. Journal of Applied Physics, 99(11):114104, 2006.
- [351] LEE, K. B., S. TIRUMALA und S. B. DESU: *Highly c-axis oriented Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films grown on Ir electrode barrier and their electrical properties*. Applied Physics Letters, 74(10):1484, 1999.
- [352] XIONG, K. und J. ROBERTSON: *Point defects in HfO<sub>2</sub> highk gate oxide*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 80:408–411, 2005.
- [353] SAKAI, S., M. TAKAHASHI und R. ILANGOVAN: *Long-retention ferroelectric-gate FET with a (HfO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> buffer-insulating layer for 1T FeRAM*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 915–918, 2004.
- [354] MÜLLER, S., J. MÜLLER, R. HOFFMANN, E. YURCHUK, T. SCHLÖSSER, R. BOSCHKE, J. PAUL, M. GOLDBACH, T. HERRMANN, A. ZAKA, U. SCHÖDER und T. MIKOLAJICK: *From MFM capacitors toward ferroelectric transistors: endurance and disturb characteristics of HfO<sub>2</sub>-based FeFET devices*. IEEE Transactions on Electron Devices, 60(12):4199–4205, 2013.
- [355] ORTIZ-CONDE, A., F. J. GARCÍA SÁNCHEZ, J. J. LIOU, A. CERDEIRA, M. ESTRADA und Y. YUE: *A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods*. Microelectronics Reliability, 42(4-5):583–596, 2002.
- [356] CHOI, T., Y. S. KIM, C. W. YANG und J. LEE: *Electrical properties of Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films on Si for a metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structure*. Applied Physics Letters, 79(10):1516, 2001.
- [357] JUAN, T. P.-C., C.-L. LIN, W.-C. SHIH, C.-C. YANG, J. Y.-M. LEE, D.-C. SHYE und J.-H. LU: *Fabrication and characterization of metal-ferroelectric (PbZr<sub>[sub 0.6]</sub>Ti<sub>[sub 0.4]</sub>O<sub>[sub 3]</sub>)-insulator (La<sub>[sub 2]</sub>O<sub>[sub 3]</sub>)-semiconductor capacitors for nonvolatile memory applications*. Journal of Applied Physics, 105(6):061625–5, 2009.

- [358] CHEN, H.-Y., J.-M. WU, H.-E. HUANG und H.-Y. BOR: *Characteristics of (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> structures on Si and SiON/Si substrates*. Applied Physics Letters, 90(11):112907, 2007.
- [359] LEE, S. K., Y. T. KIM, S.-I. KIM und C. E. LEE: *Effects of coercive voltage and charge injection on memory windows of metal-ferroelectric-semiconductor and metal-ferroelectric-insulator-semiconductor gate structures*. Journal of Applied Physics, 91(11):9303–9307, 2002.
- [360] KERBER, A., E. CARTIER, L. PANTISANO, R. DEGRAEVE, T. KAUEAUF, Y. KIM, A. HOU, G. GROESENEKEN, H. E. MAES und U. SCHWALKE: *Origin of the threshold voltage instability in SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> dual layer gate dielectrics: Electron Device Letters, IEEE*. IEEE Electron Device Letters, 24(2):87–89, 2003.
- [361] KERBER, A., E. CARTIER, L. PANTISANO, M. ROSMEULEN, R. DEGRAEVE, T. KAUEAUF, G. GROESENEKEN, H. E. MAES und U. SCHWALKE: *Characterization of the V<sub>T</sub>-instability in SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> gate dielectrics*. In: *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings (IRPS)*, Seiten 41–45, 2003.
- [362] YOUNG, C. D., Y. ZHAO, M. PENDLEY, B. H. LEE, K. MATTHEWS, J. H. SIM, R. CHOI, G. A. BROWN, R. W. MURTO und G. BERSUKER: *Ultra-short pulse current-voltage characterization of the intrinsic characteristics of high-k devices*. Japanese Journal of Applied Physics, 44(4B):2437–2440, 2005.
- [363] YOUNG, C. D., Y. ZHAO, D. HEH, R. CHOI, B. H. LEE und G. BERSUKER: *Pulsed I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> methodology and its application to electron-trapping characterization and defect density profiling*. IEEE Transactions on Electron Devices, 56(6):1322–1329, 2009.
- [364] AIZAWA, K., B.-E. PARK, Y. KAWASHIMA, K. TAKAHASHI und H. ISHIWARA: *Impact of HfO<sub>2</sub> buffer layers on data retention characteristics of ferroelectric-gate field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 85(15):3199, 2004.
- [365] SAKAI, S. und R. ILANGOVAN: *Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor memory FET with long retention and high endurance*. IEEE Electron Device Letters, 25(6):369–371, 2004.
- [366] TAKAHASHI, M. und S. SAKAI: *Self-aligned-gate metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field-effect transistors with long memory retention*. Japanese Journal of Applied Physics, 44(25):L800–L802, 2005.
- [367] LIA, Q.-H., M. TAKAHASHI, T. HORIUCHI, T. SAITO, S. WANG und S. SAKAI: *Statistical threshold-voltage distribution and elevated-temperature operations of Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Hf-Al-O/Si MFIS FETs*. In: *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF)*, Seiten 62–64, 2007.
- [368] HAI, L. V., M. TAKAHASHI und S. SAKAI: *Downsizing of ferroelectric-gate field-effect transistors for ferroelectric-NAND Flash memory cells*. In: *3rd IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Seiten 1–4, 2011.
- [369] YAN, K., M. TAKAHASHI und S. SAKAI: *Electrical properties of ferroelectric-gate FETs with SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> formed using MOCVD technique*. Applied Physics A, 108(4):835–842, 2012.
- [370] ZHANG, W., M. TAKAHASHI und S. SAKAI: *Electrical properties of Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric-gate field-effect transistors*. Semiconductor Science and Technology, 28(8):085003, 2013.
- [371] YURCHUK, E., J. MÜLLER, R. HOFFMANN, J. PAUL, D. MARTIN, R. BOSCHKE, T. SCHLÖSSER, S. MÜLLER, S. SLESAZECK, R. VAN BENTUM, M. TRENTZSCH, U. SCHRÖDER und T. MIKOLAJICK: *HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric field-effect transistors with 260 nm channel length and long data retention*. In: *4th IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Seiten 1–4, 2012.
- [372] LEE, J.-D., J.-H. CHOI, D. PARK und K. KIM: *Degradation of tunnel oxide by FN current stress and its effects on data retention characteristics of 90 nm NAND flash memory cells*. In: *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings (IRPS)*, Seiten 497–501, 2003.

- [373] MÜLLER, J., E. YURCHUK, T. SCHLOSSER, J. PAUL, R. HOFFMANN, S. MÜLLER, D. MARTIN, S. SLESAZECK, P. POLAKOWSKI, J. SUNDQVIST, M. CZERNOHORSKY, K. SEIDEL, P. KUCHER, R. BOSCHKE, M. TRENTZSCH, K. GEBAUER, U. SCHRODER und T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in  $HfO_2$  enables nonvolatile data storage in 28 nm HKMG*. In: *Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, Seiten 25–26, 2012.
- [374] MÜLLER, J., T. S. BÖSCKE, U. SCHRÖDER, R. HOFFMANN, T. MIKOLAJICK und L. FREY: *Nanosecond polarization switching and long retention in a novel MFIS-FET based on ferroelectric  $HfO_2$* . IEEE Electron Device Letters, 33(2):185, 2012.
- [375] WATANABE, Y.: *Epitaxial all-perovskite ferroelectric field effect transistor with a memory retention*. Applied Physics Letters, 66(14):1770, 1995.
- [376] PRINS, M. W. J., K.-O. GROSSE-HOLZ, G. MULLER, J. F. M. CILLESSEN, J. B. GIESBERS, R. P. WEENING und R. M. WOLF: *A ferroelectric transparent thin-film transistor*. Applied Physics Letters, 68(25):3650, 1996.
- [377] TOKUMITSU, E., R. NAKAMURA und H. ISHIWARA: *Nonvolatile memory operations of metal-ferroelectric-insulator-semiconductor (MFIS) FETs using PLZT/STO/Si(100) structures*. IEEE Electron Device Letters, 18(4):160–162, 1997.
- [378] YU, J., Z. J. HONG, W. ZHOU, G. CAO, J. XIE, X. LI, S. LI und Z. LI: *Formation and characteristics of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  field-effect transistor with a  $SiO_2$  buffer layer*. Applied Physics Letters, 70(4):490, 1997.
- [379] CHIN, A., M. Y. YANG, C. L. SUN und S. Y. CHEN: *Stack gate PZT/ $Al_2O_3$  one transistor ferroelectric memory*. IEEE Electron Device Letters, 22(7):336–338, 2001.
- [380] KIM, KWANG-HO, JIN-PING HAN, SOON-WON JUNG und TSO-PING MA: *Ferroelectric DRAM (FEDRAM) FET with metal/ $SrBi_2Ta_2O_9$ / $SiN$ / $Si$  gate structure*. IEEE Electron Device Letters, 23(2):82–84, 2002.
- [381] SUN, C. L., S. Y. CHEN, C. C. LIAO und A. CHIN: *Low voltage lead titanate/ $Si$  one-transistor ferroelectric memory with good device characteristics*. Applied Physics Letters, 85(20):4726, 2004.
- [382] LI, T., S. T. HSU, B. D. ULRICH, L. STECKER, D. R. EVANS und J. J. LEE: *One transistor ferroelectric memory with  $Pt/Pb_5Ge_3O_{11}/Ir/poly-Si/SiO_2/Si$  gate-stack*. IEEE Electron Device Letters, 23(6):339–341, 2002.
- [383] HIRAI, T., Y. FUJISAKI, K. NAGASHIMA, H. KOIKE und Y. TARUI: *Preparation of  $SrBi_2Ta_2O_9$  film at low temperatures and fabrication of a metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field effect transistor using  $Al/SrBi_2Ta_2O_9/CeO_2/Si(100)$  structures*. Japanese Journal of Applied Physics, 36(9B):5908, 1997.
- [384] JUAN, T. P., C.-Y. CHANG und J. Y. LEE: *A new metal-ferroelectric ( $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ )-insulator ( $Dy_2O_3$ )-semiconductor (MFIS) FET for nonvolatile memory applications*. IEEE Electron Device Letters, 27(4):217–220, 2006.
- [385] BRANDT, M., H. FRENZEL, H. HOCHMUTH, M. LORENZ, M. GRUNDMANN und J. SCHUBERT: *Ferroelectric thin film field-effect transistors based on  $ZnO/BaTiO_3$  heterostructures*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 27(3):1789–1793, 2009.
- [386] LI, Q.-H., T. HORIUCHI, S. WANG, M. TAKAHASHI und S. SAKAI: *Threshold voltage adjustment of ferroelectric-gate field effect transistors by ion implantation*. Semiconductor Science and Technology, 24(2):025012, 2009.
- [387] JIANG, B., M. TANG, J. LI, Y. XIAO, Z. TANG, H. CAI, X. LV und X. ZHOU: *Large memory window and good retention characteristics of ferroelectric-gate field-effect transistor with  $Pt/Bi_{3.4}Ce_{0.6}Ti_3O_{12}/CeO_2/Si$  structure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 45(2):025102, 2012.

- [388] KANEKO, Y., Y. NISHITANI, M. UEDA, E. TOKUMITSU und E. FUJII: *A 60 nm channel length ferroelectric-gate field-effect transistor capable of fast switching and multilevel programming*. Applied Physics Letters, 99(18):182902, 2011.
- [389] NGUYEN, C. A., S. G. MHAISALKAR, J. MA und P. S. LEE: *Enhanced organic ferroelectric field effect transistor characteristics with strained poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) dielectric*. Organic Electronics, 9(6):1087–1092, 2008.
- [390] NABER, R. C. G., B. DE BOER, P. W. M. BLOM und D. M. DE LEEUW: *Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories*. Applied Physics Letters, 87(20):203509, 2005.
- [391] GELINCK, G. H., A. W. MARSMAN, F. J. TOUWSLAGER, S. SETAYESH, D. M. DE LEEUW, R. C. G. NABER und P. W. M. BLOM: *All-polymer ferroelectric transistors*. Applied Physics Letters, 87(9):092903, 2005.
- [392] SALVATORE, G. A., D. BOUVET, I. STOLITCHNOV, N. SETTER und A.-M. IONESCU: *Low voltage ferroelectric FET with sub-100nm copolymer P(VDF-TrFE) gate dielectric for non-volatile 1T memory*. In: *38th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Seiten 162–165, 2008.
- [393] GYSEL, R., I. STOLICHNOV, A. K. TAGANTSEV, S. W. E. RIESTER, N. SETTER, G. A. SALVATORE, D. BOUVET und A. M. IONESCU: *Retention in nonvolatile silicon transistors with an organic ferroelectric gate*. Applied Physics Letters, 94(26):263507, 2009.
- [394] DAS, S. und J. APPENZELLER: *On the scaling behavior of organic ferroelectric copolymer PVDF-TrFE for memory application*. Organic Electronics, 13(12):3326–3332, 2012.
- [395] BREEMEN, A. VAN, B. KAM, B. COBB, F. G. RODRIGUEZ, G. VAN HECK, K. MYNY, A. MARRANI, V. VINCIGUERRA und G. GELINCK: *Ferroelectric transistor memory arrays on flexible foils*. Organic Electronics, 14(8):1966–1971, 2013.
- [396] LUE, H.-T., C.-J. WU und T.-Y. TSENG: *Device modeling of ferroelectric memory field-effect transistor (FeMFET)*. IEEE Transactions on Electron Devices, 49(10):1790–1798, 2002.
- [397] MIGITA, S., Y. MORITA, W. MIZUBAYASHI und H. OTA: *Preparation of epitaxial HfO<sub>2</sub> film (EOT=0.5 nm) on Si substrate using atomic-layer deposition of amorphous film and rapid thermal crystallization (RTC) in an abrupt temperature gradient*. In: *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Seiten 11.5.1–11.5.4, 2010.
- [398] HAUSMANN, D. M., E. KIM, J. BECKER und R. G. GORDON: *Atomic layer deposition of hafnium and zirconium oxides using metal amide precursors*. Chemistry of Materials, 14(10):4350–4358, 2002.
- [399] KUKLI, K., M. RITALA, T. SAJAVAARA, J. KEINONEN und M. LESKELÄ: *Atomic layer deposition of hafnium dioxide films from hafnium tetrakis(ethylmethanamide) and water*. Chemical Vapor Deposition, 8(5):199–204, 2002.
- [400] AARIK, J., A. AIDLA, H. MÄNDAR, V. SAMMELSELG und T. UUSTARE: *Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition*. Journal of Crystal Growth, 220(1-2):105–113, 2000.
- [401] LEE, B., K. J. CHOI, A. HANDE, M. J. KIM, R. M. WALLACE, J. KIM, Y. SENZAKI, D. SHENAI, H. LI, M. ROUSSEAU und J. SUYDAM: *A novel thermally-stable zirconium amidinate ALD precursor for ZrO<sub>2</sub> thin films*. Microelectron. Eng. (Microelectronic Engineering), 86(3):272–276, 2009.
- [402] KUKLI, K., M. RITALA, J. AARIK, T. UUSTARE und M. LESKELÄ: *Influence of growth temperature on properties of zirconium dioxide films grown by atomic layer deposition*. Journal of Applied Physics, 92(4):1833–1840, 2002.
- [403] PUURUNEN, R. L.: *Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process*. Journal of Applied Physics, 97(12):121301–121352, 2005.

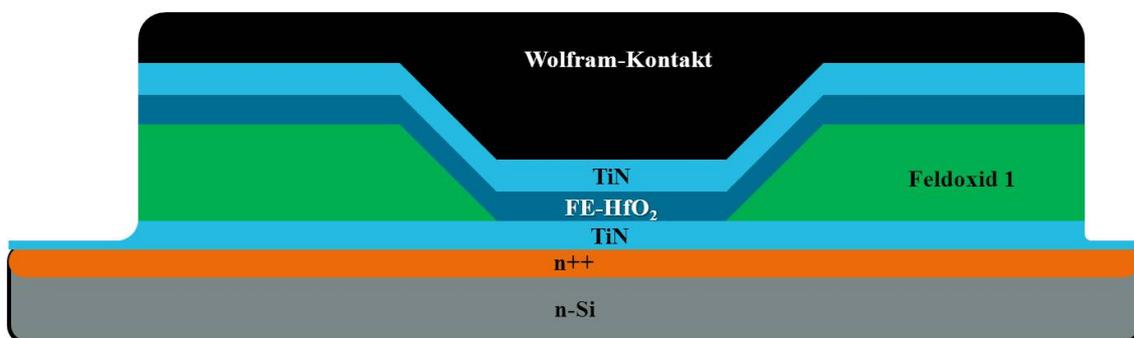


# A Prozessierung und Charakterisierung

## A.1 Fertigung der Kondensator- und Transistorteststrukturen

Im Folgenden wird die Fertigung der in dieser Arbeit charakterisierten MFM-Kondensatoren ( $10 \times 10 \mu\text{m}$  bis  $1 \times 1 \text{mm}$ ) und MFIS-FETs ( $W:10 \mu\text{m}/L:10 \mu\text{m}$ ) näher beschrieben. Alle Untersuchungen erfolgten dabei auf  $300 \text{mm}$  Si-Substraten.

### MFM-Kondensator Teststruktur:



### MFIS-FET Teststruktur:

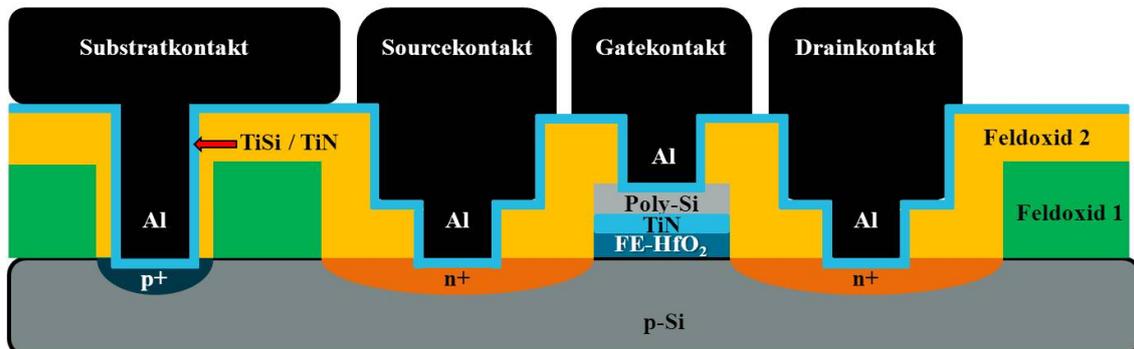


Abbildung A.1: Querschnitt der in dieser Arbeit gefertigten MFM-Kondensatoren (oben) bzw. MFIS-FETs (unten).

## Metall-Ferroelektrikum-Metall Kondensator

- **Oberflächenkonditionierung:** Nasschemische Vorreinigung der Si-Waferoberfläche in verdünnter Flußsäure (DHF<sup>1</sup>) und  $\text{SC1}^2$  sowie nachträglich im Ultraschallbad.
- **Gasphasendotierung:** Arsendotierung des Oberflächenbereichs der Si-Wafer über einen Diffusionsprozess mit  $\text{AsH}_3$  bei  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die hohe Dotierung ( $n^{++}$ ) an der Si-Oberfläche dient zur besseren elektrischen Kontaktierung des darüberliegenden TiN. Abschließend erfolgt eine Reinigung in CAROSCHER<sup>3</sup> Säure sowie eine Entfernung

<sup>1</sup>engl. diluted HF

<sup>2</sup>engl. standard clean 1 -  $5 \text{ H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$

<sup>3</sup> $\text{H}_2\text{O}_2 : 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$

des nativen Oxids und der Wasserstoffterminierung der Si-Waferoberfläche in DHF als Vorbereitung für die TiN Abscheidung.

- **TiN Abscheidung für die untere Elektrode:** Abscheidung von 10 nm TiN über gepulste CVD mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  bei 550 °C mit Zeitkopplung zur Wasserstoffterminierung.
- **Si-Keimschicht und Feldoxid-Abscheidung:** Abscheidung von 3 nm Silizium mittels Niederdruck-CVD als Keimschicht für das ebenfalls mittels Niederdruck-CVD ( $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$  bei 400 °C) abgeschiedene 300 nm  $\text{SiO}_2$  Feldoxid. Abschließend erfolgt eine Verdichtung des Feldoxids auf 50 nm durch Temperung bei 940 °C.
- **Photolithographie und Strukturierung der Kondensatorfläche:** Definition der Kondensatorfläche über Photolithographie und Ätzung des Feldoxids mit dem Ätzstopp auf TiN und anschließende Reinigung (Veraschung im Sauerstoffplasma/DHF/CAROSCHE Säure/SC1/Ultraschall).
- **FE-HfO<sub>2</sub> Abscheidung:** ALD Abscheidung des  $\text{HfO}_2$ -basierten Metalloxids bei 250 - 300 °C.
- **TiN Abscheidung für die obere Elektrode:** Abscheidung von 10 nm TiN über gepulste CVD mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  bei 450 °C.
- **Wolfram Abscheidung:** Abscheidung von 150 nm Wolfram über CVD mit  $\text{WF}_6$  bei 400 bis 500 °C als Kontaktmetall zur elektrischen Messung.
- **Photolithographie und Strukturierung:** Definition der Kontaktfläche über Photolithographie und Strukturierung des MIM-Stapels mit dem Ätzstopp auf dem TiN der unteren Elektrode. Abschließend erfolgt eine Veraschung des Resist im Sauerstoffplasma und eine Reinigung in DHF.

Neben dieser MFM-Kondensatorfertigung wurde auch ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von MFM-Teststrukturen verwendet. Dabei wurde der ganzflächig abgeschiedene TiN/FE-HfO<sub>2</sub>/TiN-Schichtstapel über eine Schattenmaske mit Pt-Kontaktflächen bedampft. Die Kontaktflächen wurden in einer anschließenden Rücknahme der oberen TiN-Elektrode als Hartmaske verwendet, um die MFM-Kondensatorstrukturen elektrisch zu vereinzeln.

### **Metall-Ferroelektrikum-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistor**

- **Oberflächenkonditionierung:** Aufwachsen von 6 nm und Rücknahme von 7 nm thermischen  $\text{SiO}_2$  (DHF/SC1/Ultraschall).
- **Kanalimplantation:** Einstellung der Kanaldotierung durch tiefe und flache Borimplantation und anschließende Reinigung mit DHF/SC1/Ultraschall (zuvor Abscheidung von 4,7 nm Streuoxid um Implantationsschäden zu vermeiden)
- **Feldoxid Abscheidung:** Abscheidung von 300 nm  $\text{SiO}_2$  über Niederdruck-CVD mit  $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$  bei 400 °C und anschließende Verdichtung des Feldoxides auf 50 nm durch Temperung bei 940 °C.

- **Photolithographie und Strukturierung des aktiven Gebiets:** Definition der aktiven Transistorfläche (ohne Substratkontakt) über Photolithographie und Ätzung des Feldoxides mit anschließender Reinigung (Veraschung im Sauerstoffplasma/DHF/CAROSCHE Säure/SC1/Ultraschall).
- **Definition der SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht:** Aufwachsen und Rücknahme von 7 nm thermischen SiO<sub>2</sub> (DHF/SC1/Ultraschall) mit anschließender Definition der finalen SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht mit einer Ozon-Spülung für 6 min.
- **FE-HfO<sub>2</sub> Abscheidung:** ALD Abscheidung des HfO<sub>2</sub>-basierten Metalloxids bei 250 - 300 °C.
- **TiN Abscheidung der Gateelektrode:** Abscheidung von 8 nm TiN über gepulste CVD mit TiCl<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> bei 450 °C.
- **Poly-Si Abscheidung:** Abscheidung von 9,5 nm undotierten CVD-SiO<sub>2</sub> mit anschließender Phosphordotierung und Reinigung (SC1/Ultraschall).
- **Photolithographie und Strukturierung des Gatestapels:** Definition des Gatestapels über Photolithographie und Ätzung des Gatestapels mittels Hochtemperatur-Trockenätzung.
- **Source- und Drainimplantation:** Dotierung der Source- und Draingebiets mittels Implantation von Arsen und anschließender Reinigung mit CAROSCHER Säure.
- **Photolithographie und Strukturierung des Substratkontakts:** Definition des Substratkontakts über Photolithographie und Ätzung des Feldoxids.
- **Substratkontaktimplantation:** Dotierung des Substratkontakts mittels Borimplantation und Resistveraschung im Sauerstoffplasma mit anschließender Reinigung in CAROSCHER Säure.
- **Photolithographie und Strukturierung der Kontaktlöcher:** Nach Auffüllen der gesamten Struktur mit Feldoxid werden Substrat-, Source-, Drain- und Gatekontaktlöcher definiert, geätzt und anschließend gereinigt (Veraschung im Sauerstoffplasma/DHF/CAROSCHE Säure/SC1/Ultraschall).
- **Kontaktformierung und Kontaktlochfüllung:** Aufbringen einer dünnen PVD-Ti Schicht mit anschließender TiSi-Formierung. Auffüllen der Kontaktlöcher mit 10 nm MOCVD-TiN und ganzflächiger Al-Abscheidung.
- **Photolithographie und Strukturierung der Kontaktflächen:** Definition der Kontaktfläche über Photolithographie und Strukturierung des Al und abschließende Reinigung mit verdünnter CAROSCHER Säure.

## A.2 Physikalische und elektrische Charakterisierungsverfahren

In Tab. A.1 werden die in dieser Arbeit für die Analyse der Zusammensetzung und der strukturellen Eigenschaften der HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Dünnschichten genutzte Verfahren zusammengefasst. In Tab. A.2 erfolgt eine Übersicht der für die elektrische Charakterisierung der MFM-Kondensatoren und MFIS-FETs genutzten Methodiken.

**Tabelle A.1:** Eingesetzte Röntgen- und Ionenstrahlanalytik sowie Mikroskopie- und Spektroskopieverfahren.

Methoden	Beschreibung	Einsatz bezüglich der dotierten HfO <sub>2</sub> - und ZrO <sub>2</sub> Dünnschichten
GI-XRD	D8 Discover (Bruker AXS) Röntgendiffraktometer	Bestimmung des Kristallinitätsgrad sowie Strukturanalyse der mit Hilfe verschiedener Dotanden stabilisierten Kristallphasen ((Abschnitt 3.2 und Kapitel 4)
HT-XRD	D8 Discover (Bruker AXS) Röntgendiffraktometer Hochtemperaturerweiterung	In situ Beobachtung der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Dotierung (Abschnitt 3.2)
XRR	D8 Discover (Bruker AXS) Röntgendiffraktometer	Analyse der Schichtdicke und der Dichte im Zuge der ALD-Pozessentwicklung (Abschnitt A.3)
XPS	VeraFlex (ReVera) Röntgenphotoelektronenspektrometer	Zusammensetzungsanalyse im Zuge der ALD-Pozessentwicklung (Abschnitt 3.2)
SIMS	IMS Wf (Cameca) Sektorfeld Sekundärionen-Massenspektrometer	Zusammensetzungsanalyse im Zuge der ALD-Pozessentwicklung (Abschnitt 3.2)
RBS	Eigenbau (Rossendorf) RUTHERFORD-Rückstreu- Spektrometer	Zusammensetzungsanalyse im Zuge der ALD-Pozessentwicklung (Abschnitt 3.2)
TEM	Tecnai (FEI) Transmissionselektronenmikroskop	Analyse der Schichtdicke und des Kristallinitätsgrads im Zuge der MFM-Kondensator und MFIS-FET Charakterisierung (Kapitel 4 und 5)
REM	S-5000 (Hitachi) Rasterelektronenmikroskop	begleitende Analytik bei der Bauelementfertigung (Abschnitt A.3)
AFM	X3D 3-D (Veeco) Rasterkraftmikroskop	Analyse der Oberflächenmorphologie und des Kristallinitätsgrads im Zuge der ALD-Pozessentwicklung (Abschnitt 3.2)
SE	Spectra FX100 (KLA Tencor) Spektralellipsometer	Analyse der Schichtdicke im Zuge der ALD-Pozessentwicklung (Abschnitt 3.2 und A.3)

**Tabelle A.2:** Eingesetzte, elektrische Charakterisierungsmethoden.

Methode	Beschreibung	Einsatz bezüglich der dotierten HfO <sub>2</sub> - und ZrO <sub>2</sub> -Dünnschichten
C-V	Agilent E4980A LCR-Meter	Kapazitätsbestimmung und Charakterisierung des ferroelektrischen C-V-Hystereseverhaltens (Abschnitt 3.2 und Kapitel 4)
I-V	Keithley 4200 Parameteranalysator	Leckstromcharakterisierung und -optimierung im Zuge der ALD-Prozessentwicklung (Abschnitt 3.2 und Kapitel 4)
P-V	<u>Eigenbau:</u> - Agilent 33250A Pulsgenerator - Tektronix TDS7154B Oszilloskop	Charakterisierung der wichtigsten ferroelektrischen Kenngrößen P <sub>r</sub> , P <sub>s</sub> und E <sub>c</sub> sowie der Zyklenfestigkeit und der Temperaturabhängigkeit (Kapitel 4, MFM-Kondensator)
DBLI	Eigenbau (RWTH-Aachen) Double Beam Laser Interferometer	Elektromechanische Charakterisierung (Kapitel 4, MFM-Kondensator)
PUND	<u>Eigenbau:</u> -Keithley 4200 PG2 Pulsgenerator -2x Keithley 4200 SCP2 Oszilloskop	Datenhaltung und Schaltkinetik (Kapitel 5, MFM-Kondensator)
MFIS-FET Beschaltung	<u>Aufbau 1 (statisch):</u> -Agilent 81110A Pulsgenerator <u>Aufbau 2 (transient):</u> -2 x Keithley 4200 PG2 Pulsgenerator -2 x Keithley 4200 SCP2 Oszilloskop	Analyse der ferroelektrischen Datenhaltung, Schaltkinetik und Zyklenfestigkeit (Kapitel 5, MFIS-FET)

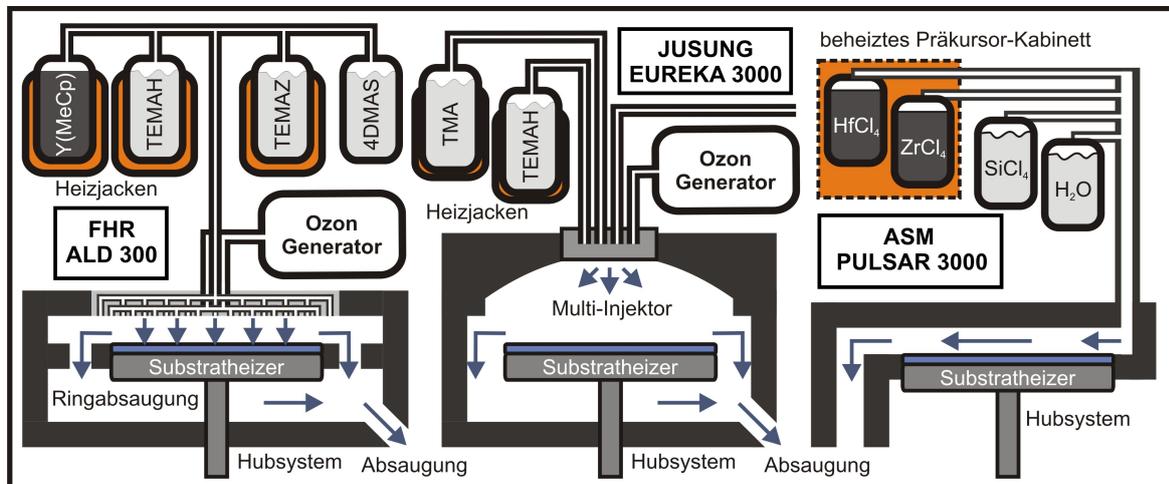
### A.3 Prozessentwicklung der Atomlagenabscheidung

In diesem Anhang wird die kombinierte ALD-Prozessentwicklung der in dieser Arbeit verwendeten Alkyl-, Alkylamid-, Cyclopentadienyl- und Halogenid-Präkursoren und das damit mögliche Aufwachsen in-situ dotierter Dünnschichten beschrieben. Des Weiteren wird eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten und hinsichtlich ihres 300 mm Waferdurchsatzes, Kammerdesigns und ihrer Produktionstauglichkeit sehr unterschiedlichen ALD-Reaktoren gegeben. Spezieller Fokus liegt dabei auf dem Reaktor-Prototypen FHR ALD300<sup>®</sup>, dessen Einführung in eine produktive Fertigungsumgebung ein hohes Maß an zusätzlichen Prozessoptimierungen, mit Blick auf Kontaminationsrisiken und ausreichender Schichthomogenität über den gesamten 300 mm Wafer erforderlich machte. Alle fertigungstechnisch und bezüglich einer Reproduzierbarkeit relevanten, im wissenschaftlichen Kontext dieser Arbeit jedoch sekundären Prozessoptimierungen, sind verkürzt in Tab. A.3 zusammengefasst.

#### Aufbau der ALD-Anlagen

Im Laufe dieser Arbeit kamen für die Erzeugung der HfO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-basierten Dünnschichten verschiedene thermische ALD-Reaktoren zum Einsatz; die Warmwandreaktoren FHR ALD300<sup>®</sup> und Jusung EUREKA 3000<sup>®</sup> sowie der Heißwandreaktor ASM PULSAR 3000<sup>®</sup>.

Die für eine Substratgröße von 300 mm ausgelegten Prozesskammern der drei Reaktoren unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der Bauform ihrer Präkursorgaszuführung und dem damit verbundenen Strömungs- und Sättigungsverhalten der Präkursoren.



**Abbildung A.2:** Schematische Darstellung der verwendeten ALD-Anlagen. Von links nach rechts: die Warmwandreaktoren FHR ALD300<sup>®</sup> und Jusung EUREKA 3000<sup>®</sup> und der Heißwandreaktor ASM PULSAR 3000<sup>®</sup>.

Wie Abb. A.2 im schematischen Querschnitt zeigt, ist die ALD300<sup>®</sup> bezüglich des Gasinlasses mit einer das komplette Substrat überdeckenden Gasdusche ausgestattet, während in der domförmig gewölbten Prozesskammer der EUREKA 3000<sup>®</sup> die Verteilung des Präkursorgases über einen Zentraleinlass erfolgt. Beide Geometrien erlauben im Gegensatz zu dem in der PULSAR 3000<sup>®</sup> eingesetzten Querstromprinzip, der einfachsten Bauform eines ALD-Reaktors, eine weitestgehend homogene, verarmungsfreie Verteilung des Präkursorgases über den Wafer. Dies ist aufgrund der im Folgenden näher beschriebenen Abweichungen vom idealen, selbstlimitierten Schichtwachstum speziell für die konforme Beschichtung aufwendiger Geometrien entscheidend. Nichtsdestotrotz wird die PULSAR 3000<sup>®</sup> Prozesskammer weltweit für die ALD von hoch- $\epsilon$  Gatedielektrika in der Fertigung eingesetzt. Auf planaren Strukturen liefert sie eine ausreichend gute Schichtdickenhomogenität und erreicht aufgrund des geringen Kammervolumens und den damit möglichen kurzen Präkursorinlass- und Spülzeiten einen hohen Waferdurchsatz (vgl. 10 nm HfO<sub>2</sub>: PULSAR 3000<sup>®</sup> ~ 20 Minuten / ALD 300<sup>®</sup> ~ 2 Stunden).

Die Überführung der Präkursoren in die Gasphase erfolgte im Falle der an ALD 300<sup>®</sup> und EUREKA 3000<sup>®</sup> eingesetzten Alkyl-, Alkylamid- und Cyclopentadienyl-Präkursoren mit Hilfe Argon durchflossener und entsprechend dem jeweiligen Dampfdruck temperierter Bubbler-systeme<sup>4</sup> (siehe auch Tab. A.3). Mit Ausnahme des im Bubblerbetrieb einsetzbaren Siliziumtetrachlorids wurden für die hochschmelzenden Halogenid-Präkursoren die mit Stickstoff durchflossenen Feststoffverdampfer der PULSAR 3000<sup>®</sup> eingesetzt. Das Oxidationsmittel liefert in ALD300<sup>®</sup> und EUREKA 3000<sup>®</sup> ein Ozongenerator, in PULSAR 3000<sup>®</sup> ein temperierter Wasserbubbler.

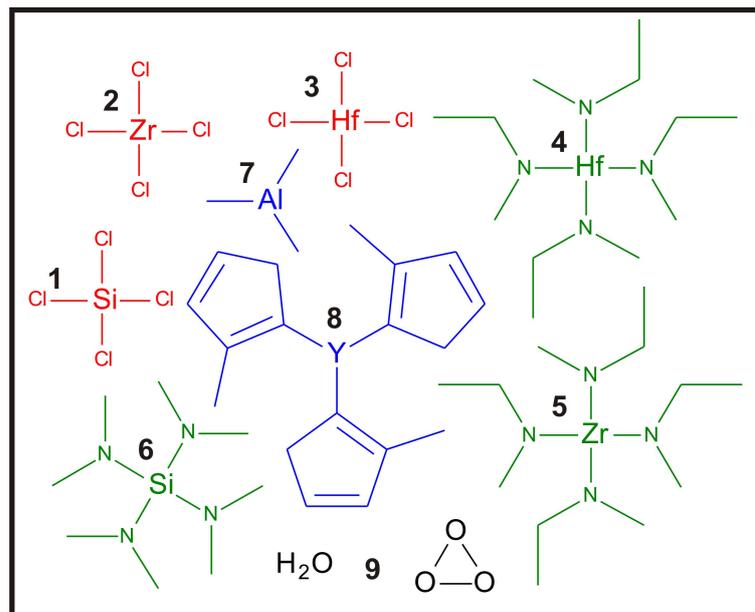
<sup>4</sup>engl. Bezeichnung einer Präkursorquelle in der der flüssige oder in Lösung gebrachte Präkursor durch eingeleitete Inertgasbläschen in die Gasphase überführt wird. Der deutsche Begriff Dampfdrucksättiger ist in diesem Zusammenhang wenig gebräuchlich.

## Präkursoren und Prozessparameter

Die Alkylamide TEMAH und TEMAZ zählen zu den am häufigsten verwendeten metallorganischen ALD-Präkursoren. Sie bilden die Basis der in dieser Arbeit untersuchten Si:HfO<sub>2</sub>, Al:HfO<sub>2</sub>, Y:HfO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Schichtsysteme.

Die Prozessentwicklung des, ebenfalls zur großen Gruppe der Alkylamid-Präkursoren gehörenden und ausschließlich zur Dotierung des Si:HfO<sub>2</sub>-System eingesetzten Siliziumpräkursors 4DMAS wurde aufgrund seiner eingeschränkten ALD-Tauglichkeit direkt im Zielsystem Si:HfO<sub>2</sub> durchgeführt (Abschnitt 3.2.1). Die Prozessentwicklung des neuartigen, zur Abscheidung des Y:HfO<sub>2</sub> Systems verwendeten Y(MeCp)<sub>3</sub> Präkursors wird aus vergleichbaren Gründen ebenfalls erst in Abschnitt 3.2.1 behandelt. Unerwähnt bleibt die Prozessentwicklung des breit angewendeten und nahezu idealen ALD-Präkursors TMA, der bei der Qualifikation der ALD-Anlagen sowie bei der Dotierung des Al:HfO<sub>2</sub> Systems zum Einsatz kam.

Zusätzlich zu diesen metallorganischen Präkursorsystemen wurde für die Abscheidung der Si:HfO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Schichten auch eine gänzlich kohlenstofffreie, inorganische Präkursorchemie eingesetzt. Dabei kamen die Metallhalogenide Hafnium-, Zirconium- und Siliziumtetrachlorid zum Einsatz. Eine Übersicht der Strukturformeln dieser und aller anderen verwendeten Präkursoren ist in Abb. A.3 gegeben.

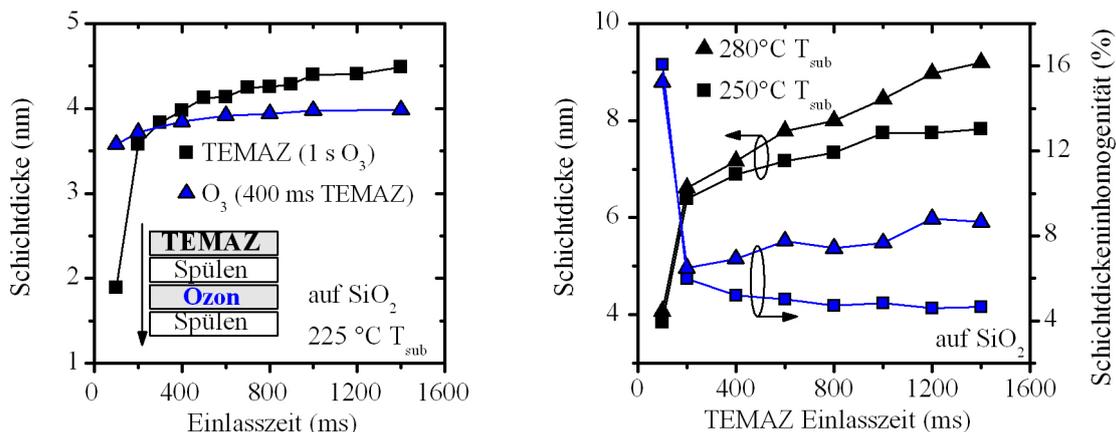


**Abbildung A.3:** Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten ALD-Präkursoren Siliziumtetrachlorid (1), Zirconiumtetrachlorid (2), Hafniumtetrachlorid (3), Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (4), Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium (5), Tetrakis(dimethylamino)silan (6), Trimethylaluminium (7), Tris(methylcyclopentadienyl)yttrium (8) und der Oxidationsmittel Wasser und Ozon (9).

Bei der Bereitstellung eines ALD-Prozesses ist die, das Verfahren auszeichnende, Selbstlimitation des Wachstumsprozesses zentraler Optimierungsparameter und steht daher bei allen Prozessvariationen im Vordergrund. Nur so kann die konformale Beschichtung aufwendiger Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen garantiert werden. Für die Prozessentwicklung auf planaren Substraten bedeutet dies, dass in einem bestimmten Temperaturbereich, dem sogenannten ALD-Fenster, eine weitestgehend konstante GPC vorherrscht und dies vor allem auch dann wenn ein Präkursor- bzw. Oxidationsmittelüberangebot vorliegt.

Dieses selbstlimitierte und damit von einer Überdosis der Reaktanten unabhängige Schichtwachstum zeigt sich am deutlichsten mit steigender Einlasszeit des Präkursors. Abb. A.4 (links) zeigt beispielhaft für alle verwendeten Präkursoren das anhand des  $\text{ZrO}_2$ -Schichtwachstums ablesbare Sättigungsverhalten für TEMAZ. Öffnet man die ALD-Ventile des Bubblera nur kurz, in diesem Fall für weniger als 400 ms, wird nicht genug Präkursor in die Gasphase überführt bzw. erreicht die Waferoberfläche. Folglich werden nicht alle reaktiven Stellen auf der Oberfläche besetzt und die maximale Wachstumsrate wird nicht erreicht. Längere Pulse hingegen führen zu einem Überangebot des Präkursors, erhöhen aber aufgrund der nun bereits voll besetzten und damit passivierten Oberfläche die Wachstumsrate nicht weiter.

Von einer Pulszeitvariation der Ozon-Einlasszeit ist ein vergleichbarer Verlauf zu erwarten, da eine bei zu kurzen Ozon-Einlasszeiten nur unvollständig oxidierte und damit stellenweise weiterhin passivierte Oberfläche nicht genug reaktive Stellen bietet, um maximales Schichtwachstum zu gewährleisten. Dementsprechend zeigt auch die ebenfalls in Abb. A.4 (links) dargestellte Variation der Ozonpulszeit saturierendes Verhalten. Für die hier gewählte Ozonkonzentration von  $250 \text{ g/cm}^3$  ist jedoch selbst bei der technisch limitierten, minimalen Pulszeit von 30 ms erst eine schwach ausgeprägte Untersättigung festzustellen.



**Abbildung A.4:** Sättigung des  $\text{ZrO}_2$ -Schichtwachstums in Abhängigkeit von der TEMAZ- und Ozon-Einlasszeit während eines ALD-Zyklus (links). Temperaturabhängigkeit des Präkursor-Sättigungsverhalten am Beispiel des  $\text{ZrO}_2$ -Schichtwachstums mit TEMAZ (rechts).

Bei langen Präkursorpulszeiten werden jedoch selbst bei planaren Wachstumsversuchen Abweichungen vom Verhalten eines idealisierten ALD-Prozesses sichtbar. Trotz der aus dem Blickwinkel der Oberflächenbesetzung in Sättigung übergehenden Wachstumsrate, ist ein weiterer Anstieg der Schichtdicke mit zunehmendem Präkursorangebot zu beobachten (Abb. A.4, rechts). Die für die thermisch aktivierte Chemisorption notwendige Reaktortemperatur hat immer auch eine Destabilisierung des Präkursormoleküls zur Folge, so dass bereits vor dem Einlass des Oxidationsmittels fehlende Liganden die Passivierung der Oberfläche aufheben und Angriffsfläche für weitere Präkursormoleküle bieten. Wie Abb. A.4 (rechts) weiter zeigt, wird dieses Verhalten mit steigender Temperatur entsprechend verstärkt und führt letztendlich zum Verlust der für ALD-Prozesse geforderten Eigenschaften eines selbstlimitierten Schichtwachstums und der damit verbundenen konformen Kantenbedeckung.

Ein weiteres Indiz für das nun unkontrollierte Schichtwachstum liefert die ebenfalls in Abb. A.4 (rechts) dargestellte Schichtdickeninhomogenität über das Substrat. Mit der Aufhebung der Selbstlimitation des Wachstumsprozesses erhält diese, ähnlich einem CVD-Prozess,

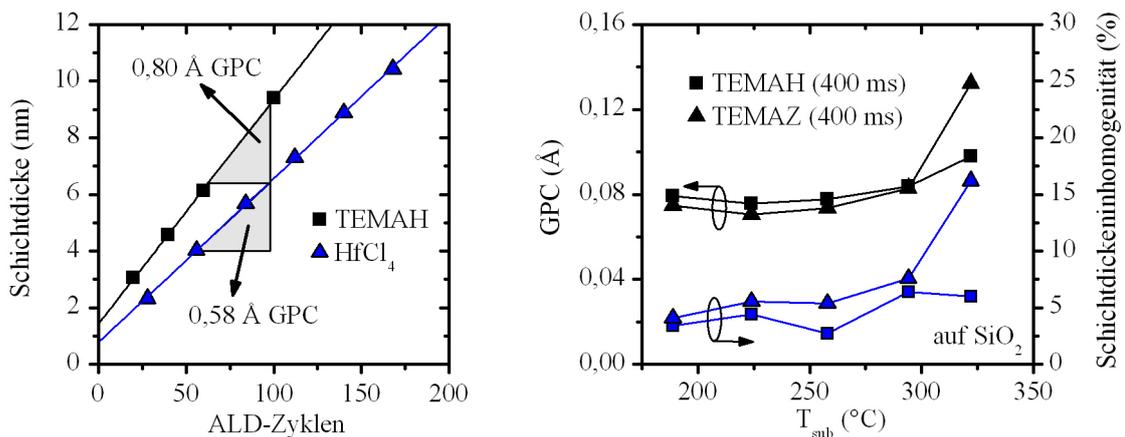
eine strömungsabhängige Komponente und kann selbst unter Verwendung einer symmetrischen Gasdusche wie im Fall der ALD300<sup>®</sup> nicht mehr ausreichend kontrolliert werden.

Eine Präkursorpulszeit nahe der Untersättigung bietet zwar die Möglichkeit das Präkursorüberangebot und die damit verbundenen Effekte zu minimieren, ist aus praktischer Sicht aber äußerst riskant. Eine uneingeschränkte Prozessstabilität wäre aufgrund sich ändernder Präkursorfüllstände, Substratoberflächen und etwaiger Temperaturdrifts nicht mehr gewährleistet.

Eine weitere Möglichkeit diese nicht idealen, thermisch beschleunigten Anteile der ALD zu unterdrücken, ist eine Prozessführung am unteren Ende des ALD-Fensters. Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, ist eine Reduktion der Prozesstemperatur jedoch mit Blick auf den Verunreinigungsgrad der resultierenden Schicht und den damit verbundenen elektrischen Eigenschaften nicht zielführend.

Die Ermittlung des Schichtwachstums erfolgt über die lineare Anpassung der über den ALD-Zyklen aufgetragenen Schichtdicke. Diese Vorgehensweise ermöglicht es systematische Fehler aufgrund von Grenzflächen, Inkubationszeiten oder unzureichend genauer Ellipsometer-Simulationsmodelle weitestgehend zu vermeiden. Abb. A.5 (links) zeigt exemplarisch die Extraktion der Wachstumsrate des TEMAH bei 190 °C bzw. des HfCl<sub>4</sub> bei 300 °C T<sub>sub</sub>. Die in Tab. A.3 zusammengefassten Wachstumsraten sind dabei in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur typischerweise erreichten Schichtwachstum pro ALD-Zyklus von ca. 0,5 Å im Fall der Halogenide [206, 254] und 0,8 Å im Fall der Alkylamide [211, 254]. Die Tendenz zu einer leicht erhöhten GPC des HfCl<sub>4</sub> gegenüber dem ZrCl<sub>4</sub> kann auch hier beobachtet werden.

Da für das Aufwachsen auf SiO<sub>2</sub> weder für TEMAH noch für HfCl<sub>4</sub> mit einer Inkubationszeit zu rechnen ist [254], ist die nicht durch den Nullpunkt verlaufende lineare Regression in Abb. A.5 (links) vorwiegend auf die SiO<sub>2</sub>- Grenzfläche zwischen Silizium und HfO<sub>2</sub> zurückzuführen. Der Ordinatenabschnitt als Maß für die Grenzflächendicke bleibt allerdings aufgrund des von reinem HfO<sub>2</sub> ausgehenden Ellipsometer-Schichtmodells quantitativ fehlerbehaftet.



**Abbildung A.5:** (links) Ermittlung des Schichtwachstums pro ALD-Zyklus über die lineare Regression einer Schichtdickenstaffel; hier gezeigt am Beispiel des TEMAH und HfCl<sub>4</sub> Präkursors bei 190 °C bzw. 300 °C T<sub>sub</sub>. (rechts) Eingrenzung des ALD-Fensters der Präkursoren TEMAH und TEMAZ anhand des Schichtwachstums pro ALD-Zyklus und der Schichtdickeninhomogenität über dem Wafer bei verschiedenen T<sub>sub</sub>.

Die Aufzeichnung des ALD-Fensters der Präkursoren, das heißt die Bestimmung des Temperaturbereichs in dem weitestgehend ideales ALD-Wachstum vorliegt, erfordert die Ermittlung der Wachstumsrate bei verschiedenen Substrattemperaturen. Die Gegenüberstellung von

TEMAH und TEMAZ in Abb. A.5 (rechts) zeigt eine für TEMAZ bereits deutlich ansteigende Wachstumsrate für Substrattemperaturen größer 280 °C. Die ebenfalls ansteigende Schichtdickeninhomogenität deutet darauf hin, dass bereits ein großer Anteil der Präkursormoleküle thermisch zersetzt oder beschädigt ist und daher nicht mehr in der Lage ist einen selbstlimitierten Wachstumsprozess zu gewährleisten. Die bei maximaler Substrattemperatur von 325 °C weniger stark erhöhte Wachstumsrate und stabile Schichtdickeninhomogenität im Falle des TEMAH Präkursor bestätigt die höhere thermische Stabilität des TEMAH- gegenüber dem TEMAZ-Komplexmolekül [398].

Alle auf Basis dieser Vorgehensweise ermittelten anlagen- und präkursorspezifischen Prozessparameter sind in Tab. A.3 zusammengefasst. Gasflüsse, Spülzeiten und Prozessdrücke sind dabei in erster Linie bezüglich Durchsatz, Partikelniveau und Schichtdickenhomogenität optimiert worden.

**Tabelle A.3:** Prozessparameter der verwendeten ALD-Anlagen für den Einsatz der verschiedenen Präkursoren. (GD - Gasdusche, ZE - Zentraleinlass, QS - Querstrom)

	HfO <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub>		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	TEMAH ALD300	Eureka ALD300	HfCl <sub>4</sub> PULSAR	TEMAZ ALD300	ZrCl <sub>4</sub> PULSAR	4DMAS ALD300	PULSAR	PULSAR	ALD300	ALD300	Eureka
Gasverteilung	GD	ZE	QS	GD	QS	GD	QS	GD	GD	GD	ZE
Präkursorpulszeit (s)	0,4-1,4	1	0,75	0,4-1,4	0,75	0,4	0,05	6	0,03	1	1
Oxidant	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>
Oxidant-Pulszeit (s)	1-4	3	0,5	1-4	0,5	1	0,5	4	0,2	2	2
Spülgas	Ar	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	Ar	Ar	Ar
Spülzeit (s) (Präkursor/Ozon)	8 / 8	20 / 20	3/3	8 / 8	3/3	8 / 8	3/3	10 / 10	8 / 8	20 / 20	20 / 20
Spülfluss (sccm)	2500	500	1300	2500	1300	2500	1300	2500	2500	500	500
Trärgasfluss (sccm)	500	300	325	500	325	500	325	500	500	50	50
Prozessdruck (mbar)	1	1.3	3	1	3	1	3	1	1	1.3	1.3
Temperatur	90	60	175	90	175	40	30	130	20	RT	RT
Präkursorquelle (°C)	295	280	300	266	300	295	300	280	295	280	280
Temperatur Substrat (°C)	0,84	0,8-0,9	0,58	0,75	0,49	k. A.	k. A.	0,3	1	1,2	1,2
GPC (Å)											
ALD-Fenster:											
obere Grenze (°C)	275-320 [111, 211, 399]		>600 [400]	300 [401]	600 [402]	>400 [204]	525 [205]	400 [209]	300 [403]		
untere Grenze (°C)	150-200 [111, 211, 399]		<200 [400]	<150 [401]	180 [402]	400 [204]	325 [205]	200 [209]	170 [403]		



# B Anhang zur Dissertation

## B.1 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit sowohl technisch, als auch moralisch unterstützt haben. Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Thomas Mikolajick für die Betreuung der Arbeit und viele hilfreiche Diskussionen bedanken. Herrn Prof. Frey gilt mein Dank für die Vermittlung der Promotionsstelle am Fraunhofer CNT sowie für die Begleitung der Arbeit und die Übernahme der Zweitgutachterfunktion. Beiden danke ich aber vor allem für ihre Zuversicht.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Tim S. Böске für seine herausragenden Pionierarbeiten auf dem in dieser Arbeit thematisierten Gebiet. Ich bedanke mich für die leider kurze, aber für mich umso lehrreichere gemeinsame Zeit im Rahmen der Qimonda / Fraunhofer CNT Forschungsk Kooperation. Ich möchte mich an dieser Stelle für die respektvolle Zusammenarbeit im Rahmen seiner, als auch im Rahmen meiner eigenen Doktorarbeit bedanken.

Mein tief empfundener Dank gilt Patrick Polakowski, Stefan Riedel, Raik Hoffmann, Wenke Weinreich, Stefan Müller und Ekaterina Yurchuk für die große Unterstützung während der Durchführung der Doktorarbeit, für zahlreiche Diskussionen, und vor allem für ihre Kollegialität und Freundschaft. Patrick Polakowski danke ich im besonderen Maße für seinen hohen Arbeitseinsatz im Rahmen gemeinsamer Forschungsprojekte. Ohne diese zeitliche Entlastung wäre eine Fertigstellung dieser Arbeit für mich nicht möglich gewesen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Uwe Schröder für die Koordination der Forschungsprojekte und für die kontinuierliche Sicherstellung einer Finanzierung dieser Forschungsvorhaben bedanken. Nur so war eine Weiterführung dieses spannenden Teilmenggebietes auch nach Ausscheiden der insolventen Qimonda AG möglich.

Insgesamt gilt mein Dank jedoch allen Mitarbeitern, Führungskräften und auch ehemaligen Mitarbeitern des Fraunhofer CNT, der NaMLab GmbH, und der Qimonda AG. Ich bedanke mich für die große Unterstützung, die zahlreichen Hilfestellungen und Ratschläge, die diese Arbeit erst möglich gemacht haben. Vor allem für die unkomplizierte und freundschaftliche Zusammenarbeit auf allen Ebenen möchte ich mich herzlich bedanken.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Familie und engen Freunden, die mir mit unvergleichlichem Einsatz dabei geholfen haben auch schwere persönliche Zeiten während der Fertigstellung dieser Arbeit zu überstehen. Speziell danke ich meiner Lebensgefährtin Nadine Schüler und unseren beiden Töchtern Ida und Ella für die nötige Kraft die sie mir gegeben haben um dieses Ziel zu erreichen.

## B.2 Publikationsliste

### Zeitschriftenaufsätze

1. MARTIN, D., J. MÜLLER, T. SCHENK, T.M. ARRUDA, A. KUMAR, E. STRELCOV, E. YURCHUK, S. MÜLLER, D. POHL, U. SCHRÖDER, S.V. KALININ, T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in Si-doped HfO<sub>2</sub> revealed: a binary lead-free ferroelectric*. In: *Advanced Materials* 26 (48), S. 8198-8202 (2014).
2. YURCHUK, E., J. MÜLLER, J. PAUL, T. SCHLÖSSER, D. MARTIN, R. HOFFMANN, S. MÜLLER, S. SLESAZECK, U. SCHRÖDER, R. BOSCKE, R. VAN BENTUM, T. MIKOLAJICK: *Impact of scaling on the performance of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric field effect transistor*. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 61 (11), S. 3699–3706 (2014).
3. MIKOLAJICK, T., S. MÜLLER, T. SCHENK, E. YURCHUK, S. SLESAZECK, U. SCHRÖDER, S. FLACHOWSKY, R. VAN BENTUM, S. KOLODINSKI, P. POLAKOWSKI, J. MÜLLER: *Doped hafnium oxide - an enabler for ferroelectric field effect transistors*. In: *Advances in Science and Technology* 95, S. 135-145 (2014).
4. SCHRÖDER, U., E. YURCHUK, J. MÜLLER, D. MARTIN, T. SCHENK, C. ADELMANN, M. POPOVICI, S.V. KALININ, T. MIKOLAJICK: *Impact of different dopants on the switching properties of ferroelectric hafniumoxide*. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (8S1), S. 08LE02 (2014).
5. LAGGER, P., P. STEINSCHIFTER, M. REINER, M. STADTMÜLLER, G. DENIFL, A. NAUMANN, J. MÜLLER, L. WILDE, J. SUNDQVIST, D. POGANY, C. OSTERMAIER: *Role of the dielectric for the charging dynamics of the dielectric/barrier interface in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> based metal-insulator-semiconductor structures under forward gate bias stress*. In: *Appl. Phys. Lett.* 105 (3), S. 033512 (2014).
6. MÜLLER, S., J. MÜLLER, R. HOFFMANN, E. YURCHUK, T. SCHLÖSSER, R. BOSCHKE, J. PAUL, M. GOLDBACH, T. HERRMANN, A. ZAKA, U. SCHÖDER, T. MIKOLAJICK: *From MFM capacitors toward ferroelectric transistors: endurance and disturb characteristics of HfO<sub>2</sub>-based FeFET devices*. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 60 (12), S. 4199–4205 (2013).
7. ZHOU, D., J. XU, J. MÜLLER, U. SCHRÖDER: *Ferroelectric and antiferroelectric properties of Si-doped HfO<sub>2</sub> thin films*. In: *Acta Phys. Sin.* 63 (11), S. 117703 (2014).
8. SCHRÖDER, U., S. MÜLLER, J. MÜLLER, E. YURCHUK, D. MARTIN, C. ADELMANN, T. SCHLÖSSER, R. VAN BENTUM, T. MIKOLAJICK: *Hafnium oxide based CMOS compatible ferroelectric materials*. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2 (4), S. N69 (2013).
9. MÜLLER, S., J. MÜLLER, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Reliability characteristics of ferroelectric Si:HfO<sub>2</sub> thin films for memory applications*. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 13 (1), S. 93–97 (2013).
10. YURCHUK, E., J. MÜLLER, S. KNEBEL, J. SUNDQVIST, A.P. GRAHAM, T. MELDE, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Impact of layer thickness on the ferroelectric behaviour of silicon doped hafnium oxide thin films*. In: *Thin Solid Films* 533, S. 88–92 (2013).
11. ZHOU, D., J. XU, Q. LI, Y. GUAN, F. CAO, X. DONG, J. MÜLLER, T. SCHENK, U. SCHRÖDER: *Wake-up effects in Si-doped hafnium oxide ferroelectric thin films*. In: *Appl. Phys. Lett.* 103 (19), S. 192904 (2013).
12. MARTIN, D., E. YURCHUK, S. MÜLLER, J. MÜLLER, J. PAUL, J. SUNDQVIST, S. SLESAZECK, T. SCHLÖSSER, R. VAN BENTUM, M. TRENTZSCH, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Downscaling ferroelectric field effect transistors by using ferroelectric Si-doped HfO<sub>2</sub>*. In: *Solid-State Electronics* 88, S. 65–68 (2013).
13. MARTIN, D., M. GRUBE, W. WEINREICH, J. MÜLLER, W.M. WEBER, U. SCHRÖDER, H. RIECHERT, T. MIKOLAJICK: *Mesoscopic analysis of leakage current suppression in ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nano-laminates*. In: *J. Appl. Phys.* 113 (19), S. 194103 (2013).

14. MÜLLER, J., T.S. BÖSCKE, U. SCHRÖDER, R. HOFFMANN, T. MIKOLAJICK, L. FREY: *Nanosecond polarization switching and long retention in a novel MFIS-FET based on ferroelectric HfO<sub>2</sub>*. In: IEEE Electron Dev. Lett. 33 (2), S. 185 (2012).
15. MÜLLER, S., S.R. SUMMERFELT, J. MÜLLER, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Ten-nanometer ferroelectric Si:HfO<sub>2</sub> films for next-generation FRAM capacitors*. In: IEEE Electron Dev. Lett. 33 (9), S. 1300–1302 (2012).
16. MÜLLER, J., T.S. BÖSCKE, U. SCHRÖDER, S. MÜLLER, D. BRÄUHAUS, U. BÖTTGER, L. FREY, T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in Simple Binary ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>*. In: Nano Letters 12 (8), S. 4318–4323 (2012).
17. MÜLLER, S., J. MÜLLER, A. SINGH, S. RIEDEL, J. SUNDQVIST, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Incipient ferroelectricity in Al-Doped HfO<sub>2</sub> thin films*. In: Adv. Funct. Mater. 22 (11), S. 2412–2417 (2012).
18. OLSEN, T., U. SCHRÖDER, S. MÜLLER, A. KRAUSE, D. MARTIN, A. SINGH, J. MÜLLER, M. GEIDEL, T. MIKOLAJICK: *Co-sputtering yttrium into hafnium oxide thin films to produce ferroelectric properties*. In: Appl. Phys. Lett. 101 (8), S. 082905 (2012).
19. ZHOU, D., J. MÜLLER, J. XU, S. KNEBEL, D. BRÄUHAUS, U. SCHRÖDER: *Insights into electrical characteristics of silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films*. In: Appl. Phys. Lett. 100 (8), S. 82905 (2012).
20. WEINREICH, W., L. WILDE, J. MÜLLER, J. SUNDQVIST, E. ERBEN, J. HEITMANN, M. LEMBERGER, A.J. BAUER: *Structural properties of as deposited and annealed ZrO<sub>2</sub> influenced by atomic layer deposition, substrate, and doping*. In: J. Vac. Sci. Technol. A 31 (1), S. 01A119 (2012).
21. MÜLLER, J., U. SCHRÖDER, T.S. BÖSCKE, I. MÜLLER, U. BÖTTGER, L. WILDE, J. SUNDQVIST, M. LEMBERGER, P. KÜCHER, T. MIKOLAJICK, L. FREY: *Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide*. In: J. Appl. Phys. 110 (11), S. 114113 (2011).
22. D. MARTIN, D., M. GRUBE, W. WEINREICH, J. MÜLLER, L. WILDE, E. ERBEN, W.M. WEBER, J. HEITMANN, U. SCHRÖDER, THOMAS MIKOLAJICK, H. RIECHERT: *Macroscopic and microscopic electrical characterizations of high-k ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> metal-insulator-metal structures*. In: J. Vac. Sci. Technol. B 29 (1), S. 01AC02-01AC02 (2011).
23. MÜLLER, J., T.S. BÖSCKE, D. BRÄUHAUS, U. SCHRÖDER, U. BÖTTGER, J. SUNDQVIST, P. KÜCHER, T. MIKOLAJICK, L. FREY: *Ferroelectric Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films for nonvolatile memory applications*. In: Appl. Phys. Lett. 99 (11), S. 112901 (2011).
24. BÖSCKE, T.S., J. MÜLLER, D. BRÄUHAUS, U. SCHRÖDER, U. BÖTTGER: *Ferroelectricity in hafnium oxide thin films*. In: Appl. Phys. Lett. 99 (10), S. 102903 (2011).
25. BÖSCKE, T.S., S. TEICHERT, D. BRÄUHAUS, J. MÜLLER, U. SCHRÖDER, U. BÖTTGER, T. MIKOLAJICK: *Phase transitions in ferroelectric silicon doped hafnium oxide*. In: Appl. Phys. Lett. 99 (11), S. 112904 (2011).
26. MÜLLER, J., T.S. BÖSCKE, U. SCHRÖDER, M. REINICKE, L. OBERBECK, D. ZHOU, W. WEINREICH, P. KÜCHER, M. LEMBERGER, L. FREY: *Improved manufacturability of ZrO<sub>2</sub> MIM capacitors by process stabilizing HfO<sub>2</sub> addition*. In: Microelectron. Eng. 86 (7-9), S. 1818–1821 (2009).
27. WEINREICH, W., R. REICHE, M. LEMBERGER, G. JEGERT, J. MÜLLER, L. WILDE, S. TEICHERT, J. HEITMANN, E. ERBEN, L. OBERBECK, U. SCHRÖDER, A.J. BAUER, H. RYSSSEL: *Impact of interface variations on J-V and C-V polarity asymmetry of MIM capacitors with amorphous and crystalline Zr<sub>(1-x)</sub>AlxO<sub>2</sub> films*. In: Microelectron. Eng. 86 (7-9), S. 1826–1829 (2009).

## Ausgewählte Beiträge auf internationalen Konferenzen

1. MÜLLER, J. (eingeladen), P. POLAKOWSKI, S. MÜLLER, E. YURCHUK, T. MIKOLAJICK: *Ferroelectric hafnium oxide: A game changer?*. In: Nonvolatile Memory Technology Symposium (NVMTS), Jeju, Korea, in Druck (2014)
2. MÜLLER, J. (eingeladen), P. POLAKOWSKI, S. MÜLLER, T. MIKOLAJICK: *Ferroelectric HfO<sub>2</sub>-based materials and devices: Assessment of current status and future prospects*. In: ECS Meeting Abstracts (31), Cancun, Mexiko, S. 2115 (2014) / ECS Trans. 64 (8), S. 159–168 (2014)
3. MIKOLAJICK, T. (eingeladen), S. MÜLLER, T. SCHENK, E. YURCHUK, S. SLESAZECK, U. SCHRÖDER, S. FLACHOWSKY, R. VAN BENTUM, S. KOLODINSKI, P. POLAKOWSKI, J. MÜLLER: *Doped Hafnium Oxide - An enabler for ferroelectric field effect transistors*. In: 13<sup>th</sup> International Conference on Modern Materials and Technologies (SIMTEC), Montecatini Terme, Italien, zur Veröffentlichung angenommen (2014).
4. POLAKOWSKI, P., S. RIEDEL, W. WEINREICH, M. RUDOLF, J. SUNDQVIST, K. SEIDEL, J. MÜLLER: *Ferroelectric deep trench capacitors based on Al:HfO<sub>2</sub> for 3D nonvolatile memory Applications*. In: 6<sup>th</sup> IEEE International Memory Workshop (IMW), Taipei, Taiwan, zur Veröffentlichung angenommen (2014).
5. YURCHUK, E., S. MÜLLER, D. MARTIN, S. SLESAZECK, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK, J. MÜLLER, J. PAUL, R. HOFFMANN, J. SUNDQVIST, T. SCHLÖSSER, R. BOSCHKE, R. VAN BENTUM, M. TRENTZSCH: *Origin of the endurance degradation in the novel HfO<sub>2</sub>-based 1T ferroelectric non-volatile memories*. In: IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS), Waikoloa, USA, zur Veröffentlichung angenommen (2014).
6. SCHRÖDER, U. (eingeladen), E. YURCHUK, J. MÜLLER, D. MARTIN, T. SCHENK, C. ADELMANN, S.V. KALININ, U. BÖTTGER, A. KERSCH, AND T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in doped hafnium oxide*. In: International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/IWATMD/PFM), State College, USA, S. 290 (2014).
7. SUNDQVIST, J. (eingeladen), W. WEINREICH, J. MÜLLER, S. RIEDEL, K. SEIDEL, P. POLAKOWSKI, M. CZERNOHORSKY: *High-k devices by ALD for semiconductor applications*. In: 12th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD), Helsinki, Finland, S. 28 (2014).
8. MÜLLER, J. (eingeladen), T.S. BÖSCKE, S. MÜLLER, E. YURCHUK, P. POLAKOWSKI, J. PAUL, D. MARTIN, T. SCHENK, K. KHULLAR, A. KERSCH, W. WEINREICH, S. RIEDEL, K. SEIDEL, A. KUMAR, T.M. ARRUDA, S.V. KALININ, T. SCHLÖSSER, R. BOSCHKE, R. VAN BENTUM, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories*. In: IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), Washington D.C., USA, S. 10.8.1 - 10.8.4 (2013).
9. MÜLLER, S., J. MÜLLER, A. ZAKA, T. HERRMANN, E. YURCHUK, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Performance investigation and optimization of Si:HfO<sub>2</sub> FeFETs on a 28 nm bulk technology*. In: IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric and Workshop on the Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM), Prag, Tschechische Republik, S. 248–251 (2013).
10. SCHRÖDER, U. (eingeladen), E. YURCHUK, J. MÜLLER, S. MÜLLER, S. SLESAZECK, D. MARTIN, T. SCHLÖSSER, R. VAN BENTUM, T. MIKOLAJICK: *Non-volatile data storage in HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric FETs*. In: 2013 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices – Science and Technology (IWDTF), Tokyo, Japan, S. 129 (2013).
11. BÖTTGER, U., I. MÜLLER, J. MÜLLER, U. SCHRÖDER: *Temperature-dependent characterization of hafnium oxide based ferroelectric ultra-thin films*. In: Frontiers in Electronic Materials: Correlation Effects and Memristive Phenomena - A Nature Conference, Aachen, Deutschland, S. 413–414 (2012).

12. MIKOLAJICK, T., U. SCHRÖDER, J. MÜLLER, S. MÜLLER, S. SLESAZECK: *CMOS compatible ferroelectric materials based on hafnium oxide*. In: *Frontiers in Electronic Materials: Correlation Effects and Memristive Phenomena - A Nature Conference*, Aachen, Deutschland, S. 409–410 (2012).
13. MARTIN, D., E. YURCHUK, S. MÜLLER, J. MÜLLER, J. PAUL, J. SUNDQVIST, S. SLESAZECK, T. SCHLÖSSER, R. VAN BENTUM, M. TRENTZSCH, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Downscaling ferroelectric field effect transistors by using ferroelectric Si-doped HfO<sub>2</sub>*. In: *IEEE 13<sup>th</sup> International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS)*, Grenoble, Frankreich, S. 195–198 (2012).
14. MÜLLER, J., P. POLAKOWSKI, T. OLSEN, S. MÜLLER, U. SCHRÖDER, J. HEITMANN: *Stabilization of ferroelectric HfO<sub>2</sub>: The impact of mechanical encapsulation*. In: *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg, Frankreich, (2012).
15. MÜLLER, J., E. YURCHUK, T. SCHLOSSER, J. PAUL, R. HOFFMANN, S. MÜLLER, D. MARTIN, S. SLESAZECK, P. POLAKOWSKI, J. SUNDQVIST, M. CZERNOHORSKY, K. SEIDEL, P. KUCHER, R. BOSCHKE, M. TRENTZSCH, K. GEBAUER, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Ferroelectricity in HfO<sub>2</sub> enables nonvolatile data storage in 28 nm HKMG*. In: *Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, Honolulu, USA, S. 25–26 (2012).
16. MÜLLER, S., J. MÜLLER, A. SINGH, S. RIEDEL, J. SUNQVIST, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Paraelectric - antiferroelectric -ferroelectric phase transitions in poly-crystalline Al:HfO<sub>2</sub>-thin films*. In: *12<sup>th</sup> International Conference on Atomic Layer Deposition*, Dresden, Deutschland, (2012).
17. MÜLLER, J., E. YURCHUK, T.S. BÖSCKE, R. HOFFMANN, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK, L. FREY: *Charge trapping in Si:HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric field effect transistors: A fast transient characterization using pulsed Id-Vg methodology*. In: *17<sup>th</sup> Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WODIM)*, Dresden, Deutschland, (2012).
18. MÜLLER, S., E. YURCHUK, J. MÜLLER, S. SLESAZECK, T. SCHLÖSSER, D. MARTIN, R. HOFFMANN, J. PAUL, R. BOSCHKE, R. VAN BENTUM, M. TRENTZSCH, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Applicability of ferroelectric HfO<sub>2</sub> for non-volatile memory-cell arrays*. In: *17<sup>th</sup> Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WODIM)*, Dresden, Deutschland, (2012).
19. SCHRÖDER, U. (eingeladen), E. YURCHUK, J. MÜLLER, S. MÜLLER, S. SLESAZECK, T. SCHLOESSER, M. TRENTZSCH, T. MIKOLAJICK: *Non-volatile data storage in HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric FETs*. In: *12<sup>th</sup> IEEE Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS)*, Singapur, Singapur, (2012).
20. SCHRÖDER, U. (eingeladen), J. MÜLLER, E. YURCHUK, S. MÜLLER, D. MARTIN, S. SLESAZECK, T. MIKOLAJICK: *Hafnium oxide based CMOS compatible ferroelectric materials*. In: *ECS Meeting Abstracts (31)*, Honolulu, USA, S. 2576 (2012) / *ECS Trans. 50 (4)*, S. 15–20 (2013).
21. YURCHUK, E., J. MÜLLER, S. KNEBEL, R. HOFFMANN, T. MELDE, S. MÜLLER, D. MARTIN, S. SLESAZECK, J. SUNDQVIST, R. BOSCHKE, T. SCHLÖSSER, R. BOSCKE, R. VAN BENTUM, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Influence of silicon content, annealing temperature and film thickness on the emergence of ferroelectricity in HfO<sub>2</sub> and its implication on highly scaled Ferroelectric Field Effect Transistors*. In: *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg, Frankreich (2012).
22. YURCHUK, E., J. MÜLLER, R. HOFFMANN, J. PAUL, D. MARTIN, R. BOSCHKE, T. SCHLÖSSER, S. MÜLLER, S. SLESAZECK, R. VAN BENTUM, M. TRENTZSCH, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric field-effect transistors with 260 nm channel length and long data retention*. In: *4<sup>th</sup> IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Mailand, Italien, S. 1–4 (2012).
23. BENNER, F., S. KUPKE, S. JAKSCHIK, E. ERBEN, M. KNAUT, J. MÜLLER, M. ROSE, U. SCHRÖDER, T. MIKOLAJICK: *Dielectric backside passivation improvements by Si-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

- Dielectrics*. In: 11<sup>th</sup> International Conference on Atomic Layer Deposition, Cambridge, USA, (2011).
24. BÖSCKE, T.S., J. MÜLLER, D. BRÄUHAUS, U. SCHRÖDER, U. BÖTTGER: *Ferroelectricity in hafnium oxide: CMOS compatible ferroelectric field effect transistors*. In: IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), Washington D.C., USA, S. 547–550 (2011).
  25. PAUL, J., S. RIEDEL, J. SUNDQVIST, J. MÜLLER, S. WEGE, P. JASCHINSKY, C. HOHLE, V. BEYER, M. RUDOLPH, M. CZERNOHORSKY, P. KÜCHER: *Patterning of deep silicon trenches using an novel ALD ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hardmask concept*. In: Baltic ALD 2010 & GerALD 2, Hamburg, Deutschland, (2010).
  26. SHARIQ, A., K. WEDDERHOFF, J. MÜLLER, S. TEICHERT: *Microstructural characterization of Al doped ZrO<sub>2</sub> MIM capacitor using atom probe tomography*. In: 52<sup>nd</sup> International Field Emission Symposium, Sydney, Australien, (2010).
  27. SUNDQVIST, J., J. MÜLLER, S. RIEDEL, W. WEINREICH, J. PAUL, M. RUDOLPH, M. DRESCHER, P. POLAKOWSKI, A. NAUMANN, M. CZERNOHORSKY, P. KÜCHER: *Precursor, process and materials development for ALD applications in nanoelectronic technologies*. In: 7<sup>th</sup> International Nanotechnology Symposium (NANOFAIR), Dresden, Deutschland, (2010).
  28. MÜLLER, J., T.S. BÖSCKE, U. SCHRÖDER, M. REINICKE, L. OBERBECK, D. ZHOU, W. WEINREICH, P. KÜCHER, M. LEMBERGER, L. FREY: *Improved manufacturability of ZrO<sub>2</sub> MIM capacitors by process stabilizing HfO<sub>2</sub> addition*. In: 16<sup>th</sup> biannual conference of Insulating Films on Semiconductors (INFOS), Cambridge, Großbritannien, (2009).
  29. SCHRÖDER, U. (eingeladen), W. WEINREICH, E. ERBEN, J. MÜLLER: *Detailed correlation of electrical characteristics and breakdown properties to the growth behavior of ALD deposited HfO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-based dielectrics*. In: ECS Meeting Abstracts (23), Wien, Österreich, S. 2050 (2009) / ECS Trans. 25 (4), S. 357–366 (2009).
  30. WEINREICH, W., R. REICHE, M. LEMBERGER, G. JEGERT, J. MÜLLER, L. WILDE, S. TEICHERT, J. HEITMANN, E. ERBEN, L. OBERBECK, U. SCHRÖDER, A.J. BAUER, H. RYSSEL: *Impact of interface variations on J-V and C-V polarity asymmetry of MIM capacitors with amorphous and crystalline Zr<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films*. In: 16<sup>th</sup> biannual conference of Insulating Films on Semiconductors (INFOS), Cambridge, Großbritannien, (2009).
  31. DORNER-REISEL, A., J. MÜLLER, V. KLEMM, S. SCHÖPS, A. LENK, G. SCHMUTZLER, G. IRMER: *Microwave and conventional sintering: Raman spectroscopic and microscopic investigations of Sr-modified Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> piezoceramics*. In: 10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin, Deutschland, (2007).

## B.3 Lebenslauf

Johannes Müller  
geboren am 8. November 1981 in Fürstenfeldbruck  
ledig, zwei Kinder

### Schulbildung

- 09/1988-05/1992 Haimhauser Grundschule in München-Schwabing
- 10/1998–10/1999 Stipendiat des parlamentarischen Patenschafts-Programms des Deutschen Bundestages und des US-Kongress, Dixon, Kalifornien (USA)
- 09/1992-07/2001 Lessing Gymnasium in Köln-Zündorf (Abschluss: Abitur)

### Zivildienst

- 09/2001-07/2002 Zivildienstleistender bei der Lebenshilfe e.V. Ahrensburg bei Hamburg

### Studium

- 10/2002–07/2007 Studium der Angewandten Naturwissenschaft an der TU Bergakademie Freiberg, Vertiefung: Stoffe der Mikroelektronik (Abschluss: Diplom, ausgezeichnet mit der Georgius-Agricola-Medaille)
- Studienarbeit „PL- und MDP-Messungen an unterschiedlich polierten GaN-Proben“ (Freiberger Compound Materials/TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Experimentelle Physik, Verteidigung 06/2006)
- Diplomarbeit „Ramanspektroskopie an  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ “ (Siemens VDO/TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Theoretische Physik, Verteidigung 07/2007)
- 08/2005–10/2005 Betriebspraktikum „Lichtauskopplungssimulation an organischen LEDs“ am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS)

### Berufliche Tätigkeit

- 10/2007-12/2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Fraunhofer Center für Nanoelektronische Technologien (CNT)
- seit 01/2013 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS)

Bei der Entwicklung von »Emerging Memories« besteht das Ziel die Attribute Geschwindigkeit, Skalierbarkeit, Energieeffizienz und vor allem Nicht-Flüchtigkeit in einer Halbleiterspeichertechnologie zu vereinigen. Dabei macht man sich das einigen Materialien innewohnende elektrische, magnetische, oder kalorische Gedächtnis zu nutze. Im Falle der intensiv erforschten Ferroelektrika manifestiert sich dieses Erinnerungsvermögen in elektrisch schaltbaren Dipolen. Diese Möglichkeit der elektrischen Ansteuerung macht sie zu einem idealen Schalter für die Mikroelektronik.

Mit der Entdeckung einer ferroelektrischen Polarisationshysterese im  $\text{HfO}_2$  kann erstmalig der Kreis der potentiell einsetzbaren Ferroelektrika um eine CMOS-kompatible, fertigungsnahe und skalierbare Alternative erweitert werden. Der physikalische Ursprung dieses unerwarteten Phänomens wird im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht sowie dessen Einsatz in nicht-flüchtigen Halbleiterspeichern bewertet. Dafür werden dotierte  $\text{HfO}_2$ -Dünnschichten mittels Atomlagenabscheidung hergestellt und strukturell charakterisiert. Eine detaillierte elektrische Bewertung der ferroelektrischen Dünnschichten erfolgt durch Einbettung in Kondensatoren und Feldeffekttransistoren.

ISBN 978-3-8396-0846-3



9 783839 608463