

Technische Universität Dresden

**Kombination Resistiver und Ferroelektrischer Schaltmechanismen in
HfO₂-basierten Bauelementen**

Dipl.-Phys.

Benjamin Max

der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Mayr
1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick
2. Gutachter: Prof. Dr. Hermann Kohlstedt
Weiteres Mitglied: Prof. Dr. rer. nat. Johann W. Bartha

Tag der Einreichung: 22.01.2021

Tag der Verteidigung: 28.04.2021

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich allen Menschen bedanken, die mich während der Promotion begleitet haben und mit Rat und Tat zur Seite standen. Die Unterstützung und Arbeitsatmosphäre, die ich an der TU Dresden sowie an der NaMLab gGmbH erleben durfte, lässt sich nicht in Worte fassen und ist keineswegs selbstverständlich.

Mein oberster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick, der mich während der gesamten Zeit großartig unterstützt und gefördert hat. Ihm verdanke ich die tolle Möglichkeit, mich sowohl wissenschaftlich als auch im Rahmen der Lehre an der TU Dresden weiterentwickeln zu können. Die fruchtbaren Diskussionen, sein Wissen und Erfahrung im Bereich der Ingenieur- und Naturwissenschaften und auch die nichtwissenschaftliche Unterstützung bei allen anderen Sachen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Des weiteren möchte ich mich bei Dr.-Ing. Stefan Slesazek bedanken, der als täglicher Betreuer für alle fachlichen Fragen immer bereit für Hilfe war. Sein Weitblick, Erfahrung und seine Ideen haben mich immer auf dem richtigen Weg gehalten und viele dieser Ergebnisse erst möglich gemacht.

Vielen Dank auch an die restliche Ferro-Gruppe, namentlich Uwe Schröder, Michael Hoffmann, Claudia Richter, Milan Pešić, Halid Mulaosmanovic, Tony Schenk, und Stefan Müller (sowie alle anderen, die Teil dieser Gruppe sind/waren). Eure Hilfe bei der Probenherstellung, -charakterisierung und beim auswerten und diskutieren der Ergebnisse waren von unschätzbarem Wert.

Ein Dank geht raus an alle anderen Mitarbeiter, die mir im Laufe der Promotion bei allen möglichen Themen unter die Arme gegriffen haben: Helge Wylezich (RRAM Charakterisierung), Steve Knebel und Jens Trommer (Einführung in die elektr. Charakterisierung), Andreas Krause und Jan Gärtner (Reinraum Tools).

Bei André Heinzig, Stefan Schmult und Manuela Tetzlaff möchte ich mich für die tolle Unterstützung bei allen Lehrstuhl-Themen bedanken.

Ganz vielen lieben Dank an Robert Schönweiß, der schon im Studium der beste Praktikumpartner und Kommilitone war und auch hier viel bei der Fehlerkorrektur und beim Gegenlesen geholfen hat. Vielen Dank an Felix Winkler, der in den letzten Monat des Schreibprozesses die ein oder andere Gerstenkaltschale mit mir vertilgt hat und ein super Bürokollege war.

Bei meiner ganzen Familie und meinen Freunden bedanke ich mich für die Unterstützung und Motivation, sowie für das stete Interesse an dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt meiner Verlobten Lisa-Charlott und meinem Sohn Alexander. Ihr wart stets der Rückhalt, auf den ich bauen konnte und der mich immer daran erinnert hat, was wirklich wichtig ist.

Kurzzusammenfassung

In den kommenden Jahren ist eine deutliche Erhöhung des digitalen Speicherbedarfs zu erwarten, was neue Anforderungen an künftige Speichertechnologien und –architekturen bringt. Hafniumoxid ist aktuell das Standard-Gatedielektrikum für Transistoren in der Halbleitertechnologie und wird in resistiven und ferroelektrischen Speichern eingesetzt, die für kommende Speichergenerationen geeignet sind. In dieser Arbeit wird die Kombination aus resistiven und ferroelektrischen Speichermechanismen untersucht. Zunächst konnte gezeigt werden, dass sich beide Schaltvorgänge in einer Zelle realisieren lassen. Dazu wurde eine polykristalline, ferroelektrische Hafniumoxidschicht in eine Kondensatorstruktur mit unterschiedlichen Elektroden gebracht. Der reversible resistive und ferroelektrische Schaltvorgang beruht auf einer Zurücksetz-Operation in einen sehr hochohmigen Zustand, wodurch die Oxidschicht für weiteres ferroelektrisches Schalten genutzt werden konnte. Zusätzlich wurde der Einfluss von Sauerstofffehlstellen auf die resistiven Formier- und Schreibspannungen nachgewiesen. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden ferroelektrische Tunnelkontakte (engl. *Ferroelectric Tunnel Junction (FTJ)*) hergestellt und systematisch auf ihre Schalt- und Speichereigenschaften untersucht. Diese beruhen auf der Informationsspeicherung in der ferroelektrischen Hafniumzirkoniumoxid-Schicht (HZO) und auf einem resistiven Auslesemechanismus, bei dem der Tunnelstrom für den jeweiligen Polarisationszustand gemessen wird. Dieser Lesevorgang ist nichtdestruktiv. Für den quantenmechanischen Tunnelvorgang sind dünne Oxidschicht notwendig, um einen ausreichend hohen Tunnelstrom zu erreichen. HZO-basierte Schichten verlieren ihre ferroelektrischen Eigenschaften unter einer kritischen Schichtdicke, die für einen klassischen Metall-Ferroelektrikum-Metall-Tunnelkontakt zu hoch ist. Dazu wurde in dieser Arbeit der Ansatz gewählt, zusätzlich eine dielektrische Aluminiumoxid-Tunnelbarriere in die Struktur einzubringen. Dadurch können die ferroelektrische und dielektrische Schicht unabhängig voneinander optimiert werden (2-lagiger ferroelektrischer Tunnelkontakt). Es konnte gezeigt werden, dass nur in einem bestimmten Dielektrikumschichtdickenbereich zwischen etwa 2-2,5 nm das gewünschte Tunnelverhalten der Struktur hervortritt. Beim Setzen der jeweiligen Polarisationszustände tritt in der Schaltkinetik der bekannte Zeit-Amplituden-Kompromiss auf. Dieser wurde mithilfe des nukleationslimitierten Schaltmodells untersucht. Über eine geeignete Wahl von Pulsdauer und –amplitude können durch Teilpolarisation Zwischenzustände gespeichert werden. Die Zyklensfestigkeit zeigt ein stärkeres Aufwucherverhalten als die reine HZO-Schicht. Es konnte gezeigt werden, dass der Auslesetunnelstroms direkt mit dem Anstieg der remanenten Polarisation korreliert und somit das Speicherfenster mit einem *An/Aus*-Verhältnis von 10 erst nach etwa 10^2 Schaltzyklen vollständig geöffnet ist. Die Datenhaltung zeigte nur ein marginales Speicherfenster bei Extrapolation auf 10 Jahre. Die Datenhaltung konnte durch Abscheidung von Titanitrid- und Platin-Metallelektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten stabilisiert werden. Damit ließ sich das Speicherfenster deutlich erhöhen. Die Möglichkeit, Zwischenzustände speichern und graduell einzustellen zu können, erlaubt die Nutzung der zweilagigen FTJs als künstliche Synapsen. Dazu wurde über verschiedene Pulsfolgen der veränderliche Tunnelwiderstand als synaptisches Gewicht interpretiert. Damit konnte Potenzierungs- und Depressionsverhalten der künstlichen Synapse emuliert werden.

Abstract

In the upcoming years the demand for digital storage possibilities is expected to increase. This will further the need for emerging memory technologies and architectures. Hafnium oxide is currently used as the standard gate dielectric for transistors in semiconductor technology and additionally is used in resistive and ferroelectric memories that are suited for upcoming memory solutions. In this work the combination of resistive and ferroelectric storage mechanisms was investigated. In the first part of this dissertation, it could be shown that both storage mechanisms could be achieved in the same memory cell. For this a polycrystalline ferroelectric hafnium oxide layer was deposited in a capacitor structure with different metal electrodes. The reversible resistive and ferroelectric switching is based on a deep reset into a high resistance state, where further use of ferroelectric switching in the oxide layer could be achieved. Furthermore, the influence of concentration and distribution of oxygen vacancies during ferroelectric switching on the resistive forming and set/reset voltages was examined. In the second part of this work, ferroelectric tunnel junctions (FTJ) were manufactured and systematically investigated in regards to switching and memory properties. These FTJs rely on the information storage within the ferroelectric hafnium zirconium oxide layer (HZO) and on a resistive readout mechanism. Here, the tunneling current was read out in each polarization state in a non-destructive way. For the quantum tunneling process, thin oxide layers are required to achieve a sufficiently high tunneling current. HZO-based films lose their ferroelectric properties below a certain thickness which is too high for classical metal-ferroelectric-metal FTJ structures. Therefore, in this work, an alternative approach by using an additional dielectric aluminum oxide layer was used. This way, both the ferroelectric and dielectric layer could be optimized independently of each other (double layer FTJ). It could be shown that only in a certain dielectric thickness range of 2-2,5 nm the desired tunneling operation of the device could be achieved. During set/reset of the polarization states the widely known voltage-time-tradeoff was observed. The dependence of pulse width and amplitude was modeled using the nucleation-limited switching model. By appropriately choosing voltage and pulse length, intermediate states could be written into the FTJ device by partial domain polarization. The endurance showed a strong wakeup behavior compared to pure HZO reference structures. A direct correlation between the increase of remanent polarization during wakeup and the readout tunneling current was verified. The memory window with an *on/off*-ratio of about 10 is reached after 10^2 switching cycles. The data retention showed only a small memory window when extrapolated to 10 years. The retention and the memory window could be stabilized and improved by using titanium nitride and platinum metal electrodes with different work functions. By using intermediate polarization states and gradually tuning the resistance of the device, the feasibility of using double layer HZO-based FTJs as artificial synapses could be shown. Different pulse schemes and temporal correlations allowed the interpretation of the tunneling resistance as the synaptic weight. With this, potentiation and depression behavior of the artificial synapse was successfully emulated.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	II
Abstract	III
Symbolverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einführung und Motivation	1
2 Grundlagen	4
2.1 Dielektrizität und Ferroelektrizität	4
2.2 Ferroelektrizität in HfO_2	9
2.3 Arten ferroelektrischer Speicher	13
2.3.1 Ferroelektrischer Kondensator	13
2.3.2 Ferroelektrischer Feldeffekttransistor	15
2.3.3 Ferroelektrischer Tunnelkontakt	16
2.4 Überblick über resistive Speicher	24
3 Experimentelle Methoden	28
3.1 Physikalische Charakterisierung	28
3.1.1 Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall	28
3.1.2 Röntgenreflektometrie	28
3.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie	29
3.2 Elektrische Untersuchungsmethoden	29
3.2.1 Elektrische Messung resistiver Schaltkurven	29
3.2.2 Dynamische Hysteresekurven und Messung der Zyklfestigkeit	29
3.2.3 Elektrische Messung der ferroelektrischen Tunnelkontakte	30
3.3 Abscheideverfahren zur Herstellung der Kondensatorstrukturen	31
3.3.1 Reaktives Magnetronspütern	32
3.3.2 Elektronenstrahlverdampfung und Thermisches Verdampfen	32
3.3.3 Atomlagenabscheidung	33
4 Resistives und ferroelektrisches Schalten in einer Zelle	34
4.1 Resistives Schalten in amorphem und kristallinem HfO_2	34
4.2 Kombination von resistivem und ferroelektrischem Schalten in einer Struktur	38
5 Ferroelektrische Tunnelkontakte	46
5.1 Charakterisierung der ferroelektrischen Hafniumzirkoniumoxid-Schicht	46
5.2 Übersicht und Aufbau der untersuchten Proben	50
5.3 (Ferro-)Elektrische Eigenschaften und Schichtdickenoptimierung der FE/DE-FTJs	53
5.3.1 Einfluss der Al_2O_3 -Schichtdicke	60

5.3.2 Skalierbarkeit	64
5.4 Schaltkinetik	67
5.5 Zyklenfestigkeit	78
5.6 Datenhaltung	87
5.6.1 Einfluss von Depolarisationsfeldern in zweilagigen FTJs	87
5.6.2 Optimierung durch Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten . .	93
5.7 Anwendung von FTJs als künstliche Synapse in gepulsten neuronalen Netzen . .	97
5.8 Vergleich, Ausblick und weiterführende Verbesserung des Bauelements	105
6 Zusammenfassung und Ausblick	109
Literaturverzeichnis	XI
Curriculum Vitae	XXXVIII
Publikationsliste	XL
Selbstständigkeitserklärung	XLIII

Symbolverzeichnis

A	Fläche
A_-	STDP-Skalierungsparameter für negativen zeitlichen Versatz
A_+	STDP-Skalierungsparameter für positiven zeitlichen Versatz
A	Beschleunigungsparameter
C	Kapazität
C'	Flächenkapazität
C_{gesamt}	Gesamtkapazität
C_{DE}	Kapazität des Dielektrikums
C_{FE}	Kapazität des Ferroelektrikums
d	Barrierenweite allgemein
d_{DE}	Schichtdicke des Dielektrikums
d_{FE}	Schichtdicke des Ferroelektrikums
D	Dielektrische Verschiebung
e	Elementarladung
E	Elektrisches Feld
E	Energie
E_F	Fermi-Energie
E_c	Koerzitivfeldstärke
E_{dep}	Depolarisationsfeldstärke
E_{DE}	Feldstärke über dem Dielektrikum
E_{ext}	Externes elektrisches Feld
E_{EA}	Elektronenaffinität
E_{FE}	Feldstärke über dem Ferroelektrikum
E_g	Bandabstand
f	Frequenz
F	Freie Energie
h	Planck'sche Wirkungsquantum
I	Strom
I_{AN}	An-Strom
I_{AUS}	Aus-Strom
I_d	Verschiebestrom
I_e	Elektronen bzw. Leitungsstrom
I_{ges}	Gesamtstrom
J	Stromdichte

k_B	Boltzmann-Konstante
n	Exponentialparameter im nukleationslimitierten Wachstumsmodell
N	Anzahl bipolare Schaltzyklen
m_{eff}	effektive Masse
P	Dielektrische Polarisierung
P_{AN}	Polarisierung für den An -Zustand eines FTJs
P_{AUS}	Polarisierung für den Aus -Zustand eines FTJs
P_{sat}	Sättigungspolarisierung
P_{sp}	Spontane Polarisierung
P_0	Spontane Polarisierung
P_r	Remanente Polarisierung
P_{r0}	Initiale remanente Polarisierung
Q_{grenz}	Grenzflächenladungen
ΔR	Änderung des Tunnelwiderstandes
R	Ohm'scher Widerstand
R_{AN}	Widerstandswert für den An -Zustand
R_{AUS}	Widerstandswert für den Aus -Zustand
S	Anteil umgeschalteter Domänen
Δt	Zeitversatz zwischen zwei Spannungspulsen
t	Zeit
t_{mittel}	Mittlere Wartezeit beim Umschaltprozess
t_{SET}	Set-Pulsdauer
T	Temperatur
T_{Puls}	Pulsdauer
$T_{Schritt}$	Schrittweite
T_C	Curie-Temperatur
V	Elektrische Spannung
V_0	Aktivierungsspannung
V_{BE-TE}	Spannung zwischen Bodenelektrode (BE) und Deckelektrode (TE)
V_{BL}	Spannung der Bit-Leitung
V_{dd}	Versorgungsspannung
V_{ext}	Extern angelegte Spannung
V_{FE}	Spannung über dem Ferroelektrikum
V_{FTJ}	Spannung am ferroelektrischen Tunnelkontakt von unterer zu oberer Elektrode
V_{lese}	Auslesespannung
V_{max}	Maximale Spannungsamplitude
V_{min}	Minimale Spannungsamplitude
V_O	Sauerstoffvakanz
V_{post}	Spannung des Post-Neurons (untere Elektrode)
V_{pre}	Spannung des Pre-Neurons (obere Elektrode)
V_{ref}	Referenzspannung

V_{RESET}	Reset-Pulsamplitude
V_{SET}	Set-Pulsamplitude
$V_{Schritt}$	Spannungsschrittweite
V_{th}	Schwellspannung
w_{ji}	Synaptisches Gewicht zwischen Eingangsneuron i und Ausgangsneuron j
W	Austrittsarbeit
W_{BE}	Austrittsarbeit der Bodenelektrode
W_{TE}	Austrittsarbeit der Deckelelektrode
α	Landau-Koeffizient
β	Landau-Koeffizient
γ	Landau-Koeffizient
Γ	Breite der Lorentz-Verteilung der mittleren Wartezeit
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante/Vakuumpermittivität
ϵ_{DE}	Relative Permittivität der dielektrischen Schicht
ϵ_{FE}	Relative Permittivität der ferroelektrischen Schicht
ϵ_r	Relative Permittivität
2θ	Winkel des Detektors bei GIXRD Messung
χ	Elektrische Suszeptibilität
φ	Elektrostatistisches Potential
φ_B	Barrierehöhe
φ_{BE}	Potential an der Bodenelektrode
φ_{TE}	Potential an der Deckelelektrode
φ_0	Referenzpotential
σ	Leitfähigkeit
σ_{frei}	Freie Ladungen
σ_{sp}	Polarisationsladungen
τ	Mittlere Wartezeit zur Bildung von Nukleationszentren
τ_0	Minimale Nukleationszeit
τ_-	STDP-Zeitkonstanten für negativen zeitlichen Versatz
τ_+	STDP-Zeitkonstante für positiven zeitlichen Versatz
ω	Frequenz
ω_{OP}	Frequenz optischer Phononen

Abkürzungsverzeichnis

1T	1-Transistor
1T-1C	1-Transistor-1-Kondensator
ALD	Atomic Layer Deposition
AT	Auswahltransistor
BE	Bodenelektrode
BEOL	Back-End-Of-Line
BFO	Bismuth-Eisen-Oxid
BL	Bit-Leitung
BTO	Barium-Titanat
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CPU	Central Processing Unit
CVD	Chemical Vapor Deposition
DE	Dielektrikum
DRAM	Dynamic Random Access Memory
EOT	Equivalent Oxide Thickness
FE	Ferroelektrikum
FeCAP	Ferroelectric Capacitor
FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory
FeFET	Ferroelectric Field-Effect Transistor
FRRAM	Ferro Resistive Random Access Memory
FTJ	Ferroelectric Tunnel Junction
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
HDD	Hard Disk Drive
HKMG	High-k Metal Gate
HRS	High Resistance State
HZO	Hafniumzirkoniumoxid
IC	Integrated Circuit
IoT	Internet of Things
IRDS	International Roadmap for Devices and Systems
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
KAI	Kolmogorov-Avrami-Ishibashi
LRS	Low Resistance State
LTD	Long-Term Depression
LTP	Long-Term Potentiation

MBE	Molecular Beam Epitaxy
MFIS	Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor
MFIM	Metal-Ferroelectric-Insulator-Metal
MFM	Metal-Ferroelectric-Metal
MFS	Metal-Ferroelectric-Semiconductor
MIM	Metal-Insulator-Metal
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
MRAM	Magnetoresistive Random Access Memory
NC	Negative Capacitance
NLS	Nucleation Limited Switching
NVM	Non-volatile Memory
PCM	Phase-Change Memory
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
PL	Plate-Leitung
PLC	Power Line Cycle
PMA	Post Metallization Anneal
PMU	Pulse Measurement Unit
PUND	Positive-Up-Negative-Down
PVD	Physical Vapor Deposition
PZT	Blei-Zirkonium-Titanat
RRAM	Resistive Random Access Memory
SBT	Strontium-Bismut-Tantalat
SRAM	Static Random Access Memory
STD	Short-Term Depression
STDP	Spike-Timing-Dependent-Plasticity
STP	Short-Term Potentiation
SNN	Spiking Neural Network
TE	Top Electrode
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TER	Tunneling Electroresistance
WL	Wort-Leitung
XRD	X-ray Diffraction
XRR	X-ray Reflectometry

1 Einführung und Motivation

Der Digitalisierung des alltäglichen Lebens unter Stichworten wie Internet der Dinge (engl. *Internet of Things (IoT)*), Cloud-basiertem Rechnen, autonomes Fahren und maschinellem Lernen wird in den nächsten Jahren weiter fortschreiten. Heutzutage besitzt ein Großteil der Menschen bereits digitale Geräte wie Smartphones, PCs/Laptops oder intelligente/vernetzte/virtuelle Gegenstände. Eine der Grundlagen dieser Geräte sind schnelle, energieeffiziente nichtflüchtige Speicher (engl. *Non-volatile Memory (NVM)*) mit geringer Leistungsaufnahme. Der Speicherbedarf all dieser elektronischen Geräte steigt seit Jahren stark an und es wird prognostiziert, dass dieser sich weiter erhöhen wird. [1]. Eine kontinuierlich starke Nachfrage nach höherer Speicherdichte, besserer Performance in Hinblick auf Schreib- und Lesegeschwindigkeit, geringer Leitungsaufnahme und mehr Funktionalität bei gleichzeitig sinkenden Kosten wurde in den letzten Jahren hauptsächlich durch Skalierung etablierter Technologien erreicht. Die Haupttechnologie im Bereich nichtflüchtiger Speicher sind heutzutage Flash-Speicher auf Basis von Floating-Gate-Transistoren sowie Ladungsfallen (engl. *Charge-Trapping*), bei denen die Ladungen an Haftstellen in einer Siliziumnitrid-Schicht im Transistorgate gehalten werden. Die Skalierung folgte bisher dem Moore'schen Gesetz, d. h. einer Verdopplung der Transistordichte alle zwei bis drei Jahre. Die Skalierungsmöglichkeiten werden jedoch in absehbarer Zeit die physikalischen Limits erreichen [2]. In Zukunft werden andere nichtflüchtige Speichertechnologien benötigt, die bisher nur in begrenztem Umfang als kommerzielle Lösung erhältlich sind oder keinen großen Marktanteil bzw. in hohem Volumen verwendet werden. Darunter sind Speicherkonzepte gemeint, die alle Vorteile bisher etablierter Speichertechnologien wie schnelle Zugriffszeit - z. B. bei statischen Direktzugriffsspeichern (engl. *Static Random Access Memory (SRAM)*) oder dynamischen Direktzugriffsspeichern (engl. *Dynamic Random Access Memory (DRAM)*) -, hohe Speicherdichte wie etwa in DRAM oder Flash-Speichern, und Nichtflüchtigkeit (Flash) kombinieren.

Eine weitere Entwicklung der letzten Dekade ist der Übergang vom konventionellen, lokalen Rechnen (engl. *compute centric*) hin zu einem daten-zentrierten Rechnen (engl. *data centric*). In der klassischen von-Neumann-Architektur, die die Grundlage der heutigen Computer bildet, werden Logikeinheiten (engl. *Central Processing Unit (CPU)*) und Speichereinheiten räumlich getrennt und mit einem Bus-System verbunden. Die damit einhergehende Performancereduktion aufgrund der Latenzzeiten und des notwendigen sequentiellen Ablaufs (statt parallelem Rechnen) sind weithin bekannt als „von-Neumann-Flaschenhals“. Dieser limitiert den maximalen Datendurchsatz aufgrund der unterschiedlichen Schreib- und Lesegeschwindigkeiten der verschiedenen Speicher (SRAM als Cache in der CPU, DRAM als Arbeitsspeicher, Flash als Hauptspeicher). Um diese Lücke zwischen Speicher- und Logikeinheit zu überbrücken, können beide Vorgänge in einer Zelle als Logik-im-Speicher (engl. *logic-in-memory*) ausgeführt werden. Dabei wird der

zeit- und energieintensive Transport der Daten/Informationen über das Bus-System vermieden. Als ein Ziel dieser Entwicklung steht die Entwicklung von neuromorphen integrierten Schaltkreisen (engl. *Integrated Circuit (IC)*) bzw. Architekturen, bei denen Logik und Speicherfunktion in einer synaptischen Zelle realisiert werden.

In den letzten Jahre wurde eine hohe Anzahl von aufstrebenden Speichertechnologien untersucht [3], z. B. magnetoresistive Speicher [4], Phasenwechspeicher [5], resistive Speicher [6, 7] und ferroelektrische Speicher [8]. Hafniumoxid (HfO_2) nimmt dabei als Materialsystem eine besondere Stellung ein. Zum einen ist es in der Halbleitertechnik bereits als hoch- ϵ_r -Dielektrikum etabliert [9], zum anderen findet es Anwendung in resistiven Speicherzellen [10, 11]. Die Entdeckung von Ferroelektrizität in dünnen, dotierten Hafniumoxidschichten [12] hat auch bei der Entwicklung von ferroelektrischen Speichern zu einem Aufleben der Forschungsaktivität geführt. Neben den bereits vielfach untersuchten ferroelektrischen Kondensatoren [13] und den ferroelektrischen Feldeffekttransistoren [14, 15] sind auch ferroelektrische Tunnelkontakte (engl. *Ferroelectric Tunnel Junction (FTJ)*) durch ihre hohe Skalierbarkeit sowie dem nichtdestruktiven Auslesevorgang, der kein Wiederbeschreiben der Zelle wie beim ferroelektrischen Kondensator nötig macht, von hohem Interesse [16, 17].

In dieser Arbeit steht die Untersuchung von Hafniumoxid als Mehrzweck-Materialsystem im Vordergrund. Dabei soll die Kombination von resistiven und ferroelektrischen Schalt- und Auslesemechanismen in HfO_2 -basierten Kondensatorstrukturen untersucht werden. Die Dissertation ist folgendermaßen aufgebaut:

Zunächst wird in Kapitel 2 eine Einführung der Phänomenologie von Dielektrizität und Ferroelektrizität gezeigt. Weiterhin werden die speziellen ferroelektrischen Charakteristika in Bezug auf HfO_2 beschrieben. Am Ende wird die grundlegende Funktionsweise von resistiven sowie der drei Hauptarten ferroelektrischer Speicher gezeigt, mit einer tiefergehenden Beschreibung von ferroelektrischen Tunnelkontakten.

In Kapitel 3 sind die strukturellen und elektrischen Charakterisierungstechniken erklärt, die Anwendung in dieser Arbeit gefunden haben. Zusätzlich erfolgt eine kurze Beschreibung der zur Herstellung der Teststrukturen verwendeten Verfahren.

Kapitel 4 behandelt zuerst das resistive Schaltverhalten in amorphen und polykristallinen HfO_2 -basierten Kondensatorstrukturen. Danach wird in den gleichen Zellen der reversible ferroelektrische und resistive Schaltvorgang gezeigt, der auf einer resistiven Zurücksetz-Operation in einen sehr hochohmigen Zustand beruht. Außerdem wird der Einfluss von wiederholten ferroelektrischen Schaltvorgängen auf die resistiven Formier- und Schreibspannungen mit Hinblick auf die Konzentration und Verteilung von Sauerstoffvakanzan untersucht.

In Kapitel 5 steht die Untersuchung von zweilagigen HfO_2 -basierten ferroelektrischen Tunnelkontakten mit einer dielektrischen Al_2O_3 -Schicht im Vordergrund. Zunächst wird die zugrunde-

liegende Hafniumzirkoniumoxid-Schicht (HZO) in Hinblick auf die ferroelektrischen Eigenschaften (remanente Polarisation, Zyklenfestigkeit) charakterisiert. Danach wird gezeigt, dass nur für bestimmte Schichtdicken des Dielektrikums das gewünscht Tunnelverhalten auftritt. Es erfolgt eine Untersuchung der Schaltkinetik, bei der durch Änderung der Pulsamplitude und Pulsweite der Setz- und Zurücksetz-Operation der Tunnelstrom graduell eingestellt werden kann. Dabei wird die Schaltkinetik mithilfe des nukleationslimitierten Schaltmodell (engl. *Nucleation Limited Switching (NLS)*) beschrieben. Die Zyklenfestigkeit sowie Datenhaltung als wichtige Parameter für die Speicheroperation werden untersucht. Dabei sind die maximalen Schaltzyklen durch den harten Durchbruch der ferroelektrischen HZO-Schicht begrenzt. Das Speicherfenster reduziert sich aufgrund des internen Depolarisationsfeldes der zweilagigen Struktur, kann aber durch verschiedene Metallelektroden und dem damit verbundenen internen elektrischen Feld stabilisiert werden. Es erfolgt die Untersuchung der FTJs in Hinblick auf den Einsatz als künstliche Synapse in neuronalen Netzwerken. Dabei kann das synaptische Gewicht in Form des Tunnelwiderstandes durch verschiedene Pulsformen graduell eingestellt werden. Durch die Überlagerung zeitlich versetzter Pulse an den Elektroden konnte die typisch neuronale Charakteristik als vom Zeitpunkt der Potenzialentstehung abhängige Plastizität (engl. *Spike-Timing-Dependent-Plasticity (STDP)*) gezeigt werden. Am Ende erfolgt eine Einordnung und Vergleich mit anderen (HfO₂-basierten) FTJs, sowie ein Ausblick mit möglichen Verbesserungen des Bauteils.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse resümiert. Es erfolgt ein abschließendes Fazit, bei der das Zusammenspiel zwischen resistivem und ferroelektrischem Schalten für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen nochmal zusammengefasst wird.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden materialspezifischen und elektrischen Eigenschaften von dielektrischen und ferroelektrischen Materialien sowie deren konkrete Anwendung in Speicherkonzepten diskutiert. Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Konzepte werden insbesondere in Hinblick auf HfO_2 und dessen Mischkristall mit ZrO_2 zu $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ evaluiert. In Kapitel 2.1 werden allgemeine Eigenschaften von dielektrischen Materialien sowie eine Einordnung verschiedener Dielektrika in der Halbleiterindustrie diskutiert. Darauf aufbauend erfolgt im gleichen Kapitel die Einführung von makroskopischen Effekten der Ferroelektrizität, insbesondere dann im Abschnitt 2.2 in Hinblick auf das hier verwendete binäre Oxid HfO_2 . Zusätzlich wird eine Einordnung von Hafniumoxid in die etablierten Prozesse der komplementären Metall-Oxid-Halbleiter-Technologie (engl. *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (CMOS)*) gegeben. In Kapitel 2.3 erfolgt ein Überblick über die drei Hauptarten ferroelektrischer Speicher und deren heutiger technischer Stand. Abschließend wird die grundlegende Wirkungsweise von resistiven Speichern erläutert.

2.1 Dielektrizität und Ferroelektrizität

Dielektrische Materialien (Dielektrika) sind nichtleitende Materialien ohne frei bewegliche Ladungsträger. Das Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes führt zu elektrostatischen Effekten, wie etwa der Ausbildung dielektrischer Polarisierung. Dabei werden die gebundenen Ladungen im elektrischen Feld ausgerichtet und erzeugen ein internes Gegenfeld, welches das externe Feld im Dielektrikum abschwächt. Dieser Effekt ist vom betrachteten Medium abhängig und wird für Dielektrika über die Permittivität $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ beschrieben, wobei ϵ_0 die Vakuumpermittivität als Naturkonstante ist. Die relative Permittivität ϵ_r als dimensionslose Zahl beschreibt den materialabhängigen Term. Die relative Permittivität ist neben dem Bandabstand E_g eine entscheidende Größe beim Design von Halbleiterbauelementen und -schaltungen, da ϵ_r über die Bemessungsgleichung des Kondensators direkt Einfluss auf die kapazitiven Eigenschaften des Bauteils hat.

In der Halbleiterindustrie ist seit Entwicklung des Metall-Oxid-Halbleiter-Transistors (engl. *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET)*) im Jahr 1960 Siliziumdioxid (SiO_2) das wichtigste Dielektrikum, da es mit einer sehr geringen Defektdichte in Dünnschicht-Technologie in hoher Qualität abgeschieden werden kann. Erst durch die Kombination von Silizium und Siliziumdioxid wurde die Herstellung von planaren MOSFETs möglich, da damit ein zuverlässiger Halbleiter/Isolator Übergang produziert werden konnte. Kenngrößen von SiO_2 sind der Bandabstand von 8,9 eV und der relative Permittivitätswert von 3,9. Bis zum Jahr 2007,

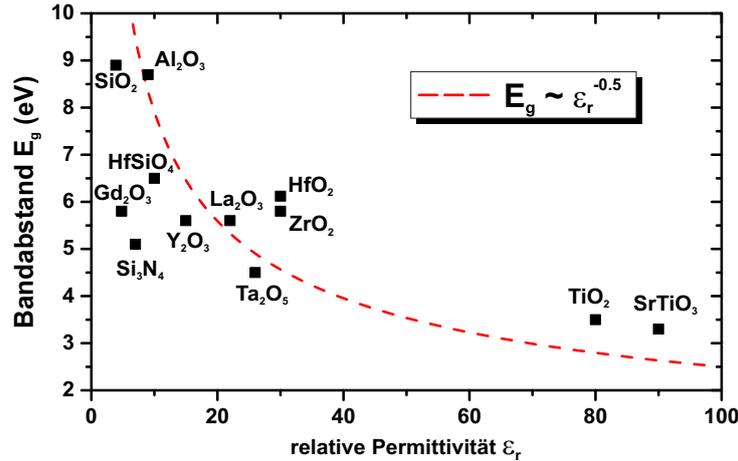


Abbildung 2.1: Bandabstand und ϵ_r -Wert von verschiedenen dielektrischen Materialien. Die rote Kurve zeigt die empirisch ermittelte indirekte Proportionalität zwischen Bandabstand und relativer Permittivität $E_g \propto \epsilon_r^{-0.5}$ [18].

als die Si/SiO₂-Technologie bei der weiteren Strukturverkleinerung von der Hoch- ϵ_r -Metallgate-Technologie (engl. *High-k Metal Gate (HKMG)*) abgelöst wurde, war die Skalierbarkeit von SiO₂ ein wichtiger Grundpfeiler bei der steten Miniaturisierung von integrierten Schaltkreisen. Daher werden bis heute viele experimentelle Charakterisierungen neuer dielektrischer Materialien immer mit Siliziumdioxid als Maßstab verglichen, was sich dann z. B. in Größen wie der äquivalenten Oxiddicke (engl. *Equivalent Oxide Thickness (EOT)*) widerspiegelt. Die Skalierung von integrierten Schaltkreisen bzw. der planaren Transistoren mit Siliziumdioxid als Gatedielektrikum stieß Mitte der 2000er Jahre an ihre Grenzen. Am 65 nm-Technologieknoten betrug die Schichtdicke des SiO₂-Gateoxids nur noch etwa 1-2 nm. In diesem Größenbereich treten quantenmechanische Tunneleffekte auf, die zu einem drastisch erhöhten Leckstrom durch das ultradünne Oxid führen und damit die Leistungsaufnahme der Schaltkreise massiv erhöhen. Der Einsatz von hoch- ϵ_r -Materialien konnte dieses Problem für die nächsten Technologiegenerationen lösen: durch die erhöhte relative Permittivität konnte die Dicke des Gateoxids vergrößert werden, während die kapazitive Kopplung der Gatespannung auf den Kanal gleich blieb.

Theoretisch ist eine Vielzahl von Materialien mit einer höheren relativen Permittivität im Vergleich zu SiO₂ denkbar. In Abbildung 2.1 ist der Bandabstand E_g gegenüber dem ϵ_r -Wert für unterschiedliche Materialien dargestellt. Der empirisch ermittelte Zusammenhang $E_g \propto \epsilon_r^{-0.5}$ zeigt den Kompromiss, der für die gezeigten gängigen Dielektrika gemacht werden muss. Es sind neben dem höheren ϵ_r -Wert noch andere Anforderungen zwingend [19]:

- das Dielektrikum muss isolierende Eigenschaften haben, d. h. einen genügend großen Bandabstand, sowie die passenden Bandkantensprünge zu Silizium (mindestens 1 eV) besitzen, um die Ladungsträgerinjektion in Leitungs- und Valenzband des Oxids zu minimieren,
- der ϵ_r -Wert neuer Materialien muss die Skalierung für viele weitere Technologieknoten gewährleisten,
- eine mögliche höhere Defektdichte verglichen mit SiO₂ darf nicht zu Problemen führen, z. B.

durch erhöhten Ladungsträgereinfang oder kürzerer Betriebszuverlässigkeit (dielektrischer Durchbruch),

- das Gateoxid ist in direktem Kontakt mit dem Silizium-Kanal, daher ist eine thermodynamische Stabilität der Grenzschicht bei der Herstellung der Transistoren notwendig,
- ebenso muss eine gute elektrische Grenzschicht zum Silizium hergestellt werden, um die Ladungsträgermobilität durch größere Rauigkeiten an der Kanal/Oxid-Grenzfläche nicht zu beeinflussen,
- Kompatibilität zu aktuellen CMOS-Prozessen, die teilweise Temperaturen von über 1000 °C für mehrere Sekunden benötigen.

Intel Corporation hat 2007 das bisherige Standarddielektrikum SiO_2 durch HfO_2 in der Massenproduktion ersetzt und damit einen Paradigmenwechsel in der IC/Transistor-Technologie eingeläutet. Durch Effekte wie Fermi-Level-Pinning, und damit einhergehend einer erhöhten Schwellspannung des Transistors, musste die bisherige Gateelektrode - bestehend aus Polysilizium - durch eine Metallelektrode (z. B. Titanitrid; TiN) mit passender Austrittsarbeit ersetzt werden. Diese neue HKMG-Technologie wurde beim 45 nm-Technologieknoten kommerzialisiert und ist nach heutigem Stand das Standardverfahren bei der Fertigung von MOSFETs.

Ferroelektrische Materialien besitzen im Gegensatz zu linearen Dielektrika eine permanente spontane elektrische Polarisierung, die sich mit einem externen elektrischen Feld umschalten lässt. Alle Ferroelektrika gehören zur allgemeineren Klasse der Dielektrika, die sich mithilfe einer Spannung polarisieren lassen. Die Gruppe der Dielektrika, deren Polarisierung sich unter Einwirkung von mechanischer Anregung ändert, nennt man Piezoelektrika. Hier führt mechanische Deformation zur räumlichen Trennung der Ladungen, beim inversen piezoelektrischen Effekt führt das Anlegen einer Spannung zu einer Verformung. Pyroelektrische Materialien sind eine weitere Untergruppe, die eine Polarisationsänderung unter Temperatureinfluss zeigen. Diese Stoffe sind polar, d.h. sie enthalten einen elektrischen Dipol aufgrund der nichtzentrosymmetrischen Kristallstruktur, bei der keine Punktinversion möglich ist. Bei einer Änderung der Temperatur ändert sich die Position der Ladungen im Kristall und damit die Polarisierung. Abschließend gibt es die Gruppe der ferroelektrischen Materialien, die wiederum eine Untergruppe der Pyroelektrika sind. Der Name *Ferroelektrika* wurde aus Gründen der Analogie zum Ferromagnetismus geprägt, obwohl keine Verbindung zum Material Eisen (lateinisch *ferrum* „Eisen“) besteht. Hier kann die permanente Polarisierung durch ein äußeres elektrisches Feld umgepolt werden. Diese remanente Polarisierung bleibt auch nach Entfernen des elektrischen Feldes im Material bestehen. Die Hierarchie und Unterteilung der dielektrischen Materialien ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Ferroelektrizität wurde erstmalig im Jahr 1920 von J. Valasek in Seignettesalz (auch bekannt als Rochelle-Salz) beobachtet [20]. Valasek konnte eine Hysterese-Kurve der Polarisierung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld experimentell bestätigen, die sich in ihrer Form den damals schon bekannten Magnetisierungs-Magnetfeld-Hysteresen von ferromagnetischen Materia-

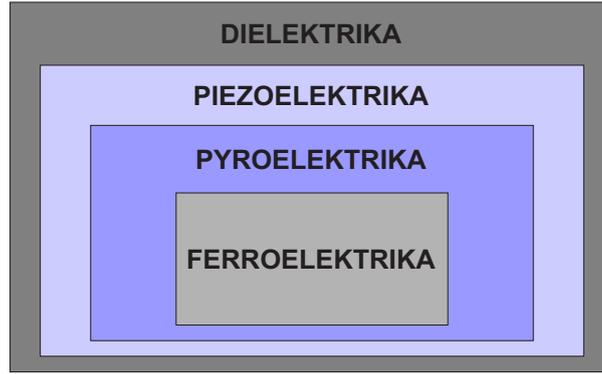


Abbildung 2.2: Klassifizierung und Hierarchie der verschiedenen dielektrischen Materialien in Dielektrika, Piezoelektrika, Pyroelektrika und Ferroelektrika.

lien gleicht. Daher kann eine äquivalente makroskopische Beschreibung für den ferroelektrischen Effekt erfolgen.

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt für ein dielektrisches Material der Zusammenhang

$$D = \varepsilon_0 E + P, \quad (2.1)$$

wobei D die Verschiebungsflussdichte, ε_0 die Vakuumpermittivität, E die elektrische Feldstärke und P die dielektrische Polarisierung darstellen. Für klassische Dielektrika ist die Polarisierung P normalerweise linear abhängig von der elektrischen Feldstärke. Im Fall von Ferroelektrika tritt außerdem spontane Polarisierung P_{sp} auf. Dieser Term sorgt für die bereits erwähnte hysteretische Form der P - E -Kurve. Daraus folgt für die Gesamtpolarisation:

$$P = \varepsilon_0 \chi E + P_{sp}, \quad (2.2)$$

und damit kombinierend aus Gleichung 2.1 und 2.2 für die Verschiebungsflussdichte D

$$D = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E + P_{sp} = \varepsilon_0 (1 + \chi) E + P_{sp} = \varepsilon_0 \varepsilon_r E + P_{sp}, \quad (2.3)$$

mit der elektrischen Suszeptibilität χ und der relativen Permittivität ε_r .

In einer makroskopischen Beschreibung des ferroelektrischen Schaltvorgangs beschreibt der zweite Term P_{sp} in Gleichung 2.3 die zwei Positionen, die ein Atom im ferroelektrischen Kristall einnehmen kann. Diese Gitterposition im nichtzentrosymmetrischen Kristall ist stabil, kann aber unter Anlegen eines elektrischen Feldes reversibel geschaltet werden. In Abbildung 2.3 ist eine beispielhafte ideale und reale Hysteresekurve als P - E -Graph (a) sowie die kristallographische Einheitszelle (b) des Perowskits Blei-Zirkonium-Titanat (PZT) mit der Strukturformel $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, eines der bekanntesten und wichtigsten ferroelektrischen Materialien, dargestellt. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes kann das zentrale Zr/Ti-Atom in eine der stabilen Positionen im Kristall bewegt werden. Daraus resultiert eine Änderung des Ladungsschwerpunktes und damit die remanente Polarisierung des Dielektrikums, da sich auch bei $E = 0$ das Zr/Ti-Atom nicht wieder zurück verschiebt. Die beiden Positionen repräsentieren in der ma-

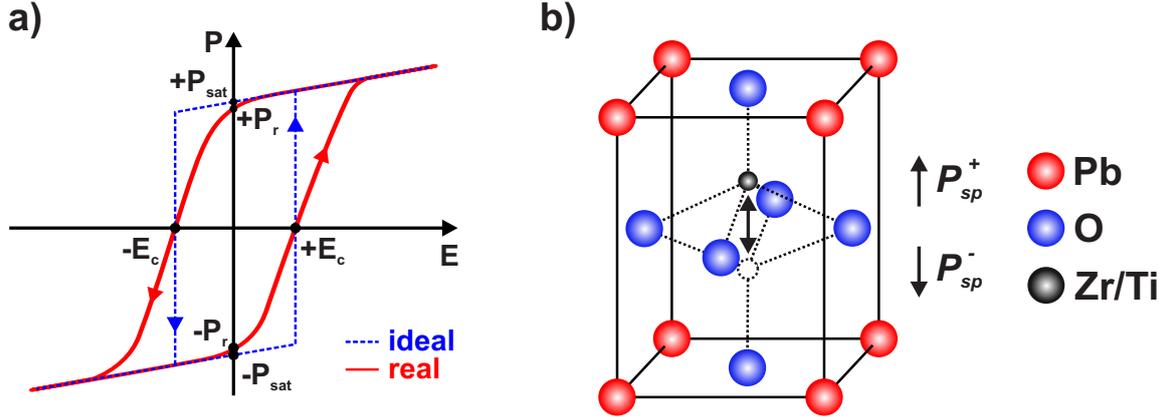


Abbildung 2.3: a) ideale und reale Polarisationshysterese mit den Kennparametern Koerzitivfeldstärke $\pm E_c$, remanenter Polarisation $\pm P_r$ und Sättigungspolarisation $\pm P_{sat}$. b) Schematische Einheitszelle für die tetragonale Kristallstruktur von Blei-Zirkonium-Titanat (PZT).

kroskopischen Hysteresekurve die remanenten Polarisationen P_r . In einem idealen Schaltvorgang schalten beim Erreichen der Koerzitivfeldstärke E_c alle Atome gleichzeitig, sodass die ideale P - E -Kurve eine rechteckige/rhomboidale Form annimmt. Reale Hysteresekurven weichen von dieser Form ab. In polykristallinen Ferroelektrika sind die Kristallite zur polaren Achse zufällig angeordnet, sodass hier nur die Projektion des elektrischen Feldes auf die Kornrichtung wirkt. Zusätzlich sorgen Inhomogenitäten in der chemischen Struktur, Gitterfehler, Rauigkeiten der Oberfläche, unterschiedliche Korngrößen und Schichtdickenvariationen für eine Verteilung der E_c -Werte. Daher schalten die ferroelektrischen Körner an unterschiedlichen elektrischen Feldstärken, was zu einer Abweichung von der idealen Form führt und in einer gekippten Hysterese resultiert. Für weiterführende Informationen sei der Leser auf tiefere Literatur verwiesen [21].

Eine phänomenologische Behandlung der Ferroelektrizität in einem polaren Oxid kann im Rahmen der Landau-Devonshire-Theorie erfolgen [22, 23]. Dabei wird - hier für den eindimensionalen Fall - die helmholtz'sche freie Energie F eines Systems als Taylor-Expansion mit dem relevanten Ordnungsparameter (in diesem Fall Polarisation P) beschrieben. Im einfachsten Fall hat die Polarisation zwei stabile Zustände $+P_r$ und $-P_r$. Aufgrund der Symmetrie gibt es keinen energetischen Unterschied zwischen beiden Zuständen, daher muss die Näherungsgleichung gerade sein und darf nur gerade Potenzen von P beinhalten. Die Symmetrie wird nur durch ein elektrisches Feld gebrochen. Daher nimmt die freie Energie F die folgende Form an:

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - EP, \quad (2.4)$$

wobei α , β und γ die Landau-Expansions-Koeffizienten, P die Polarisation und E die elektrische Feldstärke beschreiben. Für die Beschreibung der allermeisten ferroelektrischen Phänomene reicht die Beschreibung bis zur sechsten Potenz, daher wird die Taylor-Expansion danach für höhere Terme abgebrochen. Der Erweiterungsparameter γ muss positiv sein, da die freie Energie für große Polarisationswerte sonst gegen $-\infty$ strebt, was thermodynamisch die Auflösung

des Materials bedeuten würde. Die Näherungsformel beschreibt das atomare Potenzial für das schaltende Atom/Ion. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand wird in den Minima der freien Energie $F(P)$ erreicht. Die erste und zweite Ableitung von Gleichung 2.4 ergeben:

$$\frac{dF}{dP} = 0 = -E + \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5. \quad (2.5)$$

$$\text{Daraus folgt: } E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5, \quad (2.6)$$

$$\left. \frac{dE}{dP} \right|_{P=0} = \alpha, \quad (2.7)$$

$$\text{und mit Gleichung 2.2: } \left(\left. \frac{dE}{dP} \right|_{P=0} \right)^{-1} = \varepsilon_0 \chi = \frac{1}{\alpha}. \quad (2.8)$$

Der Expansionsparameter α kann also direkt aus der elektrischen Suszeptibilität berechnen werden, wenn die Polarisation P null wird. In ferroelektrischen Materialien ist das der Fall, wenn die Temperatur T größer als die Curie-Temperatur T_C wird. Dort verliert das ferroelektrische Material seine remanente Polarisation und geht von der niedersymmetrischen ferroelektrischen Phase in eine höhersymmetrische nichtferroelektrische Phase über. Äquivalent zum Curie-Weiss-Gesetz für ferromagnetische Materialien kann für α folgende Abhängigkeit von der Temperatur aufgestellt werden:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C), \quad (2.9)$$

wobei ein positives α , d. h. $T > T_C$, für den paraelektrischen Zustand steht, und ein negatives Vorzeichen für die ferroelektrischen Zustände verantwortlich ist. Abhängig vom Koeffizienten β kann man zwischen einem Phasenübergang erster Ordnung (abrupt) und einem Phasenübergang zweiter Ordnung (kontinuierlich) unterscheiden:

- Phasenübergang 1. Ordnung bei $\beta < 0$ und $\gamma > 0$. Dies entspricht einem monotonem Polarisationsverlust bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur T_0 ,
- Phasenübergang 2. Ordnung bei $\beta > 0$ und $\gamma \approx 0$. Hier verschwindet die Polarisation abrupt an einer bestimmten Temperatur.

In Abbildung 2.4 sind die beiden Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung in der Darstellung der freien Energie in Abhängigkeit der Polarisation für die verschiedenen interessanten Temperaturbereiche sowie die kritischen Parameter spontane Polarisation und Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet.

2.2 Ferroelektrizität in HfO_2

Nachdem Ferroelektrizität an Seignettesalz nachgewiesen wurde [20], gab es experimentelle Nachweise auch bei vielen weiteren Materialien. Dabei wurde dieser Effekt insbesondere bei hoch- ε_r -Materialien festgestellt. Hierzu zählen beispielsweise Barium-Titanat (BTO) mit der

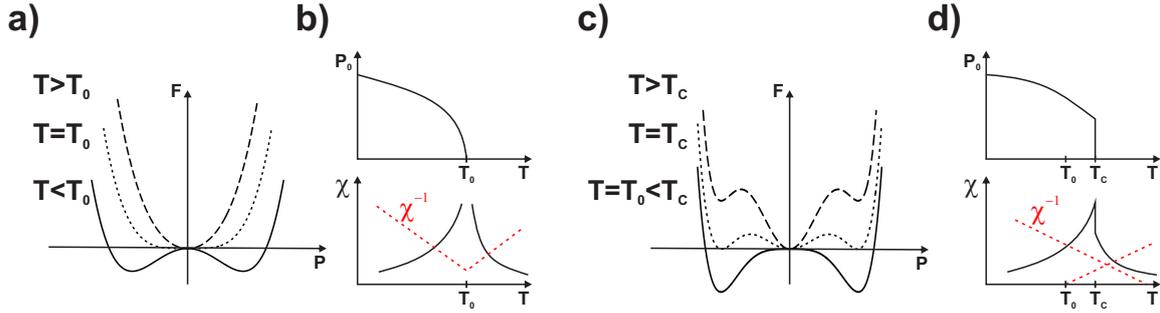


Abbildung 2.4: Phasenübergang erster und zweiter Ordnung in der Landau-Devonshire-Theorie für Ferroelektrika. Qualitative Darstellung der Abhängigkeit der Helmholtz Freien Energie F vom Ordnungsparameter P für verschiedene Temperaturen, der spontanen Polarisation P_0 sowie der Suszeptibilität χ von der Temperatur T (für a)+b) Phasenübergang zweiter Ordnung, c)+d) Phasenübergang 1. Ordnung).

Strukturformel BaTiO_3 [24, 25] oder das im vorigen Kapitel erwähnte PZT [26]. Diese wichtige Gruppe der ferroelektrischen Materialien kristallisiert hauptsächlich als Perowskit mit der Strukturformel ABO_3 . Die Hauptanwendung stellen dabei Multilagen-Keramikkondensatoren dar, da durch den hohen ϵ_r -Wert von bis zu 10^5 [27] extrem hohe Kapazitäten oder eine entsprechend kleine Bauweise erreicht werden können. Die erste Anwendung als ferroelektrischer Speicher fand 1990 mit der Verwendung von PZT als ferroelektrischer Kondensator in einer DRAM-ähnlichen Struktur statt (siehe auch Kapitel 2.3.1) [28]. Nachteile der klassischen Ferroelektrika sind jedoch die nichtvorhandene Kompatibilität zu aktuellen CMOS-Prozessen (z. B. keine Abscheidung durch Atomlagenabscheidung (engl. *Atomic Layer Deposition (ALD)*) möglich; Verunreinigungen durch die chemischen Elemente wie Blei), die vergleichsweise komplizierte Material- und Kristallstruktur, und die Schwierigkeit PZT auf unter 100 nm zu skalieren und dabei die ferroelektrischen Eigenschaften zu behalten [29, 30].

HfO_2 wurde bereits erfolgreich als hoch- ϵ_r -Dielektrikum als Gateoxid in Transistoren eingesetzt (siehe Kapitel 2.1), ebenso das sehr ähnliche ZrO_2 , welches als DRAM-Dielektrikum Verwendung findet. Beide Materialien sind seitdem verantwortlich für die stetig weitergehende Skalierung von MOSFETs [31, 32]. Die Forschung in den Jahren danach fokussierte sich größtenteils darauf, die Permittivität der Hafniumverbindung zu erhöhen. Insbesondere für die Anwendung in DRAM-Kondensatoren ist dies interessant, da sich dadurch bei gleicher Geometrie durch die größere Kapazität die Anzahl der Ladungen für den Auslesevorgang erhöht. Bereits 2006 konnten Toriumi *et al.* zeigen, dass sich durch niedrige Dotierung (z. B. mit Silizium, Yttrium oder Lanthan) der ϵ_r -Wert deutlich erhöhen lässt [33]. Dies gelang durch die Kristallisierung in eine höhersymmetrische Phase mit tetragonaler oder kubischer Kristallstruktur. Forschung von Böске *et al.* zeigte dann, dass sich bei einer Dotierung mit Silizium mit etwa 3-5 mol% und anschließender Temperung ein bis dahin unbekanntes Verhalten in den Kapazitäts-Spannungs-Messungen zeigt [12]. Kennzeichnend waren vor allem das nichtlineare Verhalten in der P - V -Kurve mit Hysterese, was gegen ein rein paraelektrisches Verhalten sprach. Diese Kurvenform für C - V - und P - V -Messungen war von Ferroelektrika bekannt. Weitere Untersuchungen offenbarten die Stabilisierung der nichtzentrosymmetrischen, orthorhombi-

sehen $Pca2_1$ -Phase als Ursprung des ferroelektrischen Verhaltens. Diese Kristallphase kann nur direkt am Phasenübergang zwischen monokliner und tetragonaler Phase beobachtet werden und wurde bereits zuvor an ZrO_2 gemessen [34]. Der experimentelle Nachweis der orthorhombischen Phase gelang 2015 an gadoliniumdotierten Hafniumoxid Kondensatoren [35]. Aufgrund der bei der Abscheidung vorherrschenden Drücke und Temperaturen müssen weitere Faktoren bei der Stabilisierung der $Pca2_1$ -Phase notwendig sein, z. B. der mechanische Stress auf die dünnen ferroelektrischen Schichten beim Temperungsprozess, oder die Anzahl der Sauerstoffvakanzan durch unterschiedliche Elektrodenmaterialien [36, 37, 38].

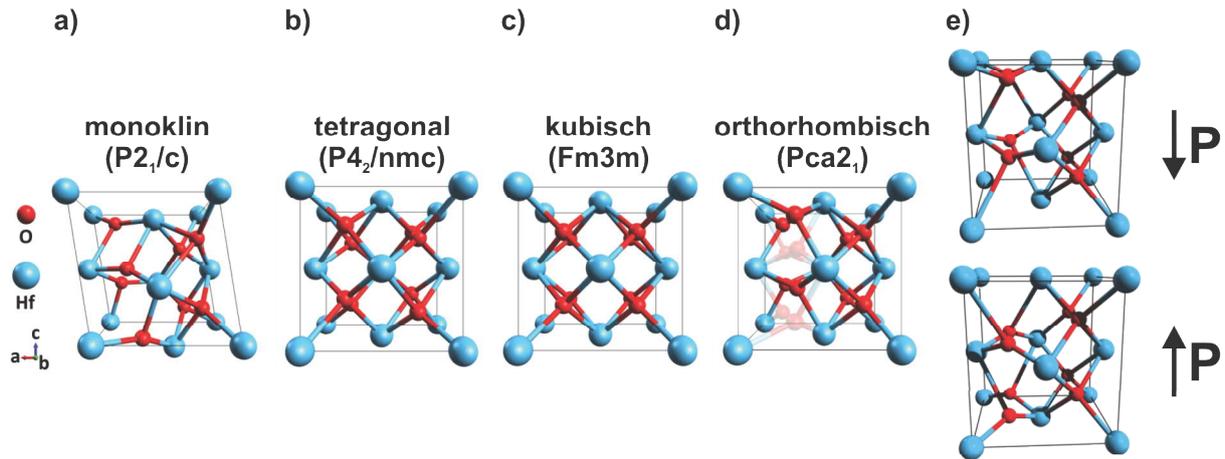


Abbildung 2.5: Simulierte Einheitszellen von HfO_2 . Die paraelektrischen Kristallorientierungen a) monoklin ($P2_1/c$), b) tetragonal ($P4_2/nmc$), c) kubisch ($Fm3m$) und d) das ferroelektrische Kristallsystem orthorhombisch ($Pca2_1$) sowie e) die beiden Polarisationszustände in der orthorhombischen Phase. Abbildungen aus [39, 40].

Die remanente Polarisation P_r sowie die Form der Hysterese in ferroelektrischem HfO_2 kann durch verschiedene Prozessbedingungen beeinflusst werden. Durch die Wahl geeigneter Depositionsmethoden sowie passender Werte für die Abscheide- und Probenparameter können die ferroelektrischen Eigenschaften der Schicht variiert werden. Die dabei wichtigsten Stellschrauben sind typischerweise: Schichtdicke, Dotierstoffkonzentration und Temperungsschritt. Weitere Einflüsse wie oben erwähnt sind u. a. Elektrodenmaterialien sowie Abscheidetemperatur und -geschwindigkeit. Die Stabilisierung in die ferroelektrische orthorhombische Phase erfolgt über eine balancierte Abwägung zwischen Schichtdicke, Dotierprofil und thermischem Budget. Der generelle Einfluss dieser Parameter ist schematisch im Phasendiagramm für HfO_2 in Abbildung 2.6a) dargestellt. Ein höheres thermisches Budget durch längere Temperzeiten bzw. höhere Temperaturen, höhere Schichtdicken sowie geringere Dotandenkonzentration führen zu mehr monoklinen Schichten, während mehr tetragonale/kubische Phasen im gegensätzlichen Fall ausgebildet werden. Die ferroelektrische orthorhombische Phase tritt genau an diesem Übergang der beiden paraelektrischen Phasen auf und kann durch passende Wahl der Prozessparameter stabilisiert werden.

Ein besonders interessanter Fall in Hinblick auf ferroelektrische Speicher entsteht beim Mischen von HfO_2 und ZrO_2 zum Mischkristall $Hf_{1-x}Zr_xO_2$, auch bekannt als Hafniumzirkonium-

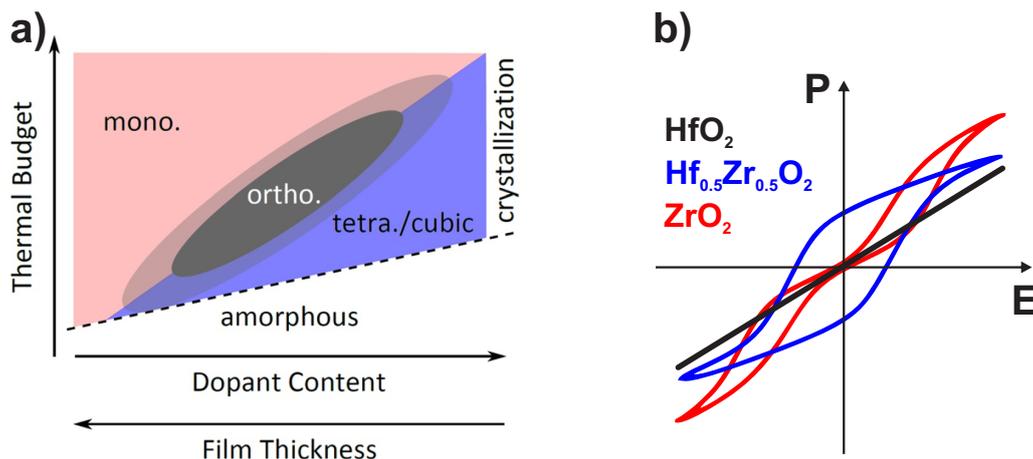


Abbildung 2.6: a) Einfluss der typischerweise wichtigsten Prozessparameter auf die kristallographischen Phasen in dotiertem HfO_2 . b) Änderung der Hysteresekurve von 10 nm dickem $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit des Zirkonium-Anteils x : Paraelektrizität für reines HfO_2 , Ferroelektrizität für 50:50 Mischungsverhältnis und Anti-Ferroelektrizität für reines ZrO_2 . Abbildung a) aus [41], b) nach [42].

moxid (HZO). Während für die bisher genannten Dotanden (Si, Ge, Gd, Al, Y, La, Sr, Sc) die höchste remanente Polarisierung im Bereich zwischen 3 mol% und ~ 10 mol% erreicht wird, ergibt sich für $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ein viel größeres Prozessfenster von etwa ~ 40 mol% mit hohen P_r -Werten [43, 42]. Abhängig vom Zirkoniumgehalt in der HZO-Verbindung lässt sich die Form der Hysterese einstellen. Durch die große Parameterbandbreite wirken sich kleinere Änderungen durch Prozessvariationen nicht sehr stark aus und makroskopische Änderungen im elektrischen Verhalten werden erst bei größeren Prozessanpassungen sichtbar. In Abbildung 2.6b) sind die schematischen Hysteresekurven für reines HfO_2 , HZO mit einem Mischungsverhältnis von 50:50 und reines ZrO_2 dargestellt. Das dielektrische/ferroelektrische Verhalten ist stark abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Kristalls. Wie bereits erwähnt verhält sich reines Hafniumoxid rein dielektrisch und zeigt eine lineare P - E Antwort. Röntgenuntersuchungen per Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray Diffraction (XRD)*) zeigten, dass sich die Schicht hauptsächlich aus monokliner Phase zusammensetzt [44, 42]. Bei einer symmetrischen HZO-Struktur (50:50 Verhältnis HfO_2 : ZrO_2) zeigt sich ein stark ausgeprägtes ferroelektrisches Verhalten mit der bekannten Polarisationskurve und der maximal erreichbaren remanenten Polarisierung P_r . In diesem Fall ist die orthorhombische Phase stabil und überwiegend im Material vorzufinden. Eine weitere Erhöhung des Zirkoniumoxid-Anteils führt zum Einschnüren der Hysteresekurve und damit zum Absinken der remanenten Polarisierung. Makroskopisch lässt sich dieses Verhalten mit der doppelten Hysteresekurve bei angelegtem Feld als Antiferroelektrizität deuten. Hier kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht hauptsächlich aus der tetragonalen Kristallphase besteht, da für reines ZrO_2 auch eine Erhöhung der relativen Permittivität einhergeht [45] und diese Phase für Filme dünner als 35 nm auch thermodynamisch stabil ist [39].

2.3 Arten ferroelektrischer Speicher

Das Vorhandensein mindestens zweier unterschiedlicher Zustände ist die Voraussetzung für jede Art von (Daten-)Speicher. Das genaue Verfahren dieser Zustandsspeicherung kann dabei vielfältige Formen annehmen und durch verschiedene Prozesse erreicht werden. Schon früh (nachweisbar bis ca. 30000 v. Chr.) wurden z.B. durch Wandmalerei Tiere oder auch Götter dargestellt und verewigt. Die Möglichkeit bestimmte Szenen künstlerisch „haltbar“ zu machen, sowie im modernen Sinne bestimmte (elektronische) Daten zu speichern, stellt eine der herausragendsten Kulturleistungen sowie wissenschaftlichen Fortschritt der Menschheit dar. Allen Speichern gleich ist das Vorhandensein eines Trägermediums, auf dem die Information gespeichert werden kann. Bei „nichttechnischen“ Speichern reichen die Sinnesorgane des Menschen, um die gespeicherte Information wieder zu erhalten (z. B. Bilder), bei „technischen“ Speichern muss auf technische Hilfsmittel zurückgegriffen werden. Es gibt sehr viele verschiedene technische Speicher, die alle auf unterschiedlichen physikalischen Prozessen basieren und mehr oder weniger stark verbreitet sind. Bei mechanischen Speichermedien können die Daten durch mechanische Änderung des Mediums beschrieben werden, z. B. Erhöhungen/Vertiefungen wie bei den gepressten optischen Speichern (CD/DVD/BluRay) oder durch Vorhandensein/Nicht-Vorhandensein von Material wie bei Lochkarten. Der Auslesevorgang kann dann entweder mechanisch oder optisch durch Licht-/Laserquellen und Detektoren erfolgen. Für magnetische Speicher, wie etwa Festplatten (engl. *Hard Disk Drives (HDDs)*) oder Magnetbänder nutzt man magnetisierbare Materialien (auf Basis des Ferromagnetismus) um den Zustand als Orientierungsrichtung der Weiss-Bezirke zu speichern. Ferroelektrische Speicher kann man im weiteren Sinne zu den elektronischen Speichern zählen, da diese (Halbleiter-)Bauelemente zum Schreiben und Auslesen der Information nutzen. In ferroelektrischen Materialien werden die beiden stabilen Polarisationskonfigurationen zum Aufzeichnen der Logikzustände 0 und 1 genutzt. Durch Anlegen eines passenden elektrischen Feldes kann dieser Zustand durch Umschalten der ferroelektrischen Domänen reversibel geändert werden. Da bei Rücknahme des elektrischen Feldes der Informationszustand beibehalten wird, zählen ferroelektrische Speicher zu den *nichtflüchtigen* elektronischen Speicherbauelementen. In den folgenden Abschnitten soll auf die drei typischen Bauarten von ferroelektrischen Speichern eingegangen werden

2.3.1 Ferroelektrischer Kondensator

Die ersten Gedanken und Experimente zu ferroelektrischen Speichern wurden bereits in den 1950er Jahren erarbeitet und durchgeführt [46, 47]. Hier wurde das damals bekannte ferroelektrische Material BTO in einer Matrixstruktur mit einfachen Kondensatoren ohne Auswahllemente angeordnet. Durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an die obere und untere Verbindungselektrode konnte das Material dann geschaltet und ausgelesen werden. In diesem sehr simplen Aufbau leidet jedoch die Stabilität der benachbarten Speicherzellen, da durch das Anlegen einer Spannung auch seitlich versetzte Zellen teilweise umgeschrieben wurden. Aufgrund dieser Störungen wird auch heutzutage in jeder Matrix-Speicherkonfiguration ein Auswahlbauelement mit eingebaut, um Störungen und Kriechströme zu verhindern. Dies kann entweder als

zusätzliches Bauteil (z. B. durch einen Auswahl-Transistor) oder über die interne Schaltcharakteristik (z. B. durch eine gleichrichtende I - V -Kurve) implementiert werden.

Die am häufigsten anzutreffende Geometrie für einen ferroelektrischen Speicher ist die sogenannte 1-Transistor-1-Kondensator (1T-1C) Zelle, die auch in bisher kommerziell verfügbaren Produkten eingesetzt wird [48]. Diese wird als ferroelektrischer Kondensator bezeichnet (engl. *Ferroelectric Capacitor (FeCAP)*). Im Aufbau besteht eine sehr hohe Ähnlichkeit zu DRAM-Speicherzellen. Der einzige Unterschied findet sich im Aufbau des Kondensators, der beim DRAM aus einem linearen Dielektrikum und beim FeCAP aus einem nichtlinearen ferroelektrischen Material besteht, woher sich auch die alternative Bezeichnung ferroelektrischer Direktzugriffsspeicher (engl. *Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)*) ableitet. Dadurch wird die 1T-1C-Zelle im Gegensatz zum DRAM nichtflüchtig. Zusätzlich muss die im Schaltbild untere Elektrode (Abbildung 2.7b) noch über die sogenannte Plate-Leitung (PL) ansteuerbar sein, um auch Spannungen umgekehrter Polarität über dem Kondensator anlegen zu können. Diese liegt beim DRAM auf Masse. Die beiden Architekturen für DRAM und FeRAM sind in Abbildung 2.7a) und b) dargestellt.

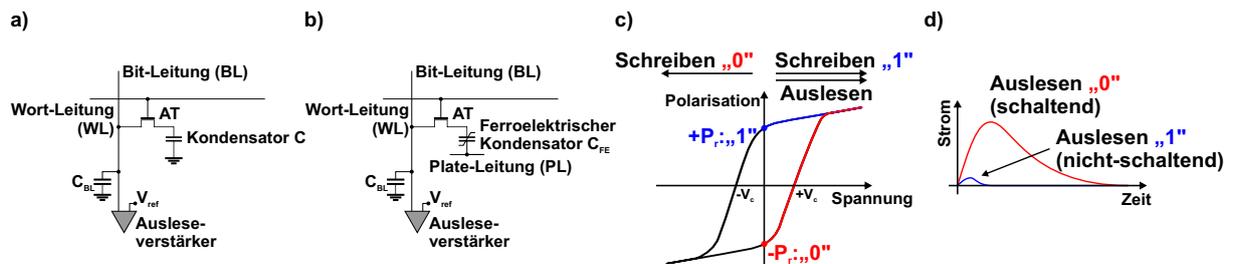


Abbildung 2.7: Schematisches Layout einer a) Standard DRAM-Speicherzelle und b) einer FeRAM-Speicherzelle. c) und d) zeigen den Auslesevorgang für die beiden gespeicherten Zustände „0“ (rot) und „1“ (blau).

Beim Schreibvorgang für die entsprechende Zelle wird an die zugehörige Wort-Leitung (WL) die Versorgungsspannung V_{dd} angelegt und damit der Auswahltransistor (AT) leitend geschaltet. Danach wird je nach Information - „0“ oder „1“ - entweder die Bit-Leitung (BL) oder PL auf positives Potenzial gelegt (die andere Leitung entsprechend auf Masse) und damit der ferroelektrische Kondensator in die entsprechende Polarisationsättigung gepolt. Dies entspricht den beiden rot und blau markierten Zuständen in Abbildung 2.7c). Beim Lesevorgang wird eine Spannung auf der Wort-Leitung angelegt und damit der Auswahltransistor geöffnet. Gleichzeitig wird an die PL ein Spannungspuls angelegt, der beim Lesen immer die gleiche Polarität hat. Durch den PL-Puls wird der ferroelektrische Kondensator immer in die gleiche Richtung (um-)gepolt. Abhängig vom vorherigen Zustand des Ferroelektrikums wird der Kondensator entweder umgeladen (Abbildung 2.7d) roter Graph), wobei aufgrund der bewegten Ladungen im Kristall ein höherer transienter Strom entsteht. War der Kondensator bereits in diesem Polarisationszustand, fließt idealerweise nur der Verschiebungsstrom aufgrund des Spannungspulses. Im Falle des Umladens fließt ein höherer Strom, der über den offenen Auswahltransistor die Bit-Leitungskapazität auflädt und damit dort eine erhöhte Spannung verursacht. Im nichtschaltenden Fall

wird die Bit-Leitung durch den geringeren Strom nur wenig aufgeladen und verbleibt somit näher an ihrer ursprünglichen Spannung V_{BL} . Dieser Unterschied in der Bit-Leitungs-Spannung kann dann gegen eine Referenzspannung V_{ref} mit einer Operationsverstärkerschaltung (engl. *sense amplifier*) verglichen und ausgelesen werden. Dies ermöglicht die Weiterverarbeitung der Logikzustände „0“ und „1“. Wie beim DRAM ist dieser Auslesevorgang destruktiv, was einer der Hauptnachteile der 1T-1C-FeCAP-Schaltung ist. Die Information muss also nach dem Lesen wieder in die Zelle durch entsprechende Spannungen an BL und PL geschrieben werden. Während beim DRAM die Kapazität und damit die Anzahl der gespeicherten Ladungen eine der wichtigsten Kenngrößen darstellt, ist dies beim FeCAP die remanente Polarisation P_r . Da beim Auslesen von $-P_r$ nach $+P_r$ umgeschaltet wird, ist der Auslesestrom direkt proportional zu $2P_r A$. Bei Skalierung der 1T-1C-Architektur ist also ein hoher P_r -Wert notwendig, um beim Auslesevorgang ausreichend Signal für den Operationsverstärker zu erhalten. Der Wert $2P_r$ wird daher auch direkt als Speicherfenster (engl. *memory window*) interpretiert. Aufgrund der Komplexität bisheriger traditioneller Ferroelektrika wie PZT oder Strontium-Bismut-Tantalat (SBT) war eine 3D-Integration der Kondensatoren wie beim DRAM bisher sehr schwierig [49]. Vollintegrierte 1T-1C-Speicher auf Basis von HfO_2 bzw. ZrO_2 sind bisher noch nicht kommerziell erhältlich, es wurden aber große Fortschritte sowohl in der Grundlagenforschung [50, 51] als auch in der Integration in den hinteren Abschnitt der Produktionslinie (engl. *Back-End-Of-Line (BEOL)*) erzielt [52, 53, 54].

2.3.2 Ferroelektrischer Feldeffekttransistor

In diesem Abschnitt wird ein weiteres Speicherdesign auf Basis ferroelektrischer Materialien vorgestellt: der ferroelektrische Feldeffekttransistor (engl. *Ferroelectric Field-Effect Transistor (FeFET)*), auch 1-Transistor (1T) Zelle genannt. Hier wird das ferroelektrische Material direkt in den Gatestapel über dem leitenden Kanal des Feldeffekttransistors integriert. Zwischen Kanal und ferroelektrischem Gateoxid befindet sich noch dünne Oxidschicht, z. B. SiO_2 . Diese kann bewusst aufgebracht werden (z. B. bei PZT), um eine stabile Grenzschicht zu erzeugen, oder sie entsteht bei der Abscheidung der Gatestruktur (wie im Falle von HfO_2). Aufgrund der stabilen Polarisationsladungen an den Grenzschichten des Ferroelektrikums gibt es eine erhöhte Akkumulation bzw. Erschöpfung der Ladungsträger im Kanal. Dies manifestiert sich im makroskopischen Sinne als Verschiebung der Schwellspannung V_{th} in der Transferkennlinie. Diesen beiden Schwellspannungswerten können dann die Logikzustände „0“ und „1“ zugeordnet werden. Während des Schreibvorgangs wird eine hinreichend große (idealerweise $> |E_c|$) positive oder negative Spannung an das Gateterminal angelegt, während an Source, Drain und Substrat Nullpotenzial anliegt. Damit kann die Polarisationsrichtung der ferroelektrischen Schicht im Gatestapel geschaltet werden. Bei positiver Gatespannung zeigt die Polarisation in Richtung des Kanals, dieser Vorgang wird typischerweise Programmieren genannt. Dabei werden die Polarisationsladungen durch positive Ladungsträger an der Gateelektrode und Elektronen im Kanal kompensiert. Daraus folgt eine geringere Schwellspannung, da bereits viele Ladungsträger im Kanal zur Verfügung stehen und das elektrostatische Potenzial dem Inversionsfall des MOS-

FETs entspricht. Ein negativer Gatespannungspuls führt hingegen zum gegensätzlichen Verhalten. Dies wird typischerweise Löschen genannt. Dabei werden Löcher im Kanal akkumuliert, die durch eine höhere Gatespannung erst in die Inversion getrieben werden müssen. Dadurch ergibt sich hier eine hohe Schwellspannung. Die Information wird im Wert V_{th} gespeichert und kann relativ leicht ausgelesen werden. Dazu wird eine Gatespannung, die vom Wert her zwischen der maximalen und minimalen Schwellspannung (Speicherfenster) liegt, und gleichzeitig eine geringe Spannung zwischen Source und Drain angelegt. Je nach Polarisationsrichtung des Ferroelektrikums ist der Kanal des n-MOS-FeFETs (für p-MOS-FeFETs genau umgekehrt) entweder leitend (nach Programmieren) und es wird ein hoher Source-Drain-Strom gemessen, oder der Kanal hat einen hohen Widerstand und der Source-Drain-Strom ist sehr klein (nach Löschen). Die Gatespannung darf dabei idealerweise nicht zum Umschalten von ferroelektrischen Domänen im Gatestack führen. Das Speicherfenster als Verschiebung der Schwellspannung ergibt sich in erster Näherung aus dem doppelten Produkt der Koerzitivfeldstärke und der ferroelektrischen Schichtdicke ($2E_c d_{FE}$). Vorteil der 1T-Struktur ist das nichtdestruktive Auslesen und damit einhergehend eine hohe Lese-Zyklusfestigkeit. Die kleine Bauelementfläche, die auf dem Wafer benötigt wird, erlaubt eine Skalierung sogar für aktuellste Technologieknoten [55, 56]. Nachteilig sind jedoch die hohe Anzahl an Defekten, die negative Auswirkungen auf die Stabilität der Schwellspannung haben können, sowie hinderlich für die Bauelementzuverlässigkeit sind [57, 58]. Durch die Metall-Ferroelektrikum-Dielektrikum-Halbleiter-Struktur (engl. *Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor (MFIS)*) und dem daraus resultierenden kapazitiven Spannungsteiler entstehen außerdem Depolarisationsfelder, die für ein ungewolltes Zurückschalten der ferroelektrischen Domänen und damit für eine reduzierte Datenhaltung sorgen. Eine genaue Beschreibung der Depolarisation erfolgt in Kapitel 2.3.3 und lässt sich äquivalent auf FeFETs übertragen. Die schematische Darstellung der Arbeitsweise von FeFETs ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

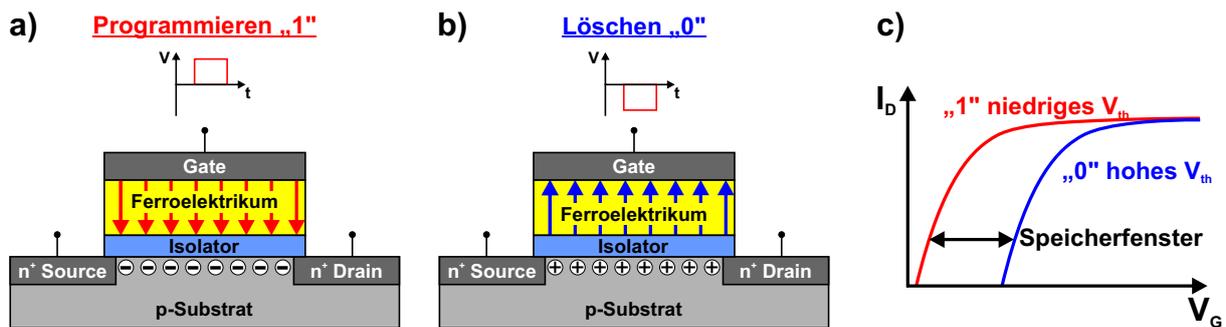


Abbildung 2.8: a) Programmierter und b) gelöschter Zustand eines MFIS-basierten ferroelektrischen Feldeffekttransistors (FeFET). c) Die zu den Polarisationszuständen gehörende Transferkennlinie I_D - V_G mit dem Speicherfenster zwischen den beiden Schwellspannungen.

2.3.3 Ferroelektrischer Tunnelkontakt

Neben den in Abschnitt 2.3.1 und 2.3.2 diskutierten ferroelektrischen Speichern hat sich insbesondere in den letzten Jahren ein weiteres Bauelement auf Basis ferroelektrischer Materiali-

en herauskristallisiert: der ferroelektrische Tunnelkontakt (engl. *Ferroelectric Tunnel Junction (FTJ)*). Da sich ein Großteil dieser Arbeit mit diesem Bauelement beschäftigt, soll auf den folgenden Seiten etwas genauer auf diesen Speichertyp eingegangen werden. Die erste Idee eines FTJ (damals noch *polar switch* - polarer Schalter - genannt) stammt aus dem Jahre 1971 [59]. Die technologische Umsetzung scheiterte damals an verfügbaren Materialien und den benötigten präzisen Abscheidetechniken, z. B. ALD oder epitaktische Verfahren wie der Molekularstrahlepitaxie (engl. *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*). Es erschienen auch nur wenige Publikationen in dieser Richtung, wie aus der Abbildung 2.9 erkennbar ist. Die Anzahl der Publikationen wurde über die zwei großen Suchmaschinen für wissenschaftliche Veröffentlichungen *Scopus* und *Web of Science* nach dem Schlüsselwort *Ferroelectric Tunnel Junction* durchsucht und nach Erscheinungsjahr dargestellt.

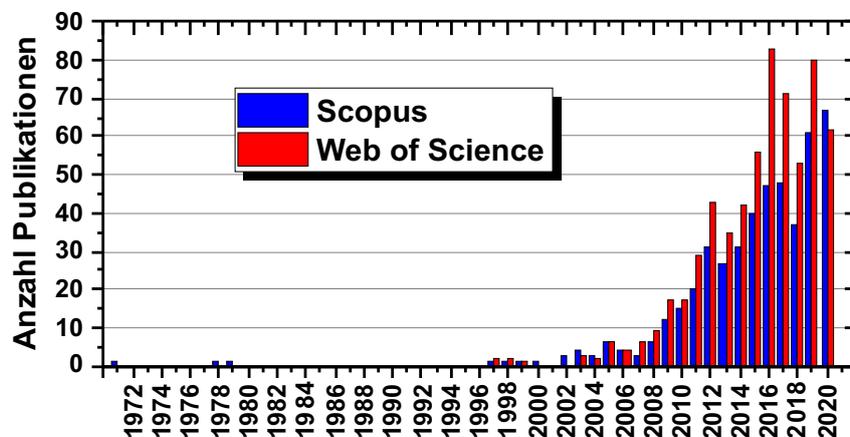


Abbildung 2.9: Anzahl der Publikationen pro Jahr mit dem Schlüsselwort *Ferroelectric Tunnel Junction* bei den großen wissenschaftlichen Suchmaschinen *Scopus* und *Web of Science* (Stand 31.12.2020).

Anfang der 2000er Jahre erschienen dann wegweisende Publikationen, die das Prinzip eines FTJs konkretisierten und theoretisch erklärt haben, sowie erstmals das hysteretische *I-V*-Verhalten auf die unterschiedliche Polarisierung in der ferroelektrischen Schicht experimentell zurückgeführt haben [60, 61, 62]. Seitdem ist die Anzahl der Forschergruppen weltweit und somit auch die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit Bezug auf FTJs rapide gestiegen. Die Entdeckung der Ferroelektrizität in HfO_2 im Jahre 2011 sorgte für ein weiter gesteigertes Forschungsinteresse [63, 64, 65].

Die Grundlage für einen ferroelektrischen Tunnelkontakt liegt in der Skalierbarkeit der Schichtdicke von ferroelektrischen Materialien. So konnte z. B. in organischen Verbindungen ferroelektrisches Verhalten für eine wenige Monolagen dicke Schicht nachgewiesen werden [66]. Für die traditionellen Perowskit-basierten Schichten wurde Ferroelektrizität bereits für 1,2 nm dicke monokristalline PZT stabilisiert [67]. In diesen Bereichen wird die Nutzung von ferroelektrischen Materialien als Tunnelbarriere interessant. Der quantenmechanische Tunneleffekt wurde in den 1920er Jahren entdeckt [68] und beschreibt das Verhalten von Teilchen, sich durch eine endlich hohe Potenzialbarriere trotz geringerer potenzieller Energie zu bewegen („tunneln“). Die

durch die Schrödinger-Gleichung beschriebene Wellenfunktion eines Teilchens hat dann eine nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der anderen Seite des Potenzialwalls. Dieser Effekt ist stark abhängig von der Dicke der Barriere sowie von der Potenzialhöhe und der Energie des Teilchens.

Die Idee einer FTJ ist, die zwei Polarisationszustände dazu zu nutzen, die Potenzialhöhe und/oder -dicke zu ändern und damit den Tunnelkoeffizient zu modulieren. Dieser beschreibt die Transmissionswahrscheinlichkeit der einfallenden Welle auf die Potenzialbarriere. In der einfachsten Struktur besteht eine FTJ aus zwei Metallelektroden, zwischen denen sich eine ferroelektrische Schicht befindet. Im Fall von zwei Metallelektroden spricht man von einer Metall-Ferroelektrikum-Metall-Struktur (engl. *Metal-Ferroelectric-Metal (MFM)*), ist eine der beiden Elektroden ein Halbleiter (z. B. hoch dotiertes Silizium) spricht man von einer Metall-Ferroelektrikum-Halbleiter-Struktur (engl. *Metal-Ferroelectric-Semiconductor (MFS)*). Beim Anlegen einer Spannung wird der Tunnelstrom detektiert, der für beide Polarisierungen aufgrund des unterschiedlichen Potenzialprofils $\varphi(z)$ verschieden groß ist. Die Funktionsweise entspricht also weitgehend einem resistiven Schalter mit nichtdestruktivem Auslesevorgang. Bei ideal leitenden Metallen sollte aufgrund der perfekten Ladungsabschirmung an den Elektroden kein Unterschied in der Energiebarriere für die Zustände $+P_r$ und $-P_r$ sichtbar sein (siehe Abbildung 2.12). Für symmetrische MFM-Strukturen wurden in der Literatur daher verschiedene Ursachen für das hysteretische Verhalten benannt. So kann durch das piezoelektrische Verhalten mechanischer Stress während des Umschaltens auf den ferroelektrischen Film wirken, der wiederum direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit der Struktur hat [69]. Eine weitere Ursache liegt in Schirmungsladungen in den Metallelektroden [70], die über das Gauß'sche Gesetz ein elektrisches Feld verursachen. Aufgrund der endlichen großen Abschirmlänge im Metall ist die Ladung nicht komplett an der Metall/Ferroelektrikum-Grenzfläche zu finden, sondern verteilt sich in z-Richtung [62]. Dies ist schematisch in Abbildung 2.10a gezeigt, wobei $\pm\sigma_s$ die Schirmungsladungen in den Metallen M1 und M2 sind, und $\pm\sigma_P$ die Polarisationsladung im Ferroelektrikum ist. Die Abschirmlänge kann dabei nach dem Thomas-Fermi-Modell abgeschätzt werden [71] und ist in der Größenordnung von etwa 0,1 nm. Im Bänderdiagramm in c) ist sehr gut die unterschiedliche Dicke und mittlere Potenzialhöhe (gestrichelt) zu erkennen, die beim Anlegen einer Lesespannung zu den unterschiedlichen Tunnelströmen und damit auch zu unterschiedlichen Tunnelwiderständen (engl. *Tunneling Electroresistance (TER)*) führt. Neben dem piezoelektrischen Effekt und der Abschirmlänge in der Metallelektrode wurden außerdem mikroskopische Grenzflächeneffekte als Ursache genannt, die zu einer intrinsischen Asymmetrie im Schichtstapel führen. Hier sind unter anderem chemische Bindungseffekte aufgrund unterschiedlich terminierter Oberflächen dafür verantwortlich, dass sich die Grenzfläche an den beiden Metallelektroden unterscheidet und damit zu einer de-facto-Asymmetrie in der Struktur führt [72].

In diesen MFM-Strukturen lässt sich mit dem Simmons-Modell [73] der Tunnelstrom durch eine dünne dielektrische Barriere zwischen zwei Metall Elektroden berechnen. Das Modell basiert auf der Fermi-Dirac-Statistik für Elektronen und kann im Rahmen der WKB-Näherung hergeleitet werden. Die Stromdichte J lässt sich dann folgendermaßen beschreiben:

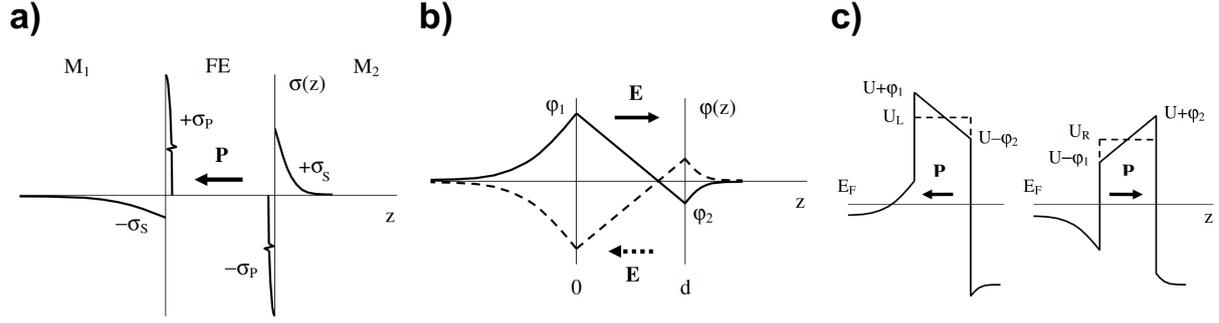


Abbildung 2.10: Elektrostatische Betrachtungen einer MFM/MFS-Struktur: a) Ladungsverteilung für Polarisation nach links und b) elektrostatische Potenzialverteilung für beide Polarisationszustände. Die Unterschiede resultieren aus den beiden verschiedenen Abschirmlängen σ_s der Ladungen im Metall. c) schematische Darstellung der beiden Bänderdiagramme für die beiden Polarisationszustände. Abbildungen aus [62].

$$J = \left[\frac{3(2m_{eff}\varphi_B)^{\frac{1}{2}}}{2d} \right] \left(\frac{e}{h} \right)^2 V \cdot \exp \left[\frac{-(4\pi d)}{h} (2m_{eff}\varphi_B)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.10)$$

wobei m_{eff} die effektive Elektronenmasse, φ_B die elektrostatische Barrierenhöhe, d die Barrierenweite, e die Elementarladung, h das Planck'sche Wirkungsquantum, sowie V die Spannung bezeichnet. Die Stromdichte ist in Abbildung 2.11a) qualitativ in Abhängigkeit der Barrierenweite dargestellt. Die Schichtdicke ist bei der Herstellung von FTJs der kontrollierbare Parameter, der auf die Tunnelstromdichte den größten Einfluss hat [74]. Man sieht, dass bereits eine Vergrößerung der ferroelektrischen Schicht von 1 nm auf 2 nm den Tunnelstrom um fast eine Größenordnung reduziert. Der Vergleich der 1 nm und 4 nm großen Barrierendicke zeigt eine Verringerung um fast zwei Größenordnungen. Daher ist es bei MFM-basierten FTJ-Strukturen besonders wichtig, gute ferroelektrische Eigenschaften wie hohe remanente Polarisation oder Zyklenfestigkeit auch bei geringen Schichtdicken im Bereich 1-50 Å stabil kontrollieren zu können. Dies ist für ferroelektrisches HfO₂ jedoch nur bedingt möglich. So konnten Richter *et al.* zeigen, dass für sehr dünnes siliziumdotiertes HfO₂ (unter 5 nm) die remanente Polarisation nahezu komplett verschwindet [75]. Bei sehr dünnen Schichtdicken kommt es während des Tempereschrittes nach der Metallelektrodenabscheidung (engl. *Post Metallization Anneal (PMA)*) nicht zu ausreichender Kristallisation, sodass die hauptsächlich amorphe Schicht keine ferroelektrischen Körner aufweist [36]. Auch für HZO konnte für sehr geringe Schichtdicken der Effekt der verschwindenden ferroelektrischen Eigenschaften nachgewiesen werden [44, 76]. In Abbildung 2.11b) ist diese Abhängigkeit für siliziumdotiertes Hafniumoxid exemplarisch dargestellt. Die Messwerte zeigen ein maximales P_r für 12 nm dicke Filme (die gestrichelte Linie dient nur der optischen Führung), da hier ein hoher Anteil an der nichtzentrosymmetrischen orthorhombischen Phase vorliegt. Für höhere Schichtdicken nimmt die monokline Kristallphase zu und sorgt für geringe remanente Polarisation. Im relevanten Tunnelbereich von 1-50 Å Schichtdicke fällt die remanente Polarisation dann auf nahezu Null ab. In der Literatur gibt es

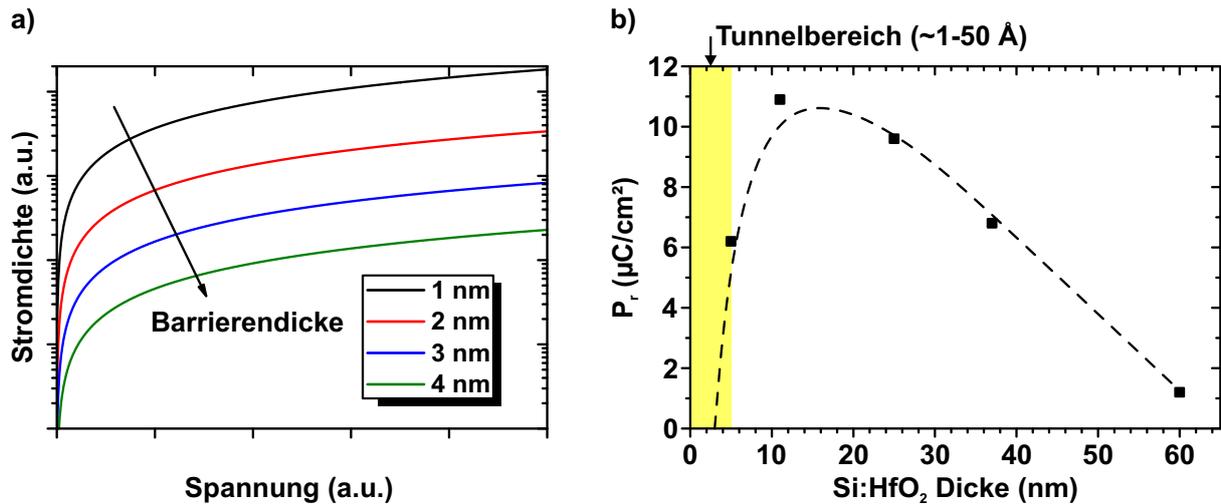


Abbildung 2.11: a) Qualitative Abhängigkeit der Tunnelstromdichte J von der angelegten Spannung V für verschiedene Barrierenweiten d gemäß Gleichung 2.10. b) Abhängigkeit der remanenten Polarisation P_r von der Schichtdicke für Silizium-dotiertes HfO₂ nach [75] (die gestrichelte Kurve dient nur zur optischen Führung).

nur vereinzelt Nachweise für ferroelektrisches Verhalten in solch dünnen Schichten. So konnten Chernikova *et al.* [77] für Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Piezo-Rasterkraftmikroskopie (engl. *Piezoresponse Force Microscopy (PFM)*) und elektrischen Messungen (engl. *Positive-Up-Negative-Down (PUND)*) zeigen, dass ferroelektrische Domänen existieren und sich ein transienter Schaltstrom beim Auslesen der MFS-FeCAPs zeigt. Auf den nominell gleichen Strukturen konnte in der gleichen Arbeitsgruppe von Chouprik *et al.* [78] der Elektronentransport durch diese FTJ-Strukturen beobachtet werden. Die P - V -Hysteresekurven zeigen aber nur einen $\pm P_r$ -Wert von etwa $0,5 \mu\text{Ccm}^{-2}$, extrem geringe Tunnelströme von etwa $0,1 \text{ nA}$ und ein An/Aus -Verhältnis von etwa zwei. Von Kobayashi *et al.* [79] konnte für 4 nm dickes HZO und Silizium/Titannitrid-Elektroden ebenfalls hysteretisches I - V -Verhalten aufgrund des unterschiedlichen Tunnelwiderstandes bestätigt werden. Auch symmetrische MFM-Kondensatoren mit Titannitrid- und Platin-Elektroden sowie $2,8 \text{ nm}$ dickem Hafniumzirkonioxid zeigten das typische FTJ-Verhalten [80, 81]. Von Cheema *et al.* veröffentlichte Ergebnisse weisen stabilisiertes ferroelektrisches Verhalten auch für 1 nm dicke HfO₂-Schichten auf einem Siliziumsubstrat, sowie FTJ-Schaltverhalten für diese dünnen Strukturen nach [82, 83].

Eine Alternative für HZO-basierte FTJs sind sogenannte zusammengesetzte Strukturen (engl. *composite FTJ*), im Folgenden auch 2-Lagen-FTJs genannt. Die Grundidee dahinter ist, die ferroelektrische Schicht und die Tunnelbarriere in der Kondensatorstruktur zu entkoppeln und damit den Kompromiss zwischen dünner Schicht und stabilen ferroelektrischen Eigenschaften zu umgehen. Durch das Entkoppeln in zwei unterschiedliche Schichten lassen sich nominell beide Attribute unabhängig voneinander optimieren. So kann die ferroelektrische Schicht deutlich dicker abgeschieden werden, um hohe remanente Polarisation und/oder hohe Zyklenfestigkeit und Datenhaltung zu erreichen, während die Tunnelbarriere unabhängig davon als sehr dünne

dielektrische Schicht gewählt werden kann. Aufgrund der Änderung im elektrostatischen Potenzial für beide Polarisationszustände wird in der Tunnelbarriere eine Änderung der Barrierenhöhe und -weite erzielt, die dann wiederum eine Änderung des TER zur Folge hat. Aufgrund dieser Aufspaltung in ferroelektrische und dielektrische Schicht und dem damit folgenden Potenzial- und Feldverlauf haben die vorhergenannten Ursachen für die Asymmetrie im FTJ-Schichtstapel (Abschirmlänge in den Metallelektroden, Grenzflächenmodifikationen an den Metallelektroden) praktisch keinen Einfluss mehr auf das Tunnelverhalten [84]. Eine grundlegende Beschreibung dieser Strukturen erfolgte bereits im Jahr 2004 [85], damals noch unter dem Begriff Ferroresistiver Direktzugriffsspeicher (engl. *Ferro Resistive Random Access Memory (FRRAM)*). Detaillierte theoretische Simulationen mit dem Freie-Elektronen-Modell [86] wurden im Jahre 2009 publiziert [84] und führten zu zahlreichen experimentellen Nachweisen, zunächst für die traditionellen Perowskit-basierten Ferroelektrika. Nach der Entdeckung der Ferroelektrizität in binärem HfO_2 kam es auch für zweilagige FTJs zu vermehrten und intensiveren Forschungen. Am Ende dieses Kapitels soll auf den aktuellen Stand von HfO_2/HZO -basierten ferroelektrischen Tunnelkontakten eingegangen werden.

Im Folgenden wird das fundamentale theoretische Modell von zusammengesetzten FTJs beschrieben. Die Behandlung erfolgt dabei maßgeblich über elektrische Felder - verursacht durch die Polarisations- und Abschirmladungen - und dem daraus folgenden Potenzialverlauf innerhalb der Struktur. Der Einfachheit halber sind hierfür perfekte Oberflächenladungen angenommen, die keine räumliche Ausweitung in der dritten Dimension haben sollen (die Abschirmlänge beträgt Null). Aus Gleichung 2.3 folgt für das innere elektrische Feld E :

$$E = \frac{D - P_{sp}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (2.11)$$

Aus den differenziellen Maxwell'schen Gleichungen $\nabla(\mathbf{D}) = \sigma_{frei}$ und $\nabla(\mathbf{P}_{sp}) = -\sigma_{sp}$, wobei σ_{frei} für die freien Kompensationsladungsdichte auf den Metallelektroden und σ_{sp} für die Polarisationsladungsdichte steht, folgt in eindimensionaler integraler Form:

$$D(x) = \int_0^x \sigma_{frei}(x') dx \quad (2.12)$$

$$P_{sp}(x) = - \int_0^x \sigma_{sp}(x') dx'. \quad (2.13)$$

Gleichung 2.12 und 2.13 eingesetzt in Gleichung 2.11 ergibt:

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^x \frac{\sigma_{frei}(x') + \sigma_{sp}(x')}{\varepsilon_r(x')} dx' + E_{ext}. \quad (2.14)$$

Der Term E_{ext} bezeichnet ein externes elektrisches Feld, kann aber im Rahmen der Kleinsignal-Näherung unter Kurzschlussbedingungen der Elektroden auf Null gesetzt werden: $E_{ext} \approx 0$. Aus dem elektrischen Feld kann die eindimensionale elektrostatische Potenzialverteilung ausgerechnet werden:

$$\varphi(x) = \varphi_0 + \int_0^x E(x') dx'. \quad (2.15)$$

Die Integrationskonstante φ_0 kann o. B. d. A. zu $\varphi_0 = 0$ gesetzt werden. Die Auswirkungen von Gleichung 2.14 und 2.15 für verschiedene Anordnungen unter Kurzschlussbedingung ist in Abbildung 2.12 gezeigt.

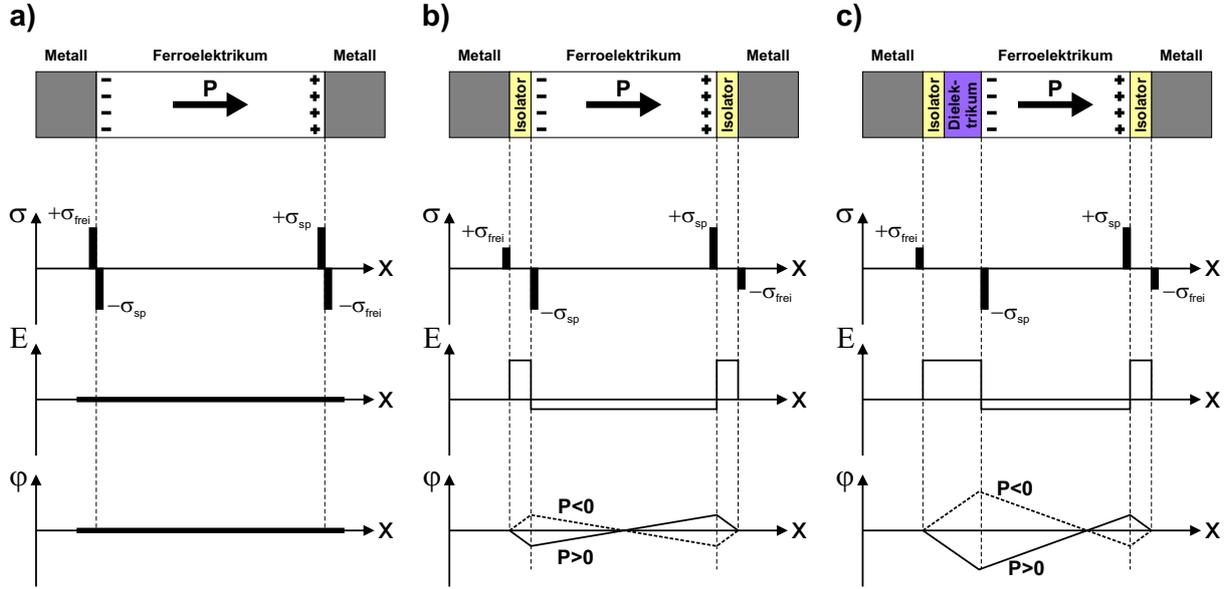


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau, Ladungsverteilung σ , elektrisches Feld E und Potenzialverteilung φ im selben Polarisationszustand für: a) idealer MFM-Kondensator, b) symmetrischer FeCAP mit dielektrischen „toten“ Schichten, c) 2-Lagen-FTJ mit ferroelektrischer und dielektrischer Schicht.

Der Fall a) beschreibt einen idealen ferroelektrischen MFM-basierten Kondensator. Durch den direkten Kontakt der ferroelektrischen Schicht mit den Metallelektroden werden die Polarisationsladungen durch die freien Ladungen im Metall in einem unendlich kleinen Abstand perfekt abgeschirmt. Daraus folgt mit dem Gesetz der Ladungsneutralität $\sigma_{frei} + \sigma_{sp} = 0$, dass gemäß Gleichung 2.14 das innere elektrische Feld verschwindet. In diesem Fall kann keine asymmetrische I - V -Kurve entstehen. Die Darstellung der Struktur in b) befindet sich näher an der Realität von ferroelektrischen Kondensatoren. Zwischen Ferroelektrikum und Metallelektrode befindet sich eine paraelektrische Zwischenschicht (Isolator), die gemeinhin als „tote“ Schicht bezeichnet wird (engl. *dead layer*) und auch in HZO-Schichten eine Rolle spielt [87, 88, 45]. Da die Metallelektroden auf gleichem Potenzial liegen sollen (Kurzschlussbedingung; kein externer Spannungsabfall über der Struktur) muss das gesamte Integral über die elektrische Feldstärke verschwinden. Da die freien Abschirmladungen σ_{frei} räumlich weiter auseinander liegen als die Polarisationsladungen σ_{sp} an den ferroelektrischen Grenzflächen, muss gelten: $\sigma_{frei} < \sigma_{sp}$. Aus Gleichung 2.14 folgt dann ein nichtverschwindendes elektrisches Feld innerhalb der ferroelektrischen Schicht, welches auch als Depolarisationsfeld E_{dep} bezeichnet wird. Aufgrund der im Normalfall kleineren relativen Permittivität der Grenzflächenschicht gegenüber der ferroelektrischen Schicht ist die Feldstärke dort deutlich höher. Integration der Feldstärke ergibt dann den dreieckigen Po-

tenzialverlauf aus Abbildung 2.12b). Die gestrichelte Linie zeigt die Potenzialverteilung für den anderen Polarisationszustand. Es gibt zwar eine sehr starke absolute Änderung des Potentials beim Umschalten, aufgrund der symmetrischen Struktur ist aber für die beiden Polarisierungen kein Unterschied in der durchschnittlichen Höhe und Breite des Potenzialwalls zu erwarten. Erst das bewusste Hinzufügen einer weiteren dielektrischen Schicht gibt der gesamten Struktur die benötigte Asymmetrie, um Hysterese-Verhalten in der I - V -Charakteristik zu bekommen. Dieser Fall ist in Abbildung 2.12c) dargestellt. Die Ladungen verteilen sich jetzt nicht mehr symmetrisch entlang der x -Richtung, sondern sind durch die zusätzliche Abschirmdicke des Dielektrikums räumlich verschoben. Daraus folgt eine etwas andere Feldstärkeverteilung, die wiederum zu einer asymmetrischen Potenziallandschaft führt. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass das elektrostatische Potenzial für bewegliche Ladungsträger von der Polarisationsrichtung abhängt. So ist z. B. für $P < 0$ (gestrichelte Linie) die Höhe und Breite des Potenzialwalls höher als für $P > 0$. Diese Effekte führen zu unterschiedlichen Tunnelkoeffizienten und damit zu hysteretischem Verhalten in der I - V -Kurve, die auch experimentell an $\text{SrRuO}_3/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{Isolator}/\text{Pt}$ -Strukturen nachgewiesen wurde [85].

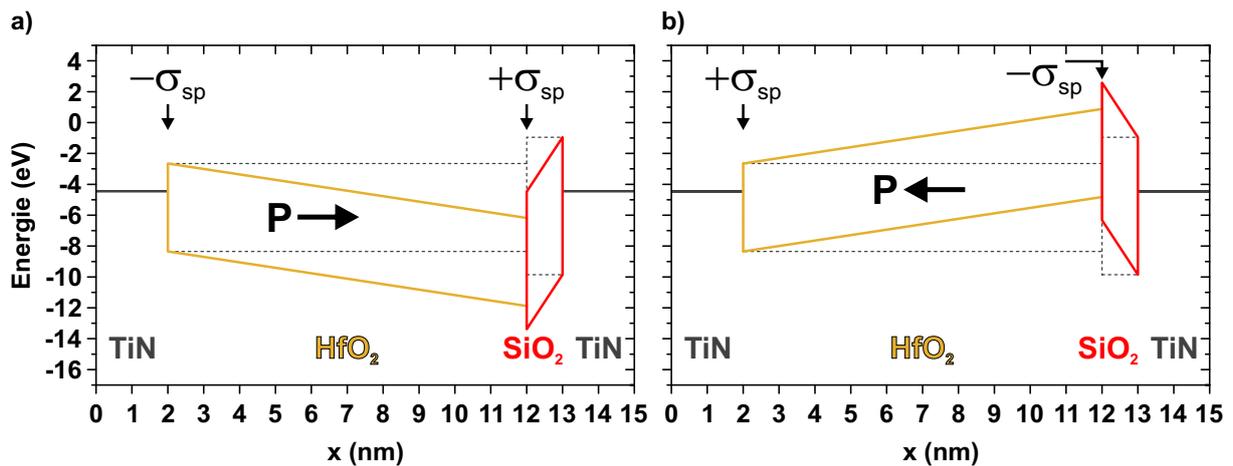


Abbildung 2.13: Banddiagramm für eine $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiN}$ FTJ-Struktur (MFIM) für beide Polarisationszustände a) P_{AN} und b) P_{AUS} . Ferroelektrizität wurde durch die Flächenladung $\sigma_{sp} = 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ implementiert. Die gestrichelte graue Linie im Hintergrund zeigt das rein dielektrische Banddiagramm der Struktur zum Vergleich.

Das Prinzip lässt sich auch auf HfO_2 -basierte FTJs übertragen. In Abbildung 2.13 ist schematisch das Bänderdiagramm für eine zweilagige FTJ mit HfO_2 als Ferroelektrikum (FE), SiO_2 als Dielektrikum (DE) bzw. Tunnelbarriere und TiN-Metallelektroden für die beiden Polarisationszustände gezeigt. Die Bänderdiagramm-Simulation wurde mit dem Freeware-Tool „*Multi-Dielectric Energy Band Diagram Program*“ [89, 90, 91] der Boise State University (Idaho, USA) erstellt. Das Simulationsprogramm erlaubt die Darstellung von angenäherten Bänderdiagrammen für Multi-Lagen-Dielektrika (u. a. Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen (engl. *Metal-Oxide-Semiconductor (MOS)*) und Metall-Dielektrikum-Metall-Strukturen (engl. *Metal-Insulator-Metal*

(MIM)) und die Extraktion charakteristischer Parameter, z. B. Ladungsverlauf, oder Feldstärke-/Potenzial-/Energie-Profile oder Schwell- und Flachbandspannung sowie EOT. Die Polarisationsladungen können innerhalb des Programms als Flächenladungen an einer bestimmten Position platziert werden. Das Simulationstool verwendet Näherungen (Approximation der Fermi-Dirac-Statistik durch Maxwell-Boltzmann-Statistik für $E - E_F \gg k_B T$, komplette Ionisierung von Donatoren und Akzeptoren, homogen dotiertes Siliziumsubstrat, perfekte Oxide ohne Leckstrom, ideal leitende Metalle), kann aber für eine qualitative Beurteilung des FTJ-Verhaltens herangezogen werden. Die notwendigen materialabhängigen Parameter, um die Elektrostatik der FE/DE-Struktur zu beschreiben, sind in Tabelle 2.1 gegeben. Mithilfe der Gleichungen 2.1 bis 2.15 aus den vorherigen Abschnitten sowie den integralen/differenziellen Maxwell-Gleichungen ist eine vollständige elektrostatische Beschreibung und Erzeugung des Bänderdiagramms möglich. Die beiden Polarisationszustände, und damit umgekehrten Flächenladungen, zeigen qualitativ die Bandverbiegungen aufgrund der internen elektrischen Felder. Zum Vergleich ist im Hintergrund gestrichelt das rein dielektrische Banddiagramm von TiN/HfO₂/SiO₂/TiN gezeigt. Die Flächenladung an der HfO₂/SiO₂-Grenzfläche wurde für beide Fälle mit $\pm 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ angenommen, was für ferroelektrisches Hafniumoxid eine berechnete Annahme ist (Dotierung und damit Änderung der elektrischen und materiellen Parameter wurde als Näherung im Banddiagramm nicht berücksichtigt) [41]. Ist die Polarisation nach rechts zeigend, so ergibt sich für tunnelnde Elektronen als Barrierenweite nur die Dicke des Tunneloxids (SiO₂), während für den anderen Fall (Polarisation nach links) quantenmechanisches Tunneln durch beide Schichten erfolgt. Auch ist hier die durchschnittliche Potenzialhöhe größer als in Fall a). Beides lässt erwarten, dass der Tunnelstrom zwischen den beiden Metallelektroden im linken Polarisationszustand höher sein wird als im rechten. Diese Strukturen stellen den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar und werden in Kapitel 5 experimentell beschrieben und untersucht.

Tabelle 2.1: Simulationsparameter für das Bänderdiagramm einer TiN/HfO₂/SiO₂/TiN FTJ-Struktur: Dicke d der Schicht, Austrittsarbeit W , relative Permittivität ϵ_r , Bandlücke E_g und Elektronenaffinität E_{EA} .

	d/nm	W/eV	ϵ_r	E_g/eV	E_{EA}/eV
TiN	2	4,45	-	-	-
HfO ₂	10	-	25	5,7	2,65
SiO ₂	1	-	3,9	8,9	0,95
TiN	2	4,45	-	-	-

2.4 Überblick über resistive Speicher

Wie in Kapitel 2.3 bereits erwähnt, basiert die Speicherung von Informationen auf verschiedenen physikalischen Effekten. Die Grundlage resistiver Speicherzellen beruht auf dem Effekt, dass sich der Widerstand zwischen zwei Anschlüssen mithilfe von Spannungs- oder Strompulsen ändern lässt. Im erweiterten Sinne gehören auch die in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen FTJ zu dieser

Kategorie, ebenso wie sogenannte Phasenwechselfpeicher (engl. *Phase-Change Memory (PCM)*) oder magnetoresistive Speicher (engl. *Magnetoresistive Random Access Memory (MRAM)*) Speicher, die aber eigene Speicherklassen bilden [92, 6]. Hier soll kurz auf das grundlegende Prinzip der resistiven Speicher eingegangen werden, bei denen aufgrund von Redoxreaktionen oder infolge von elektronisch/elektrostatischen Schaltimpulsen der Widerstand der Zelle geändert wird (engl. *Resistive Random Access Memory (RRAM)*). Dies macht sich insbesondere durch eine Hystereseform mit Nulldurchgang in der Strom-Spannungs-Kennlinie bemerkbar. Dort existiert mindestens ein Zustand mit hohem Widerstand (engl. *High Resistance State (HRS)*) und ein Zustand mit geringem Widerstand (engl. *Low Resistance State (LRS)*). Diese grundlegende Zelle ist auch als Memristor bekannt und wurde 1971 von Leon Chua als viertes fundamentales Bauelement (neben Widerstand, Kondensator und Spule) postuliert [93] und 2008 an TiO_2 nachgewiesen [94].

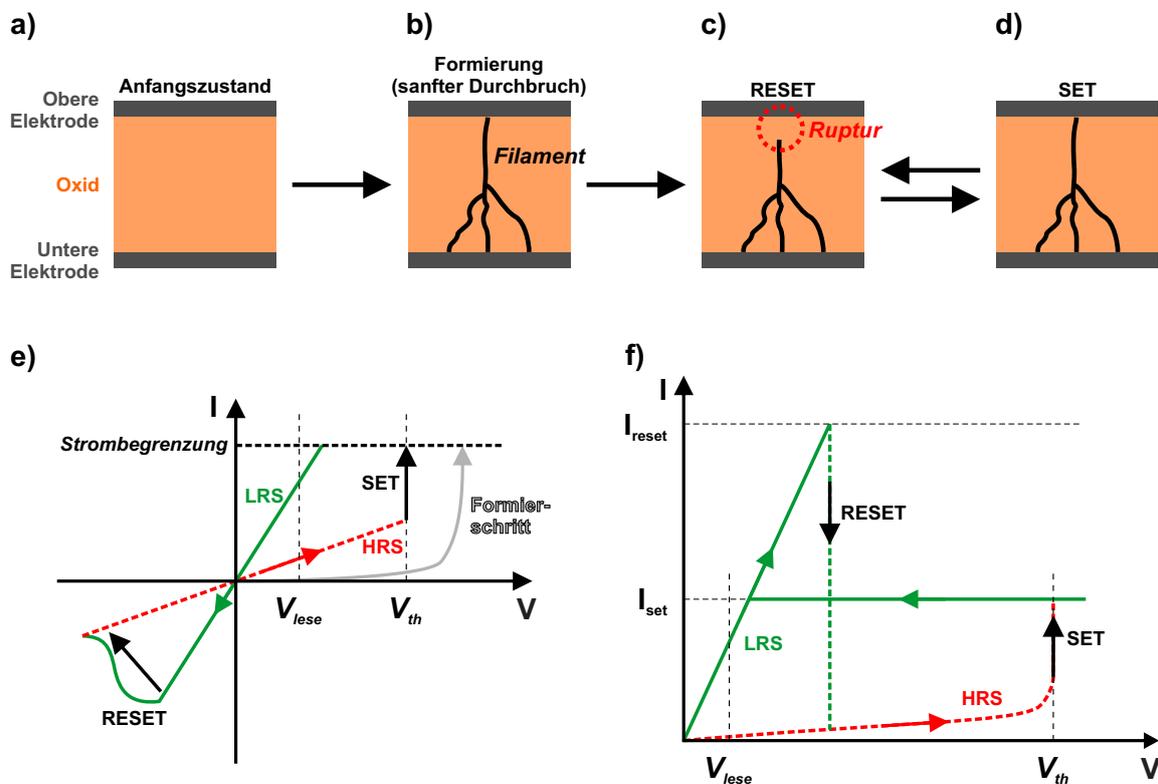


Abbildung 2.14: Valenzänderungs- und thermochemisches Schalten: a) Ausgangszustand der MIM-Struktur. b) Formierschritt durch Anlegen einer hinreichend großen Spannung mit Strombegrenzung, durch die ein leitendes Filament erzeugt wird. c) Zurücksetz-Operation (Reset) in den Zustand geringer Leitfähigkeit durch Ruptur des Filaments: möglich durch Bewegung von Sauerstofffehlstellen (Valenzänderung) oder durch lokale thermische Erhitzung des Filaments (thermochemisches Schalten). d) Setz-Operation (Set) mit Wiederherstellung des Filaments in den Zustand hoher Leitfähigkeit. e) Typische I - V -Kurve für Valenzänderungsschalten. f) Typische I - V -Kurve für thermochemisches Schalten. Abbildungen nach [7].

Es gibt verschiedene physikalische Effekte, die zur hysteretischen I - V -Charakteristik führen

über die komplette Fläche stattfinden. Hierbei sind die Sauerstofffehlstellen (oder abhängig von der Materialkomposition andere Ladungsträger) flächig in der Zelle verteilt. Die Bewegung findet dabei in einem kleinen Bereich um eine Grenzschicht herum statt, infolgedessen sich die Schottky-Barriere entweder in der Höhe oder in der Breite verändern kann. Daraus folgt im Normalfall ein gleichrichtendes Verhalten der Zelle (ähnlich einer p-n-Diode). Dieser Schaltmechanismus skaliert mit der Fläche und hat eine analoge Strom-Spannungs-Charakteristik, d.h. die Widerstandswerte lassen sich abhängig vom Spannungspuls kontinuierlich in einem bestimmten Fenster verändern. Der Wert für den LRS hängt dabei maßgeblich von der gewählten Spannungsamplitude ab. Selbst für geringe elektrische Felder wird sich der Widerstandswert der Zelle ändern. Der schematische Schaltvorgang sowie die I - V -Kurve für Flächenschalten ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Physikalische Charakterisierung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur physikalischen Charakterisierung der Strukturen basieren hauptsächlich auf Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall, Röntgenreflektometrie und Transmissionselektronenmikroskopie. Diese Messmethoden erlauben die präzise Untersuchung der Kristallstruktur, der Schichtdicken sowie Morphologie der Hafniumoxid-basierten Kondensatoren. Im Folgenden sollen diese Untersuchungsmethoden und das zugrundeliegende Prinzip kurz erläutert werden.

3.1.1 Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall

Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (engl. *Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD)*) basiert auf der Beugung von elektromagnetischen Wellen (Wellenlängen unter 10 nm; Röntgenstrahlung) an Kristallen. Im Gegensatz zur klassischen Röntgendiffraktometrie (engl. *XRD*) wird bei der GIXRD-Messmethode der einfallende Röntgenstrahl unter einem flachen Winkel auf die Probe geführt (in dieser Arbeit $0,45^\circ$). Damit dringt die evaneszente Welle der Röntgenstrahlung nur wenig in die Probe ein und es entsteht ein sehr oberflächensensitives Diffraktogramm. Dieses ist besonders für die Untersuchung von Dünnschichten ohne den Einfluss des unterliegenden Substrats vorteilhaft. Die einfallenden Röntgenstrahlen werden an den Netzebenen der zufällig orientierten Körner der polykristallinen Schicht destruktiv oder konstruktiv gebeugt. Dabei entstehen an materialspezifischen Beugungswinkeln Intensitätsmaxima, an denen die Bragg'sche Reflektionsbedingung erfüllt ist. Um die verschiedenen Beugungsmaxima detektieren zu können, wird der Röntgendetektor dabei entlang des 2θ Winkels gescannt. Der Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen erlaubt einen Rückschluss auf die Kristallstruktur, Dichte und Rauigkeit des Materials. In dieser Arbeit wurden die GIXRD-Messungen mit einem Bruker D8 Discover durchgeführt, die Wellenlänge der Cu- K_α -Strahlung betrug 0,154 nm.

3.1.2 Röntgenreflektometrie

Bei der Röntgenreflektometrie (engl. *X-ray Reflectometry (XRR)*) wird die Intensität der reflektierten Strahlung einer Probe in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen. Der Detektor wird dabei jeweils auf dem doppelten Einfallswinkel 2θ positioniert. Die XRR-Messungen sind dabei sensitiv auf senkrecht zur Oberfläche verlaufende Strukturcharakteristika, wie Schichtdicke, Grenzflächenrauigkeit Materialdichte. Aus den Intensitätsperioden lassen sich die Schichtdicken ermitteln, der exponentielle Intensitätsabfall kann zur Berechnung der Rauigkeit genutzt werden.

3.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der TEM wird die Bildgebung über die Interaktion der Probe mit Elektronenstrahlen hoher Energie erreicht. In einer Feldemissionskathode werden Elektronen herausgelöst, die dann mithilfe sehr hoher Spannungen im Bereich 80-400 kV in einem Vakuumzylinder beschleunigt werden. Der gebündelte Elektronenstrahl trifft dann auf eine dünn präparierte Probe (Lamelle mit etwa 20-100 nm Dicke) und durchleuchtet diese. Die Intensität des transmittierten Strahls kann abhängig vom Streuwinkel gemessen werden (Hell- und Dunkelfeldmethode) und damit das Bild erzeugen. Die Streuung des Elektronenstrahls ist von der Ordnungszahl der Atome abhängig und kann daher in einem Detektor als Materialkontrast detektiert werden. In hochauflösenden TEM-Messungen wird der Phasenkontrast der Elektronenwelle detektiert, aus dessen Interferenzbild dann wiederum das Kontrastbild mit hoher örtlicher Auflösung generiert wird.

3.2 Elektrische Untersuchungsmethoden

3.2.1 Elektrische Messung resistiver Schaltkurven

Die elektrische Charakterisierung hinsichtlich des resistiven Schaltverhaltens der Proben fand an einem halbautomatischen Messplatz vom Typ PA300 der Firma SüssMicrotech statt. Dieser wurde zur Kontaktierung der Elektroden mithilfe von Mikrometer-Manipulatoren und Messspitzen verwendet. Die Spannungs- und Stromversorgung bzw. -messung fand in einem Halbleiteranalysator vom Typ Keithley 4200SCS statt. Die bei den resistiven Schaltkurven angewandte Strombegrenzung wurde intern vom Keithley Messgerät umgesetzt. Der inkrementelle Spannungsdurchlauf mit quasi-statischen Spannungsstufen ist in Abbildung 3.2a dargestellt.

3.2.2 Dynamische Hysteresekurven und Messung der Zyklenfestigkeit

Die dynamische Hysteresemessung stellt eine der grundlegenden Charakterisierungstechniken für ferroelektrische Speicher dar. Dabei wird eine Folge von triangularen Spannungssignalen an die Struktur angelegt, aus denen die ferroelektrische Stromantwort und die Polarisationshysteresis ermittelt werden kann. Hiermit lassen sich Aussagen zur remanenten Polarisation und zur Koerzitivfeldstärke treffen. Die Pulsfolge ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Die inverse Messfrequenz gibt die gesamte Pulsweite des Spannungssignals und beträgt für die hier vorgestellten Messungen konstant 10 kHz bzw. 100 μ s Pulsdauer. Die dynamischen Hysteresemessungen wurden direkt mithilfe eines Aixacct TF Analyzer 3000 ermittelt, oder auch über ein Keithley 4200SCS mit Pulsmesseinheiten (engl. *Pulse Measurement Unit (PMU)*). Aus der transienten Stromantwort kann über zeitliche Integration die Polarisation bestimmt werden, die sich gemäß Gleichung 2.2 aus der spontanen Polarisation und der dielektrischen Hintergrundpolarisation zusammensetzt:

$$P(t) = \frac{Q(t)}{A} = \frac{1}{A} \int I(t) dt \quad (3.1)$$

Die Zyklenfestigkeit von ferroelektrischen Speichern wird mit wiederkehrenden Programmier- und Löschpulsen untersucht, bei der das Ferroelektrikum wiederholt in die beiden Polarisati-

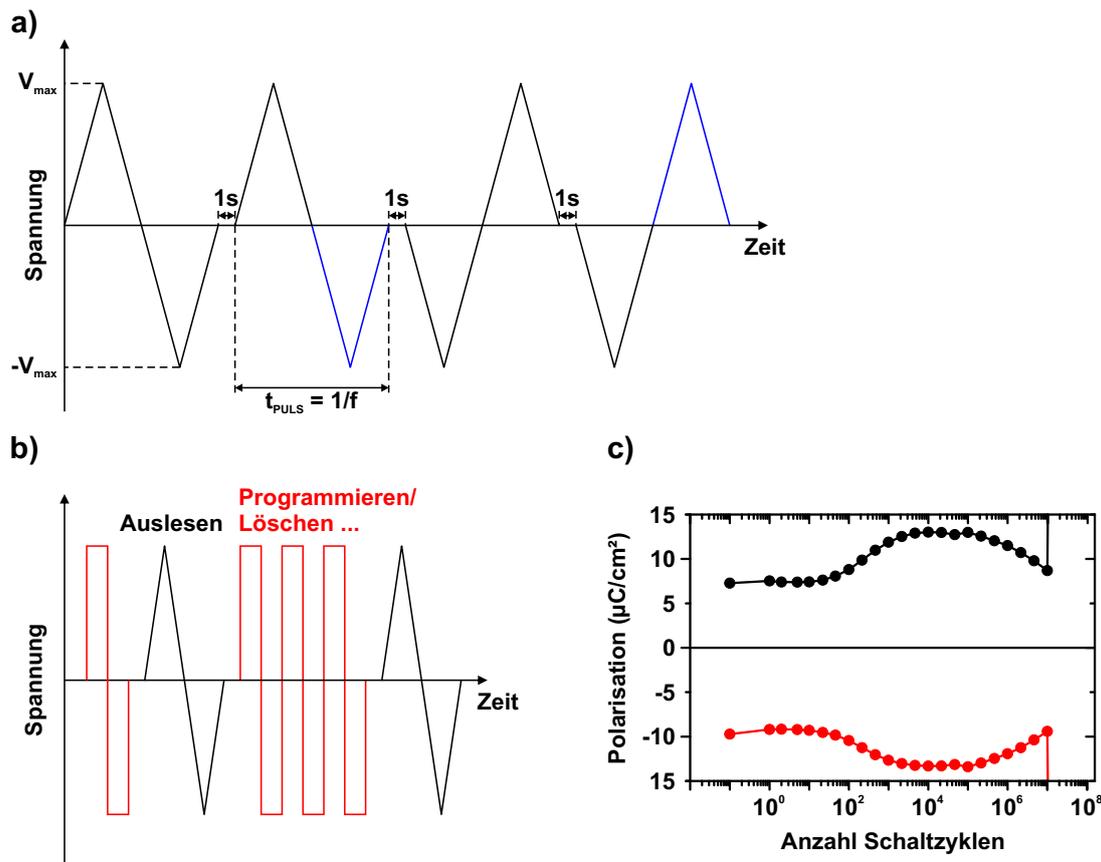


Abbildung 3.1: a) Pulsfolge der dynamischen Hysteresemessung mit maximaler Amplitude V_{max} und der Messfrequenz f , an den blau markierten Stellen wird die partielle Polarisationshysteresis gemessen und danach zusammengesetzt. b) Pulsfolge für die Messung der Zyklenfestigkeit mit n bipolaren rechteckigen Spannungssignalen und dem Auslesen der Polarisationshysteresis dazwischen. c) Typische Darstellung der Zyklenfestigkeit: Evolution der remanenten Polarisation in Abhängigkeit der angelegten Schaltzyklen.

onzustände geschaltet wird. Nach einer bestimmten Anzahl an Schaltzyklen wird ähnliche zur dynamischen Hysteresemessung ein triangularer Auslesepuls angelegt und die Polarisationshysteresis ausgewertet. Typischerweise wird der Wert der remanenten Polarisation in Abhängigkeit der Schaltzyklenanzahl aufgetragen. Dies lässt Rückschlüsse auf die Entwicklung des Speicherfenster zu. Das Pulsschema und eine typische Zyklenfestigkeitskurve ist in Abbildung 3.1b+c gezeigt.

3.2.3 Elektrische Messung der ferroelektrischen Tunnelkontakte

Die Stromantwort der ferroelektrischen Tunnelkontakt basiert auf einem resistiven Auslesemechanismus, bei dem der Tunnel- bzw. Gesamtleckstrom durch die Struktur bei einer gewissen Spannung gemessen wird. Dazu wird ein bestimmtes Spannungssignal an die Elektroden angelegt und der fließende Strom gemessen. Bei einem Spannungsdurchlauf von V_{min} bis V_{max} wird das Spannungssignal in quasi-statischen Schrittweiten $V_{Schritt}$ mit der Dauer $T_{Schritt}$ stu-

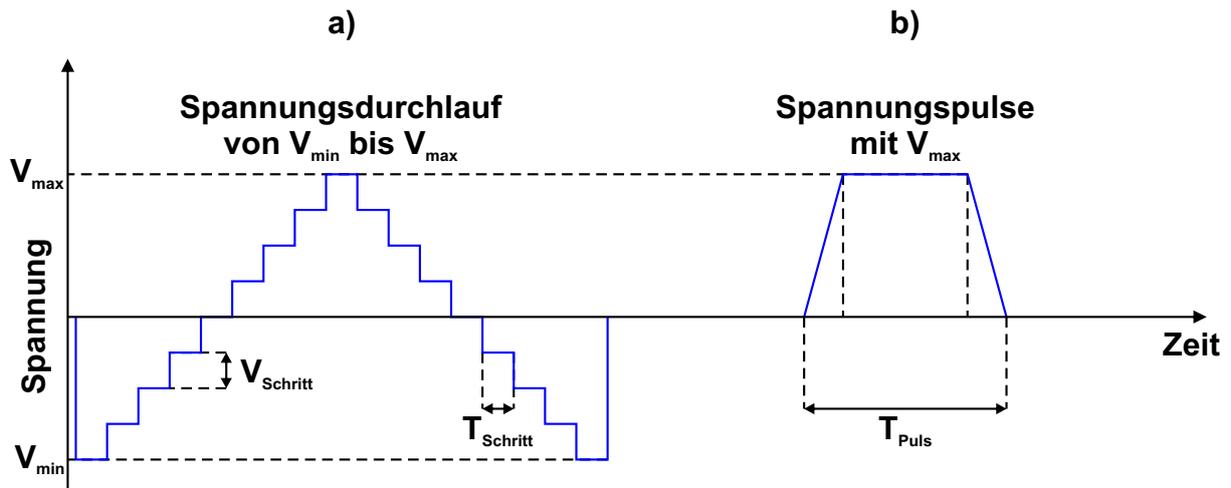


Abbildung 3.2: Pulsfolgen zur Bestimmung der I - V -Charakteristik: a) Spannungsdurchlauf von V_{min} bis V_{max} in quasi-statischen Spannungsschritten $V_{Schritt}$ mit der Schrittdauer $T_{Schritt}$. b) Gepulste Spannungsmessung mit der maximalen Spannungsamplitude V_{max} und der Gesamtpulsdauer T_{Puls} .

fenweise erhöht. Das Pulsschema ist in Abbildung 3.2a dargestellt. Während jedes Spannungspateaus wird der Strom gemessen und dann in Abhängigkeit der jeweiligen Spannung dargestellt. Die Spannungsschritte sind für diese mit 50 mV gewählt worden, die Schrittdauer liegt im Zehn-Millisekunden-Bereich. Dies führt bei einem Spannungsdurchlauf von 0 V bis 2 V in 50 mV Schritten zu sehr langen Messzeiten. Die Maximalspannung V_{max} muss für ferroelektrische Tunnelkontakte so gewählt werden, dass diese unter dem Koerzitivfeld der ferroelektrischen Schicht liegt, da ein nichtdestruktiver Auslesevorgang stattfinden soll. Trotzdem kann mit dieser vergleichsweise langsamen Messmethode eine partielle Umpolarisation der HZO-Schicht erfolgen, wodurch sich der Polarisationszustand ändern kann. Dies ist insbesondere für den An -Zustand kritisch, da dieser sehr sensibel auf anliegende elektrische Felder reagiert. Statt einer kompletten Strom-Spannungs-Kurve ist jedoch meistens nur der Gesamtstrom bei der angelegten Auslesespannung von Interesse. Dieser kann mithilfe von gepulsten Spannungsmessungen ermittelt werden, Form des Spannungspulses ist in Abbildung 3.2b gezeigt. Dieser ist definiert durch eine steigende und fallende Spannungsrampe zu V_{max} bzw. 0 V, und der Gesamtpulsdauer T_{Puls} . Der Tunnelstrom kann dann während des Plateaus bei V_{max} gelesen werden. Die Spannungsrampen werden über PMUs eines Keithley 4200SCS bereitgestellt. Die steigende und fallende Rampe haben Flankensteilheiten von 25 nsV^{-1} . Über diese Form der Spannungspulse kann auch leicht die Schaltkinetik, d. h. der Tunnelstrom in Abhängigkeit der Set/Reset Spannungsamplitude und Pulsweite untersucht werden.

3.3 Abscheideverfahren zur Herstellung der Kondensatorstrukturen

Zur Herstellung der MFM/MFIM-basierten Kondensatorstrukturen wurden verschiedenen Dünnschichtabscheideprozesse genutzt, deren grundlegendes Prinzip hier kurz vorgestellt werden soll.

Die Abscheidung der Metallelektroden (TiN und Pt) basiert dabei auf Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung, z. B. reaktives Magnetronspütern und Elektronenstrahlverdampfung. Die ferroelektrischen/dielektrischen Schichten wurden mithilfe von Atomlagenabscheidung gewachsen.

3.3.1 Reaktives Magnetronspütern

Der Sputterprozess gehört zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidungen (engl. *Physical Vapor Deposition (PVD)*), bei dem Atome aus einem Ziel (engl. *Target*) durch Ionenbeschuss herausgelöst werden, sich in der Gasphase durch die Vakuumkammer bewegen und auf dem Substrat kondensieren und dort die Schicht bilden. Dazu wird zwischen Target und dem Probensubstrat ein hohes elektrisches Feld angelegt (Target auf negativem Potenzial). Ein eingelassenes Inertgas, in diesem Fall Argon, wird durch das elektrische Feld ionisiert und es bilden sich Ar^+ -Ionen und Elektronen. Die Argonionen werden aufgrund des negativen Potenzials auf das Target beschleunigt und können dort per Impulsübertrag die Targetatome herauslösen und sich anschließend auf der Substratoberfläche niederschlagen. Beim Magnetronspütern werden hinter dem Target noch Permanentmagnete angeordnet. Durch die Überlagerung des magnetischen und elektrischen Feldes werden die Ladungsträger auf Spiralbahnen über dem Target gezwungen. Damit erhöht sich die Plasmadichte und die Anzahl der Stöße zwischen Elektronen und Gasatomen, wodurch sich die Sputterrate erhöhen lässt. Beim reaktiven Spütern werden dem Inertgas noch zusätzliche Gase beigefügt, die durch die Plasmaenergie mit dem gesputterten Material reagieren und auf Substratoberfläche kondensieren. So kann mithilfe eines hochreinen Titan-Targets und eingelassenem Stickstoffgas eine Abscheidung von Titanitrid erfolgen. Titanitrid wurde für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben als untere Bodenelektrode genutzt.

3.3.2 Elektronenstrahlverdampfung und Thermisches Verdampfen

Die Elektronenstrahlverdampfung basiert auf dem Energieeintrag eines Elektronenstrahls, der das Targetmaterial aufheizt und in die Gasphase überführt. Die freien Elektronen werden über Feld- oder Glühemission aus einem Filament bereitgestellt und über eine hohe Spannung zum Anodenblech beschleunigt. Über ein Magnetfeld wird der Elektrodenstrahl auf den Tiegel mit dem Verdampfungsmaterial umgelenkt. Die kinetische Energie der Elektronen wird in Wärme umgewandelt und führt zur Schmelze oder Sublimation des Targetmaterials. Die Atome in der Gasphase bewegen sich in der Vakuumkammer und kondensieren auf der Substratoberfläche. Mithilfe dieses Verfahrens wurden die Platinelektroden abgeschieden. Erfolgt die Erhitzung des Targetmaterials über ein resistives oder induktives Heizelement, spricht man vom thermischen Verdampfen. Der Transport der Gasphase und Kondensation auf dem Substrat ist äquivalent zu den vorher genannten Prozessen. Dieses Verfahren wurde für die Abscheidung von Aluminium als Kontaktelektrode für die Untersuchung der resistiven Schaltcharakteristik angewandt.

3.3.3 Atomlagenabscheidung

Atomlagenabscheidung (engl. *Atomic Layer Deposition (ALD)*) gehört zur Gruppe der chemischen Gasphasenabscheidungen (engl. *Chemical Vapor Deposition (CVD)*), mit dem extrem dünne Schichten im Monolagenbereich abgeschieden werden können. Besonderes Merkmal sind die selbstlimitierten Oberflächenreaktionen. Dabei werden zyklisch nacheinander verschiedene Präkursoren, die das aufzutragende Material in chemisch gebundener Form enthalten, in die Depositionskammer geleitet. Dort findet die Abscheidung auf der Substratoberfläche statt. Zwischen den einzelnen Präkursorschritten wird die Kammer mit einem Inertgas, z. B. Argon, gespült, um Restgase zu entfernen und die Teilreaktionen zeitlich zu trennen. Diese sind selbstlimitierend, d. h. die Ausgangsstoffe reagieren nicht mit sich selbst oder mit Restgasanteilen. Damit wird die Schichtdicke auf eine Monolage begrenzt, was ein kontrolliertes Schichtwachstum über die Anzahl der ALD-Zyklen und das Wachstum pro Zyklus erlaubt. Typischerweise liegt die Abscheiderate bei etwa 1 Å pro Zyklus und damit bei etwa einer Schichtmonolage. Die so abgeschiedenen Schichten sind üblicherweise amorph oder polykristallin und weisen eine sehr präzise einstellbare chemische Komposition auf. Für diese Arbeit wurde eine ALD-Anlage der Firma Oxford Instruments vom Typ OpAL genutzt, um die ferroelektrischen HZO-Schichten sowie die dielektrischen Al₂O₃-Schichten abzuscheiden. Als Präkursoren wurden TEMA-Hf (Tetrakis-Ethylmethyldihydrohafnium) und TEMA-Zr (Tetrakis-Ethylmethyldihydrozirkonium) genutzt, mit H₂O als Sauerstoffquelle. Dabei erfolgte die Abscheidung in der Reihenfolge TEMA-Hf/H₂O + TEMA-Zr/H₂O bei einer Abscheidetemperatur von 260 °C, um ein 1:1 Verhältnis zwischen Hf:Zr zu erreichen, womit die chemische Zusammensetzung Hf_{0,5}Zr_{0,5}O₂ folgt. Die Aluminiumoxidschichten wurden mit den Präkursoren TMA (Trimethylaluminium) und Wasser ebenfalls bei 260 ° abgeschieden.

4 Resistives und ferroelektrisches Schalten in einer Zelle

4.1 Resistives Schalten in amorphem und kristallinem HfO₂

Hafniumoxid hat neben seiner Bedeutung als hoch- ϵ_r -Gateoxid und der vor einigen Jahren entdeckten Ferroelektrizität [12] auch Anwendungspotenzial als resistives Schaltmaterial [97, 98]. Damit bietet sich die Möglichkeit zur Untersuchung, ob beide Schaltmechanismen (ferroelektrisch und resistiv) gleiche Ursachen und Abhängigkeiten haben, und ob sich beide Speicherkonzepte in einer Zelle realisieren lassen. Der grundlegende Unterschied liegt im Zelllayout und natürlich im zugrundeliegenden physikalischen Speichermechanismus. In einer FeCAP-Zelle wird die Information in dem bistabilen Polarisationszustand gespeichert. In einem perfekt isolierenden, ferroelektrischen Kondensator kann beim Auslesen nur der Schaltstrom und Verschiebungsstrom gemessen werden (siehe Kapitel 2.3.1). Bei hohen Feldstärken tritt außerdem der Leckstrom als signifikanter Stromanteil auf [99]. In einem resistiven Speicher wird die Information durch abwechselnde Formierung und Ruptur eines leitenden Filaments zwischen den Elektroden gespeichert [7]. In HfO₂ wird durch einen Formierschritt ein leitfähiger Strompfad in einer lokal sauerstoffärmeren Region erzeugt, der durch die Bewegung von Sauerstoffatomen zur Elektrode eine Reduktion des binären Metalloxids zu einer metallreicheren Schicht HfO_{2-x} gebildet wird (Valenzänderungseffekt) [92, 6]. Dieser fundamentale Unterschied des physikalischen Schaltmechanismus und die unterschiedliche Lese/Schreib-Operation verbietet eine direkte Kombination beider Speicherkonzepte. In diesem Kapitel geht es darum, wie durch Änderungen im Schichtstapel ein Schaltprozess mit dem Ablauf ferroelektrisch \rightarrow resistiv \rightarrow ferroelektrisch innerhalb einer MFM-Zelle erreicht werden kann. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bereits in einem wissenschaftlichen Journal mit Peer-Review veröffentlicht worden [100].

Der grundlegendste Unterschied im Hafniumoxid für resistive und ferroelektrische Speicher besteht in der Kristallinität. Für resistive Speicher (RRAMs) werden normalerweise amorphe Strukturen benutzt, die eine präzisere Kontrolle des Formierschritts und des Set/Reset-Prozesses erlauben. Für ferroelektrische Speicher ist die HfO₂-Schicht jedoch polykristallin, da nur so die nichtzentrosymmetrische Kristallkonfiguration hervortritt und stabilisiert werden kann. Die Kombinationsstruktur muss also zwangsläufig kristallin sein. Aus bisherigen Untersuchungen an anderen Materialsystemen ist bekannt, dass amorphe und kristalline Materialien sich teilweise gleich [101], aber auch sehr unterschiedlich [102] verhalten können. Bei resistiven Speichern muss eine Asymmetrie in die Struktur eingebracht werden, um die Formierung und die lokale Ruptur des Filaments zu ermöglichen. Dies kann entweder über ungleichartige Elektrodenmate-

rialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten und Sauerstoffaffinitäten geschehen [103]. Oder durch Einbringen einer unterstöchiometrischen Oxidschicht, die einen internen Sauerstoffgradienten zwischen den Metallelektroden erzeugt [104, 105]. In dieser Arbeit soll der erste Ansatz im Vordergrund stehen, bei denen unterschiedliche Elektroden (Titannitrid-Bodenelektrode und Platin-Deckelektrode) mit einer homogen abgeschiedenen Oxidschicht genutzt werden. Hier sei erwähnt, dass die asymmetrische Elektrodenkonfiguration nachteilig auf die Eigenschaften des Ferroelektrikums sein kann. In typischen ferroelektrischen Speicher sind die Metallelektroden aus demselben Material, um Imprint-Effekte, interne elektrische Spannungen, Depolarisationsfelder und unterschiedliche Grenzflächendegradation zu vermeiden [106, 107, 108, 109]. Als zusätzlicher Schritt, um die Ferroelektrizität im HfO₂-Film zu erreichen, muss die Schicht dotiert und ein Temperungsschritt in der Prozesskette eingefügt werden, der die Kristallisation hervorruft. Als ferroelektrische Oxidschicht dient strontiumdotiertes HfO₂ mit sehr guten ferroelektrischen Eigenschaften [110].

In Abbildung 4.1a+b ist der Herstellungsprozess für die untersuchten Strukturen gezeigt. Alle Strukturen wurden auf Standard p-dotierten Si/SiO₂-Wafers abgeschieden. Für die amorphen Strukturen erfolgte zunächst die Verdampfung eines 1 mm breiten und 300 nm dicken Aluminiumsteges. Die 12 nm dicke TiN-Bodenelektrode (BE) wurde mittels eines reaktiven Magnetronspalter-Prozesses bei Raumtemperatur abgeschieden. In der gleichen PVD-Anlage wurde die 9 nm amorphe Hafniumoxidschicht aufgetragen, die Platinkontakte als Deckelektrode (engl. *Top Electrode (TE)*) wurden mithilfe eines Elektronenstrahlverdampfers über eine Schattenmaske mit 200 µm großen Löchern strukturiert (Abbildung 4.1a). Zur Kontaktierung der Kondensatoren durchstößt die Messnadel die Oxidschicht und erhält über das Aluminium Kontakt zur Bodenelektrode [111]. Die strontiumdotierte ferroelektrische HfO₂-Schicht wurde mithilfe eines ALD-Prozesses bei 300 °C (HfCl₄ und Sr(Bu₃Cp)₂ Präkursoren) mit Wasser als Sauerstoffquelle auf die Titannitrid-Bodenelektroden abgeschieden (äquivalent zu den amorphen Strukturen). Danach erfolgt für die Sr:HfO₂-Kondensatoren die Abscheidung der TiN-Topielektrode mit einem anschließendem Temperungsschritt (PMA) bei 800 °C für 20 s in Stickstoffatmosphäre. Dieser Schritt stabilisiert die Oxidschicht in die ferroelektrische, orthorhombische Phase [110]. Nachdem die komplette Deckelektrode mit einer SC1-Lösung weggeätzt wurde und den Oxidfilm freilegte, erfolgte die Verdampfung von 200 µm großen Platinkontakten mithilfe eines Elektronenstrahlverdampfers. Beide Prozessabläufe resultieren in TiN/(Sr:)HfO₂/Pt-Strukturen, jeweils mit ungetemperter, amorpher Oxidschicht und mit kristalliner, ferroelektrischer HfO₂-Schicht.

Zunächst soll das resistive Schaltverhalten in diesen amorphen und kristallinen HfO₂-basierten Kondensatoren untersucht werden. Dazu wurden *I-V*-Kennlinien experimentell vermessen, die in Abbildung 4.1c)+e) dargestellt sind. Die Spannung wurde an die Pt-Deckelektrode angelegt, wohingegen die untere TiN-Elektrode auf Nullpotenzial lag. Für die amorphen Schichten (c) lassen sich bipolare Schalteigenschaften erkennen. Zunächst ist ein Formierungsschritt mit hoher Spannung notwendig, der im Allgemeinen für Schichtdicken größer als 3-5 nm notwendig ist [112]. Das Filament wird bei einer negativen Spannung von etwa -2,6 V erzeugt, was einem elektrischen Feld von 3 MVcm⁻¹ entspricht. Um den harten dielektrischen Durchbruch der Struktur zu verhindern, wurde über die Messeinheit eine Strombegrenzung von 1 mA eingestellt. Während des

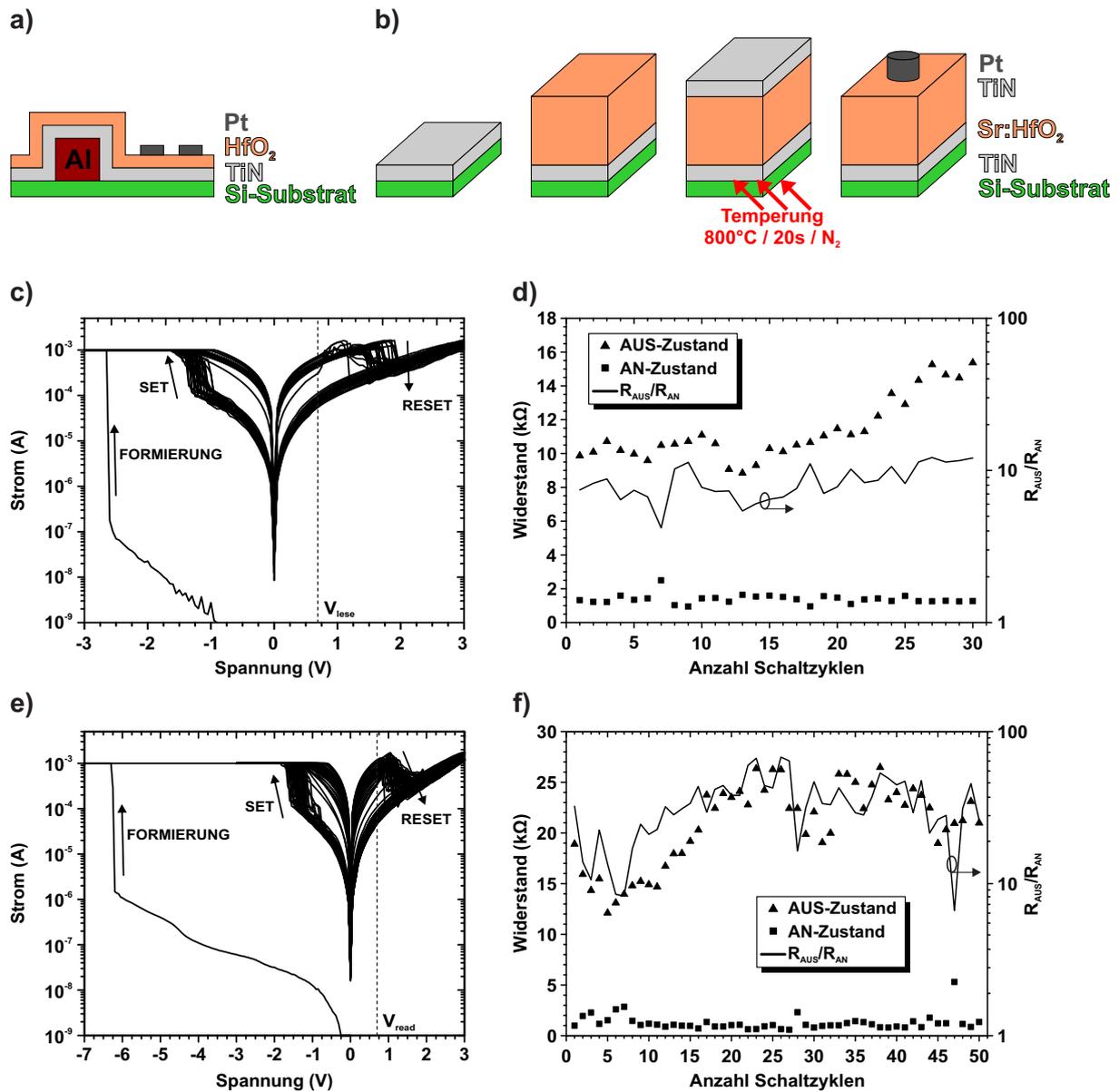


Abbildung 4.1: a) Schematische Probenstruktur zur Charakterisierung der amorphen TiN/HfO₂/Pt-Struktur. b) Prozess zur Herstellung der polykristallinen TiN/Sr:HfO₂/Pt-Strukturen. Vergleich des resistiven Schaltverhaltens der amorphen und kristallinen Struktur: c) Strom-Spannungs-Kurve für die 9 nm dicke amorphe HfO₂-Schicht mit Formierschritt und wiederholtem Set/Reset-Vorgang. d) An- und Aus-Widerstand sowie das Verhältnis dieser beiden Werte für 30 wiederholte Schaltzyklen. e) Strom-Spannungs-Kurve für die 12 nm dicke polykristalline strontiumdotierte HfO₂-Schicht mit Formierschritt und wiederholtem Set/Reset-Vorgang. f) An- und Aus-Widerstand sowie das Verhältnis dieser beiden Werte für 50 wiederholte Schaltzyklen. Abbildungen aus [100].

elektrischen Formiervorgangs werden geladene Sauerstoffvakanz, die inhärent im Verlauf des Depositionsprozesses in der Struktur vorhanden sind, im elektrischen Feld bewegt [113]. Ebenso

werden weitere Sauerstofffehlstellen aus dem Kristallgitter erzeugt, indem Sauerstoffionen aufgrund thermisch assistierter Elektromigration aus dem Filament zu den Elektroden wandern. Infolge dieser lokalen Reduktion des Oxids (Valenzänderungseffekt) entsteht eine sauerstoffarme bzw. metallreiche Region (unterstöchiometrische Zusammensetzung HfO_{2-x}), die den leitfähigen Pfad (Filament) zwischen den Elektroden bildet [114, 115]. Die Aktivierungsenergie, die nötig ist, um ein Sauerstoffatom aus dem Gitter zu lösen, hängt dabei maßgeblich von der Migrationsbarrierenhöhen und damit der Anzahl der bereits vorhandenen Sauerstofffehlstellen ab [116]. Die freigewordenen Sauerstoffatome können reaktiv an den Elektroden gespeichert werden, indem z. B. eine dünne Titanoxinitrid-Schicht (TiON) gebildet wird [117]. Sobald die kritische Amplitude des elektrischen Feldes erreicht wird, können sich die Ansammlungen der Sauerstoffvakanz in einem lokalen Gebiet konzentrieren und durch die dortige Reduktion des Oxids das Filament zwischen den Elektroden herstellen [118]. Nach dem Formierschritt befindet sich die Struktur im Zustand des geringen Widerstandes (LRS). Danach wurde 30 bipolare Schaltpulse mit Setz- und Zurücksetz-Vorgang (Set und Reset) angelegt, um den Kondensator zwischen niederohmigem (LRS) und hochohmigen (HRS) Zustand wechselseitig zu schalten. Alle Stromkurven zeigen nahezu invariables Schaltverhalten mit nur leichten Abweichungen zwischen den Stromantworten. Die Fluktuation sowohl in der Set/Reset-Spannung und dem jeweiligen LRS/HRS-Strom lassen sich im Allgemeinen auf Filamentvariationen zurückführen, z. B. Änderungen im Durchmesser, in der Filamentform oder Variationen in der Rupturregion [119, 120]. Um den Reset ($V > 0$) auszuführen muss eine positive Spannung von etwa 1,7 V angelegt werden, die das Filament an der HfO_2/Pt -Grenzfläche lokal unterbricht und damit zu einem geringeren Stromtransport durch die Oxidschicht führt (HRS). Die Set-Operation mit einem abrupten Anstieg vom HRS in den LRS-Zustand ($V < 0$) tritt bei negativen Spannungen um etwa 1 V auf. Bei jedem Set-Vorgang wurde die Strombegrenzung von 1 mA eingesetzt, um den harten dielektrischen Durchbruch der Struktur zu verhindern. In Abbildung 4.1d sind die Werte des niederohmigen und hochohmigen Zustandes für jeden Schaltzyklus sowie das daraus berechnete Widerstandsverhältnis für die amorphe Oxidschicht dargestellt. Die jeweiligen Widerstandswerte wurden bei einer Lesespannung $V_{\text{lese}} = 700 \text{ mV}$ akquiriert. Der LRS-Widerstandswert im An -Zustand ist maßgeblich durch die Strombegrenzung gegeben und zeigt nur geringe Variationen um den Wert von 1,5 k Ω . Durch die Begrenzung des maximal fließenden Stroms verhält sich der Set-Prozess im Filament sehr reproduzierbar gleichmäßig, da es während dieses Vorgangs keine Änderungen in Form und Zusammensetzung des Filaments gibt. Mit steigender Schaltzahl steigt der HRS-Widerstand jedoch von etwa 10 k Ω auf 15 k Ω an. Im Reset-Vorgang findet die Ruptur (durch Filamentoxidation) an der HfO_2/Pt -Grenzfläche statt, die den empfindlichsten Teil des Filaments darstellt [121, 97]. Die lokalen Änderungen des Filaments aufgrund erhöhter Bewegung der Defekte sowie eine unterschiedliche Verteilung der Sauerstoffvakanz in dieser Region haben einen starke Einwirkung auf die lokale Verteilung des elektrischen Feldes und damit einen hohen Einfluss auf die Reset-Operation. Das Verhältnis der Widerstände und damit der Ströme im LRS und im HRS-Zustand liegt etwa bei 10 und damit vergleichbar zu anderen Literaturwerten [122, 117].

Für die polykristalline $\text{TiN}/\text{Sr}:\text{HfO}_2/\text{Pt}$ -Struktur sind die gemessenen resistiven I - V -Kurven in Abbildung 4.1e gezeigt. Hier ist im Vergleich zu den amorphen Schichten ein ähnliches Schalt-

verhalten zu erkennen. Aufgrund der unterschiedlichen Verteilung der Sauerstoffvakanz in der Oxidschicht ist ein höheres elektrisches Formierfeld nötig, um das leitende Filament zu erzeugen. Verglichen mit den $-2,6\text{ V}$ der amorphen Struktur sind hier -6 V für den sanften Durchbruch nötig. Während des Temperungsschritts wird die amorphe Oxidschicht in die geordnete polykristalline Struktur gebracht. Wie bereits gezeigt werden konnte, hängt die Barrierenhöhe für die Erzeugung und Diffusion/Drift von Sauerstofffehlstellen stark von der Konfiguration der umliegenden Materialmatrix ab [123]. Kristallines HfO_2 kann (abhängig vom Dotanden) eine höhere Formierungsenergie für Sauerstofffehlstellen haben. Damit sich diese bilden und in geordnete Nanofilamente diffundieren und bewegen können, muss dieses Aktivierungspotenzial mit dem elektrischen Feld überwunden werden. Ebenso spielt die Konzentration an Defekten eine Rolle. Eine Oxidschicht mit geringer V_O -Konzentration benötigt eine höhere Formierspannung und fördert den harten dielektrischen Durchbruch der Struktur, wohingegen eine hohe Konzentration an Sauerstoffvakanz zu stabilem resistiven Schaltverhalten führt [124]. Amorphe Filme zeichnen sich durch eine höhere Sauerstoff-Defektkonzentration aus im Vergleich zu kristallinen HfO_2 -Schichten [125], wodurch die Filamentenerzeugung erleichtert wird und geringere Formierfelder nötig sind. Der Set- und Reset-Prozess ist ähnlich wie für die amorphen HfO_2 -Schichten mit bipolaren Schalteigenschaften. Der LRS- und HRS-Zustand lässt sich für 50 Schaltzyklen deutlich separieren und erzeugen damit ein nutzbares Speicherfenster (siehe Abbildung 4.1f).

Für beide Schaltkurven findet im Reset-Prozesses ein gradueller Übergang vom LRS in den HRS-Zustand statt (beim Set-Vorgang abrupt). Dieser stetige Übergang wird in vielen Publikationen beobachtet und im Allgemeinen einer progressiven Filamentruptur zugeordnet. Dabei findet statt einem abrupten Übergang eine schrittweise Erschöpfung der V_O^+ im Filament statt [126]. Die Platinelektrode und insbesondere die HfO_2/Pt -Grenzfläche ist dabei für die Reoxidation des Filaments kritisch. Die angelegte Spannung sorgt dabei für einen graduellen Drift der Sauerstoffvakanz vom Filament weg, wodurch sich sukzessive der hochohmige Zustand einstellt [127]. Zusätzlich kann durch den Stromfluss ein temperaturaktivierter Migrationsprozess stattfinden [128]. Dabei kann die zusätzliche thermische Energie aufgrund des Temperaturgradienten durch den relativen hohen Stromfluss im LRS-Zustand zur Diffusion der Sauerstoffvakanz vom Filament führen. Insgesamt ist der Set- und Reset-Vorgang für amorphes und kristallines Hafniumoxid vergleichbar, die Variationen in den Stromdichten und Set/Reset-Spannungen ist konsistent mit der statistischen Natur der Filament-Formierung/Ruptur.

4.2 Kombination von resistivem und ferroelektrischem Schalten in einer Struktur

Im nächsten Schritt soll die reversible Kombination aus resistivem und ferroelektrischem Schalten untersucht werden. Dazu wird die polykristalline $\text{TiN}/\text{Sr}:\text{HfO}_2/\text{Pt}$ -Struktur verwendet, da sich in amorphen Hafniumoxidschichten keine spontane Polarisation ausbilden kann. Das unabhängige Vorhandensein von ferroelektrischem und resistivem Schaltverhalten in einer Struktur konnte bereits von Starschich *et al.* gezeigt werden [129]. Dort wurden die beiden Schaltmecha-

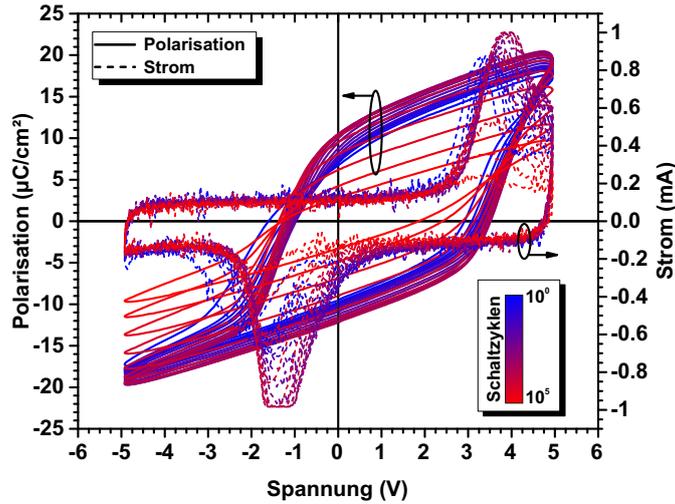


Abbildung 4.2: Stromantwort und Polarisationshysteresen für 10^5 Schaltzyklen der 12 nm dicken polykristallinen TiN/Sr:HfO₂/Pt-Kondensatorstruktur. Die korrespondierende Darstellung der Zyklenfestigkeit ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Abbildungen aus [100].

nismen jedoch unabhängig voneinander nachgewiesen. So konnte mit kurzen Spannungspulsen der transiente Polarisationsstrom und damit ferroelektrisches Schalten gezeigt werden, durch längeres Anlegen der Spannung wurde ein Filament erzeugt und resistives Schalten nachgewiesen. Im ersten Abschnitt 4.1 konnte bereits reproduzierbares, resistive Schaltverhalten mit einem *An/Aus*-Verhältnis > 10 in den kristallinen Schichten nachgewiesen werden. Zunächst wurden die ferroelektrischen Schalteigenschaften der TiN/Sr:HfO₂/Pt-Kondensatorstruktur in Form von *P-V*-Kurven untersucht, die in Abbildung 4.2 dargestellt sind. Die *P-V*-Kurven zeigen die bekannte Evolution der Polarisationshysterese mit Aufwach- (bis etwa 10^3) und Ermüdungsbereich (zwischen 10^3 und 10^5), in denen die Polarisation zunächst durch das Entpinnen von ferroelektrischen Domänen und dem Verschwinden interner elektrischer Felder ansteigt und danach durch steigende Defektkonzentration und erhöhten Leckströmen absinkt [130, 131]. Die maximale remanente Polarisation von $P_r = 12 \mu\text{Ccm}^{-2}$ wird zwischen 10^3 und 10^4 Schaltzyklen erreicht. Der dazugehörige Zyklenfestigkeitskurve ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Die *P-V*-Messkurven sind entlang der Spannungsachse verschoben, was sich auf die unterschiedliche Austrittsarbeit von Platin und Titannitrid und dem damit eingebauten elektrischen Feld erklären lässt [132]. Die Austrittsarbeit von TiN beträgt etwa 4,45 eV, die von Platin zwischen 5,3- 5,6 eV (siehe Tabelle 5.4), wodurch ein Spannungsabfall zwischen 0,85- 1,15 V auftritt, der sehr gut mit den hier beobachteten Verschiebungen der Koerzitivspannungen korrespondiert.

Um ferroelektrisches Schalten zu erreichen, muss die angelegte Spannung (bzw. elektrisches Feld) unter der Durchbruchfeldstärke der Oxidschicht bleiben, um keine leitende Verbindung zwischen den Metallelektroden herzustellen und damit die Funktionsfähigkeit des Bauteils zu verlieren. Die Struktur muss also in einem Zustand mit hohem Widerstand sein, welcher typischerweise der Anfangszustand (z. B. bei der Messung von ferroelektrischen Schalteigenschaften) oder auch der HRS-Zustand sein kann (z. B. nach vorherigem resistiven Schalten). Im Falle der

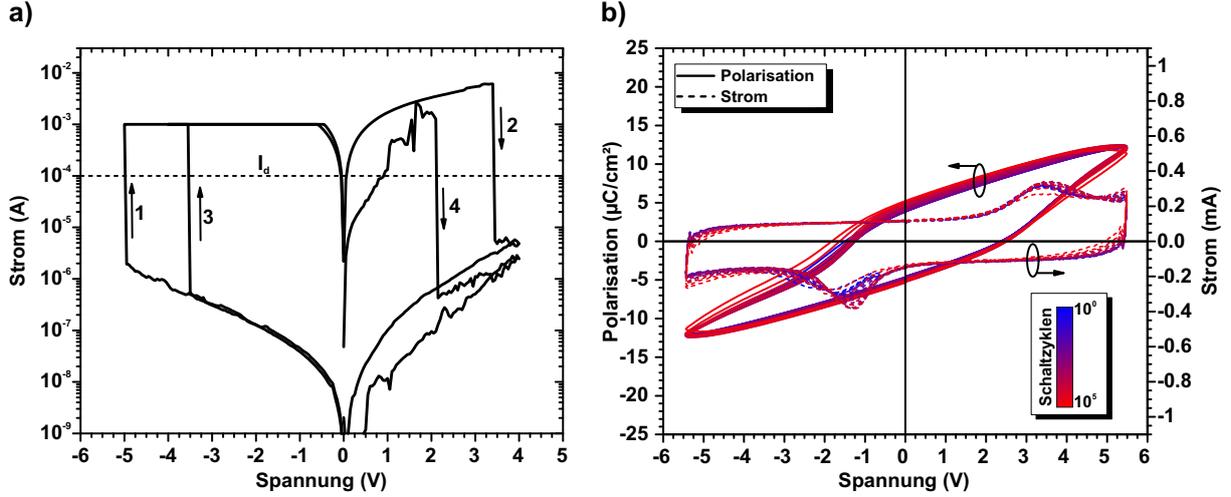


Abbildung 4.3: a) Resistive Strom-Spannungs-Charakteristik der 12 nm dicken polykristallinen TiN/Sr:HfO₂/Pt-Struktur nach dem ferroelektrischen Schalten mit 10⁵ Schaltzyklen gemäß Abbildung 4.2 mit tiefem Reset-Vorgang (Kurve 2+4). b) Stromantwort und Polarisationshysteresen für weitere 10⁵ Schaltzyklen nach dem resistiven Schaltvorgang in den hochohmigen Widerstandszustand. Abbildungen aus [100].

vorher durchgeführten resistiven Schaltoperation muss also der Leckstrom im HRS-Zustand kleiner sein als der transiente ferroelektrische Strom, um den ferroelektrischen Schalteffekt messen zu können. Hierbei sei erwähnt, dass dieser (idealerweise) nur aus dem Verschiebestrom und dem Schaltstrom durch die bewegten Polarisationsladungen besteht, während beim resistiven Schalten ein tatsächlicher Elektronenfluss zwischen den Elektroden stattfindet.

Zunächst wird nach dem ferroelektrischen Zykeln in der TiN/Sr:HfO₂/Pt-Struktur ein sanfter dielektrischer Durchbruch mit leitendem Filament erzeugt, indem eine hohe elektrische Spannung an die Platinelektrode angelegt wird und gleichzeitig die Strombegrenzung auf 1 mA gesetzt wird. Typischerweise werden bei der Untersuchung des resistiven Schaltverhaltens im LRS und HRS-Ströme innerhalb einer Größenordnung zwischen 10⁻³ und 10⁻⁴ A gemessen, bei Spannungen deutlich kleiner als 1 V (siehe Abbildung 4.1). Dies ist wichtig für eine stabile und reproduzierbare Zyklenfestigkeit und Datenhaltung in RRAM-Schaltungen. Die dabei gemessenen Ströme - selbst im hochohmigen Zustand mit lokal zerstörtem Filament - sind jedoch höher als der konstante Verschiebungsstrom, der sich aus Abbildung 4.2 zu etwa 0,15 mA ergibt. Aus den Maxwell'schen Gleichungen kann man den Gesamtstrom I_{ges} durch die Oxidschicht als Summe des Elektronen- bzw. Leitungsstroms I_e und des Verschiebestroms I_d berechnen:

$$I_{ges} = I_e + I_d = \int_A \left(\sigma \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d\vec{E}}{dt} \right) d\vec{A}, \quad (4.1)$$

wobei σ für die Leitfähigkeit des Materials, E für das elektrische Feld, ε_0 für die Vakuumpermittivität, ε_r für die relative Permittivität und A für die Kondensatorfläche steht. Für triangulare Spannungspulse, die bei der Messung der transienten ferroelektrischen Schaltkurven typischer-

weise genutzt werden, hängt der Verschiebungsstrom linear von der verwendeten Frequenz des Spannungssignals ab. Nimmt man für Sr:HfO₂ eine relative Permittivität $\epsilon_r = 30$ [131], eine Oxiddicke von 12 nm, eine Messfrequenz von 10 kHz und eine Kondensatorfläche von 31000 μm^2 (für 200 μm Durchmesser) an, so ergibt sich ein Verschiebestrom von 137 μA , der sehr gut mit dem gemessenen Wert aus Abbildung 4.2 übereinstimmt. Dabei wurde ein ideal isolierendes Ferroelektrikum angenommen, d. h. $\sigma = 0$. Für den Fall $\sigma \ll \epsilon_0 \epsilon_r \omega$ wird nur der Verschiebestrom (und der ferroelektrische Schaltstrom) gemessen, wohingegen für $\sigma \gg \epsilon_0 \epsilon_r \omega$ reiner Elektronenleitungsstrom angenommen werden kann.

Um also von der resistiven Schaltoperation in die ferroelektrische Schaltoperation zu wechseln, muss sichergestellt werden, dass die Leitfähigkeit des HRS-Zustandes niedrig genug ist, um den Verschiebe- und Schaltstrom messen können. Bei der in Abbildung 4.1e) diskutierten Schaltkurve wäre dies nicht möglich, da selbst bei kleinen Lesespannungen der Elektronenstrom deutlich größer ist als der Verschiebestrom von 137 μA , wodurch der ferroelektrische Schalteffekt abgeschirmt wird. Es muss also ein deutlich höherer Widerstand im HRS-Zustand erreicht werden, um die Leitfähigkeit zu reduzieren. Im Gegensatz dazu ist die Erhöhung der Messfrequenz nur bedingt möglich, da der Einfluss der *RC*-Zeitkonstanten (engl. *RC delay*) signifikant wird [133]. Eine Reduktion der Pulsweite oder eine Erhöhung der Kapazität durch größere Kondensatorfläche A erhöht die resistiv-kapazitiven Effekte und ist damit nicht geeignet, den hochohmigen Zustand des Filaments zu überschreiten.

In Abbildung 4.3a) ist die resistive *I-V*-Schaltcharakteristik für den ferroelektrischen Sr:HfO₂-basierten Kondensator nach der Messung der ferroelektrischen Hysteresekurven dargestellt. Bei einer Spannung von etwa -5 V an der Platinelektrode wird das Filament geformt und ein steiler Anstieg des Stroms um drei Größenordnung ist messbar (Kurve 1). Hierbei ist erwähnenswert, dass während der Messung der ferroelektrischen Stromantwort mit gleicher Amplitude (siehe Abbildung 4.2) kein Durchbruch erfolgt. Aufgrund der kürzeren Pulsdauer der triangularen Spannungspulse von 100 μs (bei 10 kHz) ist die Belastung durch elektrischen Stress auf die Struktur deutlich geringer. Auf der anderen Seite besteht die Messung der resistiven Schaltkurven aus quasistatischen Spannungsschritten im 10 ms Bereich. Die akkumuliert längeren Pulsdauern sorgen dabei für den Formiervorgang bei gleicher Spannungsamplitude. Der hier beobachtete Reset-Prozess unterscheidet sich deutlich von dem in Abbildung 4.1e beobachteten Verhalten. Bei einer positiven Spannung von 3,5 V findet eine abrupte Reduktion des Stroms um drei Größenordnung von 6 mA auf 5 μA statt (im Gegensatz zum graduellen Reset-Vorgang). Danach befindet sich die Struktur in einem sehr hochohmigen Zustand (Kurve 2). Diese drastische Änderung im Strom wird in resistiven Speichern normalerweise nicht beobachtet. Dort sind typischerweise *An/Aus*-Verhältnisse zwischen 10 bis 100 gewünscht, um die Stabilität bzgl. Zyklfestigkeit und Datenhaltung zu garantieren. In der Literatur wurden solche hohen Widerstandsverhältnisse mit einem ähnlichen Reset-Verhalten wie hier berichtet [134]. Der zugrundeliegende Mechanismus für diesen sogenannten tiefen Reset-Vorgang könnte in thermochemischen Effekten und einer Modulation der Schottky-Barriere bei der Filamentruptur liegen [135, 136, 137]. Während des Übergangs vom LRS- in den HRS-Zustand wird keine Strombegrenzung genutzt. Dadurch kann beim Anlegen einer Spannung an die Oxidschicht durch das leitfähige Filament ein hoher Strom

von fast 10 mA fließen. Der damit entstehende Temperaturgradient sorgt für eine thermische Dissipation des Filaments. Eine homogene Diffusion der Sauerstoffvakanzten sorgt dann für die nahezu vollständige Auflösung des Filaments und damit einem kompletten Zurücksetzen der Oxidschicht (im Gegensatz zur lokalen Ruptur des Filaments an der aktiven Elektrode). Das Auftreten der thermochemischen Dissipationseffekte hängt auch von der Dotierung ab, welche direkt die Formierungsenergie und somit die Verteilung und Konzentration der Sauerstoffvakanzten beeinflusst [117, 138].

Ähnliche Resultate für den tiefen Reset wurden auch von Schönhals *et al.* [139] gezeigt. Dort wurde Ta₂O₅ als aktives Material mit einer zusätzlichen Sauerstoffbarriere aus Kohlenstoff an der Elektrode verwendet. Die zusätzliche Kohlenstoffschicht verhindert den Austausch von Sauerstoff an der Grenzfläche. Dies könnte eine weitere Ursache für den tiefen Reset-Vorgang in den hier verwendeten TiN/HfO₂/Pt Strukturen sein. Neben der thermochemischen Auflösung des leitfähigen Pfades werden auch an der HfO₂/Pt-Grenzfläche Sauerstofffehlstellen während der Filamentruptur aufgebraucht [131]. Die Bewegung von Sauerstoffvakanzten resultiert in einem großen Abstand zwischen Platinelektrode und dem restlichen Filament und damit zu einer großen Modulation der Schottky-Barriere [137]. Beide Mechanismen - thermochemische Effekte und Änderung der Schottky-Barriere durch Bewegung von Sauerstoffvakanzten - sorgen für eine starke Verarmung von Sauerstofffehlstellen im Oxid und an der Oxid/Elektroden-Grenzfläche. Damit kann der hohe Widerstand im HRS-Zustand durch den tiefen Reset-Prozess erklärt werden. Es wurden insgesamt 30 Kondensatorstrukturen (alle im Ermüdungs-Zustand nach 10⁵ Schaltzyklen) hinsichtlich der Reproduzierbarkeit dieses Effekts untersucht. Bei den meisten (25 mal) tritt das in Abbildung 4.1 beobachtete bipolare Schaltverhalten mit graduellem Reset-Vorgang auf. Nur bei einigen Kondensatoren (5 mal) konnte der abrupte Reset-Prozess mit hohem *An/Aus*-Verhältnis beobachtet werden. Das kann auf eine inhomogene Sauerstoffverarmung an der HfO₂/Pt-Grenzfläche durch die ferroelektrischen Schaltzyklen hervorgerufen werden. Obwohl eine vertikale Skalierung der Hafniumoxidschicht die Formier-, Set- und Reset-Spannung reduzieren würde, sind weiterführende Versuche und Messungen nötig, um die notwendige Stabilisierung des resistiven Schaltprozesses bei gleichzeitig hohem *An/Aus*-Verhältnis zu erreichen.

Von Pesic *et al.* [131] und Richter *et al.* [75] konnte gezeigt werden, dass die ferroelektrischen Kondensatorstrukturen auf HfO₂-Basis aus orthorhombischen (ferroelektrisch), tetragonalen und monoklinen Kristallphasen bestehen. Die hier verwendeten Bauteile wurden für eine hohe remanente Polarisation P_r und damit für einen hohen Anteil der orthorhombischen Phase optimiert. Die Strukturgröße beträgt etwa 31000 μm^2 (bei 200 μm Durchmesser). Damit besteht die polykristalline Oxidschicht aus mehreren tausend ferroelektrischen Körnern/Domänen und damit einer Vielzahl von Korngrenzen [41]. Während des Formierschritts werden einige Filamente (womöglich nur ein einziges) vorrangig an den Korngrenzen bzw. Domänenwänden gebildet. Die Größe des Filaments ist im Nanometer-Bereich, daher ist eine Beeinflussung des umliegenden orthorhombischen Materials, z. B. durch eine lokale Phasenänderung aufgrund thermischer Effekte während des Stromtransports, unwahrscheinlich. Selbst in hochskalierten ferroelektrischen Bauelementen, z. B. FeFETs in 28-nm-Technologie, existieren noch mehrere Körner/Domänen [140, 141], sodass ein Effekt des Filaments auf die umliegende ferroelektrische Materialmatrix

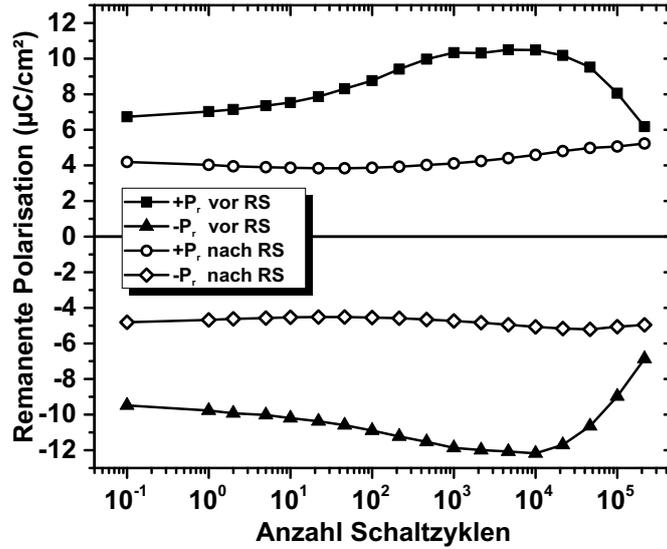


Abbildung 4.4: Zyklusfestigkeit der remanenten Polarisation der 12 nm dicken polykristallinen TiN/Sr:HfO₂/Pt-Struktur der ferroelektrischen Polarisationshysteresen vor (korrespondierend zu Abbildung 4.2) und nach (korrespondierend zu Abbildung 4.3b) dem resistivem Schaltvorgang (RS). Abbildung aus [100].

vernachlässigt werden kann. Es sei jedoch erwähnenswert, dass der thermische Einfluss in diesen skalierten Bauteilen die resistive Schaltcharakteristik beeinflussen kann.

Nach dem Reset (Kurve 2) kann die Struktur durch eine negative Spannung von $-3,5$ V mit gleichzeitiger Strombegrenzung von 1 mA wieder in den niederohmigen Zustand gesetzt werden (Kurve 3). Die nachfolgende zweite Reset-Operation (Kurve 4) überführt den Kondensator wieder in den HRS-Zustand. Dieser duale Set/Reset-Vorgang (Kurve 1-4) zeigt das effektive resistive Schalten mit hohem *An/Aus*-Verhältnis nach den ferroelektrischen Schaltvorgängen. Die Struktur reagiert sehr empfindlich auf die Messung der resistiven Schaltcharakteristik. Aufgrund der vergleichsweise hohen Spannungen für den tiefen Reset-Prozess wurden daher nur zwei bipolare Schaltvorgänge durchgeführt, um den harten dielektrischen Durchbruch zu verhindern. Für die wiederholte Messung des dielektrischen/ferroelektrischen Verschiebe- und Schaltstroms muss der Stromfluss durch die Oxidschicht im hochohmigen HRS-Zustand (nach Kurve 2 oder 4) kleiner als $137 \mu\text{A}$ sein. Diese Voraussetzung ist gemäß Abbildung 4.3 gegeben.

Nachdem erfolgreich gezeigt werden konnte, dass sowohl resistives und ferroelektrisches Schaltverhalten in derselben Struktur nachgewiesen werden können, wird nun die Reversibilität zwischen diesen beiden Mechanismen untersucht. Nach dem zweiten Reset-Vorgang (Kurve 4 aus Abbildung 4.3) in den sehr hochohmigen Zustand wurden wiederum ferroelektrische transiente *I-V* sowie *P-V*-Kurven gemessen. Diese sind in Abbildung 4.3b) dargestellt. Das ferroelektrische Strommaxima durch Polarisationsumladung ist klar bei etwa $-1,5$ V und $3,5$ V zu erkennen. Die remanente Polarisation liegt konstant bei etwa $5 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

In Abbildung 4.4 ist die Entwicklung der remanenten Polarisation $\pm P_r$ jeweils vor und nach dem resistiven Schaltvorgang gezeigt, korrespondierend zu den *P-V*-Kurven aus Abbildung 4.2 und 4.3b. Anfänglich ist das bekannte Aufwach- und Ermüdungsverhalten (engl. *Wakeup* und

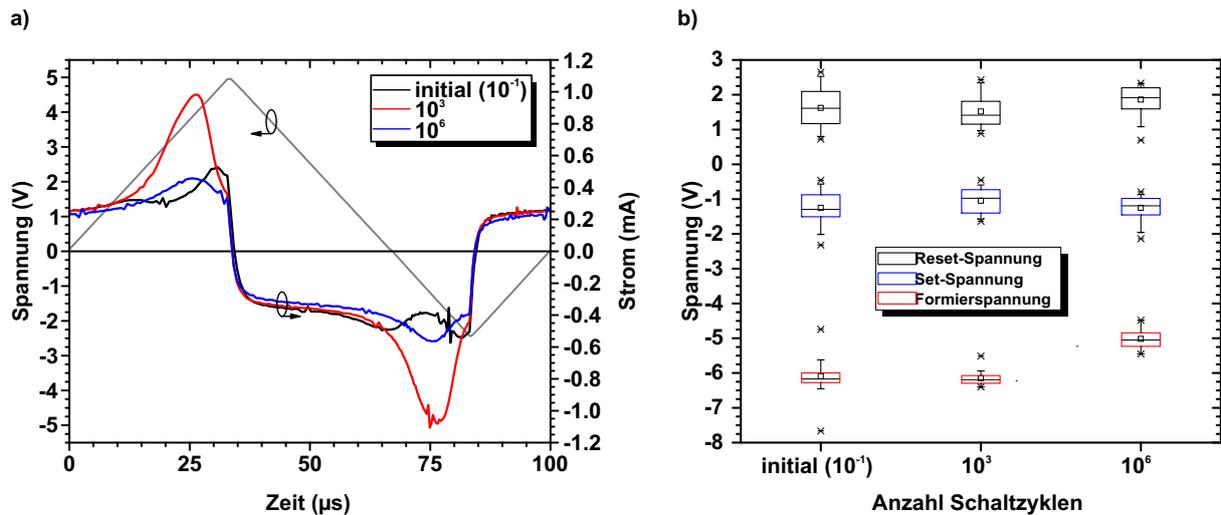


Abbildung 4.5: a) Pulsform des Spannungssignals (schwarz) und gemessene Stromantwort der 12 nm dicken polykristallinen TiN/Sr:HfO₂/Pt-Struktur für drei verschiedene ferroelektrische Zyklenzustände (initial, 10³ und 10⁶ Schaltpulse). b) Abhängigkeit der Set-, Reset- und Formierspannung der resistiven Schaltcharakteristik für die drei ferroelektrischen Zyklenzustände. Abbildungen aus [100].

Fatigue) der ferroelektrischen Sr:HfO₂-Schicht zu erkennen [131]. Hierbei sind im Wesentlichen zwei Punkte des wiederholten ferroelektrischen Schaltvorgangs entscheidend:

- Verteilung der Sauerstofffehlstellen aus den Elektrodengrenzflächen in die Oxidschicht, bis eine nahezu homogene Verteilung im Volumenmaterial erreicht ist (Aufwachen (engl. *Wakeup*), Zustand hoher remanenter Polarisation).
- Erzeugung neuer Sauerstoffvakanzten (Erschöpfung/Ermüdung (engl. *Fatigue*), die zur Formierung des Filaments beitragen und ein hohes *An/Aus*-Verhältnis begünstigen.

Nach der Ausführung der resistiven Schaltvorgänge kann eine remanente Polarisation von 5 µCcm⁻² der Polarisationshysterese gemessen werden. Dies ist vergleichbar mit dem letzten Wert von 6 µCcm⁻² der vorher durchgeführten Messungen, was das komplette Zurücksetzen der Oxidschicht durch den tiefen Reset in den nichtleitenden Zustand belegt. Während der zweiten ferroelektrischen Messsequenz (Schaltzyklen von 2·10⁵ bis 4·10⁵; dargestellt auf der logarithmischen x-Achse von 1 bis 2·10⁵) bleibt der *P_r*-Wert nahezu konstant, da sich der Kondensator bereits im ermüdeten Polarisationsbereich befindet.

Aus den vorherigen Diskussion dieses Kapitels (sowie in der Literatur [142]) ist ersichtlich, dass die Konfiguration der Sauerstofffehlstellen einen großen Einfluss auf das resistive Schaltverhalten hat. Durch das ferroelektrische Schalten mit bipolaren Pulsen erfolgt eine Umverteilung und Erzeugung von Sauerstoffvakanzten, die abhängig von der Zahl der angelegten Schaltzyklen ist [131]. Damit können die resistiven Schalteigenschaften eingestellt werden. In Abbildung 4.5a) ist das triangulare Schaltsignal zur Vermessung der Polarisations-eigenschaften sowie die transiente Stromantwort für drei verschiedene Schaltzyklenzustände gezeigt. Um die interne Spannung durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Platin und Titanitrid zu kompensieren,

ist der Spannungspuls asymmetrisch zu höheren Werten verschoben. Dabei wurde der Anstieg dE/dt konstant gehalten, um gemäß Gleichung 4.1 einen konstanten Verschiebungsstrom hervorzurufen. Drei verschiedene Zustände wurden untersucht: (1) initialer Zustand, bei dem keine vorherigen Schaltpulse angelegt wurden, (2) Aufwach-Zustand nach 10^3 Schaltzyklen mit höchster remanenter Polarisation von etwa $+10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ bzw. $-12 \mu\text{Ccm}^{-2}$, und (3) Ermüdungs-Zustand nach 10^6 Schaltzyklen mit geringerer remanenter Polarisation $6 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Im Zustand (1) ist für beide Spannungspolaritäten die Aufteilung der Strommaxima zu erkennen, die aufgrund von internen Spannungsfeldern auftritt [143]. Im Aufwach-Zustand (2) sind die Maxima zusammengekommen und es existiert nur noch ein Strompeak mit einer Amplitude von etwa 1,1 mA. Damit öffnet sich die Polarisationshysterese und ein größeres Speicherfenster tritt hervor. Nach 10^6 Schaltzyklen bleibt die Position der ferroelektrischen Schaltmaxima gleich, aber die Amplitude sinkt aufgrund dem Anpinnen von ferroelektrischen Domänen oder dem Ladungsträgereinfang an Defekten [107].

In Abbildung 4.5b ist der Einfluss des ferroelektrischen Schaltens auf die Set-, Reset- und Formierspannung für 40 Kondensatorstrukturen als Box-Plot dargestellt. Hierbei wurde die resistive Schaltcharakteristik mit graduelltem Reset-Vorgang gemäß Abbildung 4.1e untersucht. Hier sei nochmal erwähnt, dass dieser Vorgang deutlich reproduzierbarer ist und für die Mehrheit der getesteten Kondensatoren auftritt. Die Formierspannung für den initialen Zustand liegt bei etwa -6 V mit einer relativ breiten Streuung zwischen $-4,7 \text{ V}$ und $-7,8 \text{ V}$. Diese relativ große Streuung kann auf Variationen in der Morphologie der Oxidschicht, z. B. Verteilung der Korngrenzen oder Grenzflächenladungen, zurückgeführt werden. Diese können das lokale elektrische Feld beeinflussen und haben damit einen Einfluss auf die Spannung, die nötig ist um das Filament zu formen. Im Zustand (2) ändert sich der Medianwert nicht, stattdessen aber sinkt die Abweichung um diesen Mittelwert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit bereits berichteten Resultaten von Pesic *et al.* [131], die eine homogenere Verteilung der Sauerstoffvakanz in der Oxidschicht beschreiben. Die gleichförmige Verteilung der Defekte vereinfacht den Formierschritt, da die lokale Agglomeration der Sauerstoffvakanz zu einem komplett leitfähigen Pfad zwischen den Elektroden begünstigt wird. Im Ermüdungs-Zustand (3) sinkt die Formierspannung um den Betrag von etwa 1 V. Durch die nun erhöhte Konzentration an Defekten wird die Barrierenhöhe für die Bewegung der Vakanz im elektrischen Feld reduziert, wodurch sich das Filament bei geringeren Spannungen ausbilden kann. Aufgrund des zugrundeliegenden Mechanismus für den Set- und Reset-Vorgang konnte für die drei Zustände (1)-(3) keine Abhängigkeit vom Schaltzyklenzustand ermittelt werden. Der Medianwert für den Reset-Vorgang liegt konstant bei etwa 1,5 V, während die Set-Spannung bei etwa -1 V gemessen wird.

5 Ferroelektrische Tunnelkontakte

Im Rahmen dieser Arbeit stand die Untersuchung von zweilagigen ferroelektrischen Tunnelkontakten (engl. *Ferroelectric Tunnel Junction (FTJ)*) auf Basis von HZO im Vordergrund. In Kapitel 2.3.3 wurden bereits die theoretischen Grundlagen dieser zusammengesetzten FTJs beschrieben. Im Folgenden soll auf die hier untersuchten Teststrukturen sowie deren Konzeption und Herstellung eingegangen und die experimentellen Ergebnisse an diesen Strukturen präsentiert und evaluiert werden. Der Fokus im folgenden Abschnitt liegt dabei auf:

- Abschnitt 5.1: Untersuchung der ferroelektrischen Eigenschaften der zugrundeliegenden HZO-Schicht,
- Abschnitt 5.2: Entwurf der HZO-basierten, zweilagigen FTJs auf Basis bereits bekannter Vorergebnisse und experimenteller Möglichkeiten sowie schematischer Prozess der Probenherstellung,
- Abschnitt 5.3: Grundcharakterisierung der FTJs und Optimierung der Kondensatorstruktur, insbesondere im Hinblick auf die Schichtdicken,
- Abschnitt 5.4: Charakterisierung der Schaltkinetik,
- Abschnitt 5.5: Untersuchung der Zyklfestigkeit in Betracht auf maximale Lebensdauer und Aufwach- und Ermüdungs-Effekt (engl. *Wakeup* und *Fatigue*),
- Abschnitt 5.6: Datenhaltungseigenschaften und Verbesserung durch Modifikation des Schichtstapels,
- Abschnitt 5.7: Nutzung der FTJs als künstliche Synapse in gepulsten Neuronalen Netzen,
- Abschnitt 5.8: Ausblick, zukünftige Verbesserungen und mögliche neue Forschungsgebiete im Bereich HZO-basierter FTJs.

Ein Großteil dieser hier dargestellten Ergebnisse wurde bereits in wissenschaftlichen Journalen mit Peer-Review sowie auf wissenschaftlichen Konferenzen/Workshop veröffentlicht und präsentiert [64, 144, 145, 146, 147].

5.1 Charakterisierung der ferroelektrischen Hafniumzirkoniumoxid-Schicht

Die Basis der zusammengesetzten 2-Lagen-FTJs ist die Entkoppelung der ferroelektrischen Schicht von der dielektrischen Tunnelbarriere (siehe Abschnitt 2.3.3). Im Gegensatz zu den

MFS- oder MFM-Strukturen lassen sich hier die ferroelektrischen Eigenschaften unabhängig von der Tunnelbarrierenweite des Dielektrikums optimieren. Die in dieser Arbeit genutzten FTJ-Kondensatorstrukturen basieren alle auf der gleichen ferroelektrischen HZO-Schicht, die unabhängig von dieser Arbeit hinsichtlich des Depositionsprozesses und der ferroelektrischen Eigenschaften optimiert wurde [44]. Es konnte also für das Ferroelektrikum auf einen bereits etablierten Prozess zurückgegriffen werden, sodass Optimierungen nur hinsichtlich des kompletten FTJ-Stapels gemacht werden mussten. Hier ist jedoch zu beachten, dass der HZO-Prozess nur im Hinblick auf remanente Polarisierung und Zyklfestigkeit (engl. *endurance*) verbessert wurde. Eine endgültige Kompatibilität im BEOL wird erst durch ein noch geringeres thermisches Budget (450 °) sowie Skalierbarkeit und Integrierbarkeit in die standardisierten CMOS-Prozesse und Speichermatrizen erreicht [53, 148], auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde.

Zur Untersuchung der ferroelektrischen Eigenschaften wurden Referenzproben ohne Tunnel-dielektrikum hergestellt. Diese bestehen aus zwei Titanitrid-Elektroden und der HZO-Schicht dazwischen und bilden somit eine MFM-Struktur. Grundlage aller Proben waren p-Bor-dotierte Siliziumwafer (Dotierung im Bereich 10^{16} cm^{-3}) mit nativem SiO_2 , auf denen die anderen Schichten abgeschieden wurden. Die 12 nm dicke Titanitrid-Bodenelektrode wurde in einer Ultrahochvakuum PVD-Anlage (Firma BESTEC) über reaktives Magnetronspütern eines Titan-Targets mit eingelassenem Stickstoffgas bei Raumtemperatur auf das Substrat aufgetragen. In einer Oxford Instruments OpAL ALD-Anlage wurde der eigentliche ferroelektrische Film abgeschieden. Hierzu wurden die Präkursoren TEMA-Hf und TEMA-Zr und Wasser als Sauerstoffquelle genutzt. Die Abscheidung erfolgte bei 260 °C, das Hf:Zr-Verhältnis betrug 1:1 (diese Komposition bietet die höchste remanente Polarisierung [149, 56]). Über die Anzahl der ALD-Zyklen kann die Schichtdicke nahezu im Monolagenbereich eingestellt werden. Die Abscheidungsparameter sind in Tabelle 5.1 vermerkt. Die Schicht wurde mit einer weiteren 12 nm dicken Titanitrid-Topielektrode (TE) abgeschlossen, die unter den gleichen Prozessbedingungen wie die Bodenelektrode gesputtert wurde. Danach erfolgte eine Temperung (PMA) bei 600 °C in N_2 -Atmosphäre in einer AST RTP 2800, um die HZO-Schicht in die ferroelektrische orthorhombische Phase zu kristallisieren (Kristallisationstemperatur $\sim 450 \text{ °C}$ [150]). Höhere Temperaturen beim PMA erhöhen zwar die remanente Polarisierung durch stärkere Ausformung der orthorhombischen Phase, gleichzeitig verringert sich aber die maximale Zyklenzahl bis zum harten dielektrischen Durchbruch [44]. Eine Temperatur von 600 °C stellt daher einen guten Kompromiss zwischen diesen ferroelektrischen Eigenschaften dar. Im nächsten Schritt wurden Titan/Platin-Metallkontakte mit 200 μm Durchmesser (soweit nicht anders angegeben) auf die TiN-Elektrode mithilfe eines Elektronenstrahlverdampfers (Firma BESTEC) aus einer Titan- und Platin-Quelle und mithilfe einer Schattenmaske abgeschieden. Zuerst wurde eine 10 nm dicke Adhäsionsschicht aus Titan und dann eine 30-40 nm dicke Platinschicht aufgetragen. Danach konnte in einer SC1-Lösung (Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ 50:2:1 bei 50 °C) das umliegende Titanitrid geätzt werden, womit die kreisförmigen Kondensatorstrukturen geformt worden. Der Prozessablauf mit den Abscheidungsprozessen ist schematisch in Abbildung 5.3 für diese TiN/HZO/TiN-Referenzschichten dargestellt.

Für die Untersuchung der ferroelektrischen Eigenschaften des HZO wurden Schichten mit 4 nm, 8 nm und 12 nm Schichtdicke hergestellt. Über XRR-Messungen konnte die Dicke der HZO-Schichten zu 7,3 nm (nominell 8 nm) und 11,3 nm (nominell 12 nm) bestimmt werden (siehe Abbildung 5.4). Dies wurde durch TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.5) bestätigt. Die 4 nm dicke Schicht diente dabei als Teststruktur für mögliche symmetrische MFM-basierte FTJs ohne zusätzliche dielektrische Tunnelbarriere. Zunächst erfolgt eine Validierung des etablierten ALD-Prozesses, indem die erstellten Strukturen per GIXRD vermessen wurden, um die Kristallstruktur der HZO-Schichten zu bestimmen. In Abbildung 5.1a) sind die Diffraktogramme für die verschiedenen Schichtdicken dargestellt. Als Referenz sind im unteren Bereich die drei idealen Diffraktogramme für die jeweiligen Kristallstrukturen als Vergleich dargestellt. Die ferroelektrische orthorhombische Phase zeichnet sich durch einen markanten Scheitelwert bei etwa $30,5^\circ$ aus - dies entspricht der Kristallrichtung 110_{O} . In beiden Proben einer Schichtdicke von 7,7 nm und 11,3 nm lässt sich dieses Maximum identifizieren und der orthorhombischen Phase zuordnen. Die 4 nm dicke HZO-Probe zeigt keine ausgeprägten kristallographischen Maxima (abgesehen von den beiden Spitzenwerten bei etwa 42° und bei 61° , die sich aber den Titanitrid-Elektroden zuordnen lassen [151]). Für extrem dünne Filme erhöht sich die Kristallisationstemperatur des Materials, sodass für den hier gewählten Tempersschritt keine Kristallisation stattfindet und die Schicht amorph bleibt. Eine genauere röntgendiffraktometrische Analyse ähnlicher Strukturen findet sich in der Literatur [35, 45, 152]. Die Kleinsignal-*C-E*-Messungen der beiden HZO-Schichten mit 8 und 12 nm in Abbildung 5.1b) zeigen die typisch symmetrischen „Schmetterlings“-Kurven (50 mV AC-Amplitude und 10 kHz Frequenz). Aus diesen Kapazitätsmessungen lässt sich die relative Permittivität ϵ_{FE} der HZO-Schicht zu etwa 39 (8 nm) und 37 (12 nm) bestimmen, die leicht größer als bisher berichtete Werte sind [153].

Eine makroskopische Ausprägung der Ferroelektrizität kann man in den *P-V*-Hysteresekurven beobachten. Wie bereits erwähnt sind remanente Polarisation P_r und Zyklenfestigkeit zwei der wichtigsten Parameter bei der Evaluation ferroelektrischer Schichten. Dazu wurde die Entwicklung der Polarisation und der Hystereseform unter wiederholten Spannungskurven untersucht (siehe Abschnitt 3.2). Die Messungen wurden mit einer Spannungsamplitude von 2,5 V bzw. 3,5 V für die 7,7 nm und 11,3 nm HZO-Schicht durchgeführt (entspricht einem maximalen elektrischen Feld von $3,24 \text{ MVcm}^{-1}$ bzw. $3,1 \text{ MVcm}^{-1}$). Die Wiederholfrequenz der Rechteck-Sättigungspulse betrug 100 kHz (entspricht einer Pulsdauer von 10 μs), die Frequenz des dreieckförmigen Auslesepulses betrug 10 kHz (100 μs) bei den gleichen Spannungsamplituden. Die *P-V*-Kurven, die dazugehörigen *I-V*-Kurven (aus denen per Integration über die Zeit die Polarisation bestimmt werden kann) und die Entwicklung von P_r in Abhängigkeit der Zyklenanzahl ist in Abbildung 5.2 für die verschiedenen HZO-Schichtdicken dargestellt. Für die 4 nm dicke Schicht konnten keine elektrischen Daten gemessen werden, da diese Strukturen bereits bei kleinsten Spannungen im Bereich $\sim 0,5 \text{ V}$ dielektrisch durchgebrochen sind und Ohm'sches Verhalten ohne Ferroelektrizität zeigten. Da aus den GIXRD-Daten (siehe Abbildung 5.1a) auch keine Ferroelektrizität abzuleiten war, wurde der Ansatz der 4-nm-Schichten mit ferroelektrischer Tunnelbarriere in MFM-Struktur nicht weiter verfolgt. Die anderen beiden Proben der Schichtdickenserie zeigen aber ausgeprägte Ferroelektrizität. In Abbildung 5.2a) ist die Entwicklung der Stromantwort

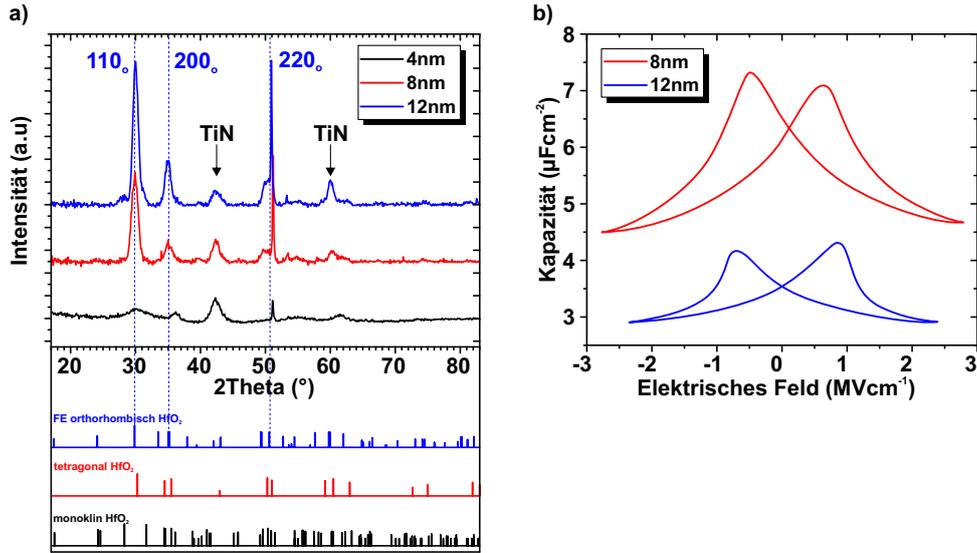


Abbildung 5.1: a) GIXRD-Diffraktogramme für TiN/HZO/TiN-Schichten unterschiedlicher Dicke sowie die Referenzmodelle der drei Kristallphasen orthorhombisch (ferroelektrisch), monoklin und tetragonal. b) Kleinsignal- C - E -Kurven mit einer AC-Amplitude von 50 mV und einer Frequenz von 10 kHz für die 8 nm und 12 nm dicken HZO-Schichten zeigen die typischen Schmetterlings-Kurven für Ferroelektrika nach 10^5 Schaltzyklen.

der 8 nm dicken HZO-Schicht auf den triangularen Spannungspuls in Abhängigkeit der Schaltzyklen gezeigt. Es zeigen sich bei der initialen Messung (hier deklariert als 10^{-1} auf der logarithmischen Achse) noch zwei Strommaxima, die aufgrund interner Spannungsfelder und damit einhergehend einer Aufspaltung der Koerzitivfelder auftreten [130]. Ferroelektrische Domänen können hier an vorhandene Grenzflächendefekten gepinnt werden und erzeugen zwei gegensätzlich orientierte interne elektrische Felder [143]. Mit steigender bipolarer Schaltanzahl verbinden sich diese zu einem Maximum, dessen Koerzitivfeld bei etwa 1 MVcm^{-1} liegt. In den Polarisationskurven (b) zeigt sich dieses Verhalten durch das Öffnen der Hysteresekurve. Während die Polarisationskurve anfänglich noch leicht eingeschnürt um den Nullpunkt liegt, wird mit erhöhter Zyklenanzahl die Hysterese geöffnet und die remanente Polarisation steigt [154]. Das Zusammenführen der Strommaxima führt hier zu einer vergrößerten Steilheit der Hysterese um den Bereich der Koerzitivspannung. Die Evolution der remanenten Polarisationswerte $+P_r$ und $-P_r$ ist in Abhängigkeit der Schaltzyklenanzahl für zwei verschiedene Schaltspannungen in c) dargestellt. Für 2,5 V Spannungsamplitude, die ausreicht um das ferroelektrische HZO in die Sättigung zu treiben, steigt die remanente Polarisation von anfänglich $17 \mu\text{Ccm}^{-2}$ bis zu Maximalwert $20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ nach etwa 10^5 Zyklen. Bis zum Ende der Messung nach 10^8 Schaltvorgängen sinkt der Wert dann nur noch leicht ab. Das üblicherweise bei hafniumoxidbasierten Ferroelektrika bekannte Aufwach- und Ermüdungs-Verhalten (engl. *Wakeup* und *Fatigue*) kann hier nur in geringem Maße beobachtet werden [155, 107]. Wird die Schalt- und Lesespannung von 2,5 V auf 3,5 V erhöht, so kann zwar der maximale P_r -Wert leicht auf $22 \mu\text{Ccm}^{-2}$ erhöht werden, der dielektrische Durchbruch findet aber bereits nach $2 \cdot 10^4$ Zyklen statt. Grund hierfür ist ein durch

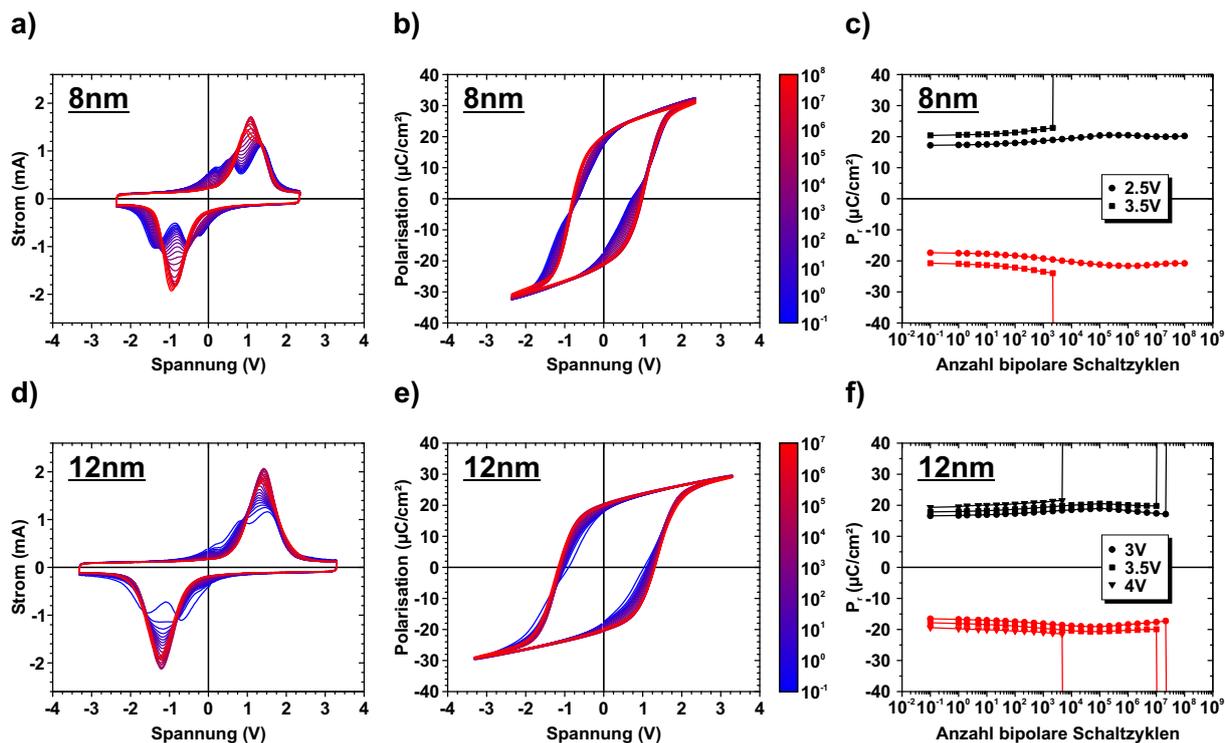


Abbildung 5.2: Ferroelektrisches Verhalten der TiN/HZO/TiN-Schichten unter wiederholten bipolaren Schaltzyklen: I - V -Kurve, P - V -Kurve und Abhängigkeit der remanenten Polarisation P_r von der Zyklenzahl für die 8 nm-HZO-Schicht (a-c) sowie für die 12-nm-HZO-Schicht (d-f). Abbildungen aus [64].

den deutlich größeren elektrischen Stress erhöhter Ladungsträgereintrag sowie Defektgeneration in der Schicht [131]. Ladungsträger und Sauerstofffehlstellen werden bevorzugt an Korngrenzen gefangen und verursachen dort einen höheren Leckstrom. Die entstehenden Strompfade führen dann zum früheren dielektrischen Durchbruch. Die HZO-Schicht mit einer Filmdicke von 12 nm zeigt ein sehr ähnliches Verhalten (Abbildung 5.2d-f)). Die hohe remanente Polarisation und das konstante Schaltverhalten bzgl. der Zyklenfestigkeit sind ideale Voraussetzungen für den Einsatz in 2-Lagen-FTJs [64].

5.2 Übersicht und Aufbau der untersuchten Proben

Aufbauend auf der Theorie von MFIM-Strukturen in Abschnitt 2.3.3 soll hier die experimentelle Umsetzung der FTJs beschrieben werden. Im vorherigen Kapitel wurden bereits die ferroelektrischen Eigenschaften der zugrundeliegenden HZO-Schicht beschrieben. Bei der Auswahl des Materials für die dielektrische Tunnelbarriere müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden:

- das Dielektrikum muss einen größeren Bandabstand E_g als HfO_2 bzw. HZO aufweisen. Da der Tunnelstrom (idealerweise) ausschließlich durch die dielektrische Schicht begrenzt sein soll, müssen die Elektronen beim durchtunneln der Barriere in quantenmechanischen Zuständen oberhalb des Leitungsbandes vom Ferroelektrikum enden.

-
- Der Bandversatz zwischen Dielektrikum und Ferroelektrikum muss idealerweise so gewählt werden, dass beim Anlegen der Lesespannung die energetische Position der Metallelektrode (gegeben durch die Austrittsarbeit) höher liegt als das Leitungsband der HZO-Schicht.
 - Die relativen Permittivitäten ϵ_r müssen so gewählt werden, dass die benötigten Spannungspulse nicht zum dielektrischen Durchbruch der Schichten führt. Hierzu ist maßgeblich die Koerzitivfeldstärke der HZO-Schicht entscheidend, da diese mindestens erreicht sein muss um die Polarisierung umzuschalten. Aufgrund der nichtidealen Hysterese der polykristallinen HZO-Schicht muss hierfür auch die Verteilung von E_c insbesondere zu höheren elektrischen Feldern berücksichtigt werden, die eine insgesamt höhere externe Spannungsfestigkeit des Bauteils erfordert.
 - Das Dielektrikum sollte eine CMOS-Kompatibilität aufweisen, da ultimativ eine Integration in komplexe integrierte Schaltkreise erfolgen soll.
 - Die Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Dielektrikum (FE/DE) muss thermodynamisch und elektrisch stabil sein und eine geringe Störstellendichte besitzen. Diese Defekte können zum einen für ungewollte Transportphänomene sorgen, z. B. störstellenunterstütztes Tunneln oder Poole-Frenkel-Emission [156]. Andererseits kann durch angeheftete feste Ladungen die Elektrostatik (Potenzialverlauf, interne Spannungsfelder) dieses Systems geändert werden [157, 158].

Eine Auswahl typischer Dielektrika ist in Abbildung 2.1 mit den Parametern E_g und ϵ_r gegeben. Die Bandlücke E_g von HZO lässt sich über die Vegard'sche Regel und Bowing-Parameter ermitteln [159]. Der höhere benötigte Bandabstand im Vergleich zu HfO_2 bzw. ZrO_2 lässt im Grunde nur zwei mögliche Dielektrika zu: SiO_2 mit einem Bandabstand von 8,9 eV und Al_2O_3 mit einem Bandabstand von 8,7 eV. Beide Materialien erfüllen auch fast ausnahmslos die anderen notwendigen Bedingungen. Da zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur ein Aluminiumdioxid-Abscheidungsprozess zur Verfügung stand, wurde sich auf dieses Materialsystem konzentriert. Aus den Ergebnissen können jedoch teilweise Rückschlüsse auf 2-Lagen-FTJs mit SiO_2 als Tunnelbarriere geschlossen werden. Darauf soll am Ende in Abschnitt 5.8 eingegangen werden.

Die hier untersuchten MFIM-Strukturen bestehen - soweit nicht anders genannt - aus zwei symmetrischen Titanitrid-Metallelektroden, einer 8 nm bzw. 12 nm dicken HZO-Schicht sowie einer Al_2O_3 -Schicht variabler Dicke. Der Herstellung der Strukturen entspricht weitestgehend dem in Abschnitt 5.1 erwähnten Prozess, wobei eine zusätzliche Al_2O_3 -Schicht variabler Dicke abgeschieden wurde. Diese wurde direkt nach der HZO-Schicht in der gleichen ALD Anlage abgeschieden, damit es zu keiner Vakuumunterbrechung zwischen den Depositionsschritten kommt und damit die Grenzfläche möglichst defektfrei und homogen wird [160]. Im ALD-Prozess wurden als Präkursoren TMA und Wasser als Sauerstoffquelle genutzt. Die Abscheidung erfolgt ebenfalls bei 260 °C. Die kompletten Prozessparameter sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Der schematische Herstellungsprozess der $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Strukturen ist in Abbildung 5.3 in der unteren Bildhälfte gezeigt.

Tabelle 5.1: ALD-Prozessparameter für die Abscheidung der $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ - sowie der Al_2O_3 -Schichten

	$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	Al_2O_3
Temperatur in °C	260	260
Kammerdruck in bar	0,019	0,019
Präkursor TEMA-Hf Pulsdauer in s	2	-
Präkursor TEMA-Zr Pulsdauer in s	1,5	-
Präkursor TMA Pulsdauer in ms	-	50
Spülzeit nach Präkursor in s	6	4
Präkursor H_2O Pulsdauer in ms	50	50
Spülzeit nach Sauerstoff-Präkursor in s	60	120

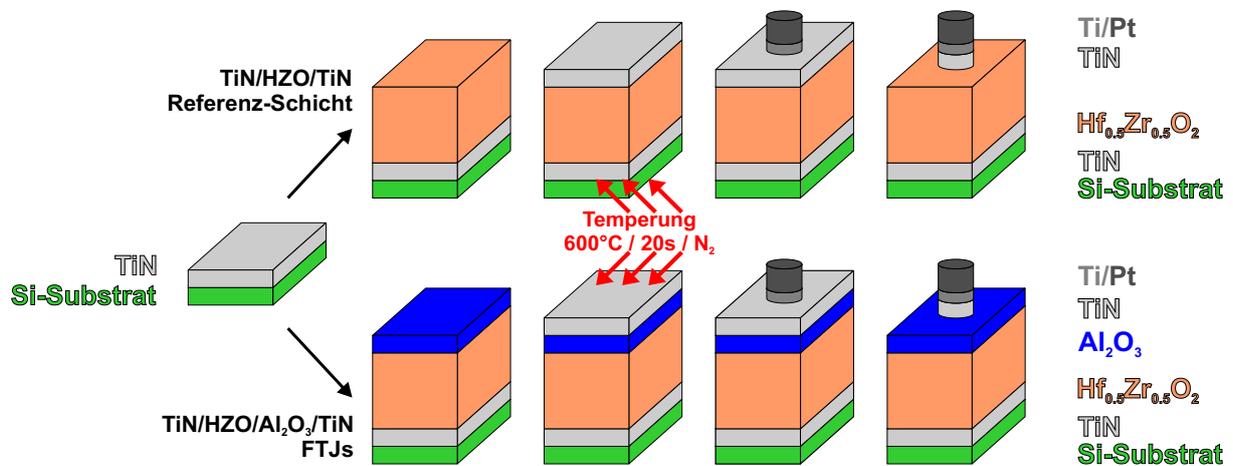


Abbildung 5.3: Prozessablauf für die Herstellung der TiN/HZO/TiN-Referenzschichten sowie der TiN/HZO/ Al_2O_3 /TiN-FTJs. Zuerst erfolgt die Abscheidung der TiN-Bodenelektrode per PVD auf einem Silizium-Substrat, dann die ALD-Deposition der ferroelektrischen (+ dielektrischen) Schicht und die TiN-Deckelektrode wiederum per PVD. Über Ti/Pt-Metallkontakte und anschließende SC1-Ätzung worden die kreisrunden Kondensatorstrukturen geformt.

Da der Tunnelstrom stark von der Barrierengröße abhängt, wurde pro vorhandener HZO-Schicht eine Al_2O_3 -Schichtdickenserie im Bereich zwischen 0,5 nm und 4 nm entwickelt, um den Einfluss der Tunnelbarrierenweite auf die Schalt- und Speichereigenschaften der FTJs zu untersuchen. Die Probenübersicht ist in Tabelle 5.2 gezeigt.

Zunächst erfolge eine Validierung der abgeschiedenen Schichtdicken per XRR. Zusätzlich erhält man Informationen über Rauigkeit und Dichte der entsprechenden Materialien. Die beiden XRR-Kurven der Referenzschichten für 8 nm und 12 nm HZO und beispielhaft für die Struktur mit 12 nm HZO/4 nm Al_2O_3 ist in Abbildung 5.4a) dargestellt. Daneben sind in b) die tatsächlichen Schichtdicken in Abhängigkeit der nominellen Al_2O_3 -Größe dargestellt. Die Titanitridenelektroden sind tendenziell etwas dicker als der nominelle Wert von 12 nm. Der Effekt auf die ferroelektrischen Eigenschaften ist aber zu vernachlässigen [161]. Die Schichtdicken des Aluminiumoxids entsprechen nahezu den mithilfe der ALD-Zyklen eingestellten Filmdicken zwischen

Tabelle 5.2: Probenübersicht mit verschiedenen Schichtdicken für die TiN/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃/TiN-FTJ-Strukturen

TiN-Bodenelektrode	Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Al ₂ O ₃	TiN-Deckelektrode
		0,5 nm	
		1 nm	
		1,5 nm	
	8 nm	2 nm	
		2,5 nm	
		3 nm	
12 nm		4 nm	12 nm
		0,5 nm	
		1 nm	
		1,5 nm	
	12 nm	2 nm	
		2,5 nm	
		3 nm	
		4 nm	

0,5 nm und 4 nm (siehe gestrichelte Linie). Da die gemessenen HZO- sowie Al₂O₃-Schichtdicken sehr gut mit den nominellen Werten übereinstimmen, werden im folgenden Fließtext und in den Bildbeschriftungen immer die ganzzahligen Größen genutzt

In Abbildung 5.5 sind TEM-Bilder in Dunkelfeldmikroskopie eines MFIM-Kondensators mit nominell 8 nm HZO- sowie 4 nm Al₂O₃-Schichtdicke dargestellt. Dazu ist in a) nochmals die schematische FTJ-Struktur als Vergleich dargestellt. In der Querschnittsaufnahme in b) ist sehr gut die Schichtabfolge zu erkennen. Zwischen der 11,9 nm dicken Titannitrid-Bodenelektrode und der 11,7 nm dicken Deckelektrode befindet sich das 7,7 nm dicke HZO mit der darauf folgenden 4,1 nm dünnen Al₂O₃-Schicht. Im oberen linken Bereich des Bildes sind die Titan/Platin-Metallkontakte sichtbar. Aus der hochauflösenden TEM-Aufnahme in c) des interessanten FE/DE-Bereichs ist die Polykristallinität des Hafniumzirkoniumoxids ersichtlich. Im Gegensatz dazu bleibt die Aluminiumoxid-Schicht amorph, da die gewählte Temperatur von 600 °C während des PMA-Schrittes nicht zur Kristallisation ausreicht [162].

5.3 (Ferro-)Elektrische Eigenschaften und Schichtdickenoptimierung der FE/DE-FTJs

In diesem Kapitel soll die grundlegende Wirkungsweise der 2-Lagen-FTJs mit einer ferroelektrischen/dielektrischen HZO/Al₂O₃-Doppelschicht beschrieben werden. Dazu wurde zunächst die makroskopische Änderung der Polarisationshysterese untersucht, wenn auf die HZO-Schicht eine zusätzliche dielektrische Al₂O₃-Schicht variabler Dicke abgeschieden wird. Äquivalent zum Verfahren in Kapitel 5.1 (Abbildung 5.2) wurde dazu die Stromantwort auf einen dreieckförmigen Spannungspuls unterschiedlicher Amplitude (bei konstanter Frequenz 10 kHz, 100 µs Pulsdauer)

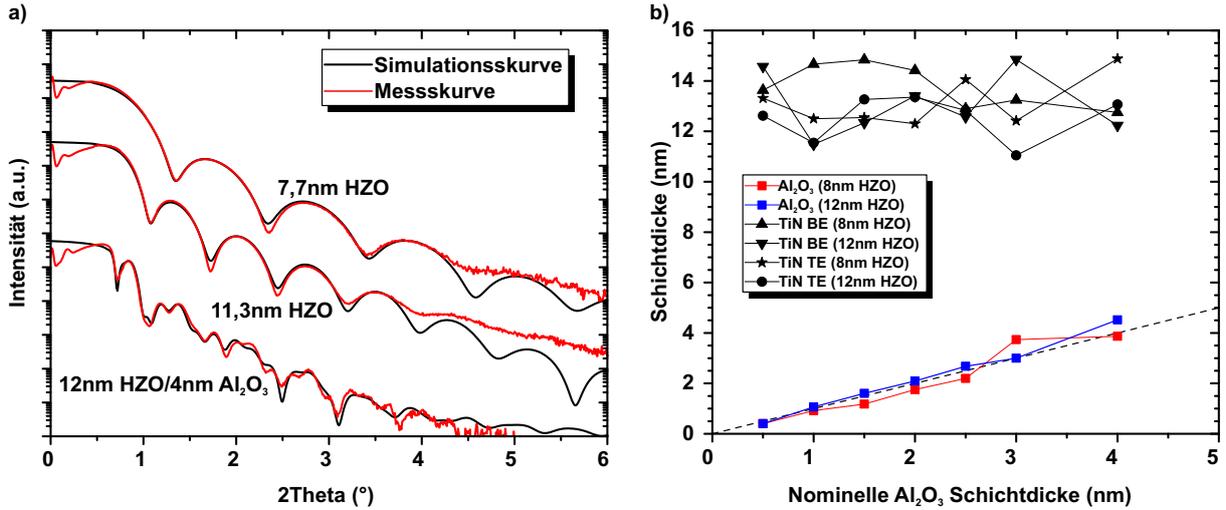


Abbildung 5.4: a) Röntgenreflektometrie-Messungen und simulierte Regressionskurve für die TiN/HZO/TiN-Referenzschichten sowie beispielhaft für die FTJ-Struktur mit 12 nm HZO/4 nm Al₂O₃. b) Darstellung der Schichtdicken von Al₂O₃ und den Titanitrid-Metallelektroden in Abhängigkeit der nominellen Aluminiumoxid-Schichtdicke (HZO-Schichtdicke feste Werte nach a).

für die verschiedenen Al₂O₃-Schichtdicken bei fester HZO-Dicke - hier 12 nm - ausgewertet. Diese Stromkurven wurden an jeder Probe nach 10³-10⁴ Schaltzyklen gemessen, d. h. nach dem Wakeup und im Zustand des höchsten P_r -Wertes, und sind in Abbildung 5.6b) zusammen mit der bereits bekannten Referenzkurve einer reinen HZO-Schicht dargestellt. Aufgrund des entstehenden kapazitiven Spannungsteilers und der Ladungserhaltung in Reihe geschalteter Kondensatoren gilt:

$$P_r \cdot A + V_{FE} \cdot C_{FE} = Q_{FE} = Q_{DE} = C_{DE} \cdot V_{DE} = \varepsilon_0 \varepsilon_{DE} \cdot \frac{A}{d_{DE}} \cdot (V_{ext} - V_{FE}), \quad (5.1)$$

$$V_{ext} = \frac{P_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_{DE}} \cdot d_{DE} + V_{FE} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_{FE} \cdot d_{DE}}{\varepsilon_{DE} \cdot d_{FE}} \right). \quad (5.2)$$

Mit steigender Schichtdicke der Al₂O₃-Schicht verringert sich für eine gegebene externe Spannung V_{ext} gemäß Gleichung 5.2 die Spannung V_{FE} über dem Ferroelektrikum. Um die Koerzitivspannung bzw. -feldstärke im Ferroelektrikum zu erreichen, muss also eine höhere äußere Spannung angelegt werden. Erst dann wird die Polarisation komplett umgeschaltet. Nimmt man an, dass die HZO-Schichtdicke für jede Probe bei konstant 11,3 nm liegt und damit die Koerzitivfeldstärke bei etwa 1 MVcm⁻¹, so lässt sich aus Gleichung 5.2 auch der erwartete Schaltpeak in der Stromkurve rechnerisch ermitteln. Diese theoretischen Schaltwerte sind in Abbildung 5.6b) mit den gestrichelten Linien markiert. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen erwartetem und tatsächlichem Strompeak zu erkennen. Die Abweichungen können z. B. durch Fluktuationen im Wert der remanenten Polarisation P_r hervorgerufen werden (die theoretischen Werte wurden mit einem Wert von 15 μCcm^{-2} berechnet), durch Abweichungen von der nominellen Al₂O₃-Schichtdicke oder auch durch Imprint-Effekte, durch die sich die Hysterese bzw. Stromkurve entlang der Spannungsachse verschiebt [164, 165]. Es ist außerdem zu erkennen, dass mit

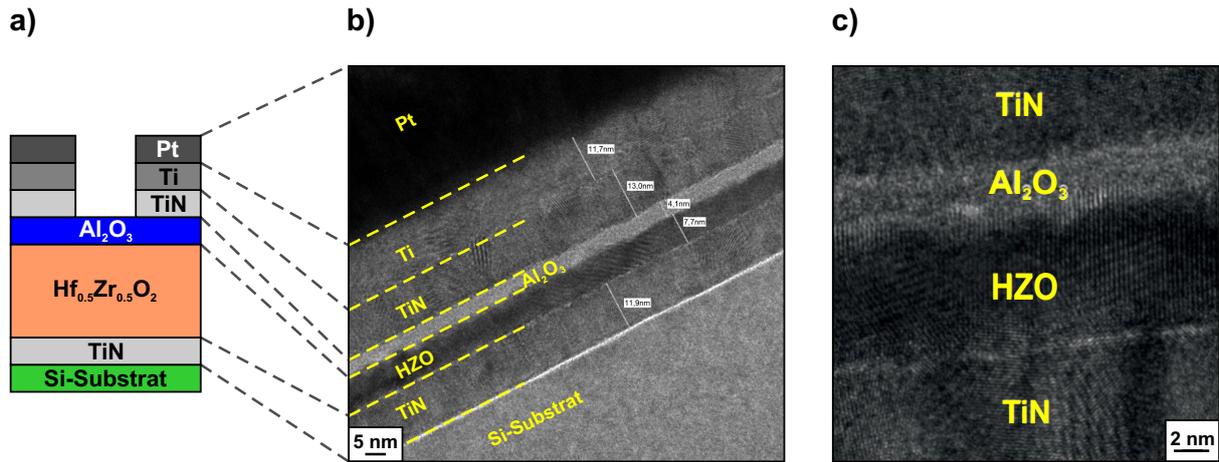


Abbildung 5.5: a) schematischer Aufbau der TiN/HZO/Al₂O₃/TiN-FTJ-Strukturen. b) Querschnitts-TEM-Aufnahme im Dunkelfeldmodus eines MFIM-Kondensators mit 7,7 nm HZO und nominell 4 nm Al₂O₃ Schicht. c) hochauflösende TEM-Aufnahme zeigt Polykristallinität der HZO-Schicht sowie amorphe Struktur des Al₂O₃. Abbildungen aus [64, 163].

steigender Aluminiumoxid-Dicke eine Verbreiterung des Strompeaks auftritt. Die zusätzliche dielektrische Al₂O₃-Schicht wirkt als passive „tote“ Schicht (engl. *dead layer*), wodurch sich ein Depolarisationseffekt einstellt und eine breitere Verteilung der Schaltfeldstärke auftritt [87, 166]. Die aus den Stromkurven ermittelten P - V -Hysteresen sind in Abbildung 5.6c) dargestellt. Im Vergleich zur reinen HZO-Referenzschicht wird die Polarisationshysterese mit dickerem Dielektrikum immer weiter verformt. Da die maximale Spannung über den Strukturen von etwa 2,5 V bis auf ca. 8,5 V erhöht wird steigt auch der Einfluss von Leckströmen durch die gesamte Schicht. Während der dielektrische Verschiebungsstrom bei einem dreieckigen Spannungspuls linear ist und der ferroelektrische Strom idealerweise nur beim Umschalten auftritt, lassen sich Leckströme im einfachsten Fall durch eine exponentielle Spannungsabhängigkeit modellieren. Wie in den Stromkurven in a) zu sehen ist, bleibt der Strom bei hohen Spannungen bzw. Feldstärken nicht mehr konstant und springt auch nicht abrupt zu negativen Werten, wenn sich die Spannungsamplitude wieder reduziert. Dieser Effekt führt zum „Aufblähen“ der Hysterese und kann zu Missinterpretation der Ergebnisse führen, obwohl durch die Integration des Leckstroms keine reale Polarisation hervorgerufen wird [167, 164]. Der tatsächliche Wert von P_r ist daher geringer.

Klein-Signal-Kapazitätsmessungen können ebenfalls einen Aufschluss über das Schaltverhalten sowie eine zusätzliche Bestätigung der Schichtdicken erbringen. Die AC-Signalamplitude betrug dabei 50 mV bei einer Auslenkungsfrequenz von 10 kHz. Dazu sind in Abbildung 5.7 die inversen Kapazitäten der Messung aufgetragen. Zusätzlich ist die theoretische Flächenkapazität C' eines Al₂O₃-Plattenkondensators mithilfe der Bemessungsgleichung:

$$C'^{-1} = \left(\frac{C_{DE}}{A} \right)^{-1} = \frac{d_{DE}}{\epsilon_0 \epsilon_{DE}} \quad (5.3)$$

aufgetragen. Nach dem einfachen Modell zweier in Reihe geschalteter Kondensatoren ergibt sich dann die inverse Gesamtkapazität C_{gesamt} aus der Summe der inversen reinen HZO-

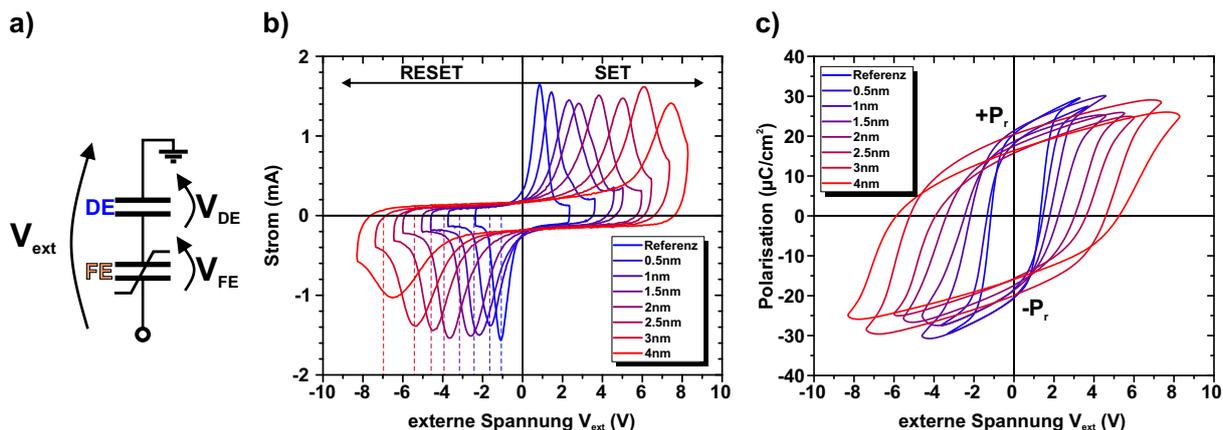


Abbildung 5.6: a) Ersatzschaltbild bestehend einer Reihenschaltung aus ferroelektrischem (HZO) und dielektrischem (Al_2O_3) Kondensator sowie Spannungsaufteilung durch den kapazitiven Spannungsteiler. b) Strom-Spannungs-Kurven mit Verschiebung des Strommaximums der 12 nm dicken HZO-Schicht in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Schichtdicke. Die gestrichelten Linien zeigen die gemäß Gleichung 5.2 errechneten Schaltmaxima für die gegebene Al_2O_3 -Dicke. c) Aus den Stromkurven integrierte Polarisierung in Abhängigkeit der externen Spannung.

Kapazität C_{FE} sowie der inversen Al_2O_3 -Kapazität C_{DE} :

$$\frac{1}{C_{\text{gesamt}}} = \frac{1}{C_{FE}} + \frac{1}{C_{DE}} \quad (5.4)$$

Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Modell, was sowohl als Verifikation für die Schichtdicken als auch für die relativen Permittivitäten der Materialien gilt. Ebenso hätte diese Messung bereits Aufschluss über stabilisierte negative Kapazität im Ferroelektrikum geben können, wenn sich eine Abweichung vom erwarteten Verhalten der Kondensator-Reihenschaltung ergeben hätte [163].

Die Wirkungsweise der zweilagigen FTJs beruht auf der asymmetrischen Struktur und der damit vorhandenen unterschiedlichen Bandverbiegung im Material für beide Polarisationszustände. Daher soll zunächst eine qualitative Beurteilung der Bänderdiagramme dieser Struktur erfolgen. Dazu ist in Abbildung 5.8 das Bändermodell der $\text{TiN}/\text{HZO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -FTJ-Struktur für beide Polarisationszustände mit $P_r = \pm 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ dargestellt. Die übrigen Materialparameter für die Simulation sind in Tabelle 5.3 gegeben.

In Abbildung 5.8a) und b) sind die beiden Bänderdiagramme für den programmierten *An-* Zustand (a) und für den gelöschten *Aus-* Zustand (b) gezeigt, die zu den beiden Sättigungspolarisationszuständen $\pm P_r$ gehören. Dies entspricht der Herleitung aus Kapitel 2.3.3, übertragen auf das hier verwendete Dielektrikum Al_2O_3 . Die asymmetrische Struktur, hervorgerufen durch die dielektrische Al_2O_3 -Schicht, sorgt dafür, dass die Polarisationsladungen nicht direkt an den Grenzflächen abgeschirmt werden. Damit existiert für einen gegebenen Polarisationszustand über dem Ferroelektrikum und dem Dielektrikum ein konstantes elektrisches Feld, welches gemäß Gleichung 2.15 ein lineares Potenzial erzeugt. Dieses elektrostatische Potenzial zeigt sich im Bänderdiagramm als Verkipfung von Valenz- und Leitungsbändern sowohl im Ferroelektrikum

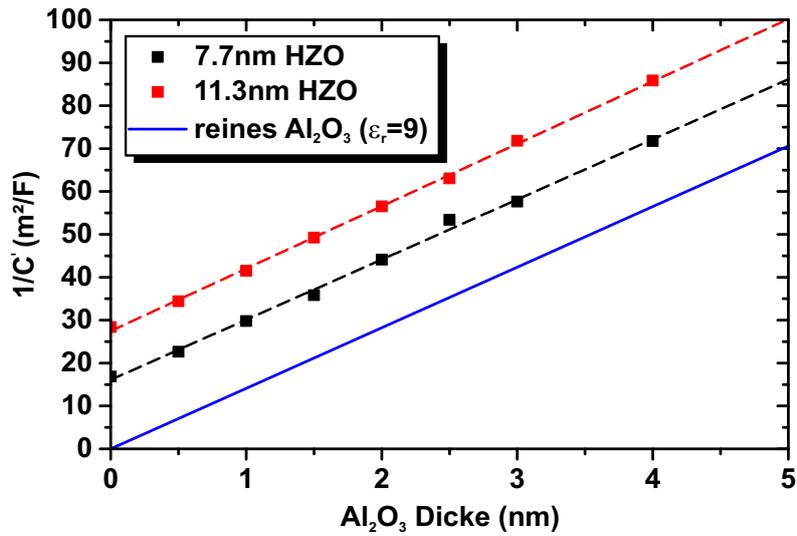


Abbildung 5.7: Inverse Kleinsignal-Kapazität in Abhängigkeit der Al₂O₃-Schichtdicke für die FTJ-Strukturen sowie für eine reine Al₂O₃-Schicht. Die Messung fand mit 50 mV Signalamplitude und 10 kHz Frequenz statt. Der lineare Fit zeigt die sehr gute Übereinstimmung aus dem Modell in Reihe geschalteter Kondensatoren als Summe der inversen Kapazitäten. Abbildung nach [163].

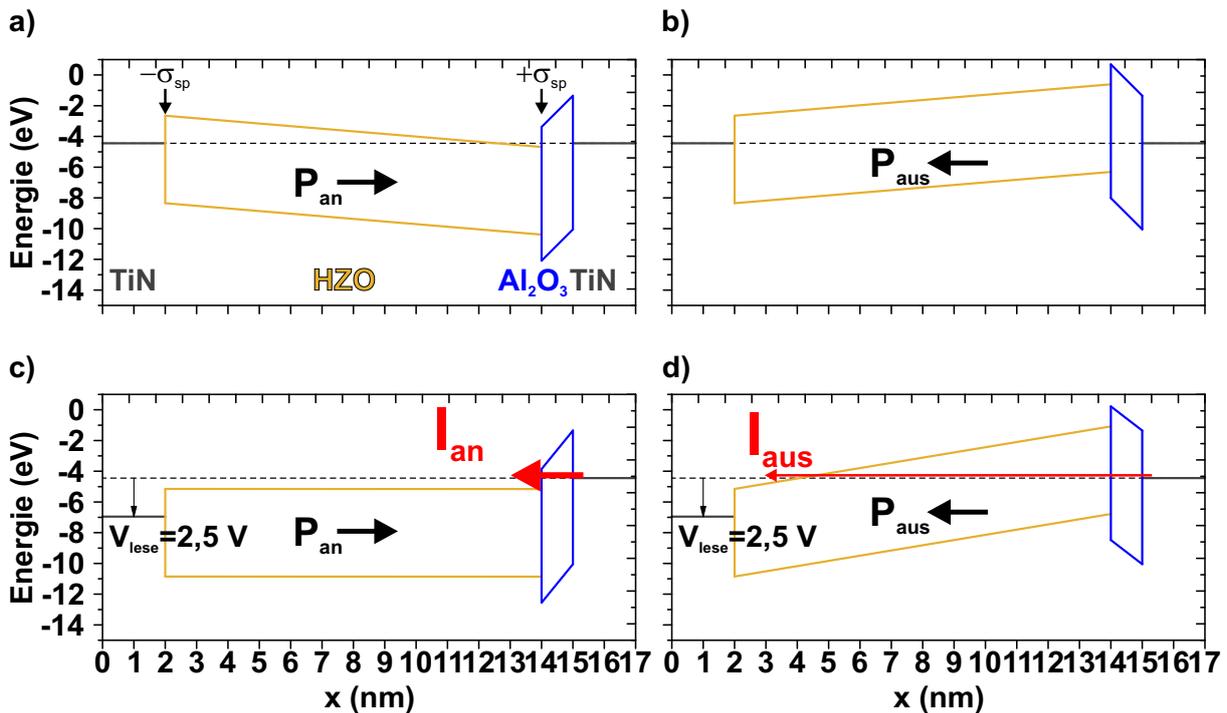


Abbildung 5.8: Energiebändermodell für TiN/HZO/Al₂O₃/TiN-FTJs mit Parametern gemäß Tabelle 5.3 und Polarisationsladungen $\sigma_{sp} = 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$: a) *An*-Zustand mit Polarisationsrichtung von der unteren zur oberen Elektrode (P_{AN}), b) *Aus*-Zustand mit Polarisationsrichtung von der oberen zur unteren Elektrode (P_{AUS}), c) *An*-Zustand mit angelegter Lesespannung von 2,5 V an der TiN-Bodenelektrode, d) *Aus*-Zustand mit angelegter Lesespannung von 2,5 V. Abbildung nach [64, 144].

als auch im Dielektrikum. Hierbei wurden ideale TiN-Metallelektroden mit unendlich hoher Leitfähigkeit und Abschirmlänge Null angenommen. Die positiven Polarisationsladungen an der FE/DE-Grenzfläche (a) sorgen dafür, dass diese energetisch nach unten gezogen wird und damit dort ein Potenzialtopf entsteht. Das Verhalten dieses lokalen Energieminimums für Elektronen als Ladungsträger wird u. a. in Kapitel 5.6 bei der Datenhaltung thematisiert. Auch ist der P_r -Wert von $\pm 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ hier nur als Richtwert zu sehen, da bei dieser Polarisationsladungsdichte das elektrische Feld über der HZO-Schicht E_{FE} bereits bei $1,7 \text{ MVcm}^{-1}$ und somit über der Koerzitivfeldstärke von etwa 1 MVcm^{-1} liegt. Dieses sogenannte Depolarisationsfeld führt zum ungewollten Umschalten von ferroelektrischen Domänen und ist bei der Datenhaltung problematisch (siehe Kapitel 5.6). Die Evaluation der Bänderdiagramme erfolgt daher nicht unter Berücksichtigung von dynamischen Transport- und Depolarisationsprozessen.

Beim Anlegen einer Lesespannung (Abbildung 5.8c)+d)) an die untere TiN-Elektrode - hier $V_{lese} = 2,5 \text{ V}$, obere Elektrode auf Masse - wird der Energiezustand um $2,5 \text{ eV}$ abgesenkt. Im linken Fall „sehen“ die Elektronen von der Leitungsbandkante der rechten TiN-Metallelektrode nur das Dielektrikum als Energiebarriere, während im rechten Polarisationszustand noch zusätzlich ein hoher Anteil der HZO-Schicht als Tunnelbarriere wirkt. Im *An*-Zustand findet abhängig von der genauen energetischen Position der FE/DE-Grenzfläche direktes oder Fowler-Nordheim-Tunneln durch die dielektrische Schicht statt. Die getunnelten Elektronen können sich dann im elektrischen Feld als Driftstrom über freie Zustände im Leitungsband der HZO-Schicht zur linken Metallelektrode bewegen. Im *Aus*-Zustand der Zelle findet der Tunnelprozess durch das Al_2O_3 hin zu Störstellen bzw. Defekten im HZO statt (direktes und störstellenunterstütztes Tunneln). Dies ist durch die roten Pfeile, die qualitativ die Stärke des zu erwartenden Tunnelstroms von der rechten zur linken Elektrode darstellen, gekennzeichnet.

Tabelle 5.3: Simulationsparameter für das Bänderdiagramm einer TiN/HZO/ Al_2O_3 /TiN-FTJ-Struktur: Dicke d der Schicht, Austrittsarbeit W , relative Permittivität ϵ_r , Bandlücke E_g und Elektronenaffinität E_{EA} .

	d/nm	W/eV	ϵ_r	E_g/eV	E_{EA}/eV
TiN	2	4,45	-	-	-
HZO	12	-	25	5,75	2,7
Al_2O_3	1	-	9	8,7	1,35
TiN	2	4,45	-	-	-

In Abbildung 5.9 ist die Stromantwort auf einen unidirektionalen Spannungsdurchlauf im Bereich von 0 V bis 2 V in 50-mV -Schritten für beide Polarisationsrichtungen P_{AN} sowie P_{AUS} einer TiN/12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 /TiN-Struktur dargestellt. Aufgrund des deutlich ausgeprägteren Wakeup-Verhaltens der FTJs (siehe Kapitel 5.5) wurde die Probe vorher $2 \cdot 10^3$ -mal bipolar elektrisch geschaltet, um den Zustand höchster remanenter Polarisation zu erreichen. Zunächst wurde der FTJ in den entsprechenden Polarisationszustand gepolt. Dazu wurde ein dreieckiger Spannungspuls mit $\pm 6 \text{ V}$ Amplitude und $100 \mu\text{s}$ Gesamtpulsdauer angelegt. Je nachdem ob die Spannungsrampe auf dem negativen (Reset, P_{AUS}) oder positiven (Set, P_{AN}) Ast endet, wird die

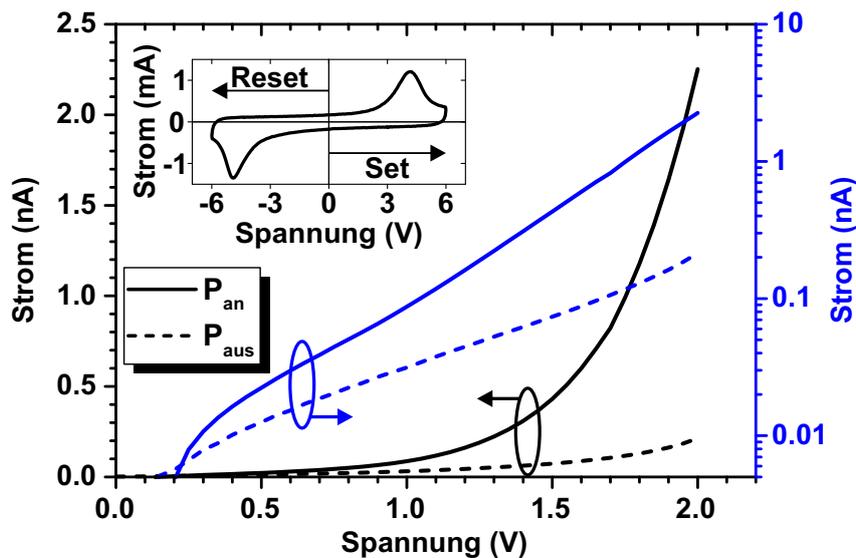


Abbildung 5.9: Strom-Spannungs-Kurve einer TiN/12 nm HZO/2 nm Al₂O₃/TiN FTJ-Struktur für die beiden Polarisationszustände P_{AN} und P_{AUS} in linearer (schwarz) und logarithmischer Darstellung (blau). Abbildung nach [64].

Polarisation in die entsprechende Richtung gesetzt. Der transiente Strom mit den beiden Schaltpeaks als Reaktion auf diesen Spannungspuls ist als Einsatz in der Abbildung 5.9 gezeigt. Die Auslesespannung von 2 V wurde so gewählt, dass zum einen eine ausreichend hohe Bandverbiegung im Ferro- und Dielektrikum stattfindet, sodass die Leitungsbandkante der HZO-Schicht an der FE/DE-Grenzfläche energetisch unterhalb der TiN-Elektrode liegt und damit keine zusätzliche Tunnelbarriere außerhalb des Dielektrikums existiert. Zum anderen darf die Auslesespannung nicht viel höher gewählt werden, da der Spannungsabfall V_{FE} über der ferroelektrischen Schicht sonst in den Bereich der Koerzitivspannung der HZO-Schicht kommt und damit ein teilweise ungewolltes Zurückschalten während des Lesevorgangs hervorruft. Damit würde man den Ausleseprozess nicht mehr nichtdestruktiv halten. Die I - V -Kurve bis zur Auslesespannung zeigt zwei unterschiedliche Ströme für die jeweiligen Zustände, einmal in linearer Darstellung (schwarz) sowie in logarithmischer Darstellung (blau). Bei 2 V ist im An -Zustand ein Strom von etwa 2,3 nA messbar, im Aus -Zustand etwa 0,2 nA. Daraus ergibt sich ein Au/Aus -Verhältnis von etwa 11,5. Aus der logarithmischen Darstellung kann man den exponentiellen Verlauf des Stroms erkennen, der gemäß 2.10 aufgrund des Tunneleffekts durch eine dielektrische Barriere auch zu erwarten war.

Um auszuschließen, dass die I - V -Charakteristik nicht durch den Ladungstransport während der teilweisen Polarisationsumladung zustande kommt, wurden Mehrfachmessungen durch erneute Spannungsdurchläufe durchgeführt. Im Falle der (partiellen) Polarisationsumschaltung sollte sich bei Wiederholung des Auslesepulses ein Unterschied im Strom ergeben, da nur beim ersten Durchlauf der transiente ferroelektrische Strom gemessen werden würde. In Abbildung 5.10 sind die I - V -Kurven für wiederholtes Auslesen sowohl des An - als auch des Aus -Stroms gezeigt. Die Stromantworten lassen sich unabhängig vom vorher eingestellten Polarisationszustand durch den entsprechenden Set- sowie Reset-Puls zuverlässig und reproduzierbar einstellen. In der

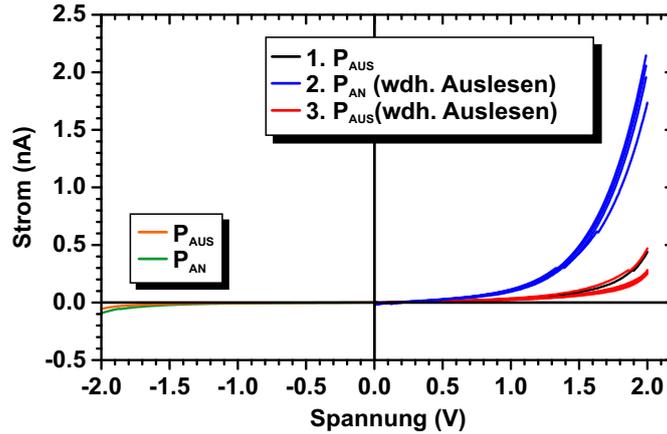


Abbildung 5.10: Strom-Spannungs-Kurve einer TiN/12 nm HZO/2 nm Al₂O₃/TiN-FTJ-Struktur bei wiederholter Auslesesequenz: 1. Reset-Operation in den *Aus*-Zustand P_{AUS} und Auslesen des Tunnelstroms (schwarz), 2. Set-Operation in den *An*-Zustand P_{AN} und wiederholtes Auslesen der *An*-Stromcharakteristik (blau), 3. Reset-Operation und wiederholtes Auslesen des *Aus*-Stroms (rot). Bei negativen Lesespannungen ist der Strom für beide Polarisationszustände kleiner als der *Aus*-Strom (grün+orange).

ersten Messung wurde die Struktur in den *Aus*-Zustand geschaltet und die Strom-Spannungs-Kurve aufgenommen (schwarz). Danach wurde mit positiver Spannung in den *An*-Zustand geschaltet und der Auslesepuls insgesamt viermal hintereinander angelegt (blau). Hierbei kann kein Unterschied zwischen den verschiedenen Stromcharakteristiken festgestellt werden. Die Polarisationsumladung ist also die einzige Ursache für die Unterschiede zwischen den Stromkurven. Im letzten Schritt wurde das Ferroelektrikum wieder in den P_{AUS} -Zustand geschaltet und auch hier wiederholt ausgelesen. Wiederum lässt sich zwischen den Stromkurven kein Unterschied feststellen. Es kann bestätigt werden, dass keine transienten Effekte, wie etwa teilweise Polarisationsumkehr, zum gemessenen Strom beitragen und nur der unterschiedliche Tunnelwiderstand der Struktur für die Stromcharakteristik ursächlich ist. Bei negativen Lesespannungen wird die untere Titannitrid-Elektrode im Bändermodell energetisch nach oben gehoben. Damit stellt das Ferroelektrikum zusammen mit dem Dielektrikum in beiden Polarisationszuständen die Tunnelbarriere dar. Die Bandverbiegung durch die Polarisationsladungen hat hier nahezu keinen Einfluss. Dies ist auch an den beiden Strömen bei negativer Auslesespannung erkennbar (siehe Abbildung 5.9), die unabhängig von P_{AN} und P_{AUS} kleiner sind als der Reset-Strom. Die FTJs beinhalten damit durch ihr gleichrichtendes Verhalten ein eingebautes Auswahlelement, was bei einer möglichen Integration in Speichermatrizen hilfreich ist [7].

5.3.1 Einfluss der Al₂O₃-Schichtdicke

Unter der Voraussetzung, dass die Polarisationsseigenschaften der ferroelektrischen HZO-Schicht in zusammengesetzten FTJs unabhängig vom Dielektrikum sind, hat die Schichtdicke des Al₂O₃ einen gravierenden Einfluss auf den Tunnelwiderstand (engl. *TER*) und auf das *An/Aus*-Verhältnis [168]. Im Folgenden soll daher die Schichtdickenabhängigkeit der FTJs vom Dielektrikum unter-

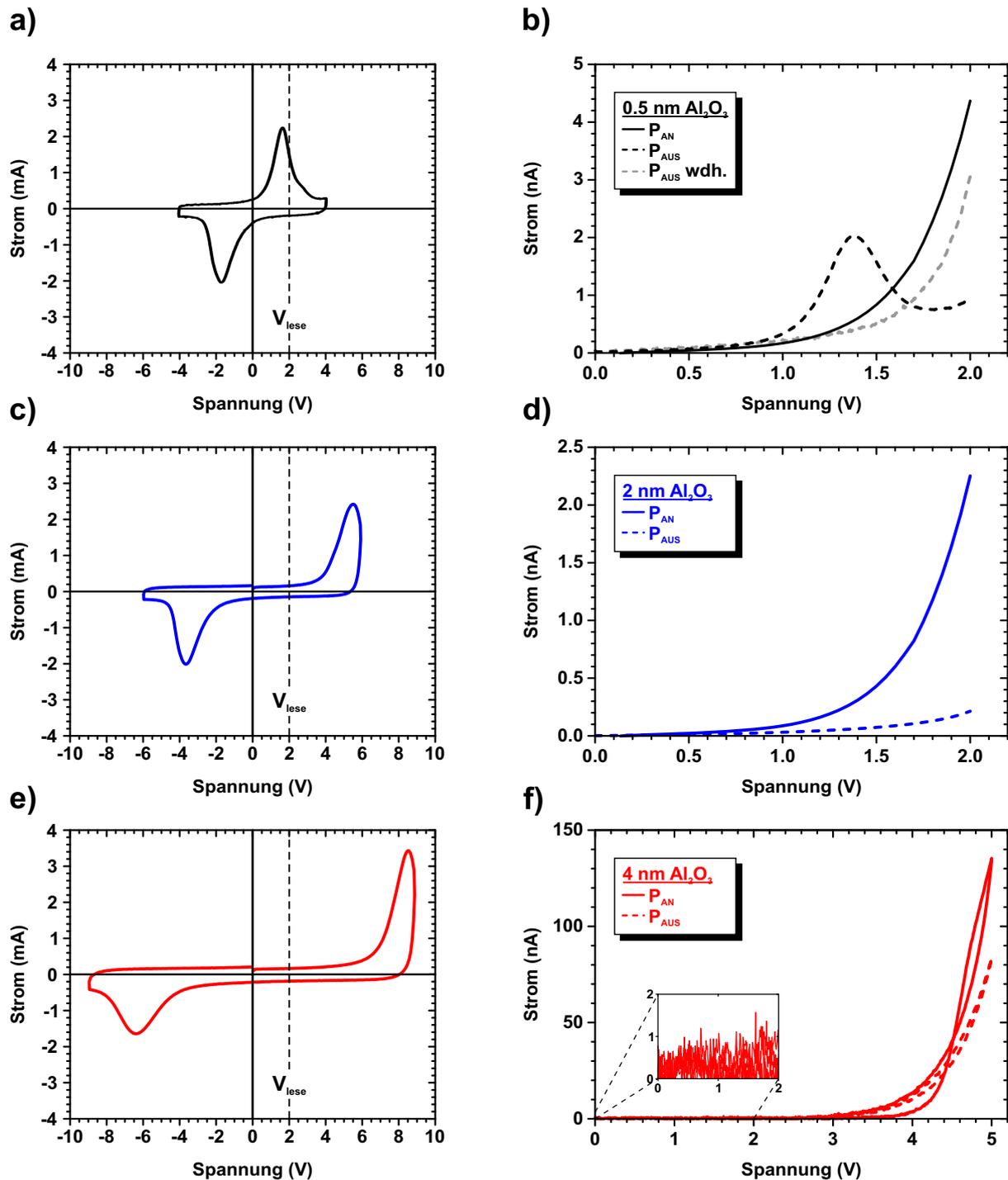


Abbildung 5.11: Transiente Strom-Spannungs-Kurve zum Set/Reset der FTJs in die beiden Polarisationszustände P_{AN} und P_{AUS} sowie Stromantwort bei einer Auslesespannung $V_{lese} = 2 \text{ V}$ für eine TiN/12 nm HZO/ $x \text{ nm Al}_2\text{O}_3$ /TiN-Struktur für 0,5 nm Al_2O_3 (a+b), 2 nm Al_2O_3 (c+d), sowie 4 nm Al_2O_3 (e+f).

sucht werden. In Abbildung 5.11 sind exemplarisch für drei verschiedene Al_2O_3 -Dicken (0,5 nm, 2 nm und 4 nm) die I - V -Kennlinien sowohl der Polarisationsmessung (links) als auch der Stromantwort auf den Auslesepuls (rechts) gezeigt. Für die dünnste Al_2O_3 -Schicht kann die Polarisations-

tion mit einem ± 4 V-Spannungspuls komplett in die P_{AN} - und P_{AUS} -Konfiguration umgeschaltet werden (a). Im An -Zustand beträgt der Lesestrom bei $V_{lese} = 2$ V etwa 4,4 nA (b). Das Auslesen des Aus -Zustandes ist jedoch nicht möglich, da die zum Auslesen benötigte Spannung V_{lese} bereits einen hinreichend großen Spannungsabfall über der HZO-Schicht verursacht. Dadurch werden die ferroelektrischen Domänen, die den P_{AUS} -Zustand definieren, bereits teilweise in die gegensätzliche Konfiguration umgeschaltet. Eine kleinere Lesespannung zur Verhinderung dieses Umschaltprozesses kann nicht gewählt werden, da es für geringe Lesespannungen keine Unterschiede in den gemessenen Strömen gibt. Da mit kleinerer Spannung auch die Bandverbiegung der kompletten Struktur geringer wird, reicht die Verschiebung bzw. Verkipfung des HZO-Leitungsbandes nicht aus, um reines dielektrisches Tunneln durch die Al_2O_3 -Schicht zu gewähren. Erst bei höheren Feldern, bei denen dann aber die ferroelektrischen Domänen umschalten, würde sich ein höherer Tunnelstrom einstellen. Beim Lesevorgang des Aus -Zustandes ist in der Stromkurve der transiente ferroelektrische Schaltstrom durch das Umpolen des Ferroelektrikums zu erkennen. Ein wiederholtes Auslesen bestätigt, dass sich der nominelle Aus -Strom dann ähnlich zum An -Strom verhält. Dies entspricht im Grundverhalten dem Prozess beim Auslesen von ferroelektrischen Kondensatoren, bei dem der transiente Strom durch die Polarisationsumkehr destruktiv ausgelesen wird.

Für dickere Al_2O_3 -Schichten verschiebt sich das ferroelektrische Schaltmaximum zu höheren Spannungen (Abbildung 5.11c), da ein größerer Teil des externen Feldes über dem Dielektrikum abfällt. Die Auslesespannung von 2 V führt hier nicht zum Polarisationswechsel aus dem Aus -Zustand, da gemäß Gleichung 5.2 ein Großteil der Spannung über dem Dielektrikum abfällt. Aufgrund angehefteter negativer fester Ladungen an der FE/DE-Grenzfläche befinden sich die beiden Strommaxima nicht symmetrisch auf der Spannungsachse [163]. Beim Anlegen der Auslesespannung (d) kann dann ohne Beeinträchtigung der Polarisationskonfiguration der bereits erwähnte Unterschied in den Tunnelströmen detektiert werden und die FTJ-Struktur ist nichtdestruktiv und resistiv auslesbar.

Wird die dielektrische Schicht weiter vergrößert, schiebt das gemessene Maximum des Transientenstroms wiederum zu höheren Spannungen (e). Die benötigte Spannung zum Setzen der Polarisation beträgt mehr als 9 V. Durch den Einfluss des kapazitiven Spannungsteilers kann in der Set-Operation (positiver Spannungsast) nicht die komplette Polarisation in der HZO-Schicht umgeschaltet werden. Dafür wären Spannungen im Bereich um etwa +10 V nötig. Die Proben wurden jedoch vor den Messungen etwa $\sim 10^3$ -mal bipolar geschaltet, um durch den Wakeup-Effekt die maximale Polarisation zu erreichen. Bei 10 V Spannungsamplitude konnte jedoch nur etwa $2\text{-}4 \cdot 10^2$ -mal geschaltet werden, bevor es durch die elektrische Beanspruchung der Schichten zum dielektrischen Durchbruch kam. Daher musste für das Öffnen der Hysteresis im Wakeup-Bereich eine kleinere Spannung im Bereich 8-9 V gewählt werden (siehe auch Kapitel 5.5). Auch hier ist der Einfluss des negativen festen Ladungen und des Depolarisationsfeldes sowohl in der relativen Verschiebung der Schaltmaxima als auch in der Verbreiterung des negativen Schaltpeaks erkennbar [164]. Beim Auslesevorgang und einer externen Spannung $V_{lese} = 2$ V zeigt sich kein Unterschied für die beiden Polarisationszustände (siehe Einsatz Abbildung 5.11f)). Da sich der Tunnelstrom nahezu exponentiell mit der Barrierendicke verringert, ist

für eine 4 nm dicke Al_2O_3 -Schicht der Tunnelstrom durch diese deutlich geringer. Die qualitative Evaluation der Bänderdiagramme für den An -Zustand zeigt außerdem, dass sich bei 2 V Lesespannung die Leitungsbandkante des HZO an der Ferroelektrikum/Dielektrikum-Grenzfläche noch überhalb der Fermikante der oberen TiN-Elektrode befindet. Dadurch erhöht sich die effektive Tunnelbarriere im An -Zustand zusätzlich. Erst bei höheren Spannungen bewegt sich diese nach unten, gleichzeitig wäre das elektrische Feld über dem Dielektrikum so groß, dass es dort zu Fowler-Nordheim-Tunneln kommen würde. Bei derartig hohen Lesespannungen im Bereich 4-5 V (siehe f) ist jedoch der Hintergrundleckstrom (im Bereich von etwa 150 nA) durch die komplette Struktur so dominierend [169], dass der (wenn überhaupt vorhandene) Unterschied in den Tunnelströmen nicht mehr detektierbar ist.

In Abbildung 5.12 ist die Abhängigkeit des An/Aus -Verhältnis von der dielektrischen Schichtdicke nochmal dargestellt. Für dünne Dielektrika entspricht das Verhalten im wesentlichen den ferroelektrischen Kondensatoren. Das An/Aus -Verhältnis für 0,5 nm Al_2O_3 liegt bei etwa 1. Für „mittlere“ Dielektrikumsdicken im Bereich 2 - 2,5 nm können die 2-Lagen-FTJs dann ohne Beeinträchtigung des Speicherzustandes ausgelesen werden, wobei sich die Tunnelströme um Faktoren im Bereich ~ 10 -16 unterscheiden lassen. Eine weitere Vergrößerung der Al_2O_3 -Schicht führt dann aufgrund der hohen Barrierenweite zum Absinken des Tunnelstroms und zur Ununterscheidbarkeit der Polarisationszustände. Die beiden rot markierten Flächen zeigen die Bereiche, in denen die Al_2O_3 -Schichtdicke entweder zu dünn ist und zum frühzeitigen Umschalten der ferroelektrischen Domänen führt, oder zu dick ist und somit kein nennenswerter Tunneleffekt auftritt. Nur für den grün markierten Schichtdickenbereich ist das gewünschte FTJ-Verhalten zu beobachten. Dies wurde sowohl für die 8 nm als auch für die 12 nm dicken HZO-Proben beobachtet, wobei sich der allgemeine Trend unabhängig von der Dicke des Ferroelektrikums zeigt. Dieses Verhalten mit einem Bereich optimaler Dielektrikums-Schichtdicke ist schematisch mithilfe der blau gestrichelten Linie dargestellt.

In Abbildung 5.13 ist die Hysterese ΔQ in Abhängigkeit der dielektrischen Schichtdicke dargestellt. Aus der Polarisationskurve P - E ergibt sich ein maximaler Ladungsunterschied ΔQ der Polarisationsladungen für eine gegebene Spannung. Wie bereits von Hoffmann *et al.* gezeigt werden konnte, lässt sich dieser Unterschied mit der fehlangepassten Kapazität des dielektrischen und ferroelektrischen Kondensators erklären [163]. Bei geringen Schichtdicken findet hier beim Umschalten eine hohe Injektion von Ladungsträgern statt, die letztendlich für den transienten ferroelektrischen Schaltstrom sorgen und damit die Grundlage für FeRAMs bzw. FeCAPs bilden. Bei höheren Schichtdicken kann durch schnell gepulste Messungen die Hysterese komplett unterdrückt werden, da während des Umladungsvorgangs die Polarisationsladungen kurzzeitig ungeschirmt sind und nicht genügend freie Ladungsträger durch das Dielektrikum tunneln können [170, 171]. Damit konnte bereits hysteresefreie negative Kapazität (engl. *Negative Capacitance (NC)*) in HZO nachgewiesen werden [172, 163]. Im Übergangsbereich ist die Ladungsträgerinjektion groß genug, um die Tunnelströme messen zu können, bei gleichzeitig ausreichender Hysterese für die beiden Speicherzustände (Nutzung als ferroelektrischer Tunnelkontakt). Gleichzeitig erhöht sich mit Vergrößerung des Dielektrikums natürlich der Einfluss des Depolarisationsfeldes, welches nachteilig für die Datenhaltung ist.

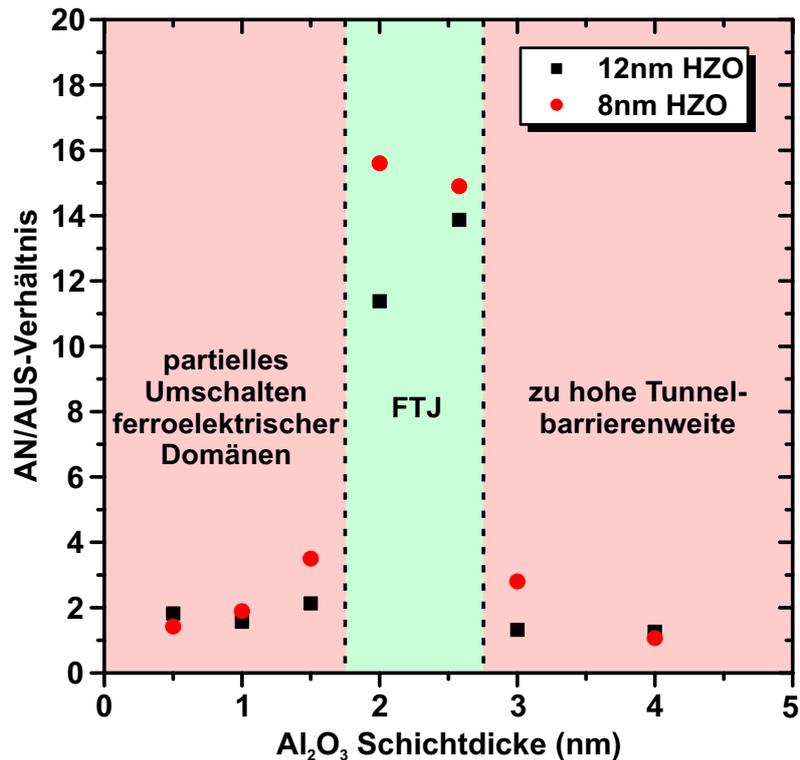


Abbildung 5.12: Abhängigkeit des *An-Aus*-Verhältnis von der Al₂O₃-Schichtdicke für 8 nm und 12 nm dicke ferroelektrische HZO-Schichten. Der grün markierte Bereich zeigt FTJ-Verhalten, während im roten Bereich für dünnere Schichten beim Anlegen der Lesespannung bereits eine partielle Umpolung der ferroelektrischen Domänen stattfindet und für dickere Al₂O₃-Schichten der Tunnelstrom durch die größere Barrierenweite abnimmt. Abbildung aus [64].

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachzuweisen, wurden die *I-V*-Charakteristiken an 30 verschiedenen Kondensatorstrukturen mit 12 nm HZO/2 nm Al₂O₃ durchgemessen. Dabei sind die jeweiligen Ströme bei 2 V Lesespannung für den *P_{AN}*- und *P_{AUS}*-Zustand für jede einzelne Struktur in Abbildung 5.14 dargestellt. Auch hier wurden vorher 10³ Schaltzyklen mit ±6 V Amplitude zum Öffnen der Hysterese appliziert. Die Variabilität zeigt sehr geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Bauteilen, was auf eine sehr homogene ALD-Abscheidung mit wenig Variation in den nominellen Schichtdicken sowie Elektrodenflächen hindeutet. Die Reproduzierbarkeit konnte für die kompletten Probenserie nachgewiesen werden.

5.3.2 Skalierbarkeit

Die Skalierbarkeit von ferroelektrischen HfO₂/HZO-basierten Bauelementen auf aktuelle Technologieknoten ist einer der großen Vorteile gegenüber traditionellen Perowskit-basierten Ferroelektrika. So konnte z. B. für den 28 nm Technologieknoten auf HKMG-Basis bereits erfolgreich das Konzept des ferroelektrischen Feldeffekttransistors nachgewiesen werden. Damit wurde die Skalierbarkeitslücke auf aktuelle Technologien der International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) bzw. der International Roadmap for Devices and Systems (IRDS) geschlossen

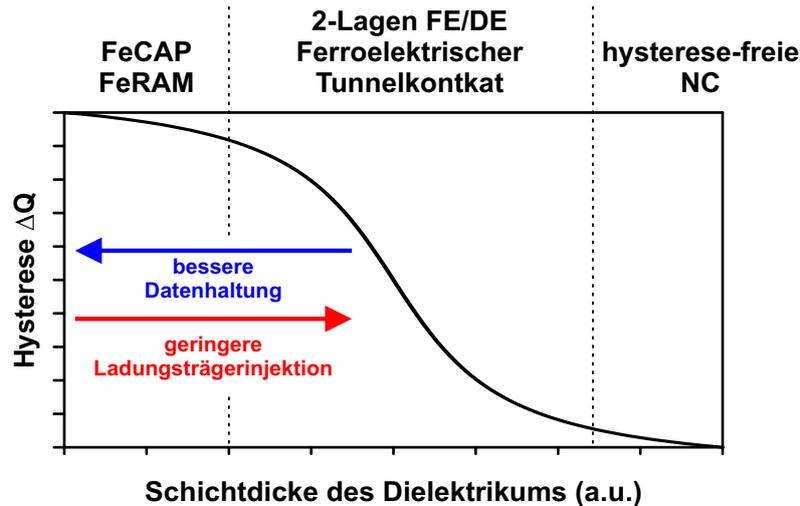


Abbildung 5.13: Maximale Hysteresis ΔQ in Abhängigkeit der Dielektrikums Schichtdicke in FE/DE-Strukturen sowie Trend für die Ladungsträgerinjektion und Datenhaltungseigenschaften: geringe Schichtdicke bedeutet ähnliches Verhalten wie FeCAPs, mit hohen Schichtdicken kann transiente, hysteresefreie negative Kapazität (NC) in der HZO-Schicht nachgewiesen werden. Im Zwischenbereich ist die Nutzung als 2-Lagen-FTJ möglich. Abbildung nach [163].

[56, 173]. Im Gegensatz zum Filamentschalten in resistiven Speichern (siehe Kapitel 4.1) skaliert der Strom bei den hier genutzten FTJ-Strukturen mit der Fläche. Bei der Abscheidung der Ti/Pt-Kontakte über die vorhandene Schattenmaske wurden Strukturgrößen im Bereich 100 μm bis 450 μm Durchmesser abgeschieden, was einer Fläche von etwa 8000 $\mu\text{m}^2/0,008 \text{ mm}^2$ bis hin zu 160000 $\mu\text{m}^2/0,16 \text{ mm}^2$ entspricht. An jeder Struktur wurde der Auslestestrom gemessen und in Abbildung 5.15a) in Abhängigkeit der Fläche aufgetragen. Die Steigung der mithilfe linearer Regression angepassten Geraden entspricht nach $J = dI/dA$ der Stromdichte J durch den FTJ-Kondensator. Die Stromdichte beträgt für die 12 nm HZO-Strukturen etwa 6,24 $\mu\text{A cm}^{-2}$ und für die 8 nm HZO-Schichten etwa 9,32 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Für den *Aus*-Zustand ergibt sich für die 8-nm-HZO-Schicht eine Stromdichte von 0,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ und für die 12-nm-HZO-Schicht eine Stromdichte von 0,64 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Im rechten Bild ist die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik für die FTJ-Struktur mit 12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 gezeigt. Alle gemessenen Kurven überlagern sich nahezu identisch, damit ist das Schaltverhalten der FTJs unabhängig von der Kondensatorgröße und sowohl *An*- als auch *Aus*-Strom skalieren proportional zur Fläche der Elektroden.

Für die etwas höhere Stromdichte bei geringeren HZO-Filmdicken kommen zwei Erklärungen in Frage:

- Die Größe der Körner in der polykristallinen HZO-Schicht nimmt mit steigender Filmdicke tendenziell zu [44, 154], d. h. im dünneren HZO existieren für eine gegebene Fläche mehr Körner und damit mehr Korngrenzen. Da sich Leckströme durch das Ferroelektrikum hauptsächlich durch Perkolationspfade in Korngrenzen bewegen (durch lokal höhere Defektkonzentrationen und geringere Energiebarrieren an den Korngrenzen, damit erhöhte Wahrscheinlichkeit von störstellenunterstütztem Tunneln [174, 131]), ist hier eine Zunahme

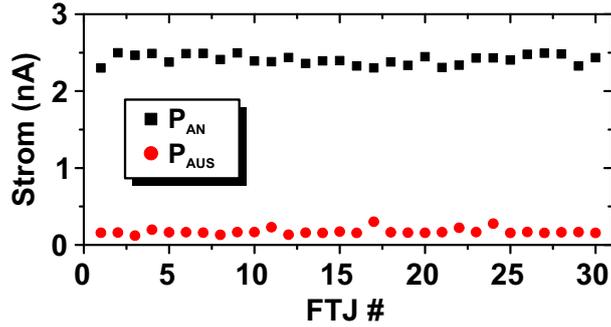


Abbildung 5.14: Gemessener *An* und *Aus*-Tunnelstrom für 30 verschiedene Strukturen. Die geringe Schwankung des Tunnelstroms beim Auslesevorgang unter gleichen Parametern zeigt Reproduzierbarkeit für verschiedene Bauelemente. Abbildung aus [144].

des Hintergrundleckstroms zu erwarten. Dieser wird durch den Tunnelstrom nur überlagert, sodass der Gesamtstrom eine Kombination aus beiden ist.

- Bei gleicher Lesespannung von 2 V ändern sich bei geringerer HZO-Dicke sowohl der Spannungsabfall über der dielektrischen Al_2O_3 -Schicht als auch die Bandverbiegung und somit die energetische Position der Grenzflächen und somit die relative Ausrichtung des HZO-Leitungsbandes zur oberen Titanitrid Elektrode. Damit kann sich der Tunnelwiderstand für die freien Ladungsträger ändern und zu höheren Stromdichten führen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Ströme für die FTJs (hier im Bereich 0,6-15 nA) im Vergleich zur Bauelementgröße (~ 110 - $450 \mu\text{m}$ Durchmesser) relativ klein sind. Dies entspricht in etwa einer Stromdichte im An-Zustand von 5 - $10 \mu\text{Acm}^{-2}$. Im Gegensatz dazu ist zum Beispiel die Stromdichte bei HfO_2 -basierten resistiven Speicher mit ähnlichem Elektrodendurchmesser ($500 \mu\text{m}$) um den Faktor 10^2 - 10^4 größer [103, 175]. MFM-FTJ-Strukturen auf Basis von Bismuth-Eisen-Oxid (BFO) zeigen ebenfalls deutlich höhere Stromdichten im Bereich 5 - 20Acm^{-2} [176].

Eine mögliche Erklärung für den tendenziell geringen Strom ist, dass die Polarisationsladungen in der HZO-Schicht nur den Gesamtstrom modulieren. Dieser setzt sich zusammen aus dem Hintergrundleckstrom und dem Tunnelstrom. Der Leckstrom durch die gesamte Struktur ist nahezu unabhängig vom Polarisationszustand, während der P_r -abhängige Tunnelstrom dann die Unterschiede im Gesamtstrom erzeugt. So konnte Shanker *et al.* für 1 nm dünne Zr:HfO_2 Schichten eine deutlich höhere FTJ-Stromdichte erzeugen, mit einem *An/Aus*-Verhältnis von etwa 200 [83]. Das Problem der normalerweise verschwindenden ferroelektrischen Polarisation bei diesen Schichtdicken ist hier nicht vorhanden [82]. Durch die deutlich geringere Gesamtschichtdicke steigt der Tunnelstrom stark an [177]. Das Speicherfenster in den in dieser Arbeit untersuchten FTJs kann auch erst gemessen werden, nachdem eine ausreichende hohe Anzahl an bipolaren Schaltzyklen ausgeführt wurden (um die remanente Polarisation zu erhöhen), die aufgrund des starken elektrischen Feldes aber zu einem Teildurchbruch der dielektrischen Al_2O_3 -Schicht führen (siehe Abschnitt 5.5). Durch die nun höhere Anzahl an Defektzuständen in der dielektrischen

Schicht steigt der Leckstrom deutlich an [178], der nun durch den zusätzlichen Tunneleffekt moduliert werden kann und zu den hier beobachteten Ergebnissen führt. Im ungezykelten Zustand verhindern sowohl die noch ungerichteten Polarisationsladungen als auch die intakte dielektrische Aluminiumoxidschicht das Vorhandensein eines Speicherfenster. Das höhere Verhältnis des TER bei Shanker *et al.* geht aber mit einer deutlich geringeren Zyklenfestigkeit einher. Ebenso kann durch das Einbringen der zusätzlichen dielektrischen Al_2O_3 -Schicht der Anteil der orthorhombischen Kristallphase in der HZO-Schicht sinken, wodurch der TER-Effekt reduziert wird [179]. Die erhöhte Schichtqualität und Kristallinität ist im Allgemeinen der Grund für sehr hohe Stromdichten und TER-Verhältnisse in Perowskit-basierten FTJs [180]. Im abschließenden Abschnitt 5.8 dieses Kapitels wird evaluiert, inwiefern der niedrige Strom nicht zwangsläufig einen Nachteil darstellen muss.

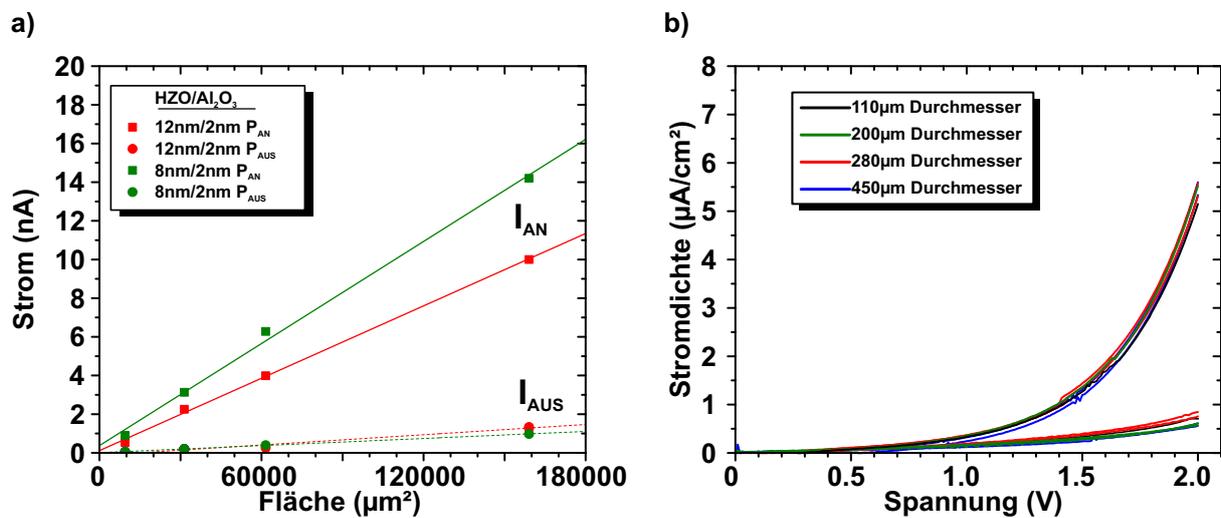


Abbildung 5.15: a) Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Fläche der oberen TiN-Metallelektrode und damit der Kondensatorfläche. b) Strom normiert auf die Fläche der Elektrode (Stromdichte) für verschiedene Elektrodendurchmesser in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Abbildungen aus [144].

5.4 Schaltkinetik

Eine zuverlässige Bewertung der Speicherfähigkeit von ferroelektrischen Bauelementen basiert immer auf einer sorgfältigen Untersuchung des zugrundeliegenden Materialsystems. Im bisherigen Teil der Arbeit wurde nur eine auf physikalischen Messverfahren basierende Überprüfung (GIXRD, TEM) getätigt, sowie makroskopische Effekte der Struktur, z. B. die Hystereseform und die Strom-Spannungs-Charakteristik beim Auslesen der FTJs, beobachtet. Dies war für eine grundlegende Überprüfung der Funktionalität und Verifikation des Konzepts hinreichend. Aber spätestens bei der Integration, etwa in Kreuzpunkt-Matrix-Speicherfelder, sind weiterführende elektrische Untersuchungen nötig, die das präzise Schaltverhalten der Strukturen bei entsprechenden Spannungs- oder Strompulsen charakterisieren und vorhersagen können. In klassischen Speichern, etwa Flash-Speichern, stellt der sogenannte „Spannungs-Zeit-Konflikt“ ein fundamen-

tales Problem beim grundlegenden Konzept sowie Design der Speicherzelle dar [181, 182]. Um Nichtflüchtigkeit der gespeicherten Information zu erreichen (Kriterium: 10 Jahre Haltedauer), muss die Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen groß genug gewählt werden, damit gespeicherte Ladungsträger im Potenzialtopf gefangen bleiben. Das Schreiben der Information, d. h. Injektion der Ladungsträger in diesen Potenzialtopf, muss für hohe Schreibwiederholraten aber möglichst schnell geschehen (im Nanosekunden-Bereich [183]). Dazu sind hohe Spannungen notwendig, um die Bandverbiegung der Barriere zu erreichen und damit den entsprechenden Schreib- und Schaltmechanismus im Material auszulösen. Falls diese Spannung durch die Spannungsversorgung oder intrinsische Effekte, z. B. Begrenzung des dielektrischen Durchbruchs, limitiert ist, so muss entsprechend die Schreibdauer höher gewählt werden, was wiederum die maximal erreichbare Schreibgeschwindigkeit senkt. Ebenfalls zu beachten sind der damit verbundene elektrische Stress und Degradation des Materials, sowie Energieverbrauch, der sich insbesondere bei hochintegrierten Schaltung, wo die Bauelementanzahl in die Millionen oder Milliarden geht, sehr stark auswirkt.

Bei ferroelektrischen Tunnelkontakten basiert die Informationsspeicherung aber auf dem fundamental anderen Prinzip der nichtflüchtigen Polarisationsladung. In idealen HZO-Ferroelektrika kann der Schaltprozess auch bei zu einigen Nanosekunden Pulsdauer - bei entsprechend hohen elektrischen Feldern - beobachtet werden [184]. Zusätzlich findet im idealen Material eine komplette Umpolung der Domänen erst bei Erreichen des Koerzitivfeldes E_c statt, sodass keine Datenhaltungsprobleme unterhalb dieses kritischen Feldes zu erwarten sind. In der Realität gibt es natürlich Abweichungen davon, insbesondere in den hier verwendeten Strukturen mit zusätzlichem Dielektrikum und damit verstärktem Depolarisationsfeld. Bedingt durch die Polykristallinität im HfO_2 zeigt sich diese Divergenz vom Idealfall auch in den verbreiterten Schaltmaxima und der damit gekippten Polarisationshysterese in den HZO-Schichten (siehe Abbildung 5.2).

Im folgenden Kapitel soll die Schaltkinetik der 2-Lagen FTJs untersucht werden. Die Grundlage dazu bildet die Frage, unter welchen Schaltbedingungen sich der Polarisationszustand in der ferroelektrischen HZO-Schicht ändert, und welchen Einfluss dies auf den Auslestrom des Tunnelkontaktes hat. Aus vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass sich die ferroelektrischen Domänen nicht nur bei bestimmten Pulsamplituden umschalten lassen, sondern es ebenfalls eine Abhängigkeit von der Dauer des Spannungspulses gibt. Generell gilt, dass bei höheren Spannungen geringere Pulsdauern benötigt werden, und bei kleineren Spannungen entsprechend höhere Pulsweiten. Diese Abhängigkeit zwischen Pulsdauer und -amplitude ist nichtlinear und folgt nach verbreiteten Modellen meist einer exponentiellen Abhängigkeit, z. B. dem Gesetz von Merz [185], dem Schaltmodell nach Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) [186] oder dem nukleationslimitierten Schaltmodell (engl. *Nucleation Limited Switching (NLS)*) [187].

In Abbildung 5.16 ist die Entwicklung der Strom-Spannungs-Charakteristik für verschiedene Setz- und Zurücksetz-Spannungen für die Strukturen mit 12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 dargestellt. Um die Schaltkinetik zu untersuchen, wurde das in a) dargestellte Pulsfolgen-Schema angewandt. Die trapezoiden Spannungspulse sind an eine ideale Rechteckfunktion angelehnt. Die Anstiegsflanken haben eine Steilheit von 25 nsV^{-1} . Für eine Amplitude von z. B. 6 V ergibt sich damit eine Flankendauer von 150 ns, die im Vergleich zur Dauer des mittleren Spannungsplateaus klein

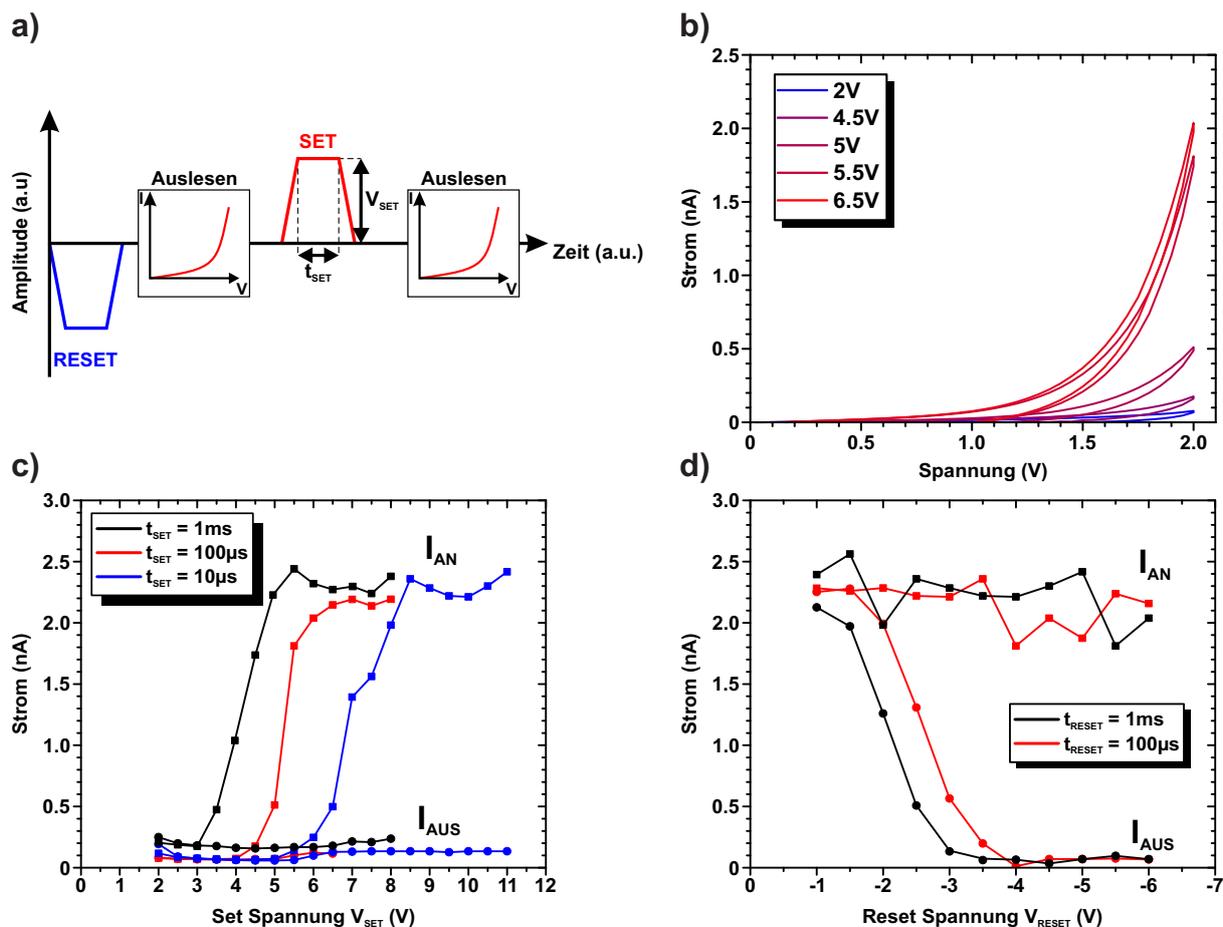


Abbildung 5.16: Schaltkinetik in TiN/HZO/Al₂O₃/TiN-FTJs mit 12 nm HZO und 2 nm Al₂O₃: a) Pulsfolgenschema mit definiertem Reset-Puls und nachfolgender Set-Operation mit variabler Pulsamplitude und -dauer. b) Evolution der Strom-Spannungs-Charakteristik für verschiedene Set-Spannungen von 2 V bis 6,5 V bei 100 μs Pulsdauer. c) Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Set-Spannung für drei verschiedene Pulsweiten. d) Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Reset-Spannung für zwei verschiedene Pulsweiten. Abbildungen aus [144].

ausfällt und sich somit eine Rechteckfunktion angenähert werden kann. Es fand eine Vorkonditionierung mit 10^3 mal bipolar geschalteten Feldern statt, um in den Teststrukturen den Zustand höchster remanenter Polarisierung hervorzurufen. Die FTJs werden vor jeder Messung mit einem Reset-Referenzpuls (-5 V; 100 μs) in den *Aus*-Zustand geschaltet. Der nachfolgende Set-Puls wurde dann sowohl in der Pulsdauer t_{SET} als auch in der Pulsamplitude V_{SET} variiert und danach jeweils die Strom-Spannungs-Charakteristik ausgelesen. Die Evolution dieser I - V -Kurven ist für verschiedene Set-Spannungen V_{SET} im Bereich von 2 V bis 6,5 V in Abbildung 5.16b) gezeigt. Die Pulsdauer t_{SET} betrug konstant 100 μs . Für kleine Set-Spannungen ist die Kurve äquivalent zur Stromantwort für den *PAUS*-Zustand (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nicht alle *Aus*-Stromkurven dargestellt) und zeigt bei 2 V einen Strom von etwa 0,15 nA. Erst für größere Set-Amplituden vergrößert sich der *An*-Strom bis hin zum Maximalwert von 2,1 nA. Zur besseren Interpretation der Messdaten sind die extrahierten Stromwerte bei $V_{lese} = 2\text{ V}$ in Abhängigkeit

der entsprechenden Set-Spannung V_{SET} in Darstellung c) für 3 verschiedene Pulsweiten t_{SET} (1 ms, 100 μ s und 10 μ s) gezeigt. Für die größte Pulsweite findet eine Erhöhung des Lesestroms bereits bei Spannungsamplituden ab 3,5 V statt, der maximale Strom von 2,4 nA wird nach $V_{SET} = 5$ V erreicht. Wird die Pulsdauer auf 10 μ s verringert, so werden erhöhte Leseströme erst ab Set-Spannungen von etwa 6 V gemessen, der Maximalstrom wird erst nach 8 V erreicht. Für die Reset-Operation vom *Aus*- in den *An*-Zustand zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Hierbei wurde die Pulsfolge aus a) invertiert und mit einem Referenz-Set-Puls von 6 V bei 1 ms in den *An*-Zustand geschaltet. Für Pulsweiten von 1 ms findet bereits bei einer geringeren Spannung von -2 V eine Reduktion des Lesestroms auf 1,3 nA statt, bei -3 V ist der totale *Aus*-Zustand bei 0,15 nA erreicht. Bei einer Änderung der Pulsweite auf 100 μ s wird der *Aus*-Strom erst mit größeren absoluten Amplituden im Bereich -2,5 V und -4 V erzielt. Die Asymmetrie zwischen Set und Reset in den betragsmäßigen Schaltamplituden für eine gegebene Pulsdauer lässt sich auf negative feste Ladungen an der FE/DE-Grenzfläche zurückführen [157], die eine Verschiebung der Hystereseurve bewirken. Um das durch die Ladungen hervorgerufene Feld zu kompensieren und die Koerzitivfeldstärke im HZO zu erreichen, sind für die Set-Operation in den P_{AN} -Zustand höhere externe Spannungen nötig als für die Reset-Operation in den P_{AUS} -Zustand.

Die Schaltkinetik in Abhängigkeit der Pulsweite ist in Abbildung 5.17a)+b) dargestellt. Hierbei wurde die Spannungsamplitude V_{SET} bzw. V_{RESET} konstant gehalten und das Schaltverhalten in den gegenüberliegenden Polarisationszustand in Form des Lesestroms ausgewertet. Hierbei ist die logarithmische Einteilung der Zeitachse zu beachten, was auf die generell exponentielle Abhängigkeit zwischen Schaltspannung und Pulsdauer zurückzuführen ist. Für beide Vorgänge lässt sich feststellen, dass für geringere Spannungen eine längere Pulsdauer notwendig ist, um die Polarisation im Ferroelektrikum komplett umzuschalten. Die komplette Abhängigkeit sowohl von der Spannungsamplitude als auch von der Spannungsdauer ist als farbcodierte Matrix in 5.17c)+d) für die TiN/12 nm HZO/2 nm Al₂O₃/TiN-Struktur dargestellt. So lassen sich die FTJs mit Amplituden innerhalb einer Größenordnung im Bereich zwischen 3,5 V und 7 V anschalten, während für die Pulsdauern mehrere Größenordnungen zwischen 10⁻² s und 10⁻⁷ s gewählt werden können. Die Wahl eines geeigneten Spannungspulses hängt also von der zur Verfügung stehenden äußeren Spannung ab, die in integrierten Schaltungen auf z. B. auf die Versorgungsspannung begrenzt sein kann, und der gewünschten Schreibgeschwindigkeit des Speichers. Dasselbe Verhalten konnte auch bereits an FeCAPs [133] und an FeFETs [188] gezeigt werden. Für Ferroelektrika ist bekannt, dass diese kein konstantes Koerzitivfeld haben, sondern dieses ebenso von der Frequenz des angelegten Spannungspulses abhängt [189]. Dies zeigt sich z. B. auch in den Polarisationshystereseurven, die mit steigender Frequenz, d. h. niedrigere Pulszeiten, höhere Koerzitivfeldstärken benötigen, um die Polarisationsladung umzuschalten.

Polykristalline Ferroelektrika wie HZO besitzen bei 10 nm Filmdicke typischerweise Korngrößen im Bereich zwischen 5 und 20 nm [44]. Die statistische Verteilung der Koerzitivfelder lässt sich zum einen auf die Korngrößenverteilung zurückführen, auf die Orientierung der Domänen relativ zur Richtung des elektrischen Feldes und auf lokale Dotierungs- bzw. Stöchiometrieunterschiede [190, 191, 192, 193]. Außerdem kann sich durch früheres Umschalten einiger Domänen die lokale Feldstärke in der Struktur ändern, wodurch wiederum der Schaltprozess anderer fer-

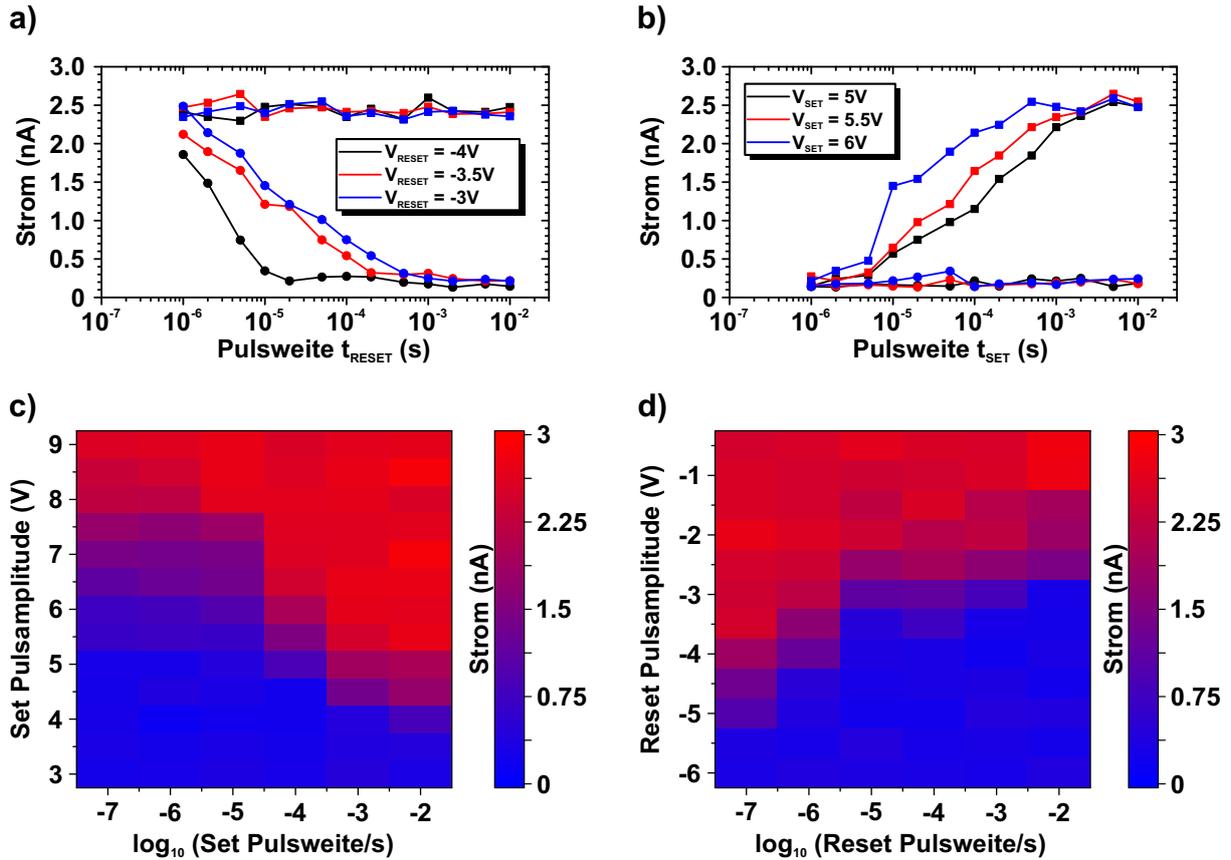


Abbildung 5.17: a) Tunnelstrom in Abhängigkeit der Set-Pulsweite für verschiedene Pulsamplituden. b) Tunnelstrom in Abhängigkeit der Reset-Pulsweite für verschiedene Pulsamplituden. c) Amplituden-Zeit-Matrix für den Set-Vorgang in den P_{AN} -Zustand. d) Amplituden-Zeit-Matrix für den Reset-Vorgang in den P_{AUS} -Zustand. Abbildungen aus [144].

roelektrischer Körner beeinflusst wird. Der zugrundeliegende HZO-ALD-Prozess erlaubt keine endgültige Kontrolle der Korngrößen und -orientierung.

Mit einem simplen Modell paralleler Widerstände lässt sich über die Kornverteilung in der Schicht und damit einhergehend die Koerzitivfeldverteilung das Set und Reset-Verhalten veranschaulichen. Aufgrund der im Vergleich zum Korndurchmesser flächenmäßig großen Strukturen existiert eine hohe Anzahl Kristallkörner in der Schicht. Aus Untersuchungen an Gadolinium-dotierten HfO_2 -Kondensatoren konnte gezeigt werden, dass die Kornhöhe bis zu 30 nm betragen kann und durch die Schichtdicke begrenzt ist [41]. Die Korngrenzen sind somit mehrheitlich rechtwinklig zu den Elektroden orientiert. Somit muss in vertikaler Richtung nur ein Korn durch einen Widerstand modelliert werden. Unter der vereinfachten Annahme, dass jedes Korn aus einer Domäne besteht und dem Bandverlauf aus Abbildung 5.8 folgt und gemäß seiner Polarisationsrichtung zum Stromfluss beiträgt, entspricht jedes Korn einem parallel geschalteten Widerstand mit entsprechender Leitfähigkeit. Die schematische Struktur sowie das dazugehörige Widerstandsmodell ist in Abbildung 5.18a)+b) gezeigt. Zur Vereinfachung sind im zweidimensional dargestellten FTJ-Querschnitt fünf Domänen mit der jeweiligen Polarisationsrichtung

gezeigt, dreimal im P_{AN} -Zustand (Pfeil nach oben) und zweimal im P_{AUS} -Zustand (Pfeil nach unten). Hierbei wurde für jedes Korn ein anderes Koerzitivfeld gewählt, sodass bei einem passenden Set-Spannungspuls nur diese drei Domänen aus dem Aus -Zustand umgeschaltet wurden. Die anderen beiden Domänen sind davon aufgrund des höheren E_c unbeeinflusst und nicht umgepolzt. Für den umgekehrten Fall (Ausgangszustand An , danach passender Reset-Puls) gilt die Beschreibung natürlich analog. Die drei ferroelektrischen Domänen im P_{AN} -Zustand korrespondieren dann zu einem niedrigohmigen Widerstand R_{AN} , die Domänen im P_{AUS} -Zustand zum höherohmigen Widerstand R_{AUS} . Der Gesamtstrom I lässt sich dann für die Parallelschaltung aus den beiden Teilströmen I_{AN} und I_{AUS} wie folgt berechnen:

$$I = \frac{V_{ext}}{R_{ges}} = V_{ext} \cdot \left(\frac{S}{R_{AN}} + \frac{1-S}{R_{AUS}} \right) = S \cdot I_{AN} + (1-S) \cdot I_{AUS}, \quad (5.5)$$

wobei S der Anteil an bereits umgeschalteten Domänen aus dem vorherigen Zustand ist. Für $S=0$ ergibt sich somit der Aus -Zustand, in dem alle Domänen mit P_{AUS} polarisiert sind, und für $S=1$ der An -Zustand mit P_{AN} -Konfiguration. Das Verhältnis der bereits umgeschalteten Domänen kann man in erster Näherung aus der ferroelektrischen Strom-Spannungs-Charakteristik herleiten. Dazu ist in Abbildung 5.18c) die I - V -Kurve für die FTJ-Struktur mit 12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 dargestellt. Der dielektrische Anteil wurde subtrahiert, um den reinen ferroelektrischen Strom auswerten zu können. Die Integration ergibt dann äquivalent zu den P - V -Hysteresekurven die umgepolzten Domänen. In dieser Näherung ist jedoch zu beachten, dass bei der maximalen Schaltspannung von 7 V der Strom nicht wieder auf null gesunken ist und daher die Polarisation nicht komplett in die Sättigung getrieben wurde. Außerdem sind eventuell durch Defekte angepinnte Domänen, die sich unter dem elektrischen Feld nicht mehr umschalten lassen sowie monokline und tetragonale Kristallphase, die nicht in der Stromcharakteristik sichtbar sind, unberücksichtigt. Multipliziert man den Anteil der umgeschalteten Domänen mit den zum An - sowie Aus -Zustand gehörigen Strömen $I_{AN} = 2,2$ nA bzw. $I_{AUS} = 0,15$ nA gemäß Gleichung 5.5 ergibt sich für verschiedene Set-Schaltspannungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Stromwerten (Abbildung 5.18d)). Ähnliche Ergebnisse mithilfe von Rasterkraftmikroskopie-Messungen (PFM) konnte bereits von Chanthbouala *et al.* an FTJs auf Basis von BTO nachgewiesen werden und ist in Abbildung 5.19 gezeigt [194]. Die Phasendarstellung (rechtes Bild) zeigt die ferroelektrische Domänenkonfiguration, nachdem die komplette FTJ-Struktur durch entsprechende Schreibspannungspulse in Zustände unterschiedlicher Leitfähigkeit gepolzt wurde (linke Darstellung). Aus der PFM-Phaseninformation konnte dabei der Anteil bereits umgeschalteter Domänen extrahiert werden, der sehr gut mit den Modell paralleler Widerstände (schwarze Linie) übereinstimmt.

Die Schaltcharakteristik aus den Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigt, dass sich aufgrund der Koerzitivfeldverteilung in der HZO-Schicht und der großen Anzahl an Körner kein sprunghafter Wechsel zwischen den beiden Maximalströmen I_{AN} und I_{AUS} einstellt. Stattdessen findet der Verlauf graduell statt. Dieses Schaltverhalten kann genutzt werden, um Multi-Level-Speicherung mit mehreren Zwischenwerten zu ermöglichen. Das gleiche Verfahren wird auch bei aktuellen kommerziellen 3D-NAND-Flashspeichern genutzt, bei denen die Anzahl der Ladungen in der

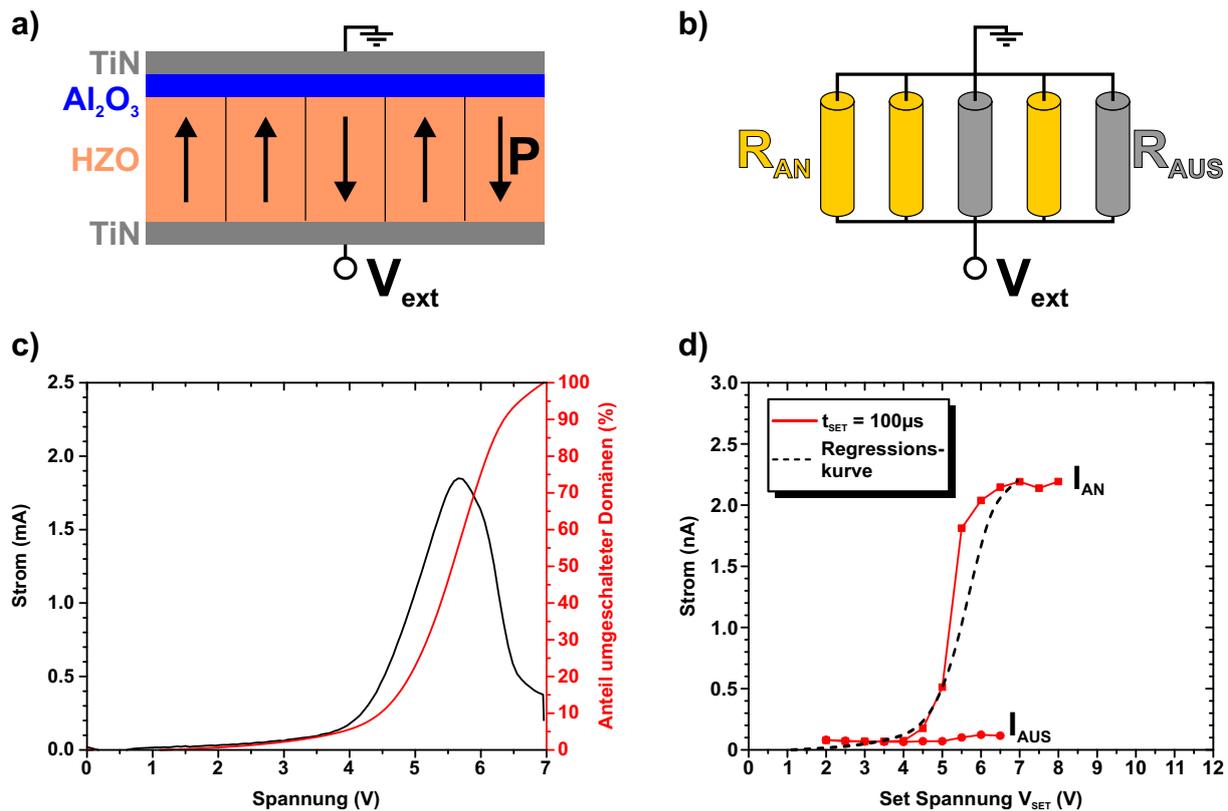


Abbildung 5.18: a) Schematische Domänenkonfiguration für MFIM-basierte FTJs mit zwei Domänen im Polarisationszustand P_{AN} sowie drei Domänen im Polarisationszustand P_{AUS} , b) Modell parallel geschalteter Widerstände korrespondierend zur FTJ-Konfiguration aus a). c) Strom-Spannungs-Kurve mit dem rein ferroelektrischen Schaltstrom für die 12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 Struktur, aus dem sich per Integration der Anteil umgepolter Domänen errechnen lässt. d) Abhängigkeit des Lesestrom von der Set-Spannung sowie der aus dem Parallelwiderstandsmodell theoretisch erwartete Strom gemäß Gleichung 5.5. Abbildungen aus [147].

Ladungsfalle (engl. *Charge-Trapping*) mit feineren Abstufungen angepasst wird [195]. Dadurch können in einer Speicherzelle mehrere Bit Informationen gespeichert werden, was enorme Vorteile bei der Speicherdichte bringt. Für FeFETs auf HfO_2 -Basis konnte die Möglichkeit von Multi-Level-Speicherung bereits erfolgreich demonstriert werden [141], ebenso für MFM-Strukturen [196]. Auch in den hier genutzten FTJ-Strukturen kann durch das Speichern mehrerer Zustände in einer Zelle entweder die Speicherdichte erhöht werden, oder die Nutzung für andere Anwendungen wie etwa als künstliche Synapse in neuronalen Netzen (siehe Kapitel 5.7) ermöglicht werden. Dazu kann das gesamte Speicherfenster zwischen I_{AN} und I_{AUS} genutzt werden, um durch entsprechende Spannungspulse den Tunnelstrom einzustellen. In Abbildung 5.20a) ist die ferroelektrische Strom-Spannungs-Charakteristik nach dem Wakeup für verschiedene Set-Spannungen dargestellt. Vor jedem neuen Set-Puls wurde die gesamte FTJ-Struktur mit einem Referenz-Resetpuls von -5 V bei 100 μs in die negative Polarisation gesättigt, um den *Aus*-Zustand als Ausgangspunkt herzustellen. In der Darstellung sind vier verschiedene Set-Amplituden gekenn-

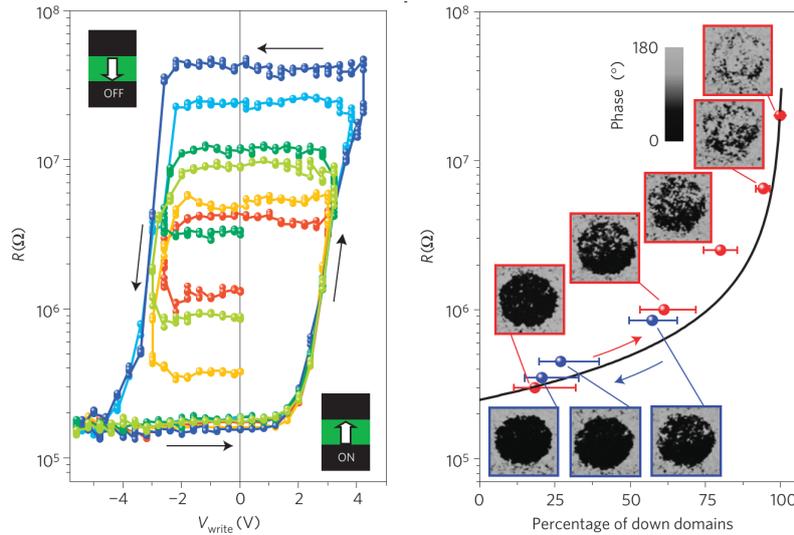


Abbildung 5.19: a) Abhängigkeit des Gesamtwiderstandes in BTO-basierten FTJs für unterschiedliche maximale Schreibspannungen (links) sowie aus PFM-Messungen ermittelter Anteil an umgepolten ferroelektrischen Domänen für die verschiedenen gesetzten Gesamtwiderstände sowie theoretischer erwarteter Verlauf durch das Modell paralleler Widerstände (rechts). Abbildung aus [194].

zeichnet, die zum Einstellen des Tunnelstroms genutzt wurden. Die ferroelektrischen Strom-Spannungs-Kurven für die unterschiedlichen Set-Spannungen wurden mit einem dreieckförmigen Spannungssignal unterschiedlicher Amplitude gemessen. Dabei blieb die Spannungsrampe dV/dt^{-1} konstant und die Pulsdauer wurde mit steigender Set-Amplitude proportional angepasst, um denselben dielektrischen Verschiebungsstrom für alle Kurven und damit bessere Vergleichbarkeit zu erreichen. Erst ab Spannungen größer als 3 V setzt das ferroelektrische Schalten ein. Die schrittweise Erhöhung führt in den P - V -Hysteresen zum Auftreten von sogenannten unter-schwelligigen Hysteresen (engl. *minor loops* oder *sub loops*), bei denen das Ferroelektrikum nicht in die Polarisationsättigung geführt wird und nur ein geringerer Teil der Domänen umschaltet. Mit erhöhter Spannung steigt auch der Spannungsabfall über der HZO-Schicht und mehr Domänen werden umgepolt. Dies äußert sich in einem ansteigenden Strompeak auf der positiven Spannungsseite, und auch bei der Referenz-Reset-Operation tritt jetzt ein Schaltmaxima durch das Zurücksetzen der Domänen hervor. Die Auswahl vier geeigneter Set-Amplituden (2,5 V, 4 V, 5 V und 6 V bei 1 ms Pulsweite) erlaubt das Einstellen von vier verschiedenen Tunnelströmen durch die FTJ-Struktur (siehe Abbildung 5.20c)). Dabei wird mit der geringsten Spannung der *Aus*-Strom von etwa 0,2 nA beibehalten, bei 4 V ergeben sich in etwa 1 nA Stromstärke, 5 V Set-Amplitude führen zu etwa 2 nA und bei 6 V wird der maximale *An*-Strom von 2,4 nA erreicht. Die Stabilität der Ströme wurde durch 40-fache Wiederholung der Schaltzyklen unter gleichen Parametern untersucht. Dabei zeigt sich in Abbildung 5.20c), dass insbesondere der vollständige *Aus*- sowie *An*-Zustand sehr stabil sind und bei jedem Schreibprozess reproduzierbar erreicht werden können. Die beiden hier untersuchten Zwischenzustände mit 4 V und 5 V Set-Amplitude zeigen dagegen eine deutlich höhere Varianz. So schwankt bei 4 V der Strom im Bereich 0,7 nA

und 1,4 nA, und für 5 V zwischen 1,5 nA und 2,4 nA. Aus der statistischen Verteilung der Ströme lässt sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung aufstellen, die in Abbildung 5.20b) gezeigt ist. Die kumulierte Wahrscheinlichkeit ist hier in Abhängigkeit des Stromes für die vier verschiedenen Set-Amplituden gezeigt. Die deutlich breitere Verteilung der beiden Zwischenzustände erzeugt eine Überlappung zu den anderen Stromwerten, womit eine klare Abtrennung der gesetzten Zustände nicht mehr hundertprozentig möglich ist. Für die größere statistische Varianz insbesondere der beiden Zwischenzustände gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen kann sich durch eingefangene Ladungen, z. B. im Grenzflächen-Potenzialtopf zwischen Ferro- und Dielektrikum oder auch an Defekten/Störstellen, die Feldverteilung in der Struktur ändern. Damit ändert sich die Lage der Hysterese (ähnlich zum Imprint-Effekt), sodass bei gleicher externer Spannung Domänen mit höherem oder niedrigerem Koerzitivfeld umgepolt werden. Außerdem ist von hafniumoxidbasierten Ferroelektrika bekannt, dass sich der Schaltprozess statistisch verhält [197] und damit eine stetig verteilte Umschaltwahrscheinlichkeit existiert. Das bedeutet, dass selbst bei identischen Pulsparametern wie Amplitude und Dauer in zwei nominell gleichen Schaltvorgängen zwei unterschiedliche Polarisationszustände auftreten können [140].

Aus der statistischen Verteilung der benötigten Pulsweiten bei unterschiedlichen Spannungsamplituden lässt sich das zugrundeliegende Schaltmodell untersuchen. Für epitaktisch gewachsene Materialien und Volumenkristalle (z. B. PZT) konnte das KAI-Schaltmodell erfolgreich angewandt werden [198, 199]. Dieses basiert auf der Annahme, dass sich ferroelektrische Domänen, die sich an voneinander unabhängigen Nukleationszentren gebildet haben, im elektrischen Feld bewegen, größer werden und zusammenwachsen. Damit verbunden ist die Bewegung von Domänenwänden in seitlicher Richtung und Domänenkoaleszenz. Hier gilt jedoch die Annahme, dass die Größe der ferroelektrischen Domänen klein ist im Gegensatz zu den Kristallabmessungen, die im idealen Modell als unendlich angenommen werden. Für polykristalline Materialien in Dünnschichten (z. B. HZO) lässt sich diese Idealisierung hingegen nicht übertragen [187]. Das NLS-Modell beschreibt die Schaltkinetik dagegen über die Statistik des Domänenwachstums mit bestimmten Wachstums- und Nukleationswartezeiten. Damit kann der Anteil der geschalteten Domänen über einen großen Bereich der angelegten Spannungen sowie benötigten Schaltzeiten statistisch beschrieben werden. Die allgemeine Beschreibung erfolgt hier unter der Annahme, dass in dünnen Schichten der Schaltprozess Region-für-Region stattfindet, und dass im Gegensatz zum KAI-Modell das Umschalten einer Domäne nicht zwangsläufig zum Umschalten in den benachbarten Regionen führt. Für diese sogenannten Elementarzonon kann dann die durchschnittliche Wartezeit bis zur ersten Nukleation statistisch bestimmt werden. Die Zeit, die durch die Ausbreitung der Domäne (mit Domänenwandbewegung) bis zum kompletten Ausfüllen der Elementarregion vergeht, ist klein und kann dagegen vernachlässigt werden [187]. Ein erweitertes NLS-Modell von Jo *et al.* [200] nimmt eine Lorentz-Verteilung der Wartezeit für eine bestimmte Spannung an. Mit der mittleren Schaltzeit $t_{\text{mittel}}(V)$ mit einer Breite $\Gamma(V)$ kann dann der umgeschaltete Anteil der Domänen S theoretisch kalkuliert werden [201, 200]:

$$S(t, V) = \frac{1}{2} \mp \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\log(t_{\text{mittel}}(V)) - \log(t)}{\Gamma(V)}, \quad (5.6)$$

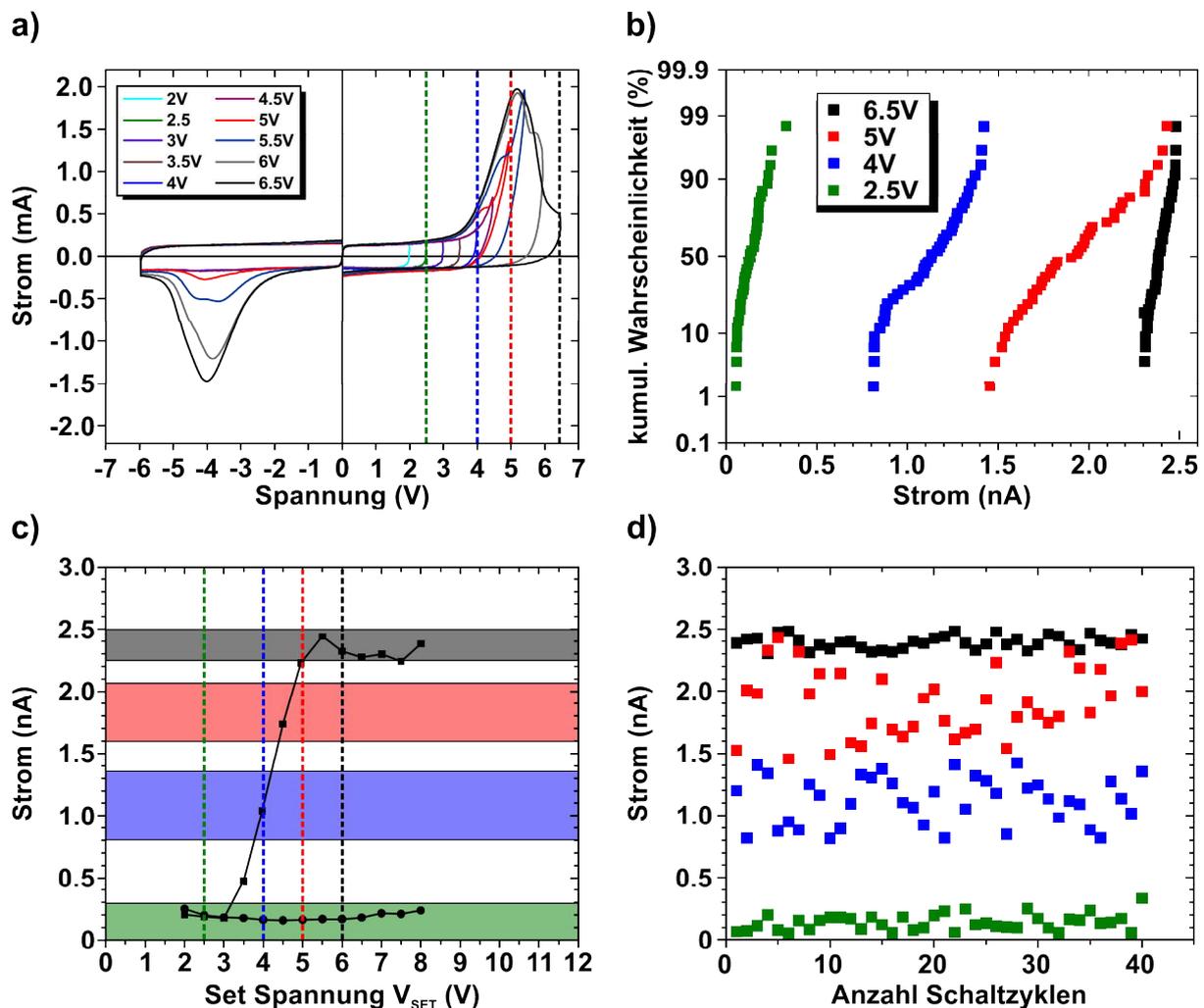


Abbildung 5.20: Konfiguration der FTJs in mehrere Zwischenzustände: a) Abhängigkeit der ferroelektrischen Strom-Spannungs-Kurve für verschiedene Set-Spannungen. Mit steigender Amplitude steigt der Anteil der umgeschalteten Domänen. b) Kumulative Wahrscheinlichkeit für die vier gesetzten Zustände bei den gewählten Set-Spannungen 2,5 V, 4 V, 5 V und 6,5 V. c) Abhängigkeit des An -Stroms bei 1 ms Pulsdauer, die vier markierten Set-Spannungen zeigen den durch die FTJ-Struktur gemessenen Gesamtstrom mit dem maximalen An -Strom I_{AN} (grüner Bereich) und dem minimalen Aus -Strom I_{AUS} (grauer Bereich). Mit den beiden mittleren Spannungen von 4 V und 5 V lassen sich die Ströme im Bereich 0,7 nA - 1,4 nA respektive 1,5 nA - 2,4 nA einstellen. d) Stabilität der vier Stromzustände über 40 Schaltzyklen zeigt stabilen An - und Aus -Strom mit deutlich größerer statistischer Varianz für die beiden Zwischenzustände. Abbildungen aus [144].

wobei das Vorzeichen in der Gleichung für die Richtung der angelegten Spannung steht. Um die Validität des NLS-Schaltmodells zu überprüfen, ist in Abbildung 5.21a) der Anteil der bereits umgeschalteten Domänen bei der Set-Operation in Abhängigkeit der Pulsdauer für verschiedene Pulsamplituden dargestellt. Die prozentuale Verteilung der umgepolten ferroelektrischen Domänen kann gemäß Gleichung 5.5 aus dem gemessenen Strom für bekannten An -Strom I_{AN} sowie Aus -Strom I_{AUS} extrahiert werden. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Regressionskurven gemäß Gleichung 5.6, aus denen dann für jede Spannung die mittlere Schaltzeit t_{mittel} extrahiert wird. Es ergibt sich insbesondere für mittlere Set-Spannungen im Bereich von 4 V bis 6,5 V eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Stromwerten und dem daraus abgeleiteten Anteil bereits umgepolter Domänen. Für sehr kleine Spannungen unter 3,5 V reichen auch sehr lange Pulsdauern nicht aus, um einen nennenswerten Anteil der ferroelektrischen Domänen umzuschalten. Ebenso ist für hohe Spannungsamplituden keine aussagekräftige Abhängigkeit von den Pulsweiten zu erkennen, da für Spannungen ab 7,5 V bereits kurze Pulse im 100-ns-Bereich ausreichen, um einen hohen Anteil der Domänen umzuschalten. Höhere Pulsdauern haben hier kaum einen Einfluss. Aus den Regressionskurven kann gemäß Gleichung 5.6 die mittlere kritische Wartezeit t_{mittel} als Regressionsparameter ausgelesen werden. Die Abhängigkeit zwischen t_{mittel} und der Spannung bzw. dem elektrischen Feld folgt dann nach dem NLS-Modell folgender Beziehung [187]:

$$\tau = \tau_0 \cdot 10 \left(\frac{V_0}{V} \right)^n, \quad (5.7)$$

$$\text{bzw.} \quad \log(t_{mittel}) \sim \left(\frac{1}{V} \right)^n \sim \left(\frac{1}{E} \right)^n, \quad (5.8)$$

wobei τ die mittlere Wartezeit für die Nukleation, τ_0 die minimale Wartezeit sowie V_0 die Aktivierungsspannung (bzw. damit einhergehend die Aktivierungsenergie) ist. In Abbildung 5.21b) ist diese Abhängigkeit der mittleren Wartezeit t_{mittel} von der Set-Spannung V für die aus a) extrahierten Werte dargestellt. Die rote Ausgleichskurve entspricht der Modellierung gemäß Gleichung 5.7. Als Regressionsparameter wurde dabei τ_0 zu 10^{-12} s, V_0 zu 11 V und n zu etwa 1,5 bestimmt. Der Parameter τ_0 liegt dabei im Bereich der inversen Frequenz optischer Phononen $\omega_{OP} = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ in Hafniumoxid [202]. Die Aktivierungsenergie V_0 ist als Parameter vergleichsweise hoch und sollte idealerweise nicht höher als die (externe) Koerzitivspannung sein. Ausgehend von den ferroelektrischen Strom-Spannungs-Kurve (siehe Abbildung 5.20) sollte diese Spannung zwischen 5-6 V liegen. Der Grund für den hier deutlich höheren extrahierten Wert könnte z. B. in den vergleichsweise großen Depolarisationsfeldern liegen, die einen zusätzlich Spannungsabfall über der HZO-Schicht erzeugen. Diese wurden im Schaltkinetikmodell nicht berücksichtigt. Der Exponentialparameter n ist vergleichbar mit bereits berichteten Werten aus der Literatur, die im Bereich zwischen $n = 1$ und $n = 2$ liegen [203, 140]. In Abbildung 5.21c) ist die exponentielle Abhängigkeit zwischen Pulsdauer und -amplitude nochmal passend zur Proportionalität aus Gleichung 5.8 mit $n = 1,5$ gezeigt. Die rote Regressionskurve entspricht der aus Grafik b). Die gezeigten Experimente bestätigen das bisher auch von anderen ferroelektrischen Bauelementen bekannte Schaltverhalten, bei denen ein Kompromiss zwischen Schaltpulsdauer

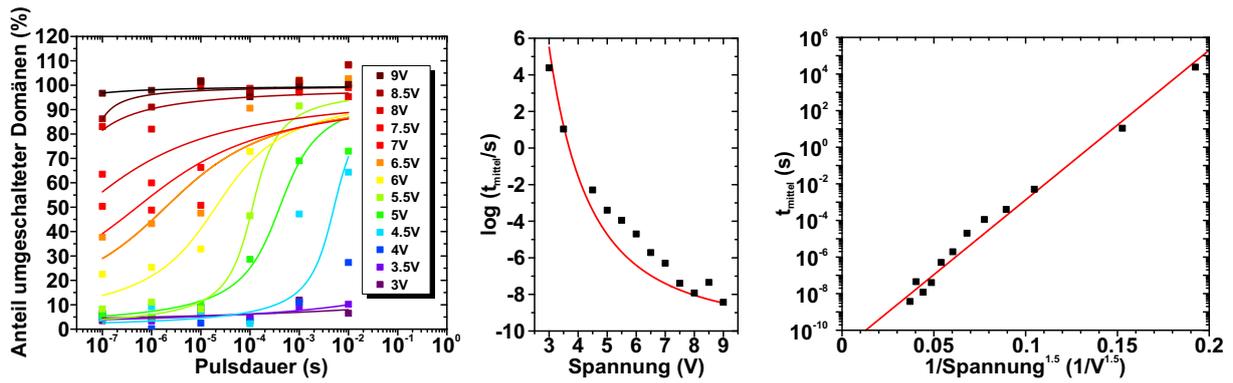


Abbildung 5.21: Nukleationslimitiertes Schaltkinetikmodell: a) Anteil der umgeschalteten ferroelektrischen Domänen in Abhängigkeit der Pulsdauer für verschiedene Amplituden. Die durchgezeichneten Linien zeigen die Regressionskurven gemäß 5.7. b) Logarithmierte mittlere Schaltzeit bis zur ersten Nukleation t_{mittel} in Abhängigkeit der Set-Amplitude. c) Mittlere Schaltzeit vs. inverse Schaltspannung in guter Übereinstimmung mit den NLS-Schaltmodell. Abbildungen aus [147].

und damit eventuell verringerter Schreibgeschwindigkeit, und Schaltpulsamplitude - die einen Einfluss auf die Leistungsaufnahme als auch auf die elektrische Degradation des Bauteils hat - gefunden werden muss. Die Variabilität bei der passenden Wahl dieser beiden Pulsparameter sowie die Möglichkeit, damit präzise Zwischenzustände in den FTJ-Strukturen einzustellen, ermöglicht eine Vielzahl an Anwendungen, z. B. als Speicherbauelement. Es sind jedoch weitere Verbesserungen hinsichtlich schnellem Schalten bei gleichzeitig langer Datenhaltung und Zyklenfestigkeit notwendig.

5.5 Zyklenfestigkeit

Die Zyklenfestigkeit und das Verhalten unter dauerhafter Schaltoperation (engl. *endurance*) stellt neben der bereits diskutierten Schaltkinetik, d. h. dem Kompromiss zwischen Pulsdauer (Schreibgeschwindigkeit) und Pulsamplitude (Leistungsaufnahme und elektrische Degradation der Materialien), und der Datenhaltung (siehe Kapitel 5.6) einen der zentralen Benchmark-Parameter bei der Evaluation von Speicherbauelementen dar. So zeigen aktuelle DRAM-Speicherzellen unlimitierte Zyklenfestigkeit, d. h. sie können ohne nennenswerte Degradation des Dielektrikums und Grenzflächen beliebig oft beschrieben werden. Da die Zyklenfestigkeit ein wesentlicher Bestandteil bei der Untersuchung der Zuverlässigkeit der FTJs ist, soll in diesem Kapitel untersucht werden, wie sich der Tunnelstrom in Abhängigkeit der Schreibzyklen entwickelt und welchen Einfluss die FE/DE-Doppelstruktur auf dieses Verhalten hat. Im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen ferroelektrischen Speichern mit Zyklenfestigkeiten im Bereich 10^{14} [204], leiden bisherige hafniumoxidbasierte Bauelemente unter deutlich geringerer Schaltbeständigkeit. So besitzen FeFETs typischerweise Zyklenfestigkeiten im Bereich 10^4 - 10^7 , bevor die Degradation der Grenzfläche zwischen ferroelektrischer HfO_2 -Schicht und dem Siliziumsubstrat zum Verschwinden des Speicherfensters führt [205, 206, 207]. Für MFM-basierte ferroelektrische Kondensatoren konnten in

neuesten Untersuchungen etwa 10^8 Zyklen bis zum Durchbruch des Ferroelektrikums bzw. bis zur starken Degradation des $2P_r$ Speicherfensters ermittelt werden [149, 53]. In der Zyklenfestigkeit folgt die Entwicklung der remanenten Polarisierung im wesentlichen zwei Bereichen:

- a) Aufwach-Bereich (engl. *Wakeup*): die zusammengedrückte Hystereseurve des ferroelektrischen Materials öffnet sich mit wiederholtem Umpolen der Polarisationsladungen durch zunehmende Anzahl an bipolaren Schaltvorgängen. Damit einhergehend steigt die remanente Polarisierung P_r [208].
- b) Ermüdungs-Bereich (engl. *Fatigue*): Reduktion der remanenten Polarisierung ab einer bestimmten Zyklenanzahl, wodurch das Speicherfenster geringer wird [209].

In den letzten Jahren sind viele Untersuchungen zur Ursache des Wakeup/Fatigue-Verhaltens und im Hinblick auf Verbesserungen der Zyklenfestigkeit und Erhöhung der maximalen Schaltanzahl unternommen worden [130, 131, 155, 50, 210, 211].

Zunächst soll untersucht werden, wie sich die ferroelektrische Hystereseurve durch das Hinzufügen einer zusätzlichen dielektrischen Al_2O_3 -Schicht ändert. Dazu sind in Abbildung 5.22 die Polarisations-Spannungs-Hysteresen der 12 nm dicken HZO-Schicht mit unterschiedlichen Aluminiumoxid-Schichtdicken sowohl für den initialen Zustand als auch nach 10^4 bipolaren Schaltzyklen dargestellt. Die Referenz-HZO-Schicht ohne Dielektrikum besitzt bereits ohne elektrische Konditionierung im initialen Zustand eine hohe remanente Polarisierung (a). Es sind zwar zwei unterschiedliche Strommaxima in der ferroelektrischen Stromantwort zu erkennen, diese sind aber nur leicht auf der Spannungsachse verschoben und sorgen daher kaum für eine einschnürte Hystereseurve. Die gegensätzlich gepolten internen elektrischen Felder stammen aus inhomogen verteilten Defekten nach der Abscheidung bzw. nach dem Temperschnitt, die sich jedoch mit wiederholtem bipolaren Schalten gleichmäßig in der ferroelektrischen Schicht verteilen, wodurch die internen elektrischen Spannungen verschwinden [131]. Mit Einführung einer Al_2O_3 -Schicht treten im Wesentlichen zwei Änderungen auf. Zum einen ist das Schaltmaximum zu höheren externen Spannungen verschoben, da der Spannungsabfall über dem Dielektrikum höher wird (siehe Abschnitt 5.3). Zum anderen ist die initiale Stromantwort (schwarze Kurven) für die verschiedenen Al_2O_3 -Dicken unterschiedlich. Dies lässt sich auf verschiedene Sauerstofffehlstellenkonzentration und -verteilungen während des Abscheidungsprozesses zurückführen, die wiederum für eine zufällige Verteilung der internen elektrischen Felder sorgen. Nach 10^4 Schaltzyklen ist die Hystereseurve aber für alle Strukturen geöffnet und zeigt den typischen Hystereseverlauf. Die maximal erreichbare remanente Polarisierung ist in diesem Zustand nahezu unabhängig von der Aluminiumoxidstärke und liegt im Bereich zwischen $18\text{-}20 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Das Wakeup-Verhalten stellt auch insofern ein Problem dar, dass eine Vorkonditionierung der Speichermatrix nötig wird, welches wiederum negativ auf die Testkosten pro Chip wirkt.

In Abbildung 5.23 ist die Zyklenfestigkeit der remanenten Polarisierung für verschiedene externe Spannungen der FTJ-Struktur mit 12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 dargestellt. Die dynamische Hysteresebewertung erfolgte dabei mit der dargestellten Spannungsamplitude und einer Frequenz von 10 kHz. Die zwischen den Auslesevorgängen angelegten rechteckförmigen, bipolaren Span-

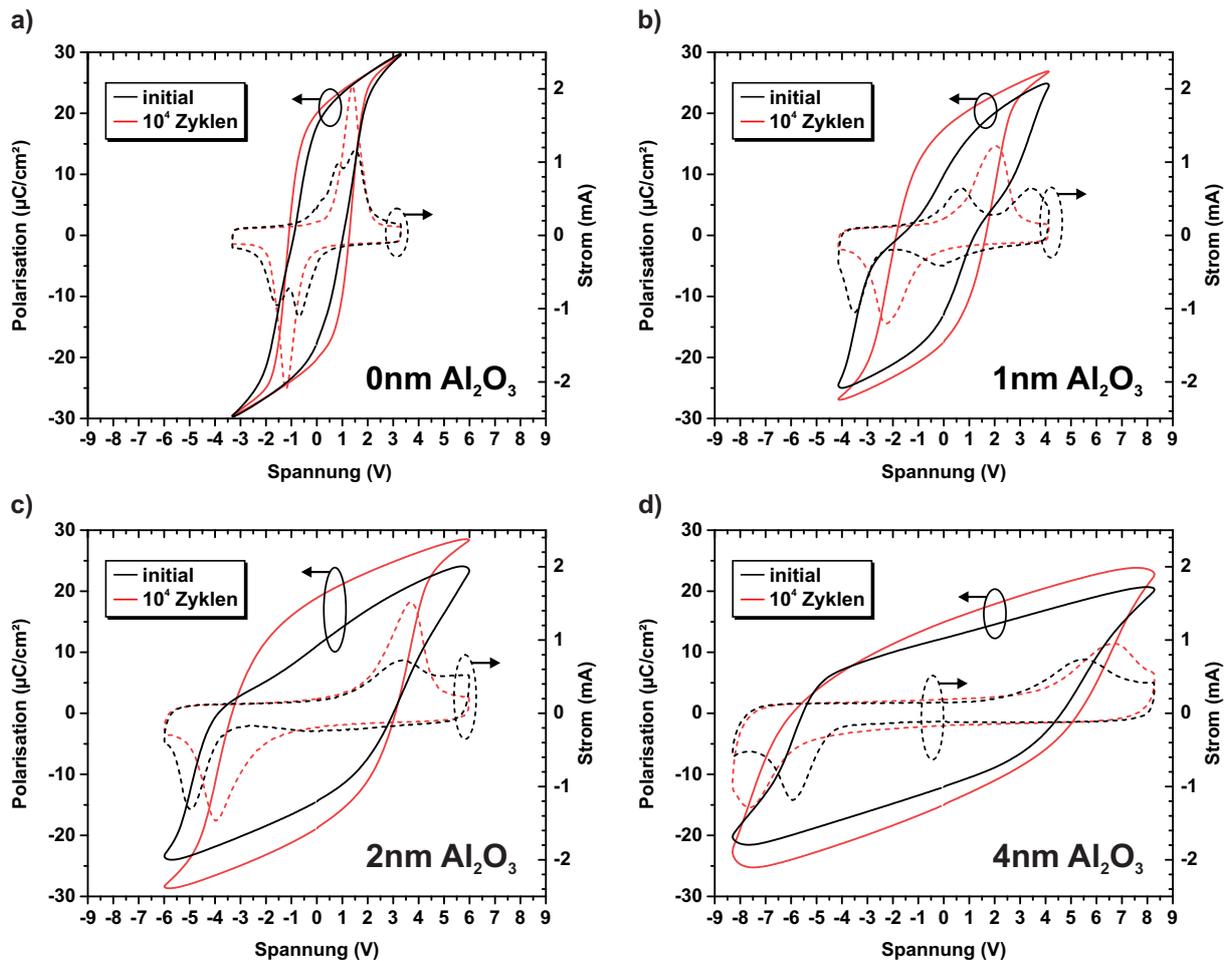


Abbildung 5.22: P - V -Hysteresen sowie dazugehörige I - V -Kurven im unkonditionierten Zustand sowie nach 10^4 bipolaren Schaltzyklen für 0 nm (a), 1 nm (b), 2 nm (c) und 4 nm Aluminiumdioxid-Schichtdicke für die 12 nm HZO-Schicht.

nungspulse hatten eine Frequenz von 100 kHz und die gleiche Amplitude ohne weitere Offset-Spannung. Aus bisherigen Untersuchungen an ferroelektrischen Schichten ist bekannt, dass sich bei kleineren Schaltspannungen die Zyklenfestigkeit erhöht, aber gleichzeitig die maximale remanente Polarisation und damit das Speicherfenster sinkt [38]. Beim Anlegen von 5 V Schaltspannung wird eine maximale remanente Polarisation von etwa $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zwischen 10^3 und 10^4 Schaltzyklen erreicht. Hiermit kann eine Lebensdauer von $3 \cdot 10^7$ Zyklen erzielt werden. Obwohl hier noch kein dielektrischer Durchbruch stattfand, ist die Polarisation bereits soweit abgesunken, dass kein ausgeprägtes ferroelektrisches Verhalten mehr zu beobachten ist. Eine Erhöhung der Schaltspannung bewirkt zum einen, dass bei der ersten Hysteresemessung eine deutlich höhere remanente Polarisation gemessen wird. Durch den ersten Schaltimpuls mit höherer Spannung wird ein größerer Anteil der ferroelektrischen Domänen ausgerichtet. Somit entsteht eine höhere Polarisationsladung an den Grenzflächen der HZO-Schicht. Bei 7 V Schaltamplitude kann der P_r -Wert zwar auf etwa $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erhöht werden, es findet jedoch bereits nach etwa $4 \cdot 10^4$ Schaltzyklen der harte dielektrische Durchbruch statt und die FTJ-Struktur wird inoperabel. Im Gegensatz zur TiN/HZO/TiN-Referenzstruktur (siehe Abbildung 5.2), die nahezu keine Ände-

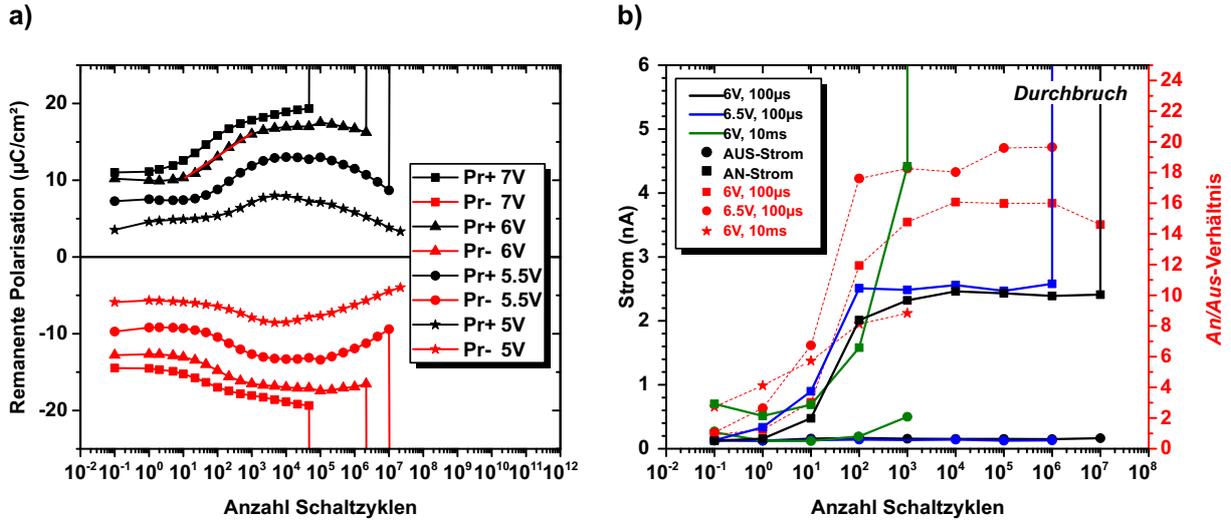


Abbildung 5.23: a) Zyklensfestigkeit und remanente Polarisation P_r der 12 nm HZO/2 nm Al_2O_3 FTJ-Struktur für verschiedene Schaltspannungen zwischen 5 und 6,5 V in Abhängigkeit der Schaltzyklen. Die rot markierte Linie im Bereich 10^1 und 10^3 für 6 V Spannung zeigt den im Vergleich zur Referenzschicht stärker ausgeprägten Wakeup-Effekt. b) Tunnelstrom bei 2 V Lesespannung V_{lese} in Abhängigkeit der Anzahl bipolarer Schaltzyklen. Abbildungen aus [144].

rung der remanenten Polarisation mit steigender Zyklenzahl zeigt, ist hier durch das Einbringen der zusätzlichen Al_2O_3 -Schicht ein deutlich ausgeprägteres Wakeup- und Fatigue-Verhalten zu beobachten. Der Wakeup-Effekt tritt auf, da direkt nach der Abscheidung eine bestimmte Anzahl an Defekten in Form von Sauerstofffehlstellen im Material vorhanden ist. Insbesondere an der Grenzfläche zwischen dem Ferroelektrikum und den Elektroden entsteht eine dünne unterstöchiometrische TiO_x -Schicht, an der eine hohe Defektkonzentration herrscht. Durch Optimierung der Depositionsparameter in den MFM-Referenzstrukturen konnte diese Störschicht reduziert werden und damit der Wakeup-Effekt minimiert werden [44]. Die zusätzliche Aluminiumoxid-Schicht hingegen führt zur Ausbildung einer hohen Defektdichte an der FE/DE-Grenzfläche, an der zum einen viele Ladungen fixiert werden und die Konzentration der Sauerstofffehlstellen stark ansteigt [212]. Durch den Temperschnitt mit über 600°C wird die orthorhombische ferroelektrische Phase ausgebildet und stabilisiert. Beim Abkühlprozess bildet sich die Polarisation bei Erreichen der Curie-Temperatur aus, die etwa im Bereich von 450°C liegt [213]. In diesem Temperaturbereich haben die (Polarisations-)Ladungsträger eine hohe thermische Energie und können leicht vom existierenden Depolarisationsfeld ausgerichtet werden. Die Ladungsträger können sich im elektrischen Feld an Korngrenzen bewegen. Die Sauerstoffvakancen in der Struktur sorgen zum einen für interne elektrische Felder, die zum beobachteten Aufsplitten der Strommaxima führt (siehe Abbildung 5.22), und andererseits dazu, dass ferroelektrische Domänen fixiert werden und beim Anlegen eines elektrischen Feldes nicht umgepolt werden. Dies sorgt für eine geringe remanente Polarisation [154]. Wiederholtes bipolares Schalten führt dazu, dass durch die Injektion von Ladungsträgern in die Sauerstoffvakancen die lokalen elektrischen Feldvariationen geringer werden, dadurch ferroelektrische Domänen nicht mehr fixiert

sind und somit zum ferroelektrischen Schaltstrom beitragen können [214]. Es werden in der Wakeup-Phase keine neuen Sauerstofffehlstellen gebildet, sondern im Ferroelektrikum umverteilt, wodurch ein deutlich homogeneres Schaltverhalten mit steigendem P_r in diesem Bereich erreicht wird. Zusätzlich konnte für strontiumdotiertes Hafniumoxid mittels TEM nachgewiesen werden, dass die remanente Polarisierung durch einen feldinduzierten Phasenübergang von der tetragonalen/monoklinen Phase in die ferroelektrische orthorhombische Kristallphase ansteigt [131]. Für HZO wird ein ähnlicher Effekt während des Zyklens vermutet [215]. Das veränderte Wakeup-Verhalten durch Einbringen einer dielektrischen Al_2O_3 -Schicht lässt sich über einen Beschleunigungsparameter A beschreiben, der das logarithmische Wachstum der Polarisierung mit steigender Zyklenzahl N beschreibt [208]:

$$P_r(N) = A \cdot \ln(N) + P_{r0}, \quad (5.9)$$

wobei P_{r0} die initiale remanente Polarisierung beschreibt. Für die Referenzschicht (siehe Abbildung 5.2) ergibt sich im Bereich bis 10^3 Zyklen ein Wert für A von $0,160 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Dieser Wert liegt etwas niedriger als bisher berichtete Werte für das Wakeup-Verhalten von dotierten HfO_2 -Schichten [38], wobei dieser Faktor stark von der Frequenz und der Amplitude des (triangularen) Spannungssignals abhängt und daher nur bedingt vergleichbar ist. Unterschiedliche Dotanden sowie verschiedene Prozessparameter wie Schichtdicke und PMA-Temperatur zeigen außerdem ein stark differenziertes Wakeup-Verhalten bei Untersuchungen der Zyklenfestigkeit [43]. Die Vergleichbarkeit des Beschleunigungsfaktor lässt sich aber gut für Proben heranziehen, die wie in dieser Arbeit alle denselben Herstellungsprozess erfahren haben und sich nur durch das zusätzliche Dielektrikum unterscheiden. Beispielhaft ist dies für den rot markierten Wakeup-Bereich für 6 V Spannung in Abbildung 5.23a) für 10^1 bis 10^3 Schaltzyklen gezeigt. Hier beträgt der Beschleunigungsfaktor A etwa $1,3 \mu\text{Ccm}^{-2}$, d. h. er ist etwa zehnfach höher als für die Referenzschicht in diesem Bereich. Um die vollständige Polarisierungsumkehr der ferroelektrischen Domänen zu gewährleisten, müssen mit zusätzlicher Al_2O_3 -Schicht höhere externe Spannungen an die Struktur angelegt werden. Das elektrische Feld über dem Dielektrikum E_{DE} sowie über dem Ferroelektrikum kann dabei einfach über den kapazitiven Spannungsteiler mit den linearen Kapazitäten abgeschätzt werden (Depolarisationsfelder wie in Gleichung 5.2 nicht berücksichtigt), und stellt damit eine untere Grenze für diesen Wert dar:

$$V_{ext} = E_{FE} \cdot d_{FE} + E_{DE} \cdot d_{DE}. \quad (5.10)$$

Die Normalkomponente der Verschiebungsflussdichte muss an der Grenzfläche stetig sein. Mit dem Zusammenhang für lineare Dielektrika gemäß Gleichung 2.3 zwischen Verschiebungsflussdichte und elektrischem Feld gilt:

$$D_{FE} = \frac{Q_{FE}}{A} = \varepsilon_0 \varepsilon_{FE} \cdot E_{FE} \stackrel{!}{=} D_{DE} = \frac{Q_{DE}}{A} = \varepsilon_0 \varepsilon_{DE} \cdot E_{DE}. \quad (5.11)$$

Eingesetzt in Gleichung 5.10 ergibt sich:

$$E_{FE} = \frac{V_{ext}}{\left(d_{FE} + d_{DE} \cdot \frac{\epsilon_{FE}}{\epsilon_{DE}}\right)}, \quad (5.12)$$

$$E_{DE} = \frac{V_{ext}}{\left(d_{DE} + d_{FE} \cdot \frac{\epsilon_{DE}}{\epsilon_{FE}}\right)}. \quad (5.13)$$

Die elektrische Feldstärke über dem Dielektrikum E_{DE} und über dem Ferroelektrikum E_{FE} ist in Abbildung 5.24 in Abhängigkeit der dielektrischen Al_2O_3 -Schichtdicke mit den Parametern aus Tabelle 5.3 und für 6 V Spannungsamplitude dargestellt. Für die hier verwendete 2 nm dicke Al_2O_3 -Schicht ergibt sich ein elektrisches Feld von über 8 MVcm^{-1} . Dieser in erster Näherung bestimmte Wert liegt über der dielektrischen Durchbruchfeldstärke von Al_2O_3 , die aus Literaturwerten im Bereich $4\text{-}5 \text{ MVcm}^{-1}$ liegt [216]. Die weiter ansteigende Zahl von Schaltzyklen wird insbesondere die dielektrische Schicht aufgrund der hohen Felder elektrisch beanspruchen. Dadurch kann es zu Ladungsträgerinjektion in diese Schicht kommen [217], wobei sehr wahrscheinlich zusätzlich eine hohe Anzahl an Defektstellen direkt in der dielektrischen Schicht selber oder an der Dielektrikum/Ferroelektrikum-Grenzfläche erzeugt werden [178, 218]. Dies führt zu einem teilweisen Durchbruch der Al_2O_3 -Schicht. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bereits an FeFETs nachgewiesen werden, die aufgrund ihrer MFIS-Gatestapel eine ähnliche Struktur aufweisen [219]. Hier hat der parasitäre Ladungsträgereinfang in die dielektrische Grenzfläche die Reduktion des Speicherfensters nach etwa 10^4 bis 10^5 bipolaren Schaltzyklen zur Folge. Diese Werte stimmen sehr gut mit den hier gemessenen Daten überein. In der Fatigue-Phase führt weiteres elektrisches Schalten zu einer Erhöhung der Defektkonzentration in der HZO-Schicht. Diese wandern im elektrischen Feld bevorzugt an Korngrenzen und sorgen dort für eine Erhöhung des Leckstroms durch die Struktur. Diese Leckströme führen dann zum Durchbruch des Bauteils und dem Verschwinden des Speicherfensters. Durch den zeit- und spannungsabhängigen dielektrischen Durchbruch sowohl der Aluminiumoxidschicht als auch der HZO-Schicht kann dann für die verschiedenen externen Spannungen entweder die Reduktion der remanenten Polarisation beobachtet werden oder für höhere Felder der harte dielektrische Durchbruch.

Der gemessene Tunnelstrom für den *An*- sowie *Aus*-Zustand sowie das *An/Aus*-Verhältnis dieser beiden Werte ist in Abhängigkeit der Anzahl bipolarer Schaltzyklen in Abbildung 5.23b) für verschiedene Zyklenparameter gezeigt. Dazu wurde nach jedem Schaltzyklus in den entsprechenden Zustand mit positiver Set-Spannung oder negativer Reset-Spannung gepolt und die Lesespannung V_{lese} an die FTJ-Struktur angelegt, um den korrespondierenden Strom zu messen. Im initialen Zustand sind die ferroelektrischen Domänen noch zufällig orientiert und nicht ausgerichtet. Damit stellt sich keine makroskopische Bandverbiegung durch die Polarisationsladungen ein, die für einen hohen *An*-Strom sorgen kann. Zusätzlich rufen die festen negativen Ladungen an der HZO/ Al_2O_3 -Grenzfläche eine energetische Verschiebung des FE/DE-Grenzflächenpotentials zu höheren Energien hervor, wodurch die Leitungsbandkante des HZO zu weit nach oben verschoben wird, um einen signifikanten *An*-Tunnelstrom zu erzeugen. Dadurch ist für die ersten Schalt- und Lesezyklen noch kein Unterschied in den beiden Strömen zu erkennen und das *An*-

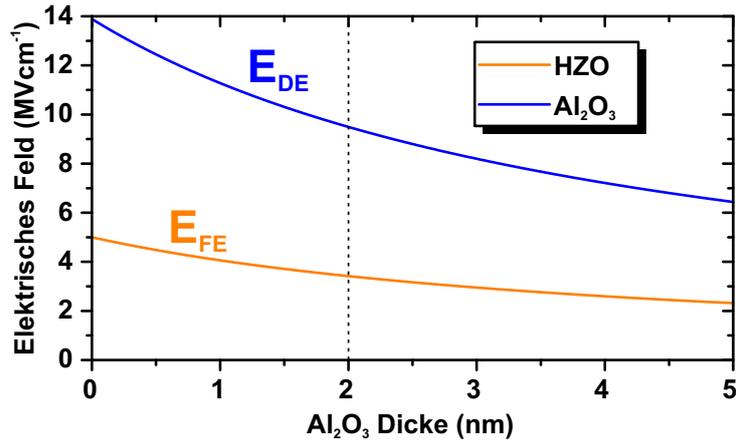


Abbildung 5.24: Darstellung des elektrischen Feldes über dem Al₂O₃Dielektrikum E_{DE} und über dem HZO-Ferroelektrikum E_{FE} in Abhängigkeit der Al₂O₃-Schichtdicke für eine externe Spannung von 6 V. Die ferroelektrische Schichtdicke beträgt 12 nm.

Aus-Verhältnis ist im Bereich 1. Erst durch wiederholtes Zyklen steigt die Polarisation an und damit öffnet sich auch das Tunnelstrom-Speicherfenster. Mit steigender Pulsanzahl bis etwa 10^4 werden mehr ferroelektrische Domänen gelöst und in den P_{AN} bzw. P_{AUS} -Zustand gepolt. Dadurch steigt die Gesamtpolarisationsladungsdichte an den HZO-Grenzflächen und ein signifikanter Unterschied in den Bandverbiegungen entsteht. Mit steigender Zyklenzahl im Bereich 10^3 bis 10^6 bleibt sowohl der *An*- als auch *Aus*-Strom konstant. Ein Vergleich der beiden Abbildungen 5.23a) und b) zeigt, dass die Entwicklung des Tunnelstroms direkt mit der Evolution der Polarisationskurven korreliert. Dies ist an den beiden Kurven mit Set-Pulsparametern von 6 V Amplitude und 100 μ s Pulsdauer (10 kHz Frequenz) zu erkennen. Die Polarisation steigt im Bereich 10^0 bis 10^3 von etwa $10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ auf $18 \mu\text{Ccm}^{-2}$ an. Ab 10^5 Schaltzyklen bleibt die Polarisation konstant bei $18 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Der *An*-Strom bleibt bis 10^7 Schaltpulse bei 2,3 nA. Der dielektrische Durchbruch der kompletten FTJ-Struktur für 6 V Spannung findet dann nach 10^6 bis 10^7 Schaltzyklen statt. Mit einer Erhöhung der ferroelektrischen Schaltspannung auf 6,5 V geht zwar eine Steigerung der remanenten Polarisation auf etwa $20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ einher, dies erhöht aber nicht den Tunnelstrom. Der erhöhte elektrische Stress auf die dielektrische und ferroelektrische Schicht durch höhere Spannungen sorgt für eine Verringerung der maximal erreichbaren Schaltanzahl um etwa eine Größenordnung auf 10^6 . Lässt man hingegen die Amplitude bei 6 V und erhöht die Pulsdauer um den Faktor 100 von 100 μ s auf 10 ms, so steigt der Tunnelstrom anfänglich in gleichem Maße an wie für die anderen Parameter. Aufgrund des höheren elektrischen Stresses durch die höhere Pulsdauer findet der dielektrische Durchbruch bereits nach etwa 10^3 Schaltzyklen statt. Zusätzlich ist auch ein Anstieg des *Aus*-Stroms auf etwa 0,8 nA zu beobachten, was aufgrund des insgesamt steigenden Leckstroms durch die gesamte Struktur erklärbar ist.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Ladungsträgereinfangs auf die Schalteigenschaften diskutiert werden. Der parasitäre Ladungsträgereinfang sowohl beim Schalten als auch bei nichtangelegter Spannung (siehe Datenhaltung Kapitel 5.6) stellt insbesondere bei MFIM- oder

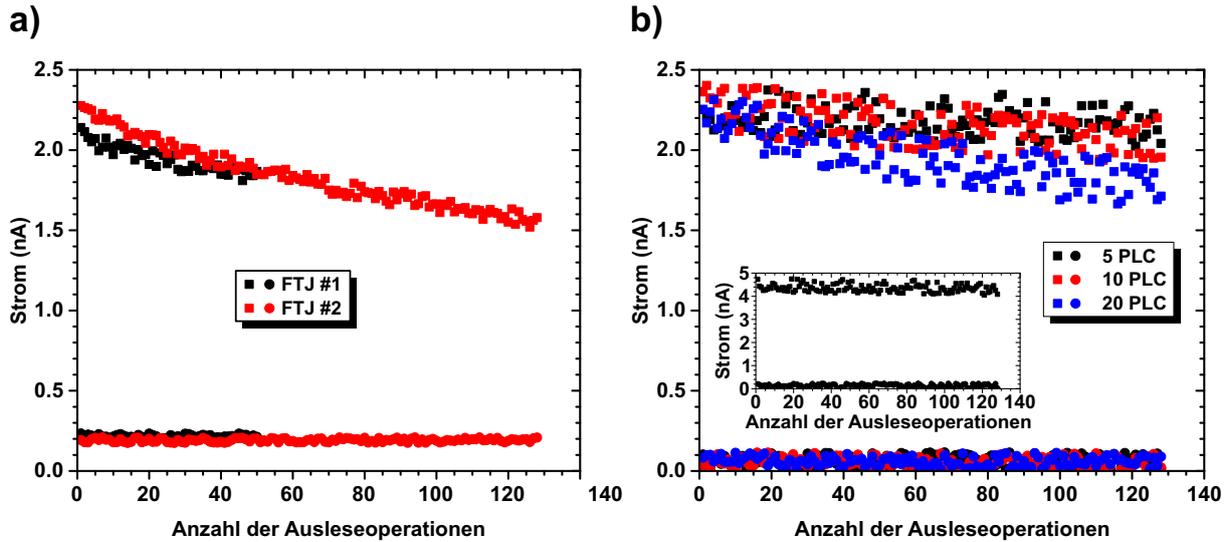


Abbildung 5.25: Abhängigkeit des Auslestroms bei wiederholter Ausleseoperationen für die TiN/12 nm HZO/2 nm Al₂O₃/TiN-Struktur: a) *An*- und *Aus*-Strom in Abhängigkeit der Anzahl an Ausleseoperationen bei Spannungsdurchlauf von 0 V bis 2 V in quasi-statischen 50 mV-Schritten für zwei verschiedene FTJ-Kondensatoren (nach Abbildung 3.2a). b) *An*- und *Aus*-Strom bei gepulsten Spannungsmessungen in Abhängigkeit der Ausleseoperationen für verschiedene Gesamtpulsdauern als Vielfache der Netzyklenanzahl (PLCs). Die innere Abbildung zeigt die Stabilität des Stroms für die 8 nm HZO/2 nm Al₂O₃-Struktur. Abbildung b aus [146].

MFIS-Strukturen ein Problem dar. In einer Doppellagen-Struktur, sowohl bei den bereits gut untersuchten HfO₂-basierten FeFETs als auch bei den in dieser Arbeit betrachteten HZO/Al₂O₃-FTJs, hat zum einen der Potenzialtopf an der FE/DE-Grenzfläche als auch die generell hohe Defektdichte in der polykristallinen HZO-Schicht einen signifikanten Einfluss auf die Schalteigenschaften, Zyklfestigkeit und Datenhaltung. Aufgrund der hohen Spannungen, die während des Schaltvorgangs insbesondere über dem Dielektrikum eine hohe elektrische Feldstärke erzeugen, findet eine hohe Ladungsträgerinjektion in die Struktur statt, die zum beobachteten dielektrischen Durchbruch führt. Doch auch während des Lesevorgangs können parasitäre Ladungsträger, die aufgrund der angelegten Lesespannung und des Tunnelstroms in die Struktur kommen, das Speicherfenster modulieren. Die injizierten Ladungen schirmen die Polarisationsladungen ab, wodurch der gemessene Tunnelstrom beeinflusst wird. Daher soll hier der Einfluss der Ausleseoperation auf die Speichereigenschaften der FTJs diskutiert werden. In Abbildung 5.25a) ist der *An*- und *Aus*-Lesestrom der FTJ-Struktur im Zustand hoher Polarisation (10³ Zyklen) für mehrere Ausleseoperationen (130-mal) für zwei Strukturen dargestellt. Hierbei wurde der in Kapitel 3.2 beschriebene *I-V*-Sweep angewandt, bei dem der komplette Spannungsbereich mit diskreten, quasi-statischen Spannungsschritten durchlaufen wird. Die gesamte elektrische Belastungsdauer ergibt sich aus der Anzahl der Spannungsschritte und der Haltedauer und liegt für diese Messung typischerweise im Sekundenbereich. Während bei der initialen Messung der *An*-Strom noch bei etwa 2,2 nA liegt, sinkt er mit steigender Anzahl Ausleseoperationen bis auf

etwa 1,5 nA ab. Der *Aus*-Strom bleibt unabhängig vom Lesevorgang konstant bei etwa 0,2 nA. Durch den konstanten und wiederholten Ausleseprozess durch Anlegen einer positiven Spannung an die Titannitrid-Bodenelektrode werden aus der oberen Elektrode Elektronen injiziert. Diese können sich sowohl in Grenzflächenzustände im Potenzialtopf, oder aber auch in Defekte in der HZO-Schicht wandern [58, 220]. Im P_{AN} -Zustand, bei denen sich die negativ geladenen Polarisationsladungen an der unteren Elektrode befinden, und die positiv gepolten Polarisationsladungen an der HZO/ Al_2O_3 -Grenzfläche, führt negativer Ladungsträgereinfang in den Potenzialtopf zu einer Verschiebung der Leitungsbandkante nach oben. Dadurch reduziert sich der Tunnelstrom. Die Ladungsträgerinjektion von der oberen Elektrode durch Fowler-Nordheim- bzw. direktes Tunneln aufgrund der dünneren dielektrischen Barriere ist der dominante Injektionsvorgang. Dieses Verhalten ist bereits von FeFETs bekannt, wo die Injektion der Ladungsträger vorrangig aus dem Siliziumkanal durch das Grenzflächenoxid stattfindet [219]. Die Ladungsträgerinjektion in den Potenzialtopf oder an Defektstellen in der Struktur führt zu einer Abschirmung der Polarisationsladungen. Damit wird die Leitungsbandkante an der HZO/ Al_2O_3 -Grenzfläche nach oben gezogen, wodurch der Tunnelstrom sinkt. Eine typische Messung bei Spannungsdurchlauf dauert mehrere Sekunden, d. h. bei insgesamt 130 Schaltzyklen findet der wiederholte Auslesevorgang über mehrere Minuten statt. Auf diesen Zeitskalen ist der Einfluss des Depolarisationsfeldes und dem damit verbundenen Verlust des Speicherfenster nicht mehr vernachlässigbar. Beide Prozesse manifestieren sich in der makroskopischen Betrachtung im gleichen Effekt. Im Falle der Ladungsträgerinjektion durch wiederholtes Auslesen findet eine Abschirmung der Polarisationsladungen durch eingebrachte Ladungsträger statt, bei der Depolarisation sinkt die Polarisationsladungsdichte in der HZO-Schicht. Die effektiv wirkende Gesamtpolarisation sinkt dabei in beiden Fällen, was die Reduktion insbesondere des *An*-Stroms erklärt.

Die Beeinträchtigung des *An*-Stroms durch wiederholte Ausleseoperation lässt sich minimieren, indem ein schneller rechteckiger Spannungspuls mit 2 V Amplitude und 100 ms Pulsdauer angelegt wird. Die Dauer des Pulses wurde dabei im Keithley 4200-SCS über die Anzahl der Netzyklen (engl. *Power Line Cycle (PLC)*) festgelegt. Die schnellste Messung ist hierbei mit der Dauer von 5 PLCs möglich und entspricht dabei 100 ms (1 PLC \cong 20 ms bei 50 Hz Netzfrequenz). Da der Strom parallel zur Ausrichtung der Polarisationsladungen durch das Ferroelektrikum selber fließt (und nicht etwa senkrecht wie beim FeFET, der auf der Modulierung der Kanalleitfähigkeit durch den Feldeffekt der Polarisationsladungen beruht), sollte trotzdem ein gewisser Ladungsträgereinfang in die Defektstellen stattfinden. Dies kann hier nicht beobachtet werden. In Abbildung 5.25b) ist gezeigt, dass mit der schnellen Auslesemethode (5 PLC) keine Verringerung im Auslesestrom für 130 Auslesezyklen zu sehen ist, wohingegen bei Erhöhung der Pulsdauer auf 10 oder 20 PLCs eine stärkerer Rückgang des *An*-Stroms zu erkennen ist. Damit ändert sich mithilfe von einzelnen, kurzen Auslesepulsen bei V_{max} bzw. $V_{lese} = 2\text{V}$ der gespeicherte Polarisationszustand nur geringfügig. Trotzdem ist bei der Evaluation der Tunnelströme in FTJ-Strukturen die Unterscheidung zwischen dynamischen Ladungsträgertransportmechanismen, ferroelektrischem Schalten und elektrostatischem Depolarisationsfeld verglichen z. B. mit FeFETs deutlich schwieriger.

5.6 Datenhaltung

Die Eigenschaft, einen in das Bauteil geschriebenen Zustand über längere Zeiträume speichern und danach ohne Informationsverlust auslesen zu können, ist das charakteristischste Merkmal von nichtflüchtigen Speicherbauelementen. Fast jede Anwendung basiert auf dem Auslesen eines Zustandes nach einem beliebigen Zeitraum. Die genauen Ansprüche an die Datenhaltung variieren, so sind für nichtflüchtige Speicher mindestens 10 Jahre Informationshaltedauer von der IRDS vorgeschrieben [221]. Die Datenhaltung in ferroelektrischen Bauelementen ist eng mit der Problematik der Polarisationsrelaxation verbunden [222, 223]. Aufgrund der polaren Natur der ferroelektrischen Materialien wie HZO sowie Abweichung von idealen Strukturen existieren immer inhärente elektrische Felder, die als Ursache der Relaxation gelten [224]. Diese können selbst wieder verschiedene Ursachen haben. So kann aufgrund der Elektrodenverarmung durch die finite Thomas-Fermi-Abschirmlänge in Metallelektroden eine imperfekte komplette Kompensation der Polarisationsladungsträger erfolgen [178]. Dieser Effekt ist bereits in Abbildung 2.10 für die eindimensionale elektrostatische Betrachtung einer MFM-Struktur gezeigt. Dabei besitzen die Ladungsträger eine räumliche Verteilung in z -Richtung und sorgen gemäß Gleichung 2.14 für einen Spannungsabfall in der ferroelektrischen Schicht, die der Polarisationsrichtung entgegengesetzt ist. Typischerweise ist die Abschirmlänge in Metallen im Ångström-Bereich, trotzdem sind Abweichungen gerade bei ultradünnen Schichten im nm-Bereich sichtbar [225]. In Halbleitern ist die Abschirmlänge im Vergleich zu Metallen deutlich größer, sodass hier ein höheres Depolarisationsfeld zu erwarten ist [226]. Ebenso führen sogenannte tote Schichten, die als paraelektrische Schicht an der Grenzfläche zwischen ferroelektrischer Schicht und Metallelektrode entstehen [87, 227], zu einer räumlichen Separation der Polarisationsladungen und der freien Kompensationsladungen. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld innerhalb des Ferroelektrikums (siehe Abbildung 2.12b). Makroskopisch gesehen haben beide Ursachen den gleichen qualitativen Effekt auf das Depolarisationsfeld innerhalb der ferroelektrischen Schicht. In nominell symmetrischen FTJs ist die unterschiedliche Abschirmlänge sowie parasitäre Grenzflächen zwischen Ferroelektrikum und Metall-/Halbleiterelektrode die Hauptursache für das Auftreten zweier unterschiedlicher Tunnelwiderstände [79].

5.6.1 Einfluss von Depolarisationsfeldern in zweilagigen FTJs

In zweilagigen zusammengesetzten FTJs wird bewusst eine dielektrische Schicht eingebaut, um die Tunnelbarriere von der ferroelektrischen Speicherschicht zu entkoppeln. Selbst bei Vernachlässigung der imperfekten Abschirmlänge und der parasitären Grenzflächenschicht wird damit ein signifikantes Depolarisationsfeld über der HZO-Schicht eingebracht. Dieses kann über Gleichung 2.14 oder über die Ladungserhaltung von in Reihe geschalteten Kondensatoren berechnet werden:

$$Q_{FE} = Q_{DE}, \quad (5.14)$$

wobei für die Ladung auf dem ferroelektrischen Kondensator sowohl der lineare dielektrische

Anteil als auch die Polarisationsladungen berücksichtigt werden müssen:

$$C_{FE} \cdot V_{FE} + P_r \cdot A = C_{DE} \cdot (V_{ext} - V_{FE}). \quad (5.15)$$

Für den Datenhaltungsfall gilt $V_{ext} = 0$ und es ergibt sich nach Umstellung mit der Kondensatorbemessungsgleichung für das Depolarisationsfeld E_{dep} über dem Ferroelektrikum:

$$E_{dep} = \frac{V_{FE}}{d_{FE}} = -\frac{P_r}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{FE} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_{DE} \cdot d_{FE}}{\varepsilon_{FE} \cdot d_{DE}}\right)}. \quad (5.16)$$

Werden zusätzlich noch Grenzflächenladungen Q_{grenz} am FE/DE-Übergang angenommen, ändert sich die Gleichung zu:

$$E_{dep} = \frac{V_{FE}}{d_{FE}} = -\frac{P_r - \frac{Q_{grenz}}{A}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{FE} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_{DE} \cdot d_{FE}}{\varepsilon_{FE} \cdot d_{DE}}\right)}. \quad (5.17)$$

Aus Gleichung 5.16 bzw. 5.17 lassen sich zwei allgemeine Aussagen herleiten. Für eine bestimmte ferroelektrische Schichtdicke d_{FE} nimmt das Depolarisationsfeld mit steigender Dielektrikumstärke zu. Ebenso steigt das Depolarisationsfeld, wenn bei gleichbleibender Tunnelbarriere die Schichtdicke der HZO-Schicht verringert wird. Die in Kapitel 5.3 beschriebene Schichtdickenoptimierung betrifft also nicht nur die Tunnelbarrierendicke, die in einem gewissen Bereich gewählt werden muss, sondern auch die ferroelektrische Schichtdicke. Da das Depolarisationsfeld für das Zurückschalten der ferroelektrischen Domänen sorgt und damit effektiv die Polarisationsladungsdichte sinkt, verringert sich gleichzeitig das Depolarisationsfeld. Durch die exponentielle Abhängigkeit zwischen mittlerer Umschaltzeit und elektrischem Schaltfeld hängt also die Polarisationsänderung pro Zeit direkt vom Wert der Polarisation selber ab. Sobald (im idealisierten Fall) das Depolarisationsfeld unter das Koerzitivfeld sinkt, findet auch keine Reduktion der Polarisation mehr statt. Ebenso ist zu erkennen, dass eine Verringerung der Polarisationsladungen den gleichen Effekt hat wie eine Erhöhung der Grenzflächenladungen Q_{grenz} . In Abbildung 5.26 ist das Depolarisationsfeld in Abhängigkeit der Schichtdicke des Ferroelektrikums für verschiedene remanente Polarisationswerte P_r und dielektrischen Schichtdicken gemäß Gleichung 5.16 dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen dabei das Depolarisationsfeld für eine konstante Al_2O_3 -Schichtdicke von 2 nm dar, für die remanente Polarisation $P_r = 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ist mit den beiden gestrichelten Linien zusätzlich der Einfluss einer kleineren oder größeren dielektrischen Schicht gezeigt. In Abbildung b) ist die Wirkungsweise des Depolarisationseffekts schematisch mit dem Zurückschalten einiger Domänen gezeigt, die damit die Gesamtpolarisation verringern.

In Abbildung 5.27 ist die Datenhaltung für den Strom im *An*- und *Aus*-Zustand in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen für die FTJ-Struktur mit 12 nm HZO/2,5 nm Al_2O_3 gezeigt. Bei Raumtemperatur lässt sich nach einer Woche ($\sim 10^4$ Minuten) vom ursprünglichen I_{AN} Strom, der bei etwa 1,6 nA liegt, eine Reduktion um etwa 60% auf knapp 0,6 nA feststellen, während der *Aus*-Strom konstant bei etwa 0,1 nA liegt. Durch die Erhöhung der Temperatur

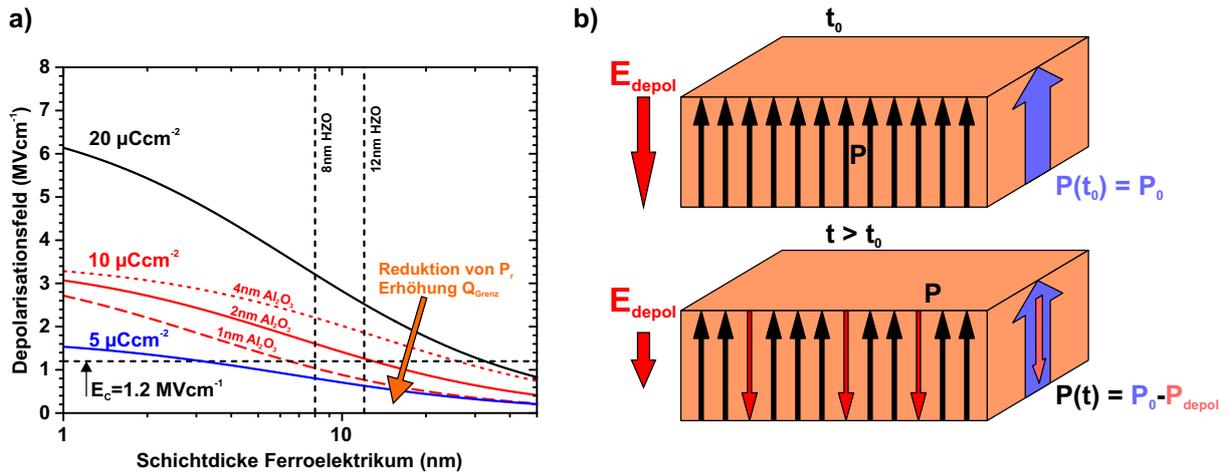


Abbildung 5.26: a) Depolarisationsfeld E_{depol} über dem Ferroelektrikum in Abhängigkeit der ferroelektrischen Schichtdicke für drei verschiedene remanente Polarisationswerte P_r ($\epsilon_{DE} = 9$, $\epsilon_{FE} = 30$, $d_{DE} = 2 \text{ nm}$), sowie der Einfluss einer veränderten dielektrischen Schichtdicke für konstantes $P_r = 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ (gestrichelte rote Linie). b) Der Einfluss des Depolarisationsfeldes führt zum ungewollten Zurückschalten ferroelektrischer Domänen nach einer gewissen Zeit. Abbildungen nach [145, 178].

kann eine Annäherung an tatsächliche Betriebsbedingungen erreicht werden. Bei 325 K und 375 K tritt ein stärkerer Datenverlust auf, der sich in einer schnelleren Stromreduktion von I_{AN} äußert. Bei einer Erhöhung der Bauteiltemperatur um 75 K lässt sich bereits nach einer Woche kein Speicherfenster mehr feststellen, da sowohl der An -Strom stärker sinkt und gleichzeitig der Aus -Strom ansteigt. Aufgrund der höheren thermischen Energie der Polarisationsladungsträger bei gleichzeitig existierendem Depolarisationsfeld ist ein Umschalten der ferroelektrischen Domänen in gleicher Zeit wahrscheinlicher. Dadurch sinkt die effektive Gesamtpolarisation in der HZO-Schicht, die insbesondere zu einer Reduktion von I_{AN} führt. Die Erhöhung des Aus -Stroms könnte mit einer generell höheren Leckstromdichte innerhalb der ferroelektrischen Schicht bei erhöhten Temperaturen zusammenhängen [107].

Die Datenhaltungseigenschaften sind verglichen mit HfO_2 -basierten FeFETs recht unterschiedlich, obwohl der Schichtstapel im Transistorgate ähnlich ist (Si-Halbleiterelektrode im Kanal und SiO_2 als dielektrisches Gateoxid; MFIS-Struktur). Aufgrund der etwa halb so großen SiO_2 -Schichtdicke von etwa 1,2 nm und einer relativen Permittivität von $\epsilon_r = 3,9$ sollten sich ähnliche elektrostatische Rahmenbedingungen im Vergleich zu der hier verwendeten Struktur mit Al_2O_3 ergeben. Durch die höhere Abschirmlänge im Siliziumkanal des FeFETs ergibt sich sogar ein nominell stärkeres Depolarisationsfeld. Für die ferroelektrischen Transistoren sind jedoch auch für Temperaturen von 125 °C bereits extrapolierte Datenhaltungszeiten von 10 Jahren bestimmt wurden [228], die in den hier verwendeten MFIM-basierten FTJs nicht nachgewiesen werden konnten. Gemäß Gleichung 5.17 kann durch den Einsatz von Dielektrika mit höherem ϵ_r -Wert oder durch dickere Ferroelektrika das Depolarisationsfeld reduziert werden. Diese beiden Optimierungen konnten bereits für FeFET verbesserte Datenhaltungseigenschaften demonstrieren

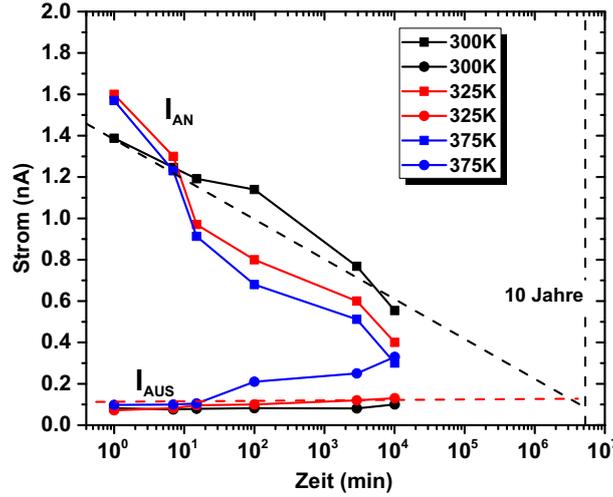


Abbildung 5.27: Datenhaltung des I_{AN} - und I_{AUS} -Stroms über die Zeit für verschiedene Temperaturen und qualitative Extrapolation auf zehn Jahre für die 12 nm/2 nm Al_2O_3 FTJ-Struktur.

[229, 230]. Für die zweilagigen ferroelektrischen Tunnelkontakte müssen diese Herangehensweisen jedoch sorgfältig im Hinblick auf die grundlegende Funktionalität der FTJs evaluiert werden. So ist eine Erhöhung der relativen Permittivität nur in geringem Maße möglich, da sich gemäß Abbildung 2.1 damit auch die Bandlücke des Dielektrikums verringert. Ein ausreichend hoher Bandkantensprung sowie eine höhere Bandlücke als HZO sind aber nötig für den Tunneleffekt. Größere ferroelektrische Schichtdicken sind prinzipiell denkbar, wobei hier die ferroelektrischen Eigenschaften stabil gehalten werden müssen und die Bandverbiegung der HZO-Leitungsbandkante ausreichend sein muss, um den Driftstrom zur unteren Metallelektrode zu gewährleisten. Im Hinblick auf das Depolarisationsfeld und die Optimierung der Bandverkippen sind auch unterschiedliche Metallelektroden mit verschiedenen Austrittsarbeiten möglich, die einen internen Spannungsabfall verursachen und damit einen möglichen Polarisationszustand stabilisieren [231, 79, 146]. Hierbei muss jedoch die CMOS-Kompatibilität der Prozesse und verwendeten Materialien im Auge behalten werden.

In Abbildung 5.28 sind die Datenhaltungseigenschaften in Abhängigkeit der Ferroelektrikum- und der Dielektrikumsschichtdicke gezeigt. Es ist zu erkennen, dass im ersten Zeitbereich zwischen der initialen Messung direkt nach Set/Reset und etwa 10^2 Minuten für die 8 nm dicke HZO-Schicht ein stärkerer Speicherfensterverlust eintritt im Vergleich zum 12 nm Ferroelektrikum. Aufgrund des höheren Depolarisationsfeldes durch die kleine ferroelektrische Schichtdicke bei sonst gleichbleibenden Parametern tritt insbesondere in den ersten Sekunden/Minuten eine starke Reduktion der remanenten Polarisation auf. Beim Erreichen der Sättigungspolarisation hat die HZO-Schicht etwa einen P_r -Wert von ca. $20 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Ohne äußere angelegte Spannung beträgt das elektrische Feld über der HZO-Schicht damit etwa $3,4 \text{ MVcm}^{-1}$ und über dem Al_2O_3 -Dielektrikum etwa $13,6 \text{ MVcm}^{-1}$. Das Depolarisationsfeld deutlich größer als das durchschnittliche Koerzitivfeld der ferroelektrischen Domänen und es kommt zum partiellen Umschaltprozess. In erster Abschätzung kann mithilfe des Modells paralleler Widerstände aus dem Gesamtstrom

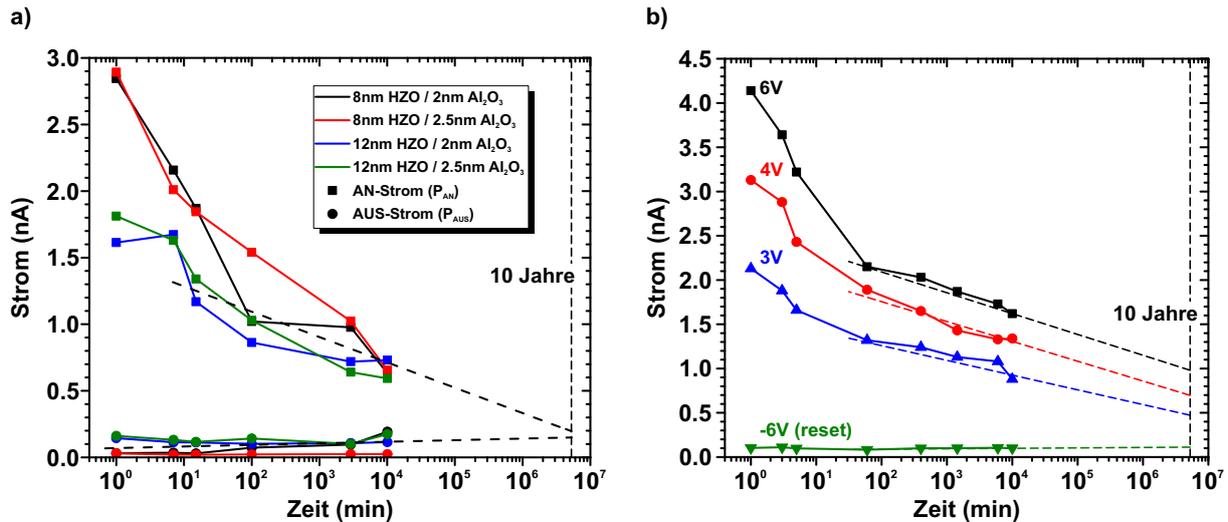


Abbildung 5.28: Datenhaltung der FTJ-Strukturen: a) I_{AN} - und I_{AUS} -Strom in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene ferroelektrische und dielektrische Schichtdicken. b) Datenhaltung von vier verschiedenen Zuständen - gesetzt mit den drei dargestellten positiven Set-Spannungen für die FTJ-Struktur mit 8 nm HZO/2 nm Al₂O₃. Abbildungen aus [145].

der Anteil der zurückgeschalteten Domänen ermittelt werden. So ergibt sich für die 12 nm HZO-Schicht bei einer Reduktion des Stroms von initial 1,8 nA auf etwa 1,1 nA nach 100 Minuten, dass nach Gleichung 5.5 etwa 33% der Domänen aus dem P_{AN} -Zustand in den P_{AUS} -Zustand umgeschaltet sind. Die Gesamtpolarisation würde dann etwa $7 \mu\text{Ccm}^{-2}$ betragen. Damit ergibt sich ein elektrisches Feld über dem Ferroelektrikum von $1,2 \text{ MVcm}^{-1}$, welches nah an der Koerzitivfeldstärke liegt. Über die Bänderdiagramme in den verschiedenen Polarisationszuständen lässt sich auch das stark differenzierte Verhalten zwischen An - und Aus -Strom verstehen. Direkt nach der Set/Reset-Operation befindet sich die FTJ-Struktur in den Zuständen b) und c) mit den entsprechend hohen Feldstärken im Ferroelektrikum/Dielektrikum. Eine Reduktion der Polarisationsladungen aufgrund des vorherrschenden Depolarisationsfeldes führt zu einer energetischen Verschiebung des FE/DE-Grenzflächenpotentials (d und e). Beim Anlegen der Lesespannung an die untere Elektrode (linksseitiges Titanitrid im Banddiagramm) bleibt im Aus -Zustand eine ausreichend hohe Tunnelbarriere bestehen, die selbst bei einer Verringerung der effektiven Polarisationsladungen zu keinem nennenswerten Anstieg von I_{AUS} führt. Anders stellt sich die Situation für den I_{AN} -Strom dar. Für den hohen Polarisationswert von $20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ (Abbildung 5.29c) liegt die Leitungsbandkante am FE/DE Übergang unter der Fermikante der Metallelektrode, was einen hohen Tunnelstrom durch das Dielektrikum mit angelegter äußerer Spannung hervorruft. Bei geringerer Polarisationsladung (Abbildung 5.29e) schiebt sich die Leitungsbandkante über das Fermi-Niveau des Titanitrids. Dies hat zur Folge, dass die effektive Tunnelbarrierenweite und damit der Tunnelwiderstand steigt. Das führt bei gleicher Lesespannung zu einem geringeren Strom und damit zu einem reduzierten Speicherfenster.

Gemäß Gleichung 5.17 sorgen nicht nur die Polarisationsladungen für ein Depolarisationsfeld, sondern auch Grenzflächenladungen am HZO/Al₂O₃-Übergang und an Störstellen gefangene

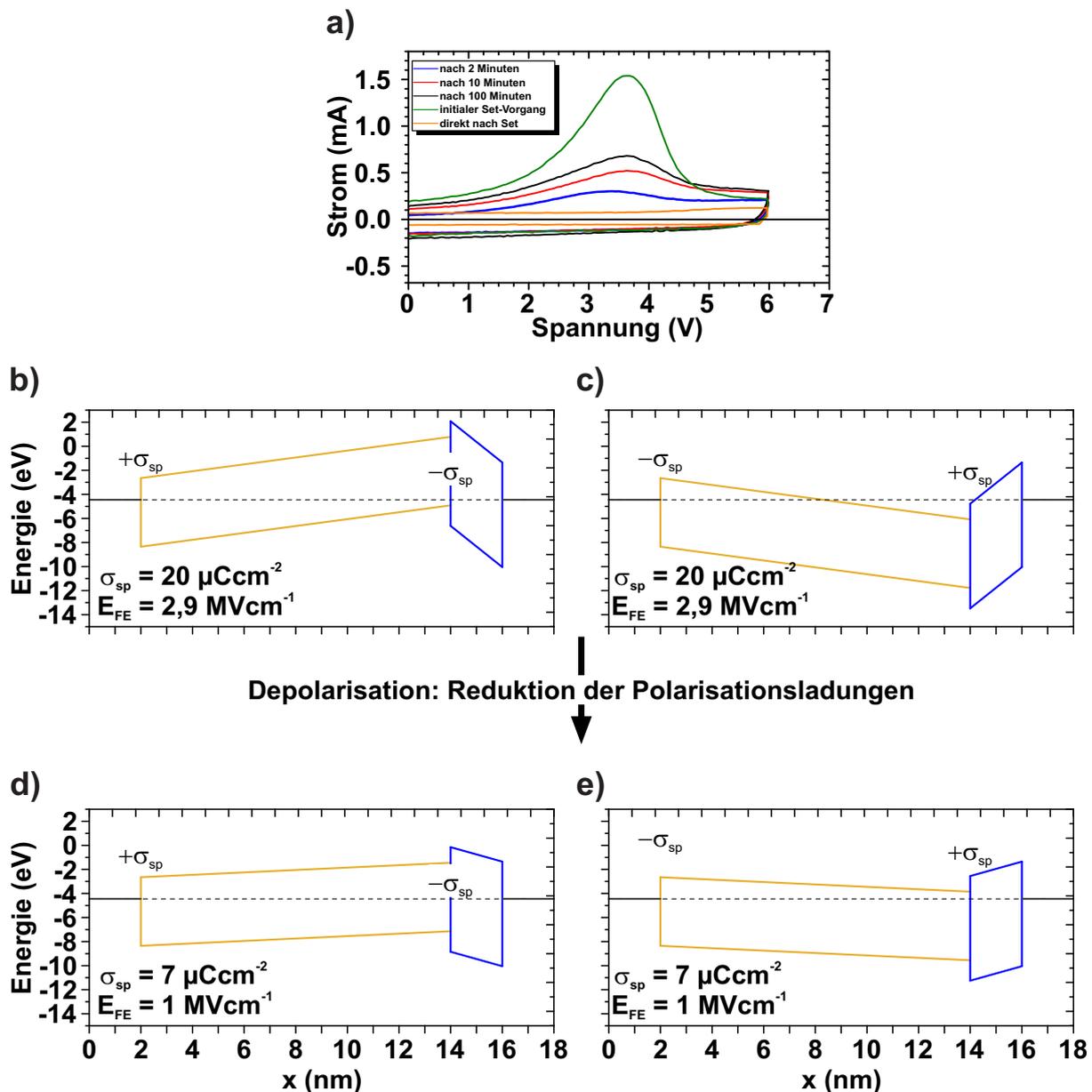


Abbildung 5.29: Depolarisationseffekt in der HZO-Schicht: a) ferroelektrischer Schaltstrom in Abhängigkeit der angelegten Spannung für verschiedene Zeiten nach der Set-Operation. b) Bänderdiagramm für den *Aus*-Zustand. c) Bänderdiagramm für den *An*-Zustand. d) Bänderdiagramm für den *Aus*-Zustand mit reduzierter Polarisationsladung. e) Bänderdiagramm für den *An*-Zustand mit reduzierter Polarisationsladung. Abbildung a) aus [145].

Ladungen in den Schichten selber. Diese haben den gleichen Effekt in der Verschiebung der Leitungsbandkante. Somit könnte statt einer Reduktion der Polarisationsladungen auch eine Erhöhung der Grenzflächenladungen die energetische Verschiebung des FE/DE-Grenzflächenpotentials erklären. In Abbildung 5.29a) kann aber gezeigt werden, dass hauptsächlich die Verringerung der remanenten Polarisierung durch die Depolarisation für den beobachteten Effekt der Datenhaltungsreduzierung verantwortlich ist. Dort ist die ferroelektrische Stromantwort für verschiedenen

Zeiten nach der Set-Operation gezeigt. Nach einem Referenz-Resetpuls wurde die FTJ-Struktur durch einen Setpuls mit 6 V Amplitude (10 kHz Frequenz) in den An -Zustand geschaltet. Die grüne Kurve zeigt das erwartete Verhalten mit dem ferroelektrischen Strommaxima durch die induzierte Polarisationsumkehr. Eine direkte Wiederholung der Messung mit gleicher Polarität bestätigt dieses Verhalten, da hier nur der rein dielektrische Verschiebungsstrom gemessen wird (orange Kurve). Nach einer bestimmten Wartezeit wird diese Messung wiederholt und es zeigt sich, dass der Strompeak wieder messbar wird und mit steigender Wartedauer auch in der Intensität steigt. Da die von der Stromkurve eingeschlossene Fläche der umgeschalteten Domänen entspricht, bestätigt sich hier das vorherige Ergebnis von etwa 30-40% Polarisationsverlust (schwarze Kurve verglichen mit der grünen Referenzkurve).

Damit konnte gezeigt werden, dass die Depolarisation der HZO-Schicht Hauptursache für den Verlust des Speicherfensters ist. Die Depolarisationseffekte sind bereits häufiger als Ursprung für die Zuverlässigkeitsprobleme von hafniumoxidbasierten Bauelementen diskutiert worden [224, 232, 214]. Die Erhöhung der Grenzflächenladungen, z. B. durch Ladungsträgerinjektion in Defekte während der Leseoperation, hat dagegen nur einen geringen Einfluss und führt nicht zum Informationsverlust durch Störung des Polarisationszustandes.

5.6.2 Optimierung durch Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten

Aus den vorherigen Ergebnissen lässt sich erkennen, dass der Verlust des Speicherfensters hauptsächlich von der Degradation des An -Zustandes durch den Depolarisationseffekt herrührt, während der Strom des Aus -Zustands weitestgehend stabil bleibt. Eine Verbesserung der Datenerhaltung lässt sich somit relativ einfach erreichen, indem der P_{AN} -Zustand stabilisiert wird und dabei gleichzeitig sichergestellt wird, dass der entgegengesetzte Zustand P_{AUS} invariant bleibt. Eine Möglichkeit besteht darin, dies über eine externe Beschaltung des FTJ-Kondensators zu erreichen. Dabei kann eine äußere (konstante) Spannung angelegt werden, um einen internen Zustand zu stabilisieren. Bei einer konstant anliegenden negativen Spannung, die kleiner ist als die Koerzitivspannung, wird eine dauerhafte partielle Reset-Operation ausgeführt. Trotz der geringen Spannungsamplitude reicht die sehr lange Pulsdauer, dass aus dem P_{AN} -Zustand ein teilweises Umschalten der ferroelektrischen Domänen in den P_{AUS} -Zustand erfolgt. Damit sinkt die Polarisationsladungsdichte am FE/DE-Übergang und es findet eine Bandverschiebung nach oben statt, wodurch der Tunnelstrom stark verringert wird. Eine zusätzliche externe negative Spannung verstärkt diesen Prozess und die Leitungsbandkante wird noch weiter nach oben gezogen. Durch den zwischenzeitigen, schnellen Ausleseprozess mit +2 V findet keine Störung des Zustandes statt. Der gemessene Strom I_{AN} reduziert sich innerhalb sehr kurzer Zeit, was zum Verlust des Speicherfensters führt. In Abbildung 5.30 ist dies für die FTJ-Struktur mit 12 nm HZO/2 nm Al₂O₃ dargestellt. Eine negative Spannung von -1 V oder -2 V belässt den Aus -Strom nahezu konstant, während der An -Strom I_{AN} im Vergleich zur Referenzmessung mit 0 V schneller sinkt. So reduziert sich bereits nach wenigen Minuten der direkt nach dem Setzen in den P_{AN} -Zustand gemessene Anfangsstrom von etwa 1,6 nA auf unter 0,4 nA. Dadurch kann nahezu kein Speicherfenster mehr detektiert werden. Im Fall der konstant negativ externen Spannung

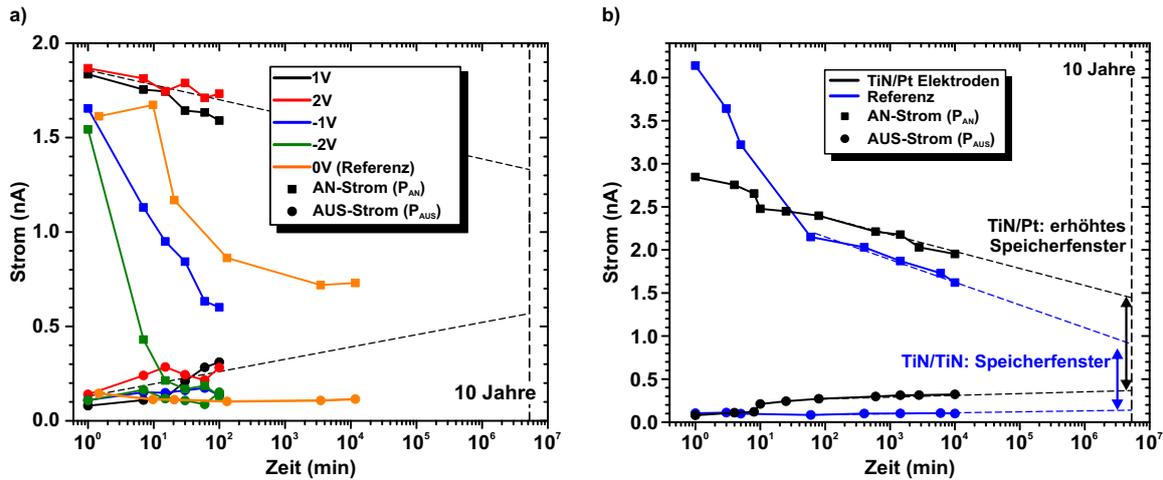


Abbildung 5.30: a) Datenhaltung der 12 nm HZO/2 nm Al₂O₃ FTJ-Struktur mit symmetrischen TiN/TiN-Elektroden als Referenzmessung sowie mit dauerhaft anliegenden negativen und positiven Spannungen zwischen -2V und +2V. Die Extrapolation auf 10 Jahre zeigt verbessertes Speicherfenster für positive Spannungen. b) Datenhaltung für die 8 nm/2 nm Al₂O₃ FTJs mit symmetrischen TiN/TiN-Elektroden, die nur ein geringes Speicherfenster nach 10 Jahren zeigen, sowie für TiN/Pt-Elektrodenkonfiguration mit erhöhtem Speicherfenster durch Stabilisierung des *An*-Stroms. Abbildungen aus [145, 146].

würde sich die Polarisation von $P_{AN} = 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ auf etwa $0 - 5 \mu\text{Ccm}^{-2}$ reduzieren. Damit erhöht sich die Tunnelbarriere durch die Verschiebung der Leitungsbandkante maßgeblich, was eine deutlich stärkere Reduktion von I_{AN} bedeutet und zum Verlust des Speicherfenster führt. Im entgegengesetzten Fall von dauerhaft angelegten positiven Spannungen lässt sich hingegen der *An*-Zustand stabilisieren. Bei 1 V oder 2 V externer Spannung, die im Endeffekt einem dauerhaften Auslesevorgang sowie einem Set-Vorgang mit zwar geringer Amplitude, aber dafür sehr langer Pulsdauer entsprechen, findet eine Stabilisierung von I_{AN} statt. Gleichzeitig steigt der *Aus*-Strom I_{AUS} nur leicht an. Eine Extrapolation auf 10 Jahre zeigt, dass hier ein deutlich größeres Speicherfenster erzielt werden kann. Eine konstante Spannung wirkt für einen Zustand dem Depolarisationsfeld entgegen, und verstärkt das Depolarisationsfeld für den entsprechend anderen Zustand. Damit kann also die elektrische Feldstärke über der HZO-Schicht moduliert werden. Eine betragsmäßige Verringerung der jeweiligen Gesamtpolarisation P_{AUS} und P_{AN} wirkt sich dabei unterschiedlich stark auf die Änderung des Tunnelwiderstands aus (siehe Banddiagramm Abbildung 5.29). Bei +2V sinkt die *Aus*-Polarisation von etwa $-20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ auf den Bereich von -5 bis $0 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Dadurch ergibt sich aber nur eine geringe Erhöhung von I_{AUS} , da die Tunnelbarriere trotz geringerer Polarisationsladungsdichte weiterhin aus der kompletten Al₂O₃-Schicht sowie einem Großteil der HZO-Schicht besteht. Die Polarisation P_{AN} und damit der *An*-Zustand bleibt durch die positive Spannung stabil.

Eine konstante externe Spannungsversorgung zur Datenhaltungs-Stabilisierung ist offensichtlich für die Integration der Bauelemente in Schaltkreise, insbesondere in Hinblick auf nicht-flüchtige Speicheranwendungen, wenig praktikabel. Gerade die damit verbundene konstante

Leistungsaufnahme durch den dauerhaft fließenden FTJ-Tunnelstrom führt in hochintegrierten Schaltkreisen (ICs) zu nicht tolerierbaren Verlustleistungen. Die Modulation der internen Felder kann stattdessen über verschiedene Metallelektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten erfolgen. Diese Differenz der Austrittsarbeiten führt dann zu einer Spannungsdifferenz und damit zu einem internen elektrischen Feld, welches - passend gewählt - die vorhergehend beschriebene Stabilisierung bewirkt. Die zwischen der Bodenelektrode (BE) und der Deckelektrode (engl. *top electrode*; TE) auftretende Spannungsdifferenz V_{BE-TE} kann dann wie folgt berechnet werden:

$$V_{BE-TE} = \varphi_{BE} - \varphi_{TE} = -\frac{W_{BE}}{e} - \left(-\frac{W_{TE}}{e}\right) = \frac{1}{e} (W_{TE} - W_{BE}), \quad (5.18)$$

wobei φ_{BE} und φ_{TE} das Potenzial an Bodenelektrode und Deckelektrode, W_{BE} und W_{TE} die Austrittsarbeit der Bodenelektrode bzw. der Deckelektrode und e die Elementarladung ist. In Tabelle 5.4 sind die Austrittsarbeiten für einige Metalle bzw. Elektrodenmaterialien dargestellt.

Tabelle 5.4: Austrittsarbeiten verschiedener Metalle/Elektrodenmaterialien

	TiN	Pt	Al	Cu	RuO ₂	Ni
W/eV	4,45 [233]	5,3 - 5,6 [233, 234]	4,25 [235]	4,61 [235]	5,3 [236]	5,05 - 5,24 [237]

Um den erforderlichen positiven Spannungsabfall über der gesamten FTJ-Struktur zu erhalten, muss gemäß Gleichung 5.18 die Austrittsarbeit der oberen Metallelektrode größer sein als die der unteren Elektrode. Da prozessbedingt (zur Verhinderung von Kontamination der ALD-Anlage) nur Titannitrid mit einer Austrittsarbeit von 4,45 eV als BE zur Verfügung stand, wurde als oberes Elektrodenmaterial Platin gewählt. Dieses wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die FTJ-Struktur aufgebracht. Die Abscheidung erfolgte gemäß Abbildung 5.3 nach der Strukturierung mit SC1-Ätzung, indem auf das freiliegende Al₂O₃ kreisrunde Platinkontakte über die Schattenmaske aufgedampft worden. Damit ergibt sich laut Gleichung 5.18 eine Spannungsdifferenz zwischen 0,85 V und 1,15 V. Als Teststruktur diente die FTJ-Struktur mit 8 nm HZO- und 2 nm Al₂O₃-Schichtdicke. Die verbesserten Datenhaltungseigenschaften mit der nun eingebauten Spannungsdifferenz sind in Abbildung 5.30b) gezeigt. Dazu ist als Vergleich die Datenhaltungskurve für die Struktur mit symmetrischen TiN/TiN-Metallelektroden dargestellt, für die die bereits beschriebene starke Reduktion des Speicherfensters insbesondere in den ersten Minuten beobachtet werden kann. Für die asymmetrische TiN/Pt-Elektrodenkonfiguration kann eine deutlich verbesserte Datenhaltungskurve erreicht werden. Aufgrund der etwas höheren Austrittsarbeit von Platin sinkt das Ferminiveau in diesem Metall um $\sim 0,85$ eV ab. Durch die nun veränderten Bandkantensprünge sinkt der anfängliche Tunnelstrom im *An*-Zustand etwas ab, da bei der Lesespannung $V_{lese} = 2$ V die Leitungsbandkante der HZO-Schicht leicht über der Fermikante der Pt-Elektrode liegt. Damit sinkt der initiale *An*-Strom von etwa 4,2 nA für die TiN/TiN-FTJs auf etwa 2,9 nA für die TiN/Pt-Konfiguration. I_{AN} kann durch das eingebaute interne elektrische Feld deutlich stabilisiert werden und zeigt nach 10⁴ Minuten (~ 1 Woche) nur eine Reduzierung um etwa 28% auf 2 nA. Der Strom im *Aus*-Zustand hingegen steigt leicht

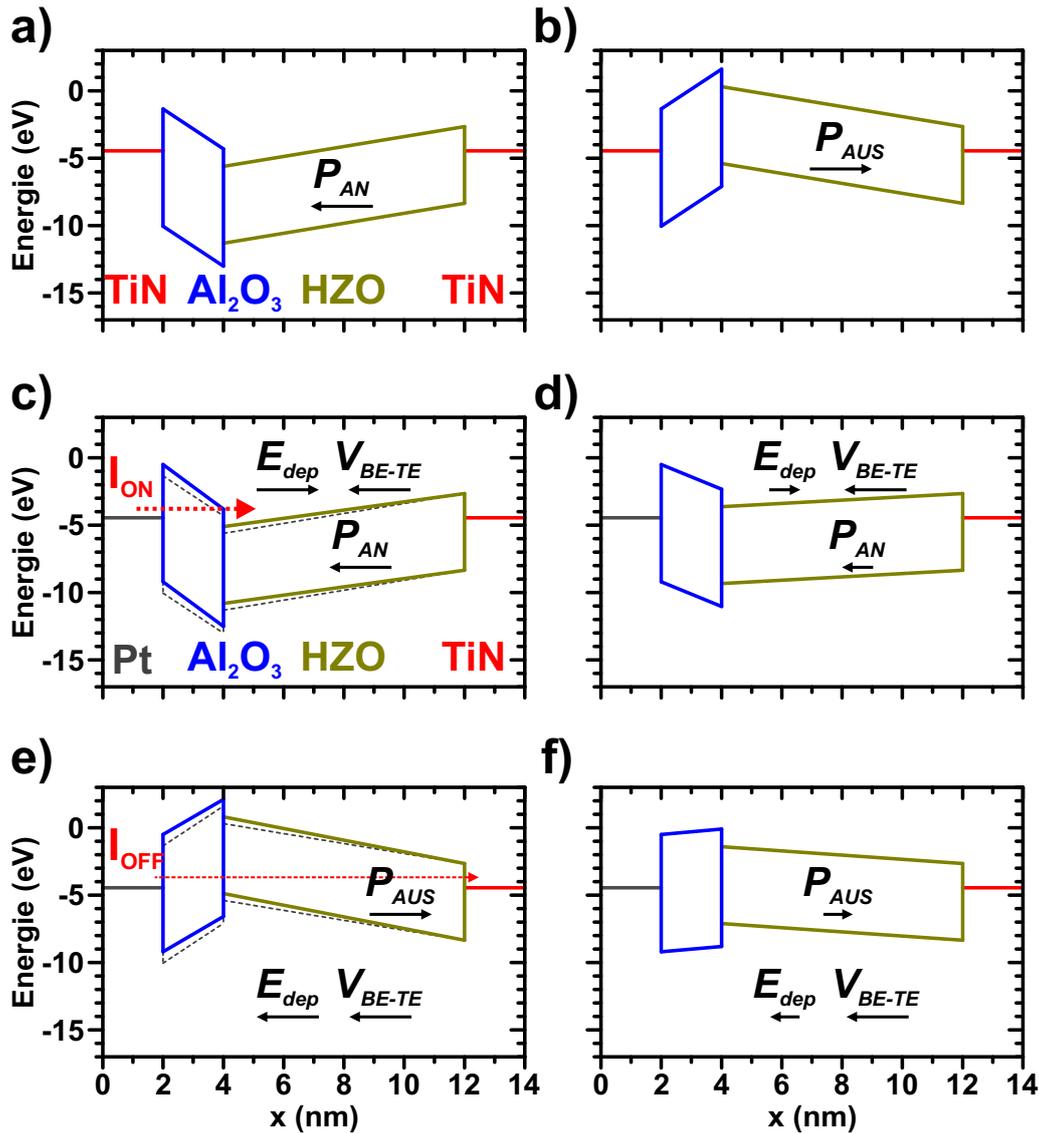


Abbildung 5.31: Bänderdiagramme für TiN/TiN-Elektrodenkonfiguration für den *An*-Zustand (a) sowie für den *Aus*-Zustand (b). Bänderdiagramme für TiN/Pt-Elektrodenkonfiguration zeigen durch eingebaute Austrittsarbeitsdifferenz für den *An*-Zustand (c) sowie für den *Aus*-Zustand (e) andere Bandverkipnungen und damit andere elektrische Feldverteilungen. Die gestrichelte Linie zeigt das Banddiagramm für die TiN/TiN-Elektroden. E_{dep} , V_{BE-TE} zeigen die Richtung des Depolarisationsfeldes sowie der eingebauten Spannung. Der Depolarisationseffekt mit reduzierter Grenzflächenpolarisationsladung ist für den *An*-Zustand in d) sowie für den *Aus*-Zustand in f) gezeigt. Die Richtung der eingebauten Spannung V_{BE-TE} ist im *An*-Zustand entgegen des Depolarisationsfeldes gerichtet (c), im *Aus*-Zustand zeigen beide in die gleiche Richtung (e). Damit ergibt sich eine Stabilisierung des *An*-Zustands. Abbildungen aus [146].

von 0,15 nA auf etwa 0,35 nA, wodurch sich aber insgesamt ein deutlich erhöhtes Speicherfenster ergibt.

Der Einfluss der eingebauten internen Spannung im Zusammenspiel mit dem Depolarisations-

feld kann über die Bänderdiagramme diskutiert werden. Diese sind in Abbildung 5.31a+b) für die FTJ-Struktur mit TiN/TiN-Elektroden für beide Polarisationszustände, in Abbildung 5.31c+d) für die TiN/Pt-Konfiguration im *An*-Zustand und in e+f) für den *Aus*-Zustand gezeigt. Für die TiN/TiN-Elektroden ergibt sich das bereits in Abbildung 5.29 und 5.28 erklärte Verhalten, in welchem beide Zustände gleichmäßig vom Depolarisationseffekt beeinflusst werden. Durch das Einbringen der Platinelektrode sieht man für den *An*-Zustand, dass sich das elektrische Feld, welches direkt aus dem linearen Anstieg der Leitungsbandkante bzw. Valenzbandkante ersichtlich ist, über der HZO-Schicht verringert. Die Richtung des Depolarisationsfeldes, der Polarisation und der eingebauten Spannung ist qualitativ über Pfeile dargestellt. Im Fall c+d) ist zu erkennen, dass die Spannung V_{BE-TE} dem Depolarisationsfeld entgegenwirkt und sich dadurch im initialen Zustand (direkt nach der Set-Operation mit $P_{AN} \sim 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$) die Feldstärke in der HZO-Schicht im Vergleich zur TiN/TiN-Konfiguration (gestrichelte Linie) reduziert. Durch das kleinere Depolarisationsfeld E_{dep} reduziert sich das partielle Umschalten der ferroelektrischen Domänen und der Gleichgewichtszustand, bei dem das Depolarisationsfeld kleiner als das Koerzitivfeld wird, wird früher erreicht. Damit wird eine weitere Anhebung der Leitungsbandkante durch Verringerung der Polarisationsladungen verhindert und der *An*-Zustand wird stabilisiert. Dahingegen findet im Fall des *Aus*-Zustandes eine Überlagerung des Depolarisationsfeldes E_{dep} mit der Elektrodenspannung V_{BE-TE} statt und der Depolarisationseffekt wird verstärkt. Da eine Änderung der Polarisationsladungen asymmetrisch auf die Modulation von I_{AN} und I_{AUS} wirkt (siehe Abbildung 5.29 und 5.23), führt ein stärkeres Umschalten der Domänen aus dem P_{AUS} -Zustand (von $-20 \mu\text{Ccm}^{-2}$ zu $-3 \mu\text{Ccm}^{-2}$) nur zu einer minimalen Erhöhung des *Aus*-Stroms. Damit kann das gesamte Speicherfenster - als Differenz zwischen *An*- und *Aus*-Strom - durch die asymmetrische Stabilisierung eines Polarisationszustandes im Vergleich zur TiN/TiN Elektrodenkonfiguration vergrößert werden, was für alle Anwendungen, die auf langzeitbasiertem Auslesen des gespeicherten Zustandes basieren, von höchster Wichtigkeit ist (z. B. Informationsspeicher, aber auch neuromorphes Rechnen).

5.7 Anwendung von FTJs als künstliche Synapse in gepulsten neuronalen Netzen

Die Möglichkeit, den Schaltzustand der FTJs zwischen dem maximalen *An*-Strom I_{AN} und dem minimalen *Aus*-Strom I_{AUS} graduell zu schalten (siehe Abbildung 5.17), bietet nicht nur Möglichkeiten für Multi-Level-Datenspeicherung mit mehreren Zwischenzuständen, sondern auch die Möglichkeit, die ferroelektrischen Tunnelkontakte in neuronalen Netzwerken einzusetzen. Mit dem Aufkommen vom Computern und integrierten Schaltkreisen auf CMOS-Basis wuchs auch das Interesse, biologische Informationsspeicherung und biologisches Lernen, z. B. im menschlichen Gehirn, nachzuvollziehen und zu reproduzieren. Als künstliche neuronale Netzwerke der dritten Generation bezeichnet [238], sind sogenannte gepulste neuronale Netze (engl. *Spiking Neural Network (SNN)*) die ersten ihrer Art, die eine zeitliche Komponente in die Verarbeitung der neuronalen Informationen mit einbezieht. Damit ist ein deutlich besserer Ansatz zur Emulati-

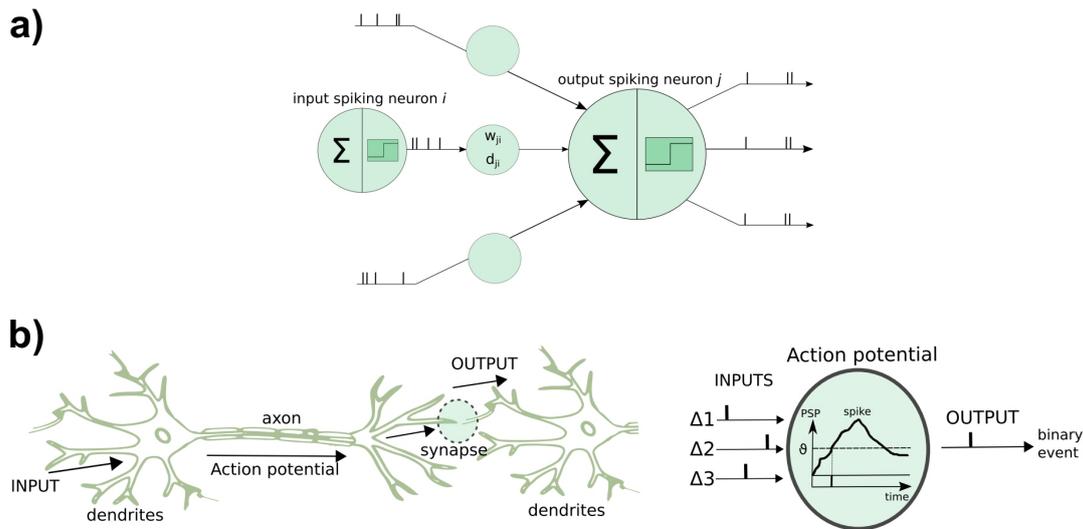


Abbildung 5.32: a) Schema für gepulste neuronale Netze mit zeit-diskreten Eingangspulsen der Neuronen $1 \dots i$, die über Synapsen (mit dem individuellen synaptischen Gewicht w_{ji}) mit dem Ausgangsneuron j verbunden sind. b) Aufbau einer Nervenzelle (Neuron) mit Dendriten, Axon, und der Synapse als Verbindung zum benachbarten Neuron. c) Gepulstes Neuron mit drei Eingangspulsen: erst beim Über-treten des postsynaptischen Membranpotenzials (PSP) über den Schwellwert ϑ wird ein Aktionspotenzialpuls als Ausgangssignal erzeugt. Abbildung aus [238].

on biologischer Systeme gegeben. In SNNs werden diskrete Pulse, sogenannte Spikes, eingeführt, die eine zeitliche Information beinhalten. Diese werden im biologischen Äquivalent Aktionspotenziale genannt. Die Idee dahinter ist, dass Neuronen nicht mit jedem Stimulationspuls „feuern“, sondern erst, wenn das Membranpotenzial einen bestimmten Schwellwert überschritten hat. Danach gibt das Neuron einen Puls ab, der über Synapsen, die die Verbindungen zwischen Neuronen herstellen, transmittiert wird und zum benachbarten Neuron wandert. Das grundlegende Prinzip von SNNs ist in Abbildung 5.32a) dargestellt. Unterschiedliche zeit-diskrete Eingangspulse von mehreren Neuronen $1 \dots i$, die über Synapsen mit individuellen synaptischen Gewichten w_{ji} mit dem Ausgangsneuron j verbunden sind, führen nach Aufsummation/Aufintegration und dem Erreichen des Schwellwert-Membranpotenzials zu einem Ausgangspuls, der wiederum an andere Neuronen weitergeleitet wird. Der biologische Aufbau einer Nervenzelle ist in Abbildung 5.32b) gezeigt. Eine Nervenzelle besteht aus den drei grundlegenden Elementen: dem Zellkörper, den Dendriten und dem Axon. Die Verbindung zwischen zwei Neuronen findet über Synapsen statt. Eine Informationsübertragung kann sehr einfach über diese Elemente beschrieben werden, die tatsächliche Implementation im Gehirn oder in integrierten neuronalen Netzen ist dabei deutlich komplizierter [239, 240]. Ein Eingangssignal (Aktionspotenzial) wird über die Dendriten in die Nervenzelle (Pre-Neuron) eingekoppelt. Diese Aktionspotenziale sind als Erhöhung von Ruhepotenzials (im Bereich -70 mV) bis auf $+30 \text{ mV}$ über einen Zeitraum von bis zu einigen Millisekunden messbar [241] und beschreiben das lokale elektrische Potenzial der Nervenzelle. Dieses kann dann über das Axon, welches bis zu 1 m lang sein kann [242], zur Synapse und zum Post-Neuron weitergeleitet werden. Für die Emulation von biologischen Neuronen wurden ver-

schiedene Modelle vorgeschlagen und implementiert, z. B. das (leckstrombehaftete) integrieren-und-feuern-Neuron (engl. *(leaky-)Integrate-and-fire*) [243, 244, 245], welches auch auf Basis von ferroelektrischem HfO_2 emuliert werden konnte [246]). Dieses Neuron akkumuliert die eingehenden Signale und schickt dann selber ein Aktionspotenzial aus, wenn der Schwellwert durch die Eingangssignale erreicht wurde. Kommt für längere Zeit kein neues Eingangssignal, verschwindet die bisher akkumulierte Information.

Die neuronale Verknüpfung zwischen zwei Neuronen findet über Synapsen statt, die damit eine Erregung weiterleiten und auch modulieren können. Bei chemischen Synapsen findet die Signalübertragung durch Neurotransmitter statt, die das ankommende elektrische Signal in ein chemisches Signal umwandeln und über den synaptischen Spalt zur postsynaptischen Membran weiterleiten, wo es wiederum durch Membranrezeptoren in ein elektrisches Signal umgewandelt wird (siehe schematische Synapsen-Darstellung in Abbildung 5.35a). Über die Synapsen kann auch mithilfe des sogenannten synaptischen Gewichts eine Modulation des eingehenden Signals stattfinden. Die Möglichkeit, die Verbindungsstärke zwischen den Neuronen mithilfe der Synapse zu ändern, wird synaptische Plastizität genannt. Speicherung von Informationen (z. B. Erinnerungen) und Lernvorgänge werden über die Änderung der synaptischen Plastizität erreicht [247], die Gesamtheit aller Synapsen stellt die Speicherfähigkeit des (biologischen) Systems dar. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, dieses synaptische Gewicht zu ändern, die abhängig sind von der betrachteten Zeitskala und von den Randbedingungen, um diese Änderung zu induzieren. Kurzzeitplastizität betrifft Änderungen im Zeitraum von einigen Millisekunden bis Minuten, während Langzeitplastizität einige Minuten bis Wochen und Jahre anhalten kann [248]. Eine Verstärkung der synaptischen Verknüpfung bezeichnet man als Langzeit- und Kurzzeit-Potenzierung (engl. *Long-Term Potentiation (LTP)* und *Short-Term Potentiation (STP)*), eine Abschwächung als Langzeit- und Kurzzeit-Depression (engl. *Long-Term Depression (LTD)* und *Short-Term Depression (STD)*), die jeweils auf den vorher beschriebenen Zeitskalen wirken können. Die synaptische Plastizität wird durch eine zeitliche Abfolge und Korrelation des eingehenden Pre-Neuron-Signals und ausgehenden Post-Neuron-Signals geändert, was pulszeitenabhängige Plastizität (engl. *Spike-Timing-Dependent-Plasticity (STDP)*) genannt wird [249]. Dabei wird die Synapse gestärkt, wenn es einen kausalen zeitlichen Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangspuls gibt (STP und LTP), andernfalls wird das synaptische Gewicht abgeschwächt (STD und LTD). Dieses Verhalten stellt die Grundlage der Hebb'schen Lernregel für (unbeaufsichtigtes) Lernen dar, bei der die synaptische Plastizität durch persistente Stimulation mit wiederholten Schaltpulsen und deren zeitlichen Korrelation erfolgt [250]. Anwendungen von STDP-ähnlichen Prozessen finden sich z. B. in der Clusteranalyse [251] oder der Bild-/Mustererkennung [252]. Während ähnlich wie bei Neuronen eine pure CMOS-Implementation von Synapsen sehr komplex ist und große Flächen beanspruchen kann [253], so kann die STDP-Funktionalität mit zweipoligen, memristiven Bauteilen deutlich leichter erreicht werden [254, 255, 256, 257]. Dies erlaubt eine Integration in Kreuzpunkt-Matrixstrukturen und damit eine hohe Anzahl an Neuronen/Synapsen. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass auch FTJ-Strukturen auf HZO-Basis den Einsatz als künstliche Synapse erlauben, indem der veränderbare Widerstand der zweilagigen FTJs als synaptisches Gewicht genutzt wird.

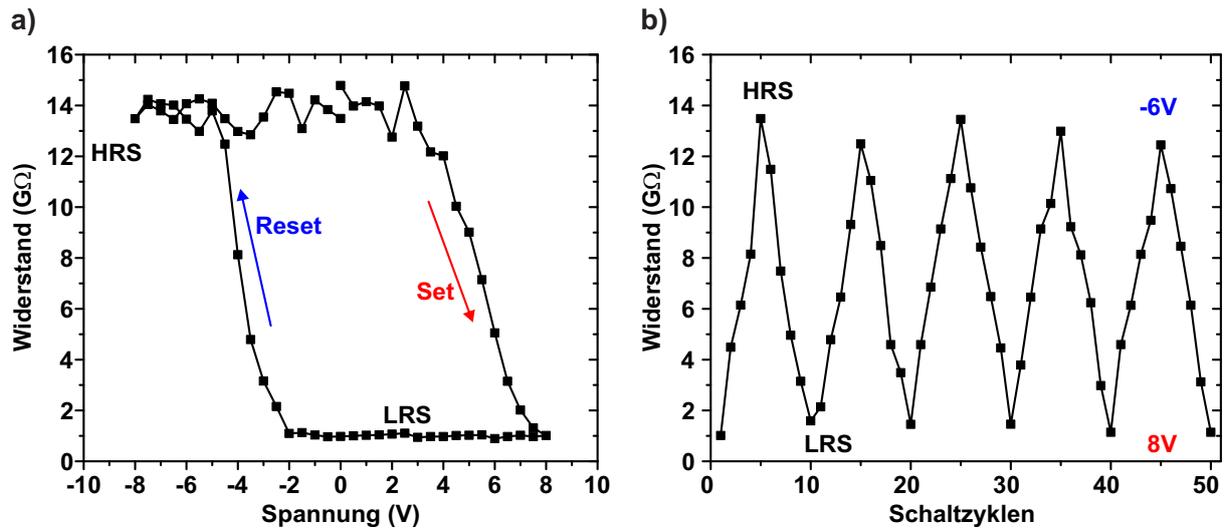


Abbildung 5.33: a) Widerstandshysterese: Umschalten zwischen dem niederohmigen Zustand LRS und dem hochohmigen Zustand HRS in Abhängigkeit der Set- bzw. Reset-Spannung für feste Pulsdauer von $100 \mu\text{s}$. b) Kontinuierliche Modulation des Tunnelwiderstandes bei wiederholtem Umschalten zwischen den Zuständen. Abbildungen aus [147].

Die Möglichkeit, den Stromfluss durch die ferroelektrischen Tunnelkontakte graduell zu ändern, ist die Grundvoraussetzung für den Einsatz als Knotenpunkt in den Matrixstrukturen der SNNs. Da das synaptische Gewicht meist als veränderlicher Widerstand der Zelle (bzw. Leitfähigkeit) ausgewertet wird, wird im Folgenden statt von veränderlichen Tunnelströmen von Tunnelwiderständen (TER) gesprochen. Der Widerstand kann einfach aus der Lesespannung $V_{\text{lese}} = 2 \text{ V}$ und dem gemessenen Tunnelstrom errechnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass dieser Wert durch das nichtlineare Verhalten der Struktur (siehe Abbildung 5.9) nicht dem klassischen Ohm'schen Widerstand entspricht, und auch nicht dem differentiellen Widerstand, der die Änderung der Spannung bei einer differentiell kleinen Veränderung des Stroms angibt. Der hier beschriebene Widerstandswert entspricht nur eine Umrechnung des Tunnelstroms in den gebräuchlicheren Wert für künstliche Synapsen. In Abbildung 5.33 ist die Widerstandshysterese für die Amplitude der Set- und Resetspannung bei einer festen Pulsdauer von $100 \mu\text{s}$. Der LRS entspricht dabei dem fließenden Tunnelstrom von etwa 2 nA (I_{AN}), während der HRS dem Aus-Strom I_{AUS} etwa $0,15 \text{ nA}$ entspricht. Die entsprechende Set- und Reset-Operation mit der graduellen Umpolarisation ist über die Pfeile gekennzeichnet. In Abbildung 5.33b) ist das reproduzierbare Umschalten in die Maximal- und Zwischenzustände über 50 Schaltvorgänge gezeigt.

In Abbildung 5.34 ist die Änderung des TER (bzw. dann im erweiterten Sinne der synaptischen Plastizität) für verschiedene Pulsschemata gezeigt. Die elektrischen Pulse können entweder unterschiedliche Amplituden bzw. Pulsweiten haben, oder sich n-mal wiederholen. Dies entspricht der Stimulation von Synapsen durch wiederholte Anregung, wodurch die Synapse gestärkt (LTP) oder abgeschwächt werden kann (LTD). Abbildung 5.34a) zeigt die Entwicklung des Tunnelwiderstandes, wenn die Pulsweiten sich kumulativ exponentiell erhöhen (siehe Pulsschema in d), während die Amplitude konstant bei $+6 \text{ V}$ für Set und bei $-3,5 \text{ V}$ für Reset lag. Hier sei nochmal

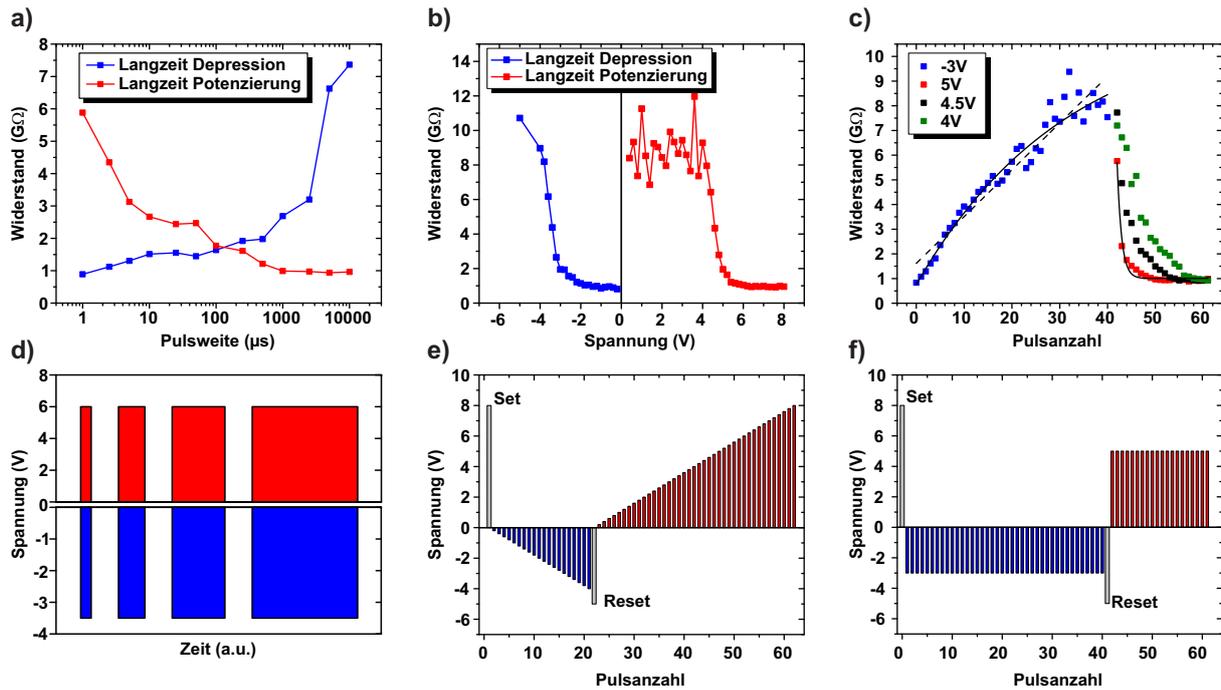


Abbildung 5.34: Widerstand der FTJ-Struktur mit 12 nm HZO und 2,5 nm Al₂O₃ in Abhängigkeit der: a) Pulsweite (bei 6 V bzw. -3,5 V), b) Pulsamplitude (bei 10 μs) und c) Pulsanzahl (bei -3,5 V und 4 V, 4,5 V, 5 V Amplitude und 10 μs Pulsweite). Die korrespondierenden Pulsfolgen sind in d-f) dargestellt. Abbildungen aus [147].

erwähnt, dass die benötigten Amplituden aufgrund der festen negativen Ladungen und dem damit folgenden Imprint der Polarisationskurven asymmetrisch sind (siehe Abbildung 5.17). Der Tunnelwiderstand lässt sich graduell für beide Richtungen ändern, wobei der hochohmige *Aus*-Zustand etwa zwischen 6-8 GΩ liegt, während der *An*-Zustand bei etwa 1 GΩ messbar ist. Bei konstanter Spannung muss sich gemäß dem hier untersuchten Schaltkinetik-Modell die Pulsweite exponentiell erhöhen, damit der gewünschte Schalteffekt in der FTJ-Struktur erreicht wird. Die geringste Pulsdauer von 1 μs ist für diese Messungen durch den experimentellen Messaufbau limitiert. In Abbildung 5.17 konnte bereits gezeigt werden, dass auch geringere Pulsweiten (ähnlich wie bei FeFETs [258]) bereits einen Schalteffekt erzeugen. Die hier untersuchten Zeitskalen entsprechen aber schon weitestgehend denen, die für die Übertragung in chemischen Synapsen relevant sind [259]. Ein Umschalten zwischen verschiedenen TER-Zuständen kann auch über die Änderung der Pulsamplitude an den Elektroden erfolgen, wenn die Pulsweite konstant gehalten wird (10 μs). Das ist in Abbildung 5.34b) gezeigt, mit dem entsprechenden Pulsschema in e). Vor jeder Messung wurde ein entsprechender Referenzpuls angelegt, der die Polarisation in der HZO-Schicht in die Sättigung trieb und damit den maximale *An*- bzw. *Aus*-Zustand definiert. Der Tunnelwiderstand kann mit steigender Amplitude verringert werden, hierzu sind Spannungen ab etwa 4 V bis maximal 6,5 V notwendig, im Reset-Fall für das Setzen des HRS sind Spannungen betragsmäßig größer als -3 V bis etwa -5 V nötig. Eine Vergrößerung der Spannung hat keinen Effekt, da nach Erreichen dieser maximalen Amplitudenwerte bereits alle ferroelektrischen Domänen umgepolt werden. Das dritte Pulsfolgenschema besteht aus der wiederholten Stimulation

mit gleichen Pulsen, die ebenfalls zur Nachbildung von Langzeitpotenzierung und -depression genutzt werden kann. Wie in Abbildung 5.34c) zu erkennen ist, kann der Widerstand durch sequentielle Resetpulse mit festen Pulsparametern von -3 V und $10\ \mu\text{s}$ erhöht werden. Mit jedem konsekutiven Puls - insgesamt 40 mal - kann der Widerstand nahezu linear vom HRS in den LRS geändert werden. Der Grund hierfür liegt im sogenannten akkumulativen Schalteffekt, der erstmals bei FeFETs nachgewiesen wurde [260]. Während ein einzelner Schaltimpuls nur eine partielle Polarisationsumkehr ermöglicht (sub-kritischer Spannungspuls), was zu einem bestimmten Zwischenzustand führen würde, kann über eine wiederholte Abfolge dieser gleichen Pulse ein weitaus größerer Bereich in Abhängigkeit der Anzahl der Pulse eingestellt werden. Diese graduelle Einstellung des Tunnelwiderstand konnte auch bereits für großflächige FeFETs gezeigt werden [246]. Für den Set-Vorgang kann das gleiche Verhalten beobachtet werden. Nach dem Setzen des Referenz-Reset-Zustandes P_{AUS} mit -5 V Amplitude, kann auch hier der LRS-Zustand mit wiederholten Set-Pulsen erreicht werden. Die Anzahl der benötigten Spannungspulse für komplettes Umschalten der FTJs und damit der Anstieg der Kurve dR/dn kann über die Amplitude (oder auch über die Pulsweite) eingestellt werden. Für den Set-Vorgang ist dies mit drei verschiedenen Amplituden 4 V , $4,5\text{ V}$ und 5 V gezeigt (für konstante $10\ \mu\text{s}$ Pulsdauer). Bei der höchsten Amplitude sind nur einige Schaltvorgänge nötig, während bei der geringeren Set-Spannung eine feinere Einstellung mit höherer Pulsanzahl möglich ist. Für synaptische Anwendungen sind mindestens 32 Gesamtzustände ($\hat{=} 5\text{ Bit} = 2^5 = 32$) erstrebenswert [261]. Damit konnte gezeigt werden, dass das synaptische Gewicht in SNNs über den Tunnelwiderstand mit verschiedenen Pulsschemata eingestellt werden kann, was die Emulation des LTD/LTP-Verhaltens ermöglicht. So kann der LRS-HRS-Übergang als (Langzeit-)Depression, der HRS-LRS-Übergang als (Langzeit-)Potenzierung zugewiesen werden. Das ergibt flexible Möglichkeiten, die Pulssequenzen der Neuronen einzustellen, um das gewünschte Verhalten der FTJs als künstliche Synapse in SNNs zu erreichen.

In SNNs kann die synaptische Plastizität durch den zeitlichen Abstand der Aktionspotenziale von eingehendem Neuron (Pre-Neuron) und dem durch die Synapse verbundenem ausgehenden Neuron (Post-Neuron) geändert werden. Die entspricht Spannungspulsen, die mit einem entsprechenden zeitlichen Versatz an die Metallelektroden der FTJ-Struktur angelegt werden. Dabei wird die obere Elektrode der Verbindung des Pre-Neurons zugeordnet (V_{pre}), und die untere Elektrode dem Post-Neuron (V_{post}). Der schematische Vergleich zwischen einer biologischen Synapse und den HZO-basierten FTJs ist in Abbildung 5.35a) dargestellt. In den bisherigen Ergebnissen wurde die Spannung immer an die untere Elektrode angelegt, daher ergibt sich die Spannung V_{FTJ} über dem ferroelektrischen Tunnelkontakt als:

$$V_{FTJ} = -(V_{pre} - V_{post}). \quad (5.19)$$

Das Aktionspotenzial eines Neurons kann in einfacher Näherung als Sägezahnspannung angenähert werden (siehe Abbildung 5.35c). Je nach biologischem System kann das Neuronensignal auch anders aussehen und muss über eine entsprechende Pulsform approximiert werden ([262]). Die schwarze Signalkurve entspricht der Spannung an der oberen Elektrode, die rote Kurve dem

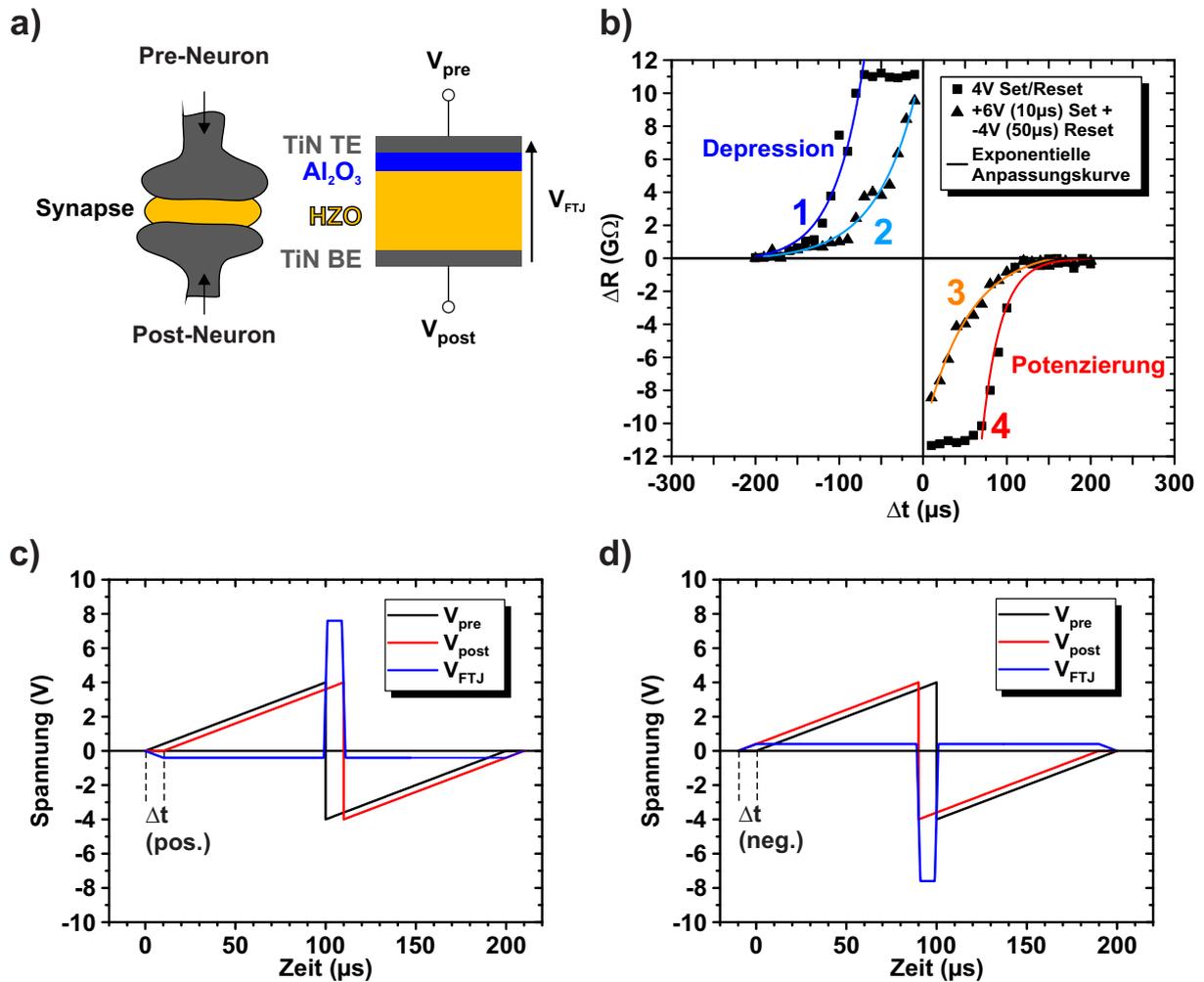


Abbildung 5.35: a) Vergleich einer biologischen Synapse mit Prä- und Post-Neuron und der hier genutzten MFIM-FTJ-Struktur. b) STDP-Charakteristik mit synaptischem Gewicht dargestellt durch die Widerstandsänderung ΔR für Potenzierung und Depression. c) Überlagerung der Sägezahnspannung mit positivem zeitlichen Versatz Δt führt zu einer positiven Spannungserhöhung über der FTJ-Struktur. d) Negativer zeitlicher Versatz Δt führt zu negativer Spannungserhöhung. Abbildungen aus [147].

Spannungssignal an der unteren Elektrode. Die Amplitude des Sägezahnimpulses beträgt 4 V nach 100 μs halber Gesamtpulsdauer. Zwischen beiden gibt es einen zeitlichen Versatz Δt . Die Superposition der beiden Spannungssignale ergibt nach Gleichung 5.19 die blaue Gesamtspannung am ferroelektrischen Tunnelkontakt. Während die einzelnen Pulse nur eine geringe Polarisationsumkehr auslösen, wird durch die Überlagerung für einen gewissen Zeitraum Δt die Spannung über dem FTJ hinreichend groß, um den Widerstand der Struktur zu ändern (siehe Abbildung 5.35c+d)). Die Änderung des Tunnelwiderstand wird vom zeitlichen Versatz und damit von der resultierenden Gesamtspannung abhängen. In Abbildung 5.35b ist die absolute Änderung des Widerstandes (und damit als direkte Interpretation der synaptischen Plastizität) in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen V_{pre} und V_{post} gezeigt. Für kleine positive Zeit-

verzögerungen kommt das Signal des Pre-Neurons vor dem Post-Neuron, womit biologisch eine Kausalität zwischen dem Eingangspuls und dem dadurch getriggerten Ausgangspuls hergestellt werden kann. Folgen diese in der Reihenfolge direkt hintereinander, wird die Synapse gestärkt, was mit einer starken Reduktion des Widerstandes einhergeht (negatives ΔR mit hohen Absolutwerten; rote/orange Kurve). Für Zeitverzögerungen bis etwa $+50 \mu\text{s}$ bleibt die resultierende Gesamtspannung groß genug, um ein komplettes Polarisationsumschalten zu bewirken, was zur maximalen Änderung des Widerstandes führt. Bei steigender zeitlicher Verzögerung wird auch die überlagerte Spannung geringer, wodurch nur ein partieller Set- bzw. Reset-Vorgang stattfindet und damit die Widerstandsmodulation abschwächt. Wird der zeitliche Abstand größer, sinkt die Korrelation zwischen den Spikes und die Änderung des Widerstandes fällt geringer aus. Bei negativem Zeitversatz, d. h. der Ausgangspuls V_{post} kommt vor dem Eingangspuls V_{pre} , gibt es eine Anti-Korrelation und die synaptische Verbindung wird schwächer. Über die Änderung der Sägezahn-Parameter, also maximale Amplitude und Flankensteilheit durch Pulsdauer (z. B. auf $+6 \text{ V}$ und -4 V Amplitude, bei jeweils $10 \mu\text{s}$ und $50 \mu\text{s}$ Pulsweite), kann die Spannung über der FTJ so eingestellt werden, dass die STDP-Kurve ohne das Widerstandsplateau bei geringen temporalen Versätzen erscheint (orange und hellblaue Kurve in Abbildung 5.35). Dadurch, dass ein (Integrate-And-Fire)-Neuron ein Ausgangspuls generiert, wenn viele Eingangssignale in kurzer Zeitabfolge vorher erfolgen, wird die synaptische Verbindung mit den zeitlich kausal verknüpften Eingangssignalen gestärkt, während die anderen nach und nach abgeschwächt werden. Das bedeutet, dass STDP dazu führt, dass früh triggernde Neuronen bevorzugt werden [203].

Eine qualitative Beurteilung der STDP-Kurven kann über die Zeitkonstante der Widerstandsänderung ΔR erreicht werden. Dazu kann die gemessene Kurve mit folgender exponentielle Kurve angepasst werden:

$$\Delta R = A_{\pm} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{\pm}}\right), \quad (5.20)$$

wobei A_{-} und A_{+} die Skalierungsparameter, τ_{-} und τ_{+} die Zeitkonstanten und Δt der zeitlichen Versatz zwischen V_{pre} und V_{post} ist (der Index \pm steht jeweils für das Vorzeichen von Δt). Als Skalierungsparameter können für die rote und blaue Ausgleichskurve in Abbildung 5.35 $89 \text{ G}\Omega$ für A_{+} und $-241 \text{ G}\Omega$ für A_{-} ermittelt werden. Für die Zeitkonstanten τ_{+} kann $22 \mu\text{s}$ und für τ_{-} $-35 \mu\text{s}$ extrahiert werden. Nur die Zeitkonstanten sind mit anderen STDP-Messungen aus der Literatur vergleichbar, da die Skalierungsparameter durch eine Änderung der Aktionspotenzial-Amplitude über mehrere Größenordnungen variieren können [263]. Dahingegen sind die Zeitkonstanten nahezu invariant. Die Regressionsparameter für die in Abbildung 5.35b) gezeigten Kurven 1-4 sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Die gemessenen Zeitkonstanten sind generell vergleichbar mit anderen Werten für HfO_2 -basierte ferroelektrische Tunnelkontakte aus der Literatur [263, 264], die ebenfalls in der Tabelle gegeben sind. Die Vergleichbarkeit der Werte ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da die genaue Pulsform des nachgebildeten Aktionspotenzials und auch die speziellen Schalteigenschaften der untersuchten FTJ-Struktur beachtet werden müssen. Auf den Vergleich der Skalierungsparameter wurde verzichtet, da die STDP-Kurven in der Literatur zum Teil als prozentuale Änderung des Widerstandes gezeigt werden, oder auch der Leitwert bzw. dessen

prozentuale Änderung betrachtet wird und daher die Vorfaktoren in Gleichung 5.20 komplett unterschiedlich sind.

Tabelle 5.5: Extrahierte Skalierungsparameter und Zeitkonstanten für die 4 dargestellten Kurven aus Abbildung 5.35b und Vergleich der Zeitkonstanten mit Literaturwerten für HfO₂-basierte ferroelektrische Tunnelkontakte.

	Kurve 1	Kurve 2	Kurve 3	Kurve 4	[263]	[264]
A_+ [GΩ]			-11,3	-241,8		
A_- [GΩ]	89,1	12,11				
τ_+ [μs]			52,6	22,6	34	271,26
τ_- [μs]	-35,4	-48,5			-33	-617

5.8 Vergleich, Ausblick und weiterführende Verbesserung des Bauelements

In diesem abschließenden Kapitel sollen die bisher gezeigten Ergebnisse mit anderen veröffentlichten Literaturwerten verglichen werden und ein Ausblick auf mögliche Verbesserungen und zukünftige Anwendungsgebiete gegeben werden. Zunächst sollen die bereits diskutierten Resultate mit „klassischen“ FTJs auf Perowskit-Basis verglichen werden. Dazu sind in Tabelle 5.6 der Probenaufbau und jeweilige Schichtdicken für Bodenelektrode (BE), Ferroelektrikum/Dielektrikum und Deckelektrode (DE) sowie die charakteristischen Benchmark-Parameter Auslesespannung V_{lese} , Stromdichte J , An/Aus -Verhältnis I_{AN}/I_{AUS} , maximale Anzahl an bipolaren Schaltzyklen (Zyklusfestigkeit) und Datenhaltung dargestellt. Auch wenn eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Strukturen nur begrenzt zweckmäßig ist, so können doch einige wichtige Ansatzpunkte für die zukünftige Forschung zu HfO₂-basierten FTJs treffen. Zuerst muss gesagt werden, dass die hier angestrebte FTJ-Lösung (Speicher oder neuronale Netze) mithilfe von Hafniumoxid als Ferroelektrikum auf eine Prozessintegration mit hoher Dichte abzielt, die mit Perowskit-basierten FTJs nicht möglich ist. Dieser Ansatz hat den großen Vorteil, dass er auf bereits etablierte CMOS-Technologien der letzten 50 Jahre zurückgreifen kann. Für klassische ferroelektrische Materialien müsste diese Entwicklung erst noch aufgeholt werden, was zum aktuellen Stand nicht absehbar ist. So haben zwar Einzelkristall-Perowskite, die auf gitterangepassten Substraten gewachsen worden sind, exzellente FTJ-Eigenschaften. Diese sind aber aus den bereits genannten Gründen nur bedingt mit den HZO-basierten FTJs vergleichbar. So zeigen die von Boyn *et al.* publizierten Ergebnisse [265] mit BTO-basierten FTJs extrem hohe Stromdichten von etwa $10^9 \mu\text{Acm}^{-2}$ (ca. 500 nm Strukturdurchmesser; 2 μA Tunnelstrom) mit einem An/Aus -Verhältnis zwischen 100 und 1000. Trotzdem bleibt die schwierige chemische Prozessierung und Integration in bestehende Prozesslinien ein Problem. PZT-basierte FTJs, z. B. von Barrionuevo *et al.* [266] zeigen zwar auch ein höheres Stromverhältnis von 300 im Vergleich zu HZO-basierten FTJs, jedoch ist die Stromdichte nur marginal höher. Dazu leiden diese Strukturen unter einer geringen Datenhaltung von nur wenigen hundert Sekunden und auch hier sind

viele „exotische“ Materialien im Kondensator verbaut.

Tabelle 5.6: Vergleich des strukturellen Aufbaus und charakteristischer elektrischer Parameter der in dieser Arbeit untersuchten HZO-basierten FTJs mit klassischen Perowskit-basierten FTJs.

	Max <i>et al.</i> (diese Arbeit) [64, 144, 145, 146, 147]	Boyn <i>et al.</i> [265]	Chan <i>et al.</i> [267]	Barrionuevo <i>et al.</i> [266]
BE	TiN	YAlO ₃	NSTO	LSMO
Ferroel.	12 nm HZO	4.6 nm BFO	3 nm BTO	7 nm PZT
Diel.	2-2,5 nm Al ₂ O ₃	+ 20 nm CCMO		
DE	TiN/Pt	Co	Graphen	Pt
V_{lese}/V	2	0,2	0,2	1
$J/(\mu\text{Acm}^{-2})$	6 - 10	10^9	$1,2 \cdot 10^6$	10^2
I_{AN}/I_{AUS}	10-15	100-1000	25	300
Zyklen	10^7	10^5	>40	-
Datenhaltung/a	>10	>10	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Aus den oben genannten Gründen sollte daher ein Vergleich zu anderen polykristallinen HfO₂-basierten FTJs stattfinden. In Tabelle 5.7 ist ein grundlegender Vergleich mit anderen zweilagigen, HfO₂-basierten FTJs mit Hinblick auf Struktur und experimentellen Parametern gezeigt. Auch hier ist der strukturelle Aufbau mit Bodenelektrode (BE), Ferroelektrikum/Dielektrikum und Deckelektrode (DE) sowie die elektrischen Parameter Auslesespannung V_{lese} , Stromdichte J , maximale Anzahl an bipolaren Schaltzyklen (Zyklusfestigkeit) und Datenhaltung dargestellt.

Tabelle 5.7: Vergleich der Struktur und charakteristischer elektrischer Parameter für verschiedene zweilagige, HfO₂-basierte FTJs,

	Max <i>et al.</i> (diese Arbeit) [64, 144, 145, 146, 147]	Fujii <i>et al.</i> [63]	Ryu <i>et al.</i> [268]	Shekhawat <i>et al.</i> [269]	Shanker <i>et al.</i> [83]
BE	TiN	Si	p-Si	Ge	p-Si
Ferroel.	12 nm HZO	10 nm Si:HfO ₂	12 nm HZO	8 nm HZO	1 nm Zr:HfO ₂
Diel.	2-2,5 nm Al ₂ O ₃	1 nm SiO ₂	3 nm Al ₂ O ₃	1 nm Al ₂ O ₃	1 nm SiO ₂
DE	TiN/Pt	TiN	Ti/Au	TiN	W
V_{lese}/V	2	2 - 3	2	2	0,1
$J/(\mu\text{Acm}^{-2})$	6 - 10	100-1000	7	16	1000000
I_{AN}/I_{AUS}	10-15	10-15	6	15-30	190
Zyklen	10^7	-	10^6	10^5	10^3
Datenhaltung/a	>10	~10	~10	~10	<10

Es ist zu erkennen, dass insbesondere im Vergleich mit den Publikationen von Ryu *et al.* [268] und von Shekhawat *et al.* [269] sehr ähnliche Werte für diese Parameter festgestellt worden. Das bestätigt die Reproduzierbarkeit der in dieser Dissertation erzielten Ergebnisse. Allgemein lässt sich das hier beobachtete Verhalten in Bezug auf Stromcharakteristik, An/Aus -Verhältnis,

Datenhaltung und Zyklenfestigkeit auf alle Strukturen übertragen. Einzig für die erste Publikation für zweilagige, HfO₂-basierte FTJs von Fujii *et al.* [63] eine um den Faktor zehn höhere Stromdichte berichtet worden. Besonders interessant für die zukünftige Entwicklung der FTJs ist die Arbeit von Cheema *et al.* [82] und darauf aufbauend von Shanker *et al.* [83]. Diese haben Ferroelektrizität und ferroelektrisches Tunnelverhalten für 1 nm dicke zirkoniumdotierte HfO₂-Schichten auf einem Siliziumsubstrat nachgewiesen. Hierbei wurde nominell eine Si/Zr:HfO₂/W, d. h. eine MFS-Struktur untersucht. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Strukturen noch die native dielektrische SiO₂-Schicht besitzt, die sicherlich einen relevanten Einfluss auf den Hintergrundleckstrom und den Tunnelstrom hat. Das üblicherweise beobachtete Verhalten, dass die Ferroelektrizität bei sehr geringen Schichtdicken abnimmt und einer der Hauptgründe für die hier untersuchten zweilagigen Strukturen ist, konnte hier gegenteilig beobachtet werden. Dabei wurde ein Verhältnis der Tunnelwiderstände von etwa 190 und ein sehr hoher Tunnelstrom im Bereich von 1 Acm⁻² berichtet.

Ein großer Vorteil der hier untersuchten Strukturen ist die Verwendung von Metallelektroden auf beiden Seiten der Struktur. Die oben genannten Publikationen nutzen ausnahmslos eine Halbleiter-Elektrode. Damit würde sich ein Problem bei der CMOS-Integration ergeben, da das Silizium- oder Germanium-Substrat in den BEOL-Prozessen nicht zur Verfügung steht. Der in dieser Arbeit genutzte Ansatz der Titanitrid- und Platinelektroden erlaubt jedoch eine (3D)-BEOL-Integration der Kondensatoren. Dies führt zu einer deutlich besseren Flexibilität in der Prozessführung und im Integrationschema.

Ein höherer Strom ist für die Integration in Kreuzpunkt-Matrixstrukturen notwendig, um die entsprechend hohen Auslesegeschwindigkeiten mit kurzen Integrationszeiten zu gewährleisten [7]. Wie in Abbildung 5.15 gezeigt wurde, skaliert der Strom direkt proportional zur Fläche. Bei einer Skalierung von 100 µm auf 100 nm Durchmesser würde der Strom um 6 Größenordnungen in den Piko- bzw. Femtoamperebereich sinken. Daher sollte ein Fokus der zukünftigen Entwicklung auf der Erhöhung der Stromdichte liegen, z. B. über die Verkleinerung der HZO-Schichtdicke oder anderen dielektrischen Materialien. Damit kann eine bessere Verteilung der elektrischen Felder innerhalb der Struktur erreicht werden. Dabei muss jedoch das Depolarisationsfeld, was sich in den zweilagigen Strukturen zwangsläufig ausbildet, beachtet werden. Für neuromorphe Anwendungen sind die kleinen Ströme jedoch nicht nachteilig, sondern eher vorteilhaft. So konnte von Fuller *et al.* gezeigt werden [270], dass hohe Stromdichten in hochintegrierten Matrixstrukturen zu hohen Spannungsabfällen in den Leitungen führen und damit zu einer geringeren Genauigkeit beim Auslesen und Schreiben der synaptischen Leitfähigkeit führt. Zusätzlich ist in neuromorphen Schaltungen kein schnelles Auslesen der Zelle notwendig, was längere Integrationszeiten bei geringeren Strömen erlaubt. Im Hinblick auf die speicherorientierte Anwendung der FTJs kann ein zusätzlicher Verstärkertransistor genutzt werden [271, 272]. So konnte hier erfolgreich das Auslesen des FTJ Tunnelstroms für 200 x 200 nm² demonstriert werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt besteht in der Optimierung der HZO-Schicht und dem Dielektrikum. In einer mittelfristig angestrebten Integration in die BEOL-Prozesse muss die ferroelektrische Phase für ein thermisches Budget im Bereich 450 ° stabilisiert werden können. Zusätzlich stellt die etablierte CMOS-Technologie spezielle Anforderungen an die Auswahl der

Dielektrika und Elektrodenmaterialien. Die BEOL-Integration wurde für ferroelektrische HfO₂-Kondensatorstrukturen bereits erfolgreich demonstriert [53, 54], darauf kann die Integration der FTJs aufbauen. Mögliche Parameter könnten dabei sein: Schaltspannung <3 V, *An/Aus*-Verhältnis >30, 32 separierbare Zwischenzustände mit mindestens 10 pA Stromdifferenz pro Zustand, 10 Jahre Datenhaltung. Diese Parameter würde sowohl einen Einsatz in Speicherarchitekturen wie auch in neuromorphen Schaltungen erlauben.

Die Optimierung des Dielektrikums ist vorrangig durch die verfügbaren Materialien in der CMOS-Technologie begrenzt. Die Nutzung von Siliziumdioxid mit einer relativen Permittivität von $\epsilon_r = 3,9$ würde es erlauben, die Dielektrikumsschichtdicke im Vergleich zu Al₂O₃ ($\epsilon_r = 9$) um den Faktor $9/3,9 = 2,3$ zu verringern, damit sich bei gleicher HZO-Schichtdicke die Elektrostatik und damit das Depolarisationsfeld nicht ändert. Das bedeutet wiederum, dass sich durch die dünnere Tunnelbarriere ein größerer Tunnelstrom einstellt, der einer möglichen Flächenskalierung in den sub- μm Bereich dienlich ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Unter dem Aspekt neuartiger Speicherkonzepte, die zum einen bisher etablierte Speicher ersetzen und zum anderen den von-Neumann-Flaschenhals beseitigen sollen, wurde die Anwendung von Hafniumoxid in Hinblick auf verschiedene physikalische Speichermechanismen untersucht. Neben der Nutzung als hoch- ϵ_r -Dielektrikum findet HfO_2 auch Verwendung in resistiven Speichern (RRAM), bei denen durch einen hoch- und niederohmiger Widerstandszustand die Information gespeichert wird. Die Entdeckung der ferroelektrischen Phase in dünnen, dotierten Hafniumoxidschichten belebte auch das Anwendungsfeld der ferroelektrischen Speichern neu, die bislang aufgrund von Skalierungsproblemen traditioneller PZT-basierter Ferroelektrika nur ein Nischenprodukt waren. Dabei zeichnet sich HfO_2 durch CMOS-kompatible Prozesse, schnelle Schreib- und Lesegeschwindigkeiten und durch geringe Leistungsaufnahme aus. Dies bietet die Möglichkeit zur Verknüpfung von vorhandenen, etablierten Halbleiterprozessen und der Integration von Speichern, die entweder auf dem resistiven oder dem ferroelektrischen Schaltmechanismus beruhen.

In dieser Arbeit wurden zwei Themengebiete behandelt, welche die Kombination aus resistivem und ferroelektrischem Schalten in derselben hafniumoxidbasierten Struktur untersuchen. Der erste Teil behandelt dabei beide Schaltmechanismen unabhängig voneinander, die unter gewissen Randbedingungen reversibel in einer Zellstruktur existieren können. Der zweite Teil dieser Dissertation basiert auf dem Prinzip der ferroelektrischen Tunnelkontakte, bei dem die Information über die ferroelektrische Polarisierung in der Kondensatorstruktur gespeichert wird, aber über einen resistiven Auslesemechanismus evaluiert wird, indem der Tunnelstrom bei einer bestimmten Spannung gemessen wird.

In Kapitel 4 wurde zunächst das resistive Schaltverhalten in einer amorphen und in einer strontiumdotierten, polykristallinen HfO_2 -Schicht untersucht. Beide Strukturen zeigen bipolares Schalten mit einem anfänglich benötigten Formierschritt, der zur Bildung des leitenden Filaments aus geladenen Sauerstoffvakanz führt. Dabei ist das elektrische Formierfeld der polykristallinen Schicht aufgrund höherer Formierungsenergien deutlich größer. Die nachfolgenden Set- und Reset-Spannungen sind für beide Strukturen ähnlich, mit einem abrupten Set-Vorgang in dem niederohmigen Zustand, und einer graduellen Reset-Operation in den hochohmigen Zustand, bei der das Filament lokal zerstört wird und damit eine geringe Leitfähigkeit aufweist. An der polykristallinen Sr:HfO_2 Struktur mit asymmetrischen TiN/Pt Elektroden, die zur Ausbildung des resistiven Schalteffekts notwendig sind, konnte ebenso ferroelektrisches Verhalten experimentell gezeigt werden. Dabei zeigen die Polarisierungshysteresen das bekannte Wakeup- und Fatigue-Verhalten, sowie Imprint-Effekte durch die unterschiedliche Austrittsarbeit der Me-

tallektroden. Danach wurde an der gleichen Struktur nach dem ferroelektrischen Schalten das Formier/Set/Reset-Verhalten für den resistiven Schalteffekt untersucht. Hierbei trat ein unterschiedlicher Reset-Vorgang auf, der einen abrupten Wechsel vom niederohmigen in einen viel höherohmigen Zustand mit einem *An/Aus*-Verhältnis über drei Größenordnungen bewirkt. Dieser sehr hochohmige Zustand führt zum effektiven Zurücksetzen der kompletten Oxidschicht, wodurch ein nachfolgendes ferroelektrisches Schalten wieder möglich war. Dieser Effekt des tiefen Resets tritt jedoch nur auf, wenn durch das ferroelektrische Schalten eine hohe Konzentration an Sauerstofffehlstellen generiert wurde, d. h. im Fatigue-Zustand nach 10^5 Schaltzyklen, und nur in einem Teil der untersuchten Proben. Im häufiger auftretenden Fall des bipolaren Schalten mit graduellem Reset wurde der Einfluss ferroelektrischer Schaltzyklen untersucht, wobei sich mit hoher Anzahl an Schaltvorgängen die resistive Formierspannung aufgrund Konzentration von Sauerstoffvakanzan reduzierten lässt. Gerade mit Hinblick auf Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit sind weitere Untersuchungen notwendig, um die reversible Kombination von resistivem und ferroelektrischem Schalten in einer Speicherzelle nutzbar zu machen.

Der Hauptteil dieser Dissertation in Kapitel 5 behandelt zweilagige ferroelektrische Tunnelkontakte mit einer HZO-Schicht, in denen die Information durch den Polarisationszustand gespeichert wird, und einer dielektrischen Al_2O_3 -Schicht, die als Tunnelbarriere dient. Das Entkoppeln dieser Filme erlaubt die unabhängige Optimierung beider Schichten. Damit können die sehr guten ferroelektrischen Eigenschaften (Zyklenfestigkeit, remanente Polarisation) der HZO-Schicht zwischen 8 und 12 nm beibehalten werden. Durch die zweilagige Struktur führt die unterschiedliche Polarisationskonfiguration zu einer Asymmetrie in der elektrostatischen Potenzialverteilung, wodurch sich unterschiedliche Tunnelströme durch die dielektrische Barriere ergeben. Dabei zeigt sich nur für bestimmte Barrierenweiten das gewünschte FTJ-Verhalten. Für zu dünne dielektrische Schichtdicken findet beim Anlegen der Auslesespannung bereits eine Umpolung der ferroelektrischen Domänen und damit ein destruktiver Auslesemechanismus statt. Für dickere Al_2O_3 -Schichten ist die Tunnelbarriere zu groß und es kann kein Tunnelstrom gemessen werden. Die Untersuchung der Schaltkinetik zeigt, dass durch die Verteilung der Koerzitivfelder der ferroelektrischen Domänen ein graduelles Einstellen des Tunnelstroms möglich ist, in dem nur eine partielle Umpolung der ferroelektrischen Schicht stattfindet. Die exponentielle Abhängigkeit von der Pulsamplitude und -weite, die nötig ist um das Ferroelektrikum umzuschalten, wurde mithilfe des nukleationslimitierten Schaltmodells angepasst werden. Die Zyklenfestigkeit zeigt für die zugrundeliegende HZO-Schicht nahezu kein Wakeup- und Fatigue-Verhalten, wohingegen das zusätzliche Einbringen der Aluminiumoxid-Schicht einen deutlich stärkeren Einfluss auf das Ansteigen der remanenten Polarisation hat. Die hängt zum einen mit der prozessbedingten Verteilung/Konzentration der Sauerstofffehlstellen ab, andererseits findet durch das wiederholte ferroelektrische Schalten ein teilweiser Durchbruch/Degradation des Dielektrikums statt, wodurch die remanente Polarisation ansteigt. Der Anstieg der Polarisation korreliert direkt mit dem Anstieg des Tunnelstroms, auch die Zyklenfestigkeit der FTJs ist durch den dielektrischen Durchbruch der HZO-Schicht nach 10^6 - 10^7 Schaltzyklen begrenzt. Nachteilig in der zweilagigen FTJ-Struktur ist das Depolarisationsfeld, welches durch unkompenzierte Polarisationsladungen

hervorgerufen wird. Dies führt zu einem partiellen Umschalten der ferroelektrischen Domänen und damit zu einer Reduktion der effektiven Gesamtpolarisation. Dadurch sinkt insbesondere der An -Strom mit der Zeit, was zu einem verschwindenden Speicherfenster für extrapolierte 10 Jahre führt. Ein internes elektrische Feld, welches durch den Einsatz einer Platin Elektrode in die Struktur eingebracht wird, kann dem Depolarisationsfeld im An -Zustand entgegenwirken. Damit lässt sich das Speicherfenster stabilisieren und erhöhen. Zuletzt wurden die Eigenschaften in Hinblick auf den Einsatz als künstliche Synapse in gepulsten neuronalen Netzen untersucht. Dabei konnte der Tunnelwiderstand, der dem synaptischen Gewicht entspricht, durch verschiedene Pulsfolgen graduell eingestellt werden. Die STDP-Charakteristik, bei dem sich der Tunnelwiderstand durch zeitlich versetzte Spannungspulse an den Elektroden ergibt, konnte erfolgreich gezeigt werden.

Die grundlegende Funktion sowie das Verständnis der zweilagigen HfO_2 -basierten FTJs konnte mit dieser Arbeit gezeigt. Viele hier gezeigte Untersuchungen bilden eine solide Grundlage zu weiteren Verbesserungen in Hinblick auf Materialauswahl (unterschiedliche ferroelektrische HfO_2 -Schichten; Dotandenauswahl) oder auch Schichtdickenoptimierung der ferroelektrischen und dielektrischen Filme im Zusammenhang mit dem Depolarisationsfeld. Ebenso sollte ein Fokus auf der Skalierbarkeit und Integration in CMOS-kompatible BEOL-Prozesse liegen. Die Skalierung auf kleinere Strukturgrößen verringert den Strom weiter, sodass entweder sehr lange Integrationszeiten notwendig werden, oder die Unterscheidung einzelner Zwischenzustände nicht mehr möglich ist. Für die Integration in das BEOL der CMOS-Prozesskette muss die Stabilisierung der ferroelektrischen Phase mit einem thermischen Budget bei 450° erreicht werden. Das Speicherfenster, d. h. der Unterschied zwischen maximalem und minimalem Strom, sollte groß genug sein, um viele Zwischenzustände speichern zu können, die deutlich separierbar sind und im Sinne der Datenhaltung auch bleiben.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Condon. „By 2025, nearly 30 percent of data generated will be real-time, IDC says”, Juli 2020. URL <https://www.zdnet.com/article/by-2025-nearly-30-percent-of-data-generated-will-be-real-time-idc-says/>.
- [2] T. N. Theis und H.-S. P. Wong. „The End of Moore’s Law: A New Beginning for Information Technology”. *Computing in Science & Engineering*, 19(2):41–50, März 2017. doi:10.1109/MCSE.2017.29.
- [3] A. Chen. „A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications”. *Solid-State Electronics*, 125:25–38, November 2016. doi:10.1016/j.sse.2016.07.006.
- [4] S. Ikegawa, F. B. Mancoff, J. Janesky, und S. Aggarwal. „Magnetoresistive Random Access Memory: Present and Future”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 67(4):1407–1419, April 2020. doi:10.1109/TED.2020.2965403.
- [5] M. Le Gallo und A. Sebastian. „An overview of phase-change memory device physics”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(21):213002, Mai 2020. doi:10.1088/1361-6463/ab7794.
- [6] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, und K. Szot. „Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges”. *Advanced Materials*, 21(25-26):2632–2663, Juli 2009. doi:10.1002/adma.200900375.
- [7] S. Slesazeck und T. Mikolajick. „Nanoscale resistive switching memory devices: a review”. *Nanotechnology*, Mai 2019. doi:10.1088/1361-6528/ab2084.
- [8] T. Mikolajick, U. Schroeder, und S. Slesazeck. „The Past, the Present, and the Future of Ferroelectric Memories”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 67(4):1434–1443, April 2020. doi:10.1109/TED.2020.2976148.
- [9] M. Bohr, R. Chau, T. Ghani, und K. Mistry. „The High-k Solution”. *IEEE Spectrum*, 44(10):29–35, Oktober 2007. doi:10.1109/MSPEC.2007.4337663.
- [10] M. Lanza. „A Review on Resistive Switching in High-k Dielectrics: A Nanoscale Point of View Using Conductive Atomic Force Microscope”. *Materials*, 7(3):2155–2182, März 2014. doi:10.3390/ma7032155.
- [11] B. Govoreanu, G. Kar, Y.-Y. Chen, V. Paraschiv, S. Kubicek, A. Fantini, I. Radu, L. Goux, S. Clima, R. Degraeve, N. Jossart, O. Richard, T. Vandeweyer, K. Seo, P. Hendrickx,

-
- G. Pourtois, H. Bender, L. Altimime, D. Wouters, J. Kittl, und M. Jurczak. „10x10nm² Hf/HfOx crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation”. In *2011 International Electron Devices Meeting*, Washington, DC, USA, Dezember 2011. doi:10.1109/IEDM.2011.6131652.
- [12] T. S. Böске, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder, und U. Böttger. „Ferroelectricity in hafnium oxide thin films”. *Applied Physics Letters*, 99(10):102903, 2011. doi:10.1063/1.3634052.
- [13] S. J. Kim, J. Mohan, S. R. Summerfelt, und J. Kim. „Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films: A Review of Recent Advances”. *JOM*, September 2018. doi:10.1007/s11837-018-3140-5.
- [14] S. Beyer, S. Dunkel, M. Trentzsch, J. Muller, A. Hellmich, D. Utess, J. Paul, D. Kleimaier, J. Pellerin, S. Muller, J. Ocker, A. Benoist, H. Zhou, M. Mennenga, M. Schuster, F. Tassan, M. Noack, A. Pourkeramati, F. Muller, M. Lederer, T. Ali, R. Hoffmann, T. Kampfe, K. Seidel, H. Mulaosmanovic, E. T. Breyer, T. Mikolajick, und S. Slesazek. „FeFET: A versatile CMOS compatible device with game-changing potential”. In *2020 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Dresden, Germany, Mai 2020. doi:10.1109/IMW48823.2020.9108150.
- [15] M. H. Lee, P.-G. Chen, C. Liu, K.-Y. Chu, C.-C. Cheng, M.-J. Xie, S.-N. Liu, J.-W. Lee, S.-J. Huang, M.-H. Liao, M. Tang, K.-S. Li, und M.-C. Chen. „Prospects for ferroelectric HfZrOx FETs with experimentally CET=0.98nm, SSfor=42mV/dec, SSrev=28mV/dec, switch-off 0.2V, and hysteresis-free strategies”. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Washington, DC, USA, Dezember 2015. doi:10.1109/IEDM.2015.7409759.
- [16] T.-Y. Wu, T.-S. Chang, H.-Y. Lee, S.-S. Sheu, W.-C. Lo, T.-H. Hou, H.-H. Huang, Y.-H. Chu, C.-C. Chang, M.-H. Wu, C.-H. Hsu, C.-T. Wu, M.-C. Wu, und W.-W. Wu. „Sub-nA Low-Current HZO Ferroelectric Tunnel Junction for High-Performance and Accurate Deep Learning Acceleration”. In *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, Dezember 2019. doi:10.1109/IEDM19573.2019.8993565.
- [17] X. Tian und A. Toriumi. „New opportunity of ferroelectric tunnel junction memory with ultrathin HfO₂-based oxides”. In *2017 IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM)*, Toyama, Japan, Februar 2017. doi:10.1109/EDTM.2017.7947507.
- [18] R. M. Wallace. „Dielectric Materials for Microelectronics”. In S. Kasap und P. Capper, editors, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer International Publishing, Cham, 2017. ISBN 978-3-319-48931-5 978-3-319-48933-9.
- [19] J. Robertson. „High dielectric constant oxides”. *The European Physical Journal Applied Physics*, 28(3):265–291, Dezember 2004. doi:10.1051/epjap:2004206.
-

-
- [20] J. Valasek. „Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt”. *Physical Review*, 17 (4):475–481, April 1921. doi:10.1103/PhysRev.17.475.
- [21] R. Resta und D. Vanderbilt. „Theory of Polarization: A Modern Approach”. In *Physics of Ferroelectrics*, Band 105. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-34590-9. URL http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-34591-6_2.
- [22] A. Devonshire. „XCVI. Theory of barium titanate: Part I”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40(309):1040–1063, Oktober 1949. doi:10.1080/14786444908561372.
- [23] P. Chandra und P. B. Littlewood. „A Landau Primer for Ferroelectrics”. In *Physics of Ferroelectrics*, Band 105, Seiten 69–116. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-34590-9. doi:10.1007/978-3-540-34591-6_3. URL http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-34591-6_3. Series Title: Topics in Applied Physics.
- [24] G. H. Haertling. „Ferroelectric Ceramics: History and Technology”. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4):797–818, April 1999. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
- [25] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, und L. Tisza. „High dielectric constant ceramics”. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(11):1097–1109, November 1946. doi:10.1021/ie50443a009.
- [26] G. Shirane, K. Suzuki, und A. Takeda. „Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ (II) X-ray Study”. *Journal of the Physical Society of Japan*, 7(1):12–18, Januar 1952. doi:10.1143/JPSJ.7.12.
- [27] G. H. Haertling und C. E. Land. „Hot-Pressed (Pb,Lu)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications”. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(1):1–11, Januar 1971. doi:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12105.x-i1.
- [28] D. Bondurant. „Ferroelectronic ram memory family for critical data storage”. *Ferroelectrics*, 112(1):273–282, Dezember 1990. doi:10.1080/00150199008008233.
- [29] H. J. Lee, G. W. Hwang, K. Lee, G. H. Kim, und C. S. Hwang. „Atomic layer deposition of PbTiO₃ and its component oxide films”. In *2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, Nara, Japan, Mai 2007. doi:10.1109/ISAF.2007.4393198. ISSN: 1099-4734.
- [30] J. Pérez de la Cruz, E. Joanni, P. M. Vilarinho, und A. L. Kholkin. „Thickness effect on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films”. *Journal of Applied Physics*, 108(11):114106, Dezember 2010. doi:10.1063/1.3514170.
- [31] M. Pešić, S. Knebel, M. Geyer, S. Schmelzer, U. Böttger, N. Kolomiets, V. V. Afanas’ev, K. Cho, C. Jung, J. Chang, H. Lim, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Low leakage

-
- ZrO₂ based capacitors for sub 20 nm dynamic random access memory technology nodes”. *Journal of Applied Physics*, 119(6):064101, Februar 2016. doi:10.1063/1.4941537.
- [32] K. Cho, T. Mikolajick, M. Pesic, S. Knebel, C. Jung, J. Chang, H. Lim, N. Kolomiiets, V. V. Afanas’ev, und U. Schroeder. „Schottky barrier height engineering for next generation DRAM capacitors”. In *EUROSOI-ULIS 2015: 2015 Joint International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon*, Bologna, Januar 2015. doi:10.1109/ULIS.2015.7063790.
- [33] A. Toriumi, K. Kita, K. Tomida, und Y. Yamamoto. „Doped HfO₂ for Higher-k Dielectrics”. In *ECS Transactions*, Band 1, Los Angeles, California, 2006. doi:10.1149/1.2209268.
- [34] E. H. Kisi, 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, September 1989. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06322.x.
- [35] X. Sang, E. D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, und J. M. LeBeau. „On the structural origins of ferroelectricity in HfO₂ thin films”. *Applied Physics Letters*, 106(16):162905, April 2015. doi:10.1063/1.4919135.
- [36] E. Yurchuk, 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, April 2013. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.125.
- [37] P. D. Lomenzo, P. Zhao, Q. Takmeel, S. Moghaddam, T. Nishida, M. Nelson, C. M. Fancher, E. D. Grimley, X. Sang, J. M. LeBeau, und J. L. Jones. „Ferroelectric phenomena in Si-doped HfO₂ thin films with TiN and Ir electrodes”. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 32(3):03D123, Mai 2014. doi:10.1116/1.4873323.
- [38] P. D. Lomenzo, Q. Takmeel, C. Zhou, C. M. Fancher, E. Lambers, N. G. Rudawski, J. L. Jones, S. Moghaddam, und T. Nishida. „TaN interface properties and electric field cycling effects on ferroelectric Si-doped HfO₂ thin films”. *Journal of Applied Physics*, 117(13):134105, April 2015. doi:10.1063/1.4916715.
- [39] R. Materlik, C. Künneth, und A. Kersch. „The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model”. *Journal of Applied Physics*, 117(13):134109, April 2015. doi:10.1063/1.4916707.
- [40] T. Schenk. *Formation of Ferroelectricity in Hafnium Oxide Based Thin Films*. Dissertation, TU Dresden, Dresden, 2017.
- [41] M. Hoffmann, U. Schroeder, T. Schenk, T. Shimizu, H. Funakubo, O. Sakata, D. Pohl, M. Drescher, C. Adelman, R. Materlik, A. Kersch, und T. Mikolajick. „Stabilizing the
-

-
- ferroelectric phase in doped hafnium oxide”. *Journal of Applied Physics*, 118(7):072006, August 2015. doi:10.1063/1.4927805.
- [42] J. Müller, T. S. Böske, U. Schröder, S. Müller, D. Bräuhäus, U. Böttger, L. Frey, und T. Mikolajick. „Ferroelectricity in Simple Binary ZrO₂ and HfO₂”. *Nano Letters*, 12(8): 4318–4323, August 2012. doi:10.1021/nl302049k.
- [43] U. Schroeder, E. Yurchuk, J. Müller, D. Martin, T. Schenk, P. Polakowski, C. Adelman, M. I. Popovici, S. V. Kalinin, und T. Mikolajick. „Impact of different dopants on the switching properties of ferroelectric hafniumoxide”. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(8S1):08LE02, August 2014. doi:10.7567/JJAP.53.08LE02.
- [44] T. Mittmann, F. P. Fengler, C. Richter, M. H. Park, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Optimizing process conditions for improved Hf_{1-x}Zr_xO₂ ferroelectric capacitor performance”. *Microelectronic Engineering*, 178:48–51, Juni 2017. doi:10.1016/j.mee.2017.04.031.
- [45] M. H. Park, H. Joon Kim, Y. Jin Kim, W. Lee, T. Moon, und C. Seong Hwang. „Evolution of phases and ferroelectric properties of thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films according to the thickness and annealing temperature”. *Applied Physics Letters*, 102(24):242905, Juni 2013. doi:10.1063/1.4811483.
- [46] D. A. Buck. „Ferroelectrics for Digital Information Storage and Switching”. Technical report, M.I.T. Digital Computer Laboratory, 1952.
- [47] J. R. Anderson. „Ferroelectric materials as storage elements for digital computers and switching systems”. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics*, 71(6):395–401, 1953. doi:10.1109/TCE.1953.6371953.
- [48] S. Summerfelt, T. Moise, K. Udayakumar, K. Boku, K. Remack, J. Rodriguez, J. Gerttas, H. McAdams, S. Madan, J. Eliason, J. Groat, D. Kim, P. Staubs, M. Depner, und R. Bailey. „High-Density 8Mb 1T-1C Ferroelectric Random Access Memory Embedded Within a Low-Power 130nm Logic Process”. In *2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, Nara-city, Japan, Mai 2007. doi:10.1109/ISAF.2007.4393151. ISSN: 1099-4734.
- [49] June-Mo Koo, Ji-Eun Lim, Dong-Chul Yoo, Soon-Oh Park, Hee-Suk Kim, Hee Han, Sunggi Baik, Jae-Young Choi, Yong Jun Park, Youngsoo Park, Bum-Seok Seo, Sukpil Kim, Sangmin Shin, Jung-Hyun Lee, Hionsuck Baik, Jang-Ho Lee, Jun Ho Lee, und Byoung-Jae Bae. „Fabrication of 3D trench PZT capacitors for 256Mbit FRAM device application”. In *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest.*, Washington, DC, 2005. doi:10.1109/IEDM.2005.1609345.
- [50] S. J. Kim, J. Mohan, H. S. Kim, J. Lee, C. D. Young, L. Colombo, S. R. Summerfelt, T. San, und J. Kim. „Low-voltage operation and high endurance of 5-nm ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ capacitors”. *Applied Physics Letters*, 113(18):182903, Oktober 2018. doi:10.1063/1.5052012.
-

-
- [51] C. Zacharaki, P. Tsipas, S. Chaitoglou, S. Fragkos, M. Axiotis, A. Lagoyiannis, R. Negrea, L. Pintilie, und A. Dimoulas. „Very large remanent polarization in ferroelectric Hf_{1-x}Zr_xO₂ grown on Ge substrates by plasma assisted atomic oxygen deposition”. *Applied Physics Letters*, 114(11):112901, März 2019. doi:10.1063/1.5090036.
- [52] K. Florent, S. Lavizzari, L. Di Piazza, M. Popovici, E. Vecchio, G. Potoms, G. Groeseneken, und J. Van IHoudt. „First demonstration of vertically stacked ferroelectric Al doped HfO₂ devices for NAND applications”. In *2017 Symposium on VLSI Technology*, Kyoto, Japan, Juni 2017. doi:10.23919/VLSIT.2017.7998162.
- [53] T. Francois, C. Pellissier, S. Slesazeck, V. Havel, C. Richter, A. Makosiej, B. Giraud, E. T. Breyer, M. Materano, P. Chiquet, M. Bocquet, L. Grenouillet, E. Nowak, U. Schroeder, F. Gaillard, J. Coignus, P. Blaise, C. Carabasse, N. Vaxelaire, T. Magis, F. Aussenac, und V. Loup. „Demonstration of BEOL-compatible ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ scaled FeRAM co-integrated with 130nm CMOS for embedded NVM applications”. In *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, Dezember 2019. doi:10.1109/IEDM19573.2019.8993485.
- [54] L. Grenouillet, T. Francois, J. Coignus, N. Vaxelaire, C. Carabasse, F. Triozon, C. Richter, U. Schroeder, und E. Nowak. „Performance assessment of BEOL-integrated HfO₂-based ferroelectric capacitors for FeRAM memory arrays”. In *2020 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW)*, Honolulu, HI, USA, Juni 2020. doi:10.1109/SNW50361.2020.9131648.
- [55] J. Müller, P. Polakowski, S. Müller, und T. Mikolajick. „Ferroelectric Hafnium Oxide Based Materials and Devices: Assessment of Current Status and Future Prospects”. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(5):N30–N35, 2015. doi:10.1149/2.0081505jss.
- [56] J. Müller, 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. Schroeder, und T. Mikolajick. „Ferroelectricity in HfO₂ enables nonvolatile data storage in 28 nm HKMG”. In *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, Honolulu, HI, USA, Juni 2012. doi:10.1109/VLSIT.2012.6242443.
- [57] G. Bersuker, J. H. Sim, C. S. Park, C. D. Young, S. V. Nadkarni, R. Choi, und B. H. Lee. „Mechanism of Electron Trapping and Characteristics of Traps in HfO₂ Gate Stacks”. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 7(1):138–145, März 2007. doi:10.1109/TDMR.2007.897532.
- [58] A. Kerber, E. Cartier, L. Pantisano, M. Rosmeulen, R. Degraeve, T. Kauerauf, G. Groeseneken, H. Maes, und U. Schwalke. „Characterization of the Vt-instability in SiO₂-HfO₂ gate dielectrics”. In *2003 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings, 2003. 41st Annual.*, Dallas, TX, USA, 2003. doi:10.1109/RELPHY.2003.1197718.
- [59] A. L. Esaki, R. B. Laibowitz, und P. J. Stiles. „Polar Switch”. *IBM Tech. Discl. Bull.*, 13 (2161), 1971.

-
- [60] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, und R. Waser. „Size Effects on Polarization in Epitaxial Ferroelectric Films and the Concept of Ferroelectric Tunnel Junctions Including First Results”. *MRS Proceedings*, 688:C6.5.1, 2001. doi:10.1557/PROC-688-C6.5.1.
- [61] J. Rodriguez Contreras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, C. Buchal, und N. A. Pertsev. „Resistive switching in metal–ferroelectric–metal junctions”. *Applied Physics Letters*, 83: 4595–4597, Dezember 2003. doi:10.1063/1.1627944.
- [62] M. Y. Zhuravlev, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, und E. Y. Tsymbal. „Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions”. *Physical Review Letters*, 94(24), Juni 2005. doi:10.1103/PhysRevLett.94.246802.
- [63] S. Fujii, Y. Kamimuta, T. Ino, Y. Nakasaki, R. Takaishi, und M. Saitoh. „First demonstration and performance improvement of ferroelectric HfO₂-based resistive switch with low operation current and intrinsic diode property”. In *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology*, Honolulu, HI, USA, Juni 2016. doi:10.1109/VLSIT.2016.7573413.
- [64] B. Max, M. Hoffmann, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Ferroelectric Tunnel Junctions based on Ferroelectric-Dielectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ Capacitor Stacks”. In *2018 48th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Dresden, Germany, September 2018. doi:10.1109/ESSDERC.2018.8486882.
- [65] R. Berdan, T. Marukame, K. Ota, M. Yamaguchi, M. Saitoh, S. Fujii, J. Deguchi, und Y. Nishi. „Low-power linear computation using nonlinear ferroelectric tunnel junction memristors”. *Nature Electronics*, 3(5):259–266, Mai 2020. doi:10.1038/s41928-020-0405-0.
- [66] A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, und A. Zlatkin. „Two-dimensional ferroelectric films”. *Nature*, 391(6670):874–877, Februar 1998. doi:10.1038/36069.
- [67] D. D. Fong. „Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films”. *Science*, 304(5677):1650–1653, Juni 2004. doi:10.1126/science.1098252.
- [68] J. Frenkel. „On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors”. *Physical Review*, 36(11):1604–1618, Dezember 1930. doi:10.1103/PhysRev.36.1604.
- [69] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, und R. Waser. „Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions”. *Physical Review B*, 72(12), September 2005. doi:10.1103/PhysRevB.72.125341.
- [70] J. Junquera und P. Ghosez. „Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films”. *Nature*, 422(6931):506–509, April 2003. doi:10.1038/nature01501.
- [71] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 4th edition, 2013. ISBN 978-3-486-71301-5.

-
- [72] D. I. Bilc, F. D. Novaes, J. Íñiguez, P. Ordejón, und P. Ghosez. „Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions with Symmetric Electrodes”. *ACS Nano*, 6(2):1473–1478, Februar 2012. doi:10.1021/nn2043324.
- [73] J. G. Simmons. „Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film”. *Journal of Applied Physics*, 34(6):1793–1803, Juni 1963. doi:10.1063/1.1702682.
- [74] E. Y. Tsybmal und H. Kohlstedt. „Tunneling Across a Ferroelectric”. *Science*, 313(5784): 181–183, Juli 2006. doi:10.1126/science.1126230.
- [75] C. Richter, T. Schenk, M. H. Park, F. A. Tschardtke, E. D. Grimley, J. M. LeBeau, C. Zhou, C. M. Fancher, J. L. Jones, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Si Doped Hafnium Oxide-A “Fragile” Ferroelectric System”. *Advanced Electronic Materials*, 3(10):1700131, August 2017. doi:10.1002/aelm.201700131.
- [76] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, T. Schenk, W. Lee, K. D. Kim, F. P. G. Fengler, T. Mikolajick, U. Schroeder, und C. S. Hwang. „Surface and grain boundary energy as the key enabler of ferroelectricity in nanoscale hafnia-zirconia: a comparison of model and experiment”. *Nanoscale*, 9(28):9973–9986, 2017. doi:10.1039/C7NR02121F.
- [77] A. Chernikova, M. Kozodaev, A. Markeev, D. Negrov, M. Spiridonov, S. Zarubin, O. Bak, P. Buragohain, H. Lu, E. Suvorova, A. Gruverman, und A. Zenkevich. „Ultrathin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Films on Si”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(11):7232–7237, März 2016. doi:10.1021/acsami.5b11653.
- [78] A. Chouprik, A. Chernikova, A. Markeev, V. Mikheev, D. Negrov, M. Spiridonov, S. Zarubin, und A. Zenkevich. „Electron transport across ultrathin ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films on Si”. *Microelectronic Engineering*, Mai 2017. doi:10.1016/j.mee.2017.05.028.
- [79] M. Kobayashi, Y. Tagawa, F. Mo, T. Saraya, und T. Hiramoto. „Ferroelectric HfO₂ Tunnel Junction Memory with High TER and Multi-level Operation Featuring Metal Replacement Process”. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2018. doi:10.1109/JEDS.2018.2885932.
- [80] F. Ambriz-Vargas, G. Kolhatkar, M. Broyer, A. Hadj-Youssef, R. Nouar, A. Sarkissian, R. Thomas, C. Gomez-Yáñez, M. A. Gauthier, und A. Ruediger. „A Complementary Metal Oxide Semiconductor Process-Compatible Ferroelectric Tunnel Junction”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(15):13262–13268, April 2017. doi:10.1021/acsami.6b16173.
- [81] F. Ambriz-Vargas, G. Kolhatkar, R. Thomas, R. Nouar, A. Sarkissian, C. Gomez-Yáñez, M. A. Gauthier, und A. Ruediger. „Tunneling electroresistance effect in a Pt/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Pt structure”. *Applied Physics Letters*, 110(9):093106, 2017. doi:10.1063/1.4977028.
-

-
- [82] S. S. Cheema, D. Kwon, N. Shanker, R. dos Reis, S.-L. Hsu, J. Xiao, H. Zhang, R. Wagner, A. Datar, M. R. McCarter, C. R. Serrao, A. K. Yadav, G. Karbasian, C.-H. Hsu, A. J. Tan, L.-C. Wang, V. Thakare, X. Zhang, A. Mehta, E. Karapetrova, R. V. Chopdekar, P. Shafer, E. Arenholz, C. Hu, R. Proksch, R. Ramesh, J. Ciston, and S. Salahuddin. „Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon”. *Nature*, 580(7804): 478–482, April 2020. doi:10.1038/s41586-020-2208-x.
- [83] N. Shanker, C.-H. Hsu, A. Datar, J. Bae, D. Kwon, and S. Salahuddin. „One nanometer HfO₂-based ferroelectric tunnel junctions on silicon”. *arXiv:2007.06182 [cond-mat, physics:physics]*, Juli 2020. arXiv: 2007.06182.
- [84] M. Y. Zhuravlev, Y. Wang, S. Maekawa, and E. Y. Tsymbal. „Tunneling electroresistance in ferroelectric tunnel junctions with a composite barrier”. *Applied Physics Letters*, 95(5): 052902, 2009. doi:10.1063/1.3195075.
- [85] R. Meyer, J. R. Contreras, A. Petraru, and H. Kohlstedt. „On a Novel Ferro Resistive Random Access Memory (FRRAM): Basic Model and First Experiments”. *Integrated Ferroelectrics*, 64(1):77–88, Januar 2004. doi:10.1080/10584580490893655.
- [86] A. Sommerfeld. „Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik”. *Zeitschrift für Physik*, 47(1-2):1–32, Januar 1928. doi:10.1007/BF01391052.
- [87] A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter. „Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters”. *Journal of Applied Physics*, 78(4):2623–2630, August 1995. doi:10.1063/1.360122.
- [88] M. Stengel und N. A. Spaldin. „Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors”. *Nature*, 443(7112):679–682, Oktober 2006. doi:10.1038/nature05148.
- [89] R. Southwick und W. Knowlton. „Stacked Dual-Oxide MOS Energy Band Diagram Visual Representation Program”. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 6(2): 136–145, Juni 2006. doi:10.1109/TDMR.2006.876971.
- [90] R. Southwick, A. Sup, A. Jain, und W. B. Knowlton. „An Interactive Simulation Tool for Complex Multilayer Dielectric Devices”. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 11(2):236–243, Juni 2011. doi:10.1109/TDMR.2011.2129593.
- [91] R. Southwick, A. Sup, A. Jain, B. Knowlton, R. Thompson, und A. Benz. „Multi-Dielectric Energy Band Diagram Program”, Juni 2020. URL <https://www.boisestate.edu/nano/research-areas/multi-dielectric-energy-band-diagram-program/>.
- [92] A. Sawa. „Resistive switching in transition metal oxides”. *Materials Today*, 11(6):28–36, Juni 2008. doi:10.1016/S1369-7021(08)70119-6.
- [93] L. Chua. „Memristor-The missing circuit element”. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 18(5):507–519, 1971. doi:10.1109/TCT.1971.1083337.

-
- [94] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, und R. S. Williams. „The missing memristor found”. *Nature*, 453(7191):80–83, Mai 2008. doi:10.1038/nature06932.
- [95] E. Lim und R. Ismail. „Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey”. *Electronics*, 4(3):586–613, September 2015. doi:10.3390/electronics4030586.
- [96] D. Ielmini, R. Bruchhaus, und R. Waser. „Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections”. *Phase Transitions*, 84(7):570–602, Juli 2011. doi:10.1080/01411594.2011.561478.
- [97] L. Goux, P. Czarnecki, Y. Y. Chen, L. Pantisano, X. P. Wang, R. Degraeve, B. Goveanu, M. Jurczak, D. J. Wouters, und L. Altimime. „Evidences of oxygen-mediated resistive-switching mechanism in TiN/HfO₂/Pt cells”. *Applied Physics Letters*, 97(24):243509, Dezember 2010. doi:10.1063/1.3527086.
- [98] R. Han, P. Huang, Y. Zhao, Z. Chen, L. Liu, X. Liu, und J. Kang. „Demonstration of Logic Operations in High-Performance RRAM Crossbar Array Fabricated by Atomic Layer Deposition Technique”. *Nanoscale Research Letters*, 12(1):37, Dezember 2017. doi:10.1186/s11671-016-1807-9.
- [99] W. Weinreich, A. Shariq, K. Seidel, J. Sundqvist, A. Paskaleva, M. Lemberger, und A. J. Bauer. „Detailed leakage current analysis of metal–insulator–metal capacitors with ZrO₂, ZrO₂/SiO₂/ZrO₂, and ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂ as dielectric and TiN electrodes”. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(1):01A109, Januar 2013. doi:10.1116/1.4768791.
- [100] B. Max, M. Pešić, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Interplay between ferroelectric and resistive switching in doped crystalline HfO₂”. *Journal of Applied Physics*, 123(13):134102, April 2018. doi:10.1063/1.5015985.
- [101] H. Mähne, L. Berger, D. Martin, V. Klemm, S. Slesazeck, S. Jakschik, D. Rafaja, und T. Mikolajick. „Filamentary resistive switching in amorphous and polycrystalline Nb₂O₅ thin films”. *Solid-State Electronics*, 72:73–77, Juni 2012. doi:10.1016/j.sse.2012.01.005.
- [102] H. Mähne, S. Slesazeck, S. Jakschik, I. Dirnstorfer, und T. Mikolajick. „The influence of crystallinity on the resistive switching behavior of TiO₂”. *Microelectronic Engineering*, 88(7):1148–1151, Juli 2011. doi:10.1016/j.mee.2011.03.030.
- [103] T. Bertaud, D. Walczyk, C. Walczyk, S. Kubotsch, M. Sowinska, T. Schroeder, C. Wenger, C. Vallée, P. Gonon, C. Mannequin, V. Jousseau, und H. Grampeix. „Resistive switching of HfO₂-based Metal–Insulator–Metal diodes: Impact of the top electrode material”. *Thin Solid Films*, 520(14):4551–4555, Mai 2012. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.183.

-
- [104] F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis, und D. Ielmini. „Complementary switching in metal oxides: Toward diode-less crossbar RRAMs”. In *2011 International Electron Devices Meeting*, Washington, DC, USA, Dezember 2011. doi:10.1109/IEDM.2011.6131647.
- [105] H. Mahne, H. Wylezich, S. Slesazek, T. Mikolajick, J. Vesely, V. Klemm, und D. Rafaja. „Room temperature fabricated NbOx/Nb2O5 memory switching device with threshold switching effect”. In *2013 5th IEEE International Memory Workshop*, Monterey, CA, USA, Mai 2013. doi:10.1109/IMW.2013.6582127.
- [106] R. Cao, Y. Wang, S. Zhao, Y. Yang, X. Zhao, W. Wang, X. Zhang, H. Lv, Q. Liu, und M. Liu. „Effects of Capping Electrode on Ferroelectric Properties of Hf0.5Zr0.5O2 Thin Films”. *IEEE Electron Device Letters*, 2018. doi:10.1109/LED.2018.2846570.
- [107] M. Pesic, F. P. G. Fengler, S. Slesazek, U. Schroeder, T. Mikolajick, L. Larcher, und A. Padovani. „Root cause of degradation in novel HfO2-based ferroelectric memories”. In *2016 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, Pasadena, CA, USA, April 2016. doi:10.1109/IRPS.2016.7574619.
- [108] U. Schroeder, M. Pesic, T. Schenk, H. Mulaosmanovic, S. Slesazek, J. Ocker, C. Richter, E. Yurchuk, K. Khullar, J. Muller, P. Polakowski, E. D. Grimley, J. M. LeBeau, S. Flachowsky, S. Jansen, S. Kolodinski, R. van Bentum, A. Kersch, C. Kunneth, und T. Mikolajick. „Impact of field cycling on HfO2 based non-volatile memory devices”. In *2016 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Lausanne, Switzerland, September 2016. doi:10.1109/ESSDERC.2016.7599662.
- [109] P. D. Lomenzo, Q. Takmeel, C. M. Fancher, C. Zhou, N. G. Rudawski, S. Moghadam, J. L. Jones, und T. Nishida. „Ferroelectric Si-Doped HfO2 Device Properties on Highly Doped Germanium”. *IEEE Electron Device Letters*, 36(8):766–768, August 2015. doi:10.1109/LED.2015.2445352.
- [110] T. Schenk, S. Mueller, U. Schroeder, R. Materlik, A. Kersch, M. Popovici, C. Adelman, S. Van Elshocht, und T. Mikolajick. „Strontium doped hafnium oxide thin films: Wide process window for ferroelectric memories”. In *2013 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Bucharest, September 2013. doi:10.1109/ESSDERC.2013.6818868.
- [111] H. Wylezich. *Integration und Charakterisierung resistiv schaltbarer Speichermatrizen*. Dissertation, TU Dresden, Dresden, 2015.
- [112] S. U. Sharath, T. Bertaud, J. Kurian, E. Hildebrandt, C. Walczyk, P. Calka, P. Zaumseil, M. Sowinska, D. Walczyk, A. Gloskovskii, T. Schroeder, und L. Alff. „Towards forming-free resistive switching in oxygen engineered HfO2-x”. *Applied Physics Letters*, 104(6):063502, Februar 2014. doi:10.1063/1.4864653.
- [113] M. Sowinska, T. Bertaud, D. Walczyk, S. Thiess, M. A. Schubert, M. Lukosius, W. Drube, C. Walczyk, und T. Schroeder. „Hard x-ray photoelectron spectroscopy study of the

-
- electroforming in Ti/HfO₂-based resistive switching structures”. *Applied Physics Letters*, 100(23):233509, Juni 2012. doi:10.1063/1.4728118.
- [114] P. Calka, E. Martinez, V. Delaye, D. Lafond, G. Audoit, D. Mariolle, N. Chevalier, H. Grampeix, C. Cagli, V. Jousseau, und C. Guedj. „Chemical and structural properties of conducting nanofilaments in TiN/HfO₂-based resistive switching structures”. *Nanotechnology*, 24(8):085706, März 2013. doi:10.1088/0957-4484/24/8/085706.
- [115] K. M. Kim, D. S. Jeong, und C. S. Hwang. „Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook”. *Nanotechnology*, 22(25):254002, Juni 2011. doi:10.1088/0957-4484/22/25/254002.
- [116] D. Ielmini. „Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling”. *Semiconductor Science and Technology*, 31(6):063002, Juni 2016. doi:10.1088/0268-1242/31/6/063002.
- [117] S. Brivio, J. Frascaroli, und S. Spiga. „Role of metal-oxide interfaces in the multiple resistance switching regimes of Pt/HfO₂/TiN devices”. *Applied Physics Letters*, 107(2):023504, Juli 2015. doi:10.1063/1.4926340.
- [118] B. Magyari-Köpe, L. Zhao, K. Kamiya, M. Y. Yang, M. Niwa, K. Shiraishi, und Y. Nishi. „The Interplay between Electronic and Ionic Transport in the Resistive Switching Process of Random Access Memory Devices”. *ECS Transactions*, 64(8):153–158, August 2014. doi:10.1149/06408.0153ecst.
- [119] S. Balatti, S. Ambrogio, D. C. Gilmer, und D. Ielmini. „Set Variability and Failure Induced by Complementary Switching in Bipolar RRAM”. *IEEE Electron Device Letters*, 34(7):861–863, Juli 2013. doi:10.1109/LED.2013.2261451.
- [120] A. Fantini, L. Goux, R. Degraeve, D. Wouters, N. Raghavan, G. Kar, A. Belmonte, Y.-Y. Chen, B. Govoreanu, und M. Jurczak. „Intrinsic switching variability in HfO₂ RRAM”. In *2013 5th IEEE International Memory Workshop*, Monterey, CA, USA, Mai 2013. doi:10.1109/IMW.2013.6582090.
- [121] C.-Y. Lin, S.-Y. Wang, D.-Y. Lee, und T.-Y. Tseng. „Electrical Properties and Fatigue Behaviors of ZrO₂ Resistive Switching Thin Films”. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(8):H615, 2008. doi:10.1149/1.2946430.
- [122] L. Goux, X. P. Wang, Y. Y. Chen, L. Pantisano, N. Jossart, B. Govoreanu, J. A. Kittl, M. Jurczak, L. Altimime, und D. J. Wouters. „Roles and Effects of TiN and Pt Electrodes in Resistive-Switching HfO₂ Systems”. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(6):H244, 2011. doi:10.1149/1.3575165.
- [123] L. Zhao, S. Clima, B. Magyari-Köpe, M. Jurczak, und Y. Nishi. „Ab initio modeling of oxygen-vacancy formation in doped-HfO_x RRAM: Effects of oxide phases, stoichio-
-

-
- metry, and dopant concentrations”. *Applied Physics Letters*, 107(1):013504, Juli 2015. doi:10.1063/1.4926337.
- [124] G. H. Baek, A. R. Lee, T. Y. Kim, H. S. Im, und J. P. Hong. „Oxide stoichiometry-controlled TaOx-based resistive switching behaviors”. *Applied Physics Letters*, 109(14):143502, Oktober 2016. doi:10.1063/1.4963884.
- [125] M. Schie, M. P. Müller, M. Salinga, R. Waser, und R. A. De Souza. „Ion migration in crystalline and amorphous HfOx”. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9):094508, März 2017. doi:10.1063/1.4977453.
- [126] N. Xu, B. Gao, L. Liu, B. Sun, X. Liu, R. Han, J. Kang, und B. Yu. „A unified physical model of switching behavior in oxide-based RRAM”. In *2008 Symposium on VLSI Technology*, Honolulu, HI, USA, Juni 2008. doi:10.1109/VLSIT.2008.4588578.
- [127] L. Goux, Y.-Y. Chen, L. Pantisano, X.-P. Wang, G. Groeseneken, M. Jurczak, und D. J. Wouters. „On the Gradual Unipolar and Bipolar Resistive Switching of TiN\HfO2\Pt Memory Systems”. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(6):G54, 2010. doi:10.1149/1.3373529.
- [128] A. Marchewka, B. Roesgen, K. Skaja, H. Du, C.-L. Jia, J. Mayer, V. Rana, R. Waser, und S. Menzel. „Nanoionic Resistive Switching Memories: On the Physical Nature of the Dynamic Reset Process”. *Advanced Electronic Materials*, 2(1):1500233, Januar 2016. doi:10.1002/aelm.201500233.
- [129] S. Starschich, S. Menzel, und U. Böttger. „Evidence for oxygen vacancies movement during wake-up in ferroelectric hafnium oxide”. *Applied Physics Letters*, 108(3):032903, Januar 2016. doi:10.1063/1.4940370.
- [130] T. Schenk, U. Schroeder, M. Pešić, M. Popovici, Y. V. Pershin, und T. Mikolajick. „Electric Field Cycling Behavior of Ferroelectric Hafnium Oxide”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(22):19744–19751, 2014. doi:10.1021/am504837r.
- [131] M. Pešić, F. P. G. Fengler, L. Larcher, A. Padovani, T. Schenk, E. D. Grimley, X. Sang, J. M. LeBeau, S. Slesazeck, U. Schroeder, und T. Mikolajick. „Physical Mechanisms behind the Field-Cycling Behavior of HfO2-Based Ferroelectric Capacitors”. *Advanced Functional Materials*, 26(25):4601–4612, Juli 2016. doi:10.1002/adfm.201600590.
- [132] M. Pešić, M. Hoffmann, C. Richter, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Nonvolatile Random Access Memory and Energy Storage Based on Antiferroelectric Like Hysteresis in ZrO2”. *Advanced Functional Materials*, 26(41):7486–7494, September 2016. doi:10.1002/adfm.201603182.
- [133] U. Schroeder, S. Mueller, J. Mueller, E. Yurchuk, D. Martin, C. Adelmann, T. Schloesser, R. van Bentum, und T. Mikolajick. „Hafnium Oxide Based CMOS Compatible Ferroelec-
-

-
- tric Materials”. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(4):N69–N72, Januar 2013. doi:10.1149/2.010304jss.
- [134] E. A. Miranda, C. Walczyk, C. Wenger, und T. Schroeder. „Model for the Resistive Switching Effect in HfO₂ MIM Structures Based on the Transmission Properties of Narrow Constrictions”. *IEEE Electron Device Letters*, 31(6):609–611, Juni 2010. doi:10.1109/LED.2010.2046310.
- [135] D. S. Jeong, H. Schroeder, und R. Waser. „Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO₂/Pt Stack”. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(8):G51, 2007. doi:10.1149/1.2742989.
- [136] K. M. Kim und C. S. Hwang. „The conical shape filament growth model in unipolar resistance switching of TiO₂ thin film”. *Applied Physics Letters*, 94(12):122109, März 2009. doi:10.1063/1.3108088.
- [137] W. Kim, S. Menzel, D. J. Wouters, R. Waser, und V. Rana. „3-Bit Multilevel Switching by Deep Reset Phenomenon in Pt/W/TaO_x/Pt-ReRAM Devices”. *IEEE Electron Device Letters*, 37(5):564–567, Mai 2016. doi:10.1109/LED.2016.2542879.
- [138] B. Magyari-Kope, L. Zhao, Y. Nishi, K. Kamiya, M. Y. Yang, und K. Shiraishi. „Ab initio modeling of resistive switching mechanism in binary metal oxides”. In *2014 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, Melbourne VIC, Australia, Juni 2014. doi:10.1109/ISCAS.2014.6865561.
- [139] A. Schönhals, A. Kindsmuller, C. La Torre, H. Zhang, S. Hoffmann-Eifert, S. Menzel, R. Waser, und D. J. Wouters. „Overcoming the RESET Limitation in Tantalum Oxide-Based ReRAM Using an Oxygen-Blocking Layer”. In *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, CA, USA, Mai 2017. doi:10.1109/IMW.2017.7939096.
- [140] H. Mulaosmanovic, J. Ocker, S. Mueller, U. Schroeder, J. Müller, P. Polakowski, S. Flachowsky, R. van Bentum, T. Mikolajick, und S. Slesazek. „Switching kinetics in nanoscale hafnium oxide based ferroelectric field effect transistors”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4):3792–3798, Januar 2017. doi:10.1021/acsami.6b13866.
- [141] H. Mulaosmanovic, S. Slesazek, J. Ocker, M. Pesic, S. Muller, S. Flachowsky, J. Muller, P. Polakowski, J. Paul, S. Jansen, S. Kolodinski, C. Richter, S. Piontek, T. Schenk, A. Kersch, C. Kunneth, R. van Bentum, U. Schroeder, und T. Mikolajick. „Evidence of single domain switching in hafnium oxide based FeFETs: Enabler for multi-level FeFET memory cells”. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Washington, DC, Dezember 2015. doi:10.1109/IEDM.2015.7409777.
- [142] S. Kumar, Z. Wang, X. Huang, N. Kumari, N. Davila, J. P. Strachan, D. Vine, A. L. D. Kilcoyne, Y. Nishi, und R. S. Williams. „Oxygen migration during resistance switching and failure of hafnium oxide memristors”. *Applied Physics Letters*, 110(10):103503, März 2017. doi:10.1063/1.4974535.
-

-
- [143] T. Schenk, M. Hoffmann, J. Ocker, M. Pešić, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Complex Internal Bias Fields in Ferroelectric Hafnium Oxide”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(36):20224–20233, September 2015. doi:10.1021/acsami.5b05773.
- [144] B. Max, M. Hoffmann, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Direct Correlation of Ferroelectric Properties and Memory Characteristics in Ferroelectric Tunnel Junctions”. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2019. doi:10.1109/JEDS.2019.2932138.
- [145] B. Max, M. Hoffmann, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Retention Characteristics of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂-Based Ferroelectric Tunnel Junctions”. In *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, CA, USA, Mai 2019. doi:10.1109/IMW.2019.8739765.
- [146] B. Max, M. Hoffmann, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Built-in bias fields for retention stabilisation in hafnia-based ferroelectric tunnel junctions”. *Electronics Letters*, 56(21): 1108–1110, Oktober 2020. doi:10.1049/el.2020.1529.
- [147] B. Max, M. Hoffmann, H. Mulaosmanovic, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Hafnia-Based Double-Layer Ferroelectric Tunnel Junctions as Artificial Synapses for Neuromorphic Computing”. *ACS Applied Electronic Materials*, November 2020. doi:10.1021/acsaelm.0c00832.
- [148] D. Lehninger, R. Olivo, T. Ali, M. Lederer, T. Kämpfe, C. Mart, K. Biedermann, K. Kühnel, L. Roy, M. Kalkani, und K. Seidel. „Back-End-of-Line Compatible Low Temperature Furnace Anneal for Ferroelectric Hafnium Zirconium Oxide Formation”. *physica status solidi (a)*, Januar 2020. doi:10.1002/pssa.201900840.
- [149] F. P. G. Fengler, M. Pesic, S. Starschich, T. Schneller, U. Bottger, T. Schenk, M. H. Park, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Comparison of hafnia and PZT based ferroelectrics for future non-volatile FRAM applications”. In *2016 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Lausanne, Switzerland, September 2016. doi:10.1109/ESSDERC.2016.7599663.
- [150] X.-Y. Zhang, C.-H. Hsu, S.-Y. Lien, W.-Y. Wu, S.-L. Ou, S.-Y. Chen, W. Huang, W.-Z. Zhu, F.-B. Xiong, und S. Zhang. „Temperature-Dependent HfO₂/Si Interface Structural Evolution and its Mechanism”. *Nanoscale Research Letters*, 14(1):83, Dezember 2019. doi:10.1186/s11671-019-2915-0.
- [151] H. Zhang, F. Li, und Q. Jia. „Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods”. *Ceramics International*, 35(3):1071–1075, April 2009. doi:10.1016/j.ceramint.2008.04.027.
- [152] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, Y. H. Lee, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun, und C. S. Hwang. „Study on the size effect in Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films thinner than 8 nm before and after wake-up field cycling”. *Applied Physics Letters*, 107(19):192907, November 2015. doi:10.1063/1.4935588.
-

-
- [153] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick, und C. S. Hwang. „Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO₂-Based Films”. *Advanced Materials*, 27(11):1811–1831, März 2015. doi:10.1002/adma.201404531.
- [154] F. P. G. Fengler, M. Pešić, S. Starschich, T. Schneller, C. Künneth, U. Böttger, H. Mulasmanovic, T. Schenk, M. H. Park, R. Nigon, P. Muralt, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Domain Pinning: Comparison of Hafnia and PZT Based Ferroelectrics”. *Advanced Electronic Materials*, 3(4):1600505, April 2017. doi:10.1002/aelm.201600505.
- [155] M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, M. H. Park, R. R. Khakimov, C. S. Hwang, und A. M. Markeev. „Mitigating wakeup effect and improving endurance of ferroelectric HfO₂-ZrO₂ thin films by careful La-doping”. *Journal of Applied Physics*, 125(3):034101, Januar 2019. doi:10.1063/1.5050700.
- [156] F.-C. Chiu. „A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films”. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014:1–18, 2014. doi:10.1155/2014/578168.
- [157] D. K. Simon, P. M. Jordan, T. Mikolajick, und I. Dirnstorfer. „On the Control of the Fixed Charge Densities in Al₂O₃-Based Silicon Surface Passivation Schemes”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(51):28215–28222, Dezember 2015. doi:10.1021/acsami.5b06606.
- [158] P. M. Jordan, D. K. Simon, T. Mikolajick, und I. Dirnstorfer. „Trapped charge densities in Al₂O₃-based silicon surface passivation layers”. *Journal of Applied Physics*, 119(21):215306, Juni 2016. doi:10.1063/1.4953141.
- [159] H. Morkoç. *Handbook of nitride semiconductors and devices Materials properties, physics and growth*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. ISBN 978-3-527-62846-9.
- [160] K. Kukli, M. Kemell, H. Castán, S. Dueñas, H. Seemen, M. Rähn, J. Link, R. Stern, M. Ritala, und M. Leskelä. „Atomic Layer Deposition and Properties of HfO₂-Al₂O₃ Nanolaminates”. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7(9):P501–P508, 2018. doi:10.1149/2.0261809jss.
- [161] S. J. Kim, D. Narayan, J.-G. Lee, J. Mohan, J. S. Lee, J. Lee, H. S. Kim, Y.-C. Byun, A. T. Lucero, C. D. Young, S. R. Summerfelt, T. San, L. Colombo, und J. Kim. „Large ferroelectric polarization of TiN/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN capacitors due to stress-induced crystallization at low thermal budget”. *Applied Physics Letters*, 111(24):242901, Dezember 2017. doi:10.1063/1.4995619.
- [162] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl, und J. W. Bartha. „Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films”. *Thin Solid Films*, 425(1-2):216–220, Februar 2003. doi:10.1016/S0040-6090(02)01262-2.

-
- [163] M. Hoffmann, B. Max, T. Mittmann, U. Schroeder, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Demonstration of High-speed Hysteresis-free Negative Capacitance in Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂”. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, Dezember 2018. doi:10.1109/IEDM.2018.8614677.
- [164] T. Schenk, E. Yurchuk, S. Mueller, U. Schroeder, S. Starschich, U. Böttger, und T. Mikolajick. „About the deformation of ferroelectric hystereses”. *Applied Physics Reviews*, 1(4): 041103, Dezember 2014. doi:10.1063/1.4902396.
- [165] F. P. G. Fengler, M. Hoffmann, S. Slesazek, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „On the relationship between field cycling and imprint in ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂”. *Journal of Applied Physics*, 123(20):204101, Mai 2018. doi:10.1063/1.5026424.
- [166] U. Robels, J. H. Calderwood, und G. Arlt. „Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: An electrostatic model”. *Journal of Applied Physics*, 77(8): 4002–4008, April 1995. doi:10.1063/1.359511.
- [167] J. F. Scott. „Ferroelectrics go bananas”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(2): 021001, Januar 2008. doi:10.1088/0953-8984/20/02/021001.
- [168] Z. J. Ma, T. J. Zhang, R. K. Pan, M. G. Duan, und M. He. „Optimal dielectric thickness for ferroelectric tunnel junctions with a composite barrier”. *Journal of Applied Physics*, 111(7):074311, April 2012. doi:10.1063/1.3700245.
- [169] D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, V. A. Pustovarov, O. M. Orlov, A. G. Chernikova, A. M. Markeev, S. Slesazek, U. Schroeder, T. Mikolajick, und G. Y. Krasnikov. „Identification of the nature of traps involved in the field cycling of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂-based ferroelectric thin films”. *Acta Materialia*, 166:47–55, März 2019. doi:10.1016/j.actamat.2018.12.008.
- [170] K. D. Kim, Y. J. Kim, M. H. Park, H. W. Park, Y. J. Kwon, Y. B. Lee, H. J. Kim, T. Moon, Y. H. Lee, S. D. Hyun, B. S. Kim, und C. S. Hwang. „Transient Negative Capacitance Effect in Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃/Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂ Bilayer Thin Film”. *Advanced Functional Materials*, 29(17):1808228, April 2019. doi:10.1002/adfm.201808228.
- [171] Y. J. Kim, H. Yamada, T. Moon, Y. J. Kwon, C. H. An, H. J. Kim, K. D. Kim, Y. H. Lee, S. D. Hyun, M. H. Park, und C. S. Hwang. „Time-Dependent Negative Capacitance Effects in Al₂O₃/BaTiO₃ Bilayers”. *Nano Letters*, 16(7):4375–4381, Juli 2016. doi:10.1021/acs.nanolett.6b01480.
- [172] M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, M. Herzig, T. Mittmann, B. Max, U. Schroeder, R. Negrea, P. Lucian, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Unveiling the double-well energy landscape in a ferroelectric layer”. *Nature*, 565(7740):464–467, Januar 2019. doi:10.1038/s41586-018-0854-z.

-
- [173] J. Müller, T. S. Boscke, 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. Schlosser, R. Boschke, R. van Bentum, U. Schroeder, und T. Mikolajick. „Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories”. In *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*, Washington, DC, USA, Dezember 2013. doi:10.1109/IEDM.2013.6724605.
- [174] K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, M. Lanza, und G. Bersuker. „Grain boundary mediated leakage current in polycrystalline HfO₂ films”. *Microelectronic Engineering*, 88(7):1272–1275, Juli 2011. doi:10.1016/j.mee.2011.03.024.
- [175] C. Walczyk, C. Wenger, R. Sohal, M. Lukosius, A. Fox, J. Dąbrowski, D. Wolansky, B. Tilk, H.-J. Müssig, und T. Schroeder. „Pulse-induced low-power resistive switching in HfO₂ metal-insulator-metal diodes for nonvolatile memory applications”. *Journal of Applied Physics*, 105(11):114103, Juni 2009. doi:10.1063/1.3139282.
- [176] S. Boyn, V. Garcia, S. Fusil, C. Carrétéro, K. Garcia, S. Xavier, S. Collin, C. Deranlot, M. Bibes, und A. Barthélémy. „Engineering ferroelectric tunnel junctions through potential profile shaping”. *APL Materials*, 3(6):061101, Juni 2015. doi:10.1063/1.4922769.
- [177] Z. Wen und D. Wu. „Ferroelectric Tunnel Junctions: Modulations on the Potential Barrier”. *Adv. Mater.*, Seite 19, 2019.
- [178] P. D. Lomenzo, S. Slesazeck, M. Hoffmann, T. Mikolajick, U. Schroeder, B. Max, und T. Mikolajick. „Ferroelectric Hf_{1-x}Zr_xO₂ memories: device reliability and depolarization fields”. In *2019 19th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS)*, Durham, NC, USA, Oktober 2019. doi:10.1109/NVMTS47818.2019.9043368.
- [179] Y. Goh und S. Jeon. „The effect of the bottom electrode on ferroelectric tunnel junctions based on CMOS-compatible HfO₂”. *Nanotechnology*, 29(33):335201, August 2018. doi:10.1088/1361-6528/aac6b3.
- [180] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy, und M. Bibes. „Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states”. *Nature*, 460(7251):81–84, Juli 2009. doi:10.1038/nature08128.
- [181] H. Schroeder, V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, und R. Waser. „Voltage-time dilemma of pure electronic mechanisms in resistive switching memory cells”. *Journal of Applied Physics*, 107(5):054517, März 2010. doi:10.1063/1.3319591.
- [182] R. Waser, editor. *Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 3 edition, 2012. ISBN 978-3-527-40927-3.
- [183] K. Prall. „Benchmarking and Metrics for Emerging Memory”. In *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, CA, USA, Mai 2017. doi:10.1109/IMW.2017.7939072.

-
- [184] J. Müller, T. S. Böске, U. Schröder, R. Hoffmann, T. Mikolajick, und L. Frey. „Nanosecond Polarization Switching and Long Retention in a Novel MFIS-FET Based on Ferroelectric HfO₂”. *IEEE Electron Device Letters*, 33(2):185–187, Februar 2012. doi:10.1109/LED.2011.2177435.
- [185] W. J. Merz. „Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals”. *Physical Review*, 95(3):690–698, August 1954. doi:10.1103/PhysRev.95.690.
- [186] V. Shur, E. Romyantsev, und S. Makarov. „Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics”. *Journal of Applied Physics*, 84(1):445–451, Juli 1998. doi:10.1063/1.368047.
- [187] A. K. Tagantsev, 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, Dezember 2002. doi:10.1103/PhysRevB.66.214109.
- [188] H. Mulaosmanovic, E. T. Breyer, T. Mikolajick, und S. Slesazeck. „Switching and Charge Trapping in HfO₂-based Ferroelectric FETs: An Overview and Potential Applications”. In *2020 4th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM)*, Penang, Malaysia, April 2020. doi:10.1109/EDTM47692.2020.9118005.
- [189] J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, und W. F. Oliver. „Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories”. *Journal of Applied Physics*, 64(2):787–792, Juli 1988. doi:10.1063/1.341925.
- [190] Y. Tan, J. Zhang, Y. Wu, C. Wang, V. Koval, B. Shi, H. Ye, R. McKinnon, G. Viola, und H. Yan. „Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics”. *Scientific Reports*, 5(1):9953, September 2015. doi:10.1038/srep09953.
- [191] A. Gruverman und Y. Ikeda. „Characterization and Control of Domain Structure in SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films by Scanning Force Microscopy”. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(Part 2, No. 8A):L939–L941, August 1998. doi:10.1143/JJAP.37.L939.
- [192] M. H. Park, H. Joon Kim, Y. Jin Kim, T. Moon, und C. Seong Hwang. „The effects of crystallographic orientation and strain of thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ film on its ferroelectricity”. *Applied Physics Letters*, 104(7):072901, Februar 2014. doi:10.1063/1.4866008.
- [193] M. Hoffmann, U. Schroeder, C. Künneth, A. Kersch, S. Starschich, U. Böttger, und T. Mikolajick. „Ferroelectric phase transitions in nanoscale HfO₂ films enable giant pyroelectric energy conversion and highly efficient supercapacitors”. *Nano Energy*, 18:154–164, November 2015. doi:10.1016/j.nanoen.2015.10.005.
- [194] A. Chanthbouala, V. Garcia, R. O. Cherifi, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, S. Xavier, H. Yamada, C. Deranlot, N. D. Mathur, M. Bibes, A. Barthélémy, und J. Grollier. „A ferroelectric memristor”. *Nature Materials*, 11(10):860–864, September 2012. doi:10.1038/nmat3415.

-
- [195] G. Naso, L. Botticchio, M. Castelli, C. Cerafogli, M. Cichocki, P. Conenna, A. D'Alessandro, L. D. Santis, D. D. Cicco, W. D. Francesco, M. L. Gallese, G. Gallo, M. Incarnati, C. Lattaro, A. Macerola, G. Marotta, V. Moschiano, D. Orlandi, F. Paolini, S. Perugini, L. Pilolli, P. Pistilli, G. Rizzo, F. Rori, M. Rossini, G. Santin, E. Sirizotti, A. Smaniotto, U. Siciliani, M. Tiburzi, R. Meyer, A. Goda, B. Filipiak, T. Vali, M. Helm, und R. Ghodsi. „A 128Gb 3b/cell NAND flash design using 20nm planar-cell technology”. In *2013 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers*, San Francisco, CA, Februar 2013. doi:10.1109/ISSCC.2013.6487707.
- [196] S. Oh, T. Kim, M. Kwak, J. Song, J. Woo, S. Jeon, I. K. Yoo, und H. Hwang. „HfZrOx-Based Ferroelectric Synapse Device With 32 Levels of Conductance States for Neuromorphic Applications”. *IEEE Electron Device Letters*, 38(6):732–735, Juni 2017. doi:10.1109/LED.2017.2698083.
- [197] Y.-H. Shin, I. Grinberg, I.-W. Chen, und A. M. Rappe. „Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion”. *Nature*, 449(7164):881–884, Oktober 2007. doi:10.1038/nature06165.
- [198] H. Orihara, S. Hashimoto, und Y. Ishibashi. „A Theory of D-E Hysteresis Loop Based on the Avrami Model”. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(3):1031–1035, März 1994. doi:10.1143/JPSJ.63.1031.
- [199] Y. W. So, D. J. Kim, T. W. Noh, J.-G. Yoon, und T. K. Song. „Polarization switching kinetics of epitaxial Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin films”. *Applied Physics Letters*, 86(9):092905, Februar 2005. doi:10.1063/1.1870126.
- [200] J. Y. Jo, H. S. Han, J.-G. Yoon, T. K. Song, S.-H. Kim, und T. W. Noh. „Domain Switching Kinetics in Disordered Ferroelectric Thin Films”. *Physical Review Letters*, 99(26):267602, Dezember 2007. doi:10.1103/PhysRevLett.99.267602.
- [201] S. Boyn, J. Grollier, G. Lecerf, B. Xu, N. Locatelli, S. Fusil, S. Girod, C. Carrétéro, K. Garcia, S. Xavier, J. Tomas, L. Bellaiche, M. Bibes, A. Barthélémy, S. Saïghi, und V. Garcia. „Learning through ferroelectric domain dynamics in solid-state synapses”. *Nature Communications*, 8(1):14736, April 2017. doi:10.1038/ncomms14736.
- [202] O. Dominguez, T. L. McGinnity, R. K. Roeder, und A. J. Hoffman. „Optical characterization of polar HfO₂ nanoparticles in the mid- and far-infrared”. *Applied Physics Letters*, 111(1):011101, Juli 2017. doi:10.1063/1.4991544.
- [203] S. Boyn. *Ferroelectric tunnel junctions: memristors for neuromorphic computing*. Dissertation, Université Paris-Saclay, Paris, 2016.
- [204] J. Rodriguez, 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 130nm

-
- CMOS". In *2010 IEEE International Reliability Physics Symposium*, Garden Grove (Anaheim), CA, USA, 2010. doi:10.1109/IRPS.2010.5488738.
- [205] S. Müller, J. Müller, R. Hoffmann, E. Yurchuk, T. Schlosser, R. Boschke, J. Paul, M. Goldbach, T. Herrmann, A. Zaka, U. Schroeder, und T. Mikolajick. „From MFM Capacitors Toward Ferroelectric Transistors: Endurance and Disturb Characteristics of HfO₂-Based FeFET Devices". *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(12):4199–4205, Dezember 2013. doi:10.1109/TED.2013.2283465.
- [206] N. Gong und T.-P. Ma. „A Study of Endurance Issues in HfO₂-Based Ferroelectric Field Effect Transistors: Charge Trapping and Trap Generation". *IEEE Electron Device Letters*, 39(1):15–18, Januar 2018. doi:10.1109/LED.2017.2776263.
- [207] E. Yurchuk, S. Mueller, D. Martin, S. Slesazek, U. Schroeder, T. Mikolajick, J. Müller, J. Paul, R. Hoffmann, J. Sundqvist, T. Schlosser, R. Boschke, R. van Bentum, und M. Trentzsch. „Origin of the endurance degradation in the novel HfO₂-based 1T ferroelectric non-volatile memories". In *2014 IEEE International Reliability Physics Symposium*, Waikoloa, HI, USA, Juni 2014. doi:10.1109/IRPS.2014.6860603.
- [208] D. Zhou, 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. doi:10.1063/1.4829064.
- [209] X. J. Lou. „Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials". *Journal of Applied Physics*, 105(2):024101, Januar 2009. doi:10.1063/1.3056603.
- [210] R. Cao, Q. Liu, M. Liu, B. Song, D. Shang, Y. Yang, Q. Luo, S. Wu, Y. Li, Y. Wang, und H. Lv. „Improvement of Endurance in HZO-Based Ferroelectric Capacitor Using Ru Electrode". *IEEE Electron Device Letters*, 40(11):1744–1747, November 2019. doi:10.1109/LED.2019.2944960.
- [211] U. Schroeder, C. Richter, M. H. Park, T. Schenk, M. Pešić, M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, D. Pohl, B. Rellinghaus, C. Zhou, C.-C. Chung, J. L. Jones, und T. Mikolajick. „Lanthanum-Doped Hafnium Oxide: A Robust Ferroelectric Material". *Inorganic Chemistry*, Februar 2018. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b03149.
- [212] D. K. Simon. *Realization and Characterization of Advanced Nanolayers for Photovoltaic Applications*. Dissertation, TU Dresden, Dresden, 2016.
- [213] T. Shimizu, K. Katayama, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, O. Sakata, und H. Funakubo. „The demonstration of significant ferroelectricity in epitaxial Y-doped HfO₂ film". *Scientific Reports*, 6(1):32931, Dezember 2016. doi:10.1038/srep32931.
- [214] P. D. Lomenzo, C. Richter, T. Mikolajick, und U. Schroeder. „Depolarization as Driving Force in Antiferroelectric Hafnia and Ferroelectric Wake-up". *ACS Applied Electronic Materials*, Mai 2020. doi:10.1021/acsaelm.0c00184.
-

-
- [215] M. H. Park, H. J. Kim, Y. H. Lee, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun, und C. S. Hwang. „Two-step polarization switching mediated by a nonpolar intermediate phase in Hf_{0.4}Zr_{0.6}O₂ thin films”. *Nanoscale*, 8(29):13898–13907, 2016. doi:10.1039/C5NR08346J.
- [216] J. Kolodzey, E. Chowdhury, T. Adam, Guohua Qui, I. Rau, J. Olowolafe, J. Suehle, und Yuan Chen. „Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47(1):121–128, Januar 2000. doi:10.1109/16.817577.
- [217] A. K. Tagantsev und I. A. Stolichnov. „Injection-controlled size effect on switching of ferroelectric thin films”. *Applied Physics Letters*, 74(9):1326–1328, März 1999. doi:10.1063/1.123539.
- [218] P. Buragohain, A. Erickson, P. Kariuki, T. Mittmann, C. Richter, P. D. Lomenzo, H. Lu, T. Schenk, T. Mikolajick, U. Schroeder, und A. Gruverman. „Fluid Imprint and Inertial Switching in Ferroelectric La:HfO₂ Capacitors”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, September 2019. doi:10.1021/acsami.9b11146.
- [219] E. Yurchuk, J. Muller, S. Muller, J. Paul, M. Pesic, R. van Bentum, U. Schroeder, und T. Mikolajick. „Charge-Trapping Phenomena in HfO₂-Based FeFET-Type Nonvolatile Memories”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Seiten 1–7, 2016. doi:10.1109/TED.2016.2588439.
- [220] W.-T. Lu, P.-C. Lin, T.-Y. Huang, C.-H. Chien, M.-J. Yang, I.-J. Huang, und P. Lehnen. „The characteristics of hole trapping in HfO₂-SiO₂ gate dielectrics with TiN gate electrode”. *Applied Physics Letters*, 85(16):3525–3527, Oktober 2004. doi:10.1063/1.1808228.
- [221] IRDS. „International Roadmap for Devices and Systems (IRDS™) 2020 Edition”, Juli 2020. URL <https://irds.ieee.org/editions/2020>.
- [222] H. Ishiwara, M. Okuyama, und Y. Arimoto, editors. *Ferroelectric Random Access Memories: Fundamentals and Applications*, Band 93 of *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-540-40718-8 978-3-540-45163-1. doi:10.1007/b12953. URL <http://link.springer.com/10.1007/b12953>.
- [223] J. F. Scott. *Ferroelectric Memories*. Springer Berlin Heidelberg, 2000. ISBN 978-3-662-04307-3. URL <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04307-3>. OCLC: 1050945145.
- [224] R. R. Mehta, B. D. Silverman, und J. T. Jacobs. „Depolarization fields in thin ferroelectric films”. *Journal of Applied Physics*, 44(8):3379–3385, August 1973. doi:10.1063/1.1662770.
- [225] M. Dawber, 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–L398, Juni 2003. doi:10.1088/0953-8984/15/24/106.
-

-
- [226] P. Wurfel, I. P. Batra, and J. T. Jacobs. „Polarization Instability in Thin Ferroelectric Films”. *Physical Review Letters*, 30(24):1218–1221, Juni 1973. doi:10.1103/PhysRevLett.30.1218.
- [227] L.-W. Chang, M. Alexe, J. F. Scott, and J. M. Gregg. „Settling the “Dead Layer” Debate in Nanoscale Capacitors”. *Advanced Materials*, 21(48):4911–4914, Dezember 2009. doi:10.1002/adma.200901756.
- [228] E. Yurchuk, J. Muller, R. Hoffmann, J. Paul, D. Martin, R. Boschke, T. Schlosser, S. Muller, S. Slesazeck, R. van Bentum, M. Trentzsch, U. Schroder, and T. Mikolajick. „HfO₂-Based Ferroelectric Field-Effect Transistors with 260 nm Channel Length and Long Data Retention”. In *2012 4th IEEE International Memory Workshop*, Milan, Mai 2012. doi:10.1109/IMW.2012.6213620.
- [229] T. Ali, P. Polakowski, S. Riedel, T. Buttner, T. Kampfe, M. Rudolph, B. Patzold, K. Seidel, D. Lohr, R. Hoffmann, M. Czernohorsky, K. Kuhnel, P. Steinke, J. Calvo, K. Zimmermann, and J. Muller. „High Endurance Ferroelectric Hafnium Oxide-Based FeFET Memory Without Retention Penalty”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(9):3769–3774, September 2018. doi:10.1109/TED.2018.2856818.
- [230] H. Mulaosmanovic, E. T. Breyer, T. Mikolajick, and S. Slesazeck. „Ferroelectric FETs With 20-nm-Thick HfO₂ Layer for Large Memory Window and High Performance”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 66(9):3828–3833, September 2019. doi:10.1109/TED.2019.2930749.
- [231] H.-H. Huang, T.-Y. Wu, Y.-H. Chu, M.-H. Wu, C.-H. Hsu, H.-Y. Lee, S.-S. Sheu, W.-C. Lo, and T.-H. Hou. „A Comprehensive Modeling Framework for Ferroelectric Tunnel Junctions”. In *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, Dezember 2019. doi:10.1109/IEDM19573.2019.8993592.
- [232] F. Mehmood, M. Hoffmann, P. D. Lomenzo, C. Richter, M. Materano, T. Mikolajick, and U. Schroeder. „Bulk Depolarization Fields as a Major Contributor to the Ferroelectric Reliability Performance in Lanthanum Doped Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Capacitors”. *Advanced Materials Interfaces*, September 2019. doi:10.1002/admi.201901180.
- [233] C. J. Smithells, E. A. Brandes, and G. B. Brook. *Smithells light metals handbook*. Butterworth-Heinemann, Oxford [England]; Boston, 1998. ISBN 978-0-7506-3625-4 978-0-08-054128-0 978-1-281-07720-2. URL <http://www.books24x7.com/marc.asp?bookid=25367>. OCLC: 162129680.
- [234] M. Pešić, S. Knebel, K. Cho, C. Jung, J. Chang, H. Lim, N. Kolomiets, V. V. Afanas’ev, T. Mikolajick, and U. Schroeder. „Conduction barrier offset engineering for DRAM capacitor scaling”. *Solid-State Electronics*, 115:133–139, Januar 2016. doi:10.1016/j.sse.2015.08.012.
-

-
- [235] J. W. Mitchell und E. W. J. Mitchell. „The work functions of copper, silver and aluminium”. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 210(1100):70–84, Dezember 1951. doi:10.1098/rspa.1951.0231.
- [236] H. K. Kim, I.-H. Yu, J. H. Lee, T. J. Park, und C. S. Hwang. „Controlling Work Function and Damaging Effects of Sputtered RuO₂ Gate Electrodes by Changing Oxygen Gas Ratio during Sputtering”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(4):1327–1332, Februar 2013. doi:10.1021/am302604e.
- [237] A. B. Cardwell. „Photoelectric and Thermionic Properties of Nickel”. *Physical Review*, 76(1):125–127, Juli 1949. doi:10.1103/PhysRev.76.125.
- [238] J. L. Lobo, J. Del Ser, A. Bifet, und N. Kasabov. „Spiking Neural Networks and online learning: An overview and perspectives”. *Neural Networks*, 121:88–100, Januar 2020. doi:10.1016/j.neunet.2019.09.004.
- [239] E. J. Nestler, S. E. Hyman, D. M. Holtzman, und R. C. Malenka. *Molecular neuropharmacology: a foundation for clinical neuroscience*. The McGraw-Hill Companies, Inc, New York, third edition edition, 2015. ISBN 978-0-07-182769-0.
- [240] J. Kremkow, A. Aertsen, und A. Kumar. „Gating of Signal Propagation in Spiking Neural Networks by Balanced and Correlated Excitation and Inhibition”. *Journal of Neuroscience*, 30(47):15760–15768, November 2010. doi:10.1523/JNEUROSCI.3874-10.2010.
- [241] B. Cessac und M. Samuelides. „From neuron to neural networks dynamics”. *The European Physical Journal Special Topics*, 142(1):7–88, März 2007. doi:10.1140/epjst/e2007-00058-2.
- [242] D. A. Fletcher und J. A. Theriot. „An introduction to cell motility for the physical scientist”. *Physical Biology*, 1(1):T1–T10, März 2004. doi:10.1088/1478-3967/1/1/T01.
- [243] W. Gerstner und W. M. Kistler. *Spiking Neuron Models: Single Neurons, Populations, Plasticity*. Cambridge University Press, 1 edition, August 2002. ISBN 978-0-521-81384-6 978-0-521-89079-3 978-0-511-81570-6. doi:10.1017/CBO9780511815706.
- [244] G. Indiveri. „A low-power adaptive integrate-and-fire neuron circuit”. In *Proceedings of the 2003 International Symposium on Circuits and Systems, 2003. ISCAS '03.*, Band 4, Bangkok, Thailand, 2003. doi:10.1109/ISCAS.2003.1206342.
- [245] N. Brunel und M. C. W. van Rossum. „Quantitative investigations of electrical nerve excitation treated as polarization: Louis Lapicque 1907”. *Biological Cybernetics*, 97(5-6): 341–349, Dezember 2007. doi:10.1007/s00422-007-0189-6.
- [246] H. Mulaosmanovic, E. Chicca, M. Bertele, T. Mikolajick, und S. Slesazeck. „Mimicking biological neurons with a nanoscale ferroelectric transistor”. *Nanoscale*, 2018. doi:10.1039/C8NR07135G.
-

-
- [247] G. Yang, C. S. W. Lai, J. Cichon, L. Ma, W. Li, und W.-B. Gan. „Sleep promotes branch-specific formation of dendritic spines after learning”. *Science*, 344(6188):1173–1178, Juni 2014. doi:10.1126/science.1249098.
- [248] A. Citri und R. C. Malenka. „Synaptic Plasticity: Multiple Forms, Functions, and Mechanisms”. *Neuropsychopharmacology*, 33(1):18–41, Januar 2008. doi:10.1038/sj.npp.1301559.
- [249] P. J. Sjöström, G. G. Turrigiano, und S. B. Nelson. „Rate, Timing, and Cooperativity Jointly Determine Cortical Synaptic Plasticity”. *Neuron*, 32(6):1149–1164, Dezember 2001. doi:10.1016/S0896-6273(01)00542-6.
- [250] D. O. Hebb. *The organization of behavior; a neuropsychological theory*. The organization of behavior; a neuropsychological theory. Wiley, Oxford, England, 1949.
- [251] F. Landis, T. Ott, und R. Stoop. „Hebbian Self-Organizing Integrate-and-Fire Networks for Data Clustering”. *Neural Computation*, 22(1):273–288, Januar 2010. doi:10.1162/neco.2009.12-08-926.
- [252] T. Natschläger und B. Ruf. „Spatial and temporal pattern analysis via spiking neurons”. *Network: Computation in Neural Systems*, 9(3):319–332, Januar 1998. doi:10.1088/0954-898X_9_3_003.
- [253] J. Schemmel, A. Grubl, K. Meier, und E. Mueller. „Implementing Synaptic Plasticity in a VLSI Spiking Neural Network Model”. In *The 2006 IEEE International Joint Conference on Neural Network Proceedings*, Vancouver, BC, Canada, 2006. doi:10.1109/IJCNN.2006.246651.
- [254] G. S. Snider. „Self-organized computation with unreliable, memristive nanodevices”. *Nanotechnology*, 18(36):365202, September 2007. doi:10.1088/0957-4484/18/36/365202.
- [255] D. Strukov und H. Kohlstedt. „Resistive switching phenomena in thin films: Materials, devices, and applications”. *MRS Bulletin*, 37(2):108–114, Februar 2012. doi:10.1557/mrs.2012.2.
- [256] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, und W. Lu. „Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems”. *Nano Letters*, 10(4):1297–1301, April 2010. doi:10.1021/nl904092h.
- [257] B. Linares-Barranco und T. Serrano-Gotarredona. „Memristance can explain Spike-Time-Dependent-Plasticity in Neural Synapses”. *Nature Precedings*, März 2009. doi:10.1038/npre.2009.3010.1.
- [258] S. Dunkel, M. Trentzsch, R. Richter, P. Moll, C. Fuchs, O. Gehring, M. Majer, S. Wittek, B. Müller, T. Melde, H. Mulaosmanovic, S. Slesazeck, S. Müller, J. Ocker, M. Noack, D.-A. Lohr, P. Polakowski, J. Müller, T. Mikolajick, J. Hontschel, B. Rice, J. Pellerin, und S. Beyer. „A FeFET based super-low-power ultra-fast embedded NVM technology for

-
- 22nm FDSOI and beyond". In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, Dezember 2017. doi:10.1109/IEDM.2017.8268425.
- [259] D. S. Faber und A. E. Pereda. „Two Forms of Electrical Transmission Between Neurons". *Frontiers in Molecular Neuroscience*, 11:427, November 2018. doi:10.3389/fnmol.2018.00427.
- [260] H. Mulaosmanovic, T. Mikolajick, und S. Slesazek. „Accumulative Polarization Reversal in Nanoscale Ferroelectric Transistors". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(28):23997–24002, Juli 2018. doi:10.1021/acsami.8b08967.
- [261] C. Ma, Z. Luo, W. Huang, L. Zhao, Q. Chen, Y. Lin, X. Liu, Z. Chen, C. Liu, H. Sun, X. Jin, Y. Yin, und X. Li. „Sub-nanosecond memristor based on ferroelectric tunnel junction". *Nature Communications*, 11(1):1439, Dezember 2020. doi:10.1038/s41467-020-15249-1.
- [262] C. Zamarreño-Ramos, L. A. Camuñas-Mesa, J. A. Pérez-Carrasco, T. Masquelier, T. Serrano-Gotarredona, und B. Linares-Barranco. „On Spike-Timing-Dependent-Plasticity, Memristive Devices, and Building a Self-Learning Visual Cortex". *Frontiers in Neuroscience*, 5, 2011. doi:10.3389/fnins.2011.00026.
- [263] B. Mittermeier, A. Dörfler, A. Horoschenkoff, R. Katoch, C. Schindler, A. Ruediger, und G. Kolhatkar. „CMOS Compatible Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Tunnel Junctions for Neuromorphic Devices". *Advanced Intelligent Systems*, August 2019. doi:10.1002/aisy.201900034.
- [264] Z. Zhao und X. Yan. „Ferroelectric memristor based on Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin film combining memristive and neuromorphic functionalities". *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, Juni 2020. doi:10.1002/pssr.202000224.
- [265] S. Boyn, S. Girod, V. Garcia, S. Fusil, S. Xavier, C. Deranlot, H. Yamada, C. Carrétéro, E. Jacquet, M. Bibes, A. Barthélémy, und J. Grollier. „High-performance ferroelectric memory based on fully patterned tunnel junctions". *Applied Physics Letters*, 104(5):052909, Februar 2014. doi:10.1063/1.4864100.
- [266] D. Barrionuevo, L. Zhang, N. Ortega, A. Sokolov, A. Kumar, J. F. Scott, und R. S. Katiyar. „Enhanced tunneling electroresistance in Pt/PZT/LSMO ferroelectric tunnel junctions in presence of magnetic field". *Integrated Ferroelectrics*, 174(1):174–185, September 2016. doi:10.1080/10584587.2016.1196053.
- [267] H.-L. Chan, S. Yuan, und J. Hao. „Vertical Graphene Tunneling Heterostructure with Ultrathin Ferroelectric BaTiO₃ Film as a Tunnel Barrier". *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 12(9):1800205, September 2018. doi:10.1002/pssr.201800205.
- [268] H. Ryu, H. Wu, F. Rao, und W. Zhu. „Ferroelectric Tunneling Junctions Based on Aluminum Oxide/ Zirconium-Doped Hafnium Oxide for Neuromorphic Computing". *Scientific Reports*, 9(1):20383, Dezember 2019. doi:10.1038/s41598-019-56816-x.

-
- [269] A. Shekhawat, G. Walters, N. Yang, J. Guo, T. Nishida, und S. Moghaddam. „Data retention and low voltage operation of Al₂O₃/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ based ferroelectric tunnel junctions”. *Nanotechnology*, Juni 2020. doi:10.1088/1361-6528/ab9cf7.
- [270] E. J. Fuller, S. T. Keene, A. Melianas, Z. Wang, S. Agarwal, Y. Li, Y. Tuchman, C. D. James, M. J. Marinella, J. J. Yang, A. Salleo, und A. A. Talin. „Parallel programming of an ionic floating-gate memory array for scalable neuromorphic computing”. *Science*, 364 (6440):570–574, Mai 2019. doi:10.1126/science.aaw5581.
- [271] S. Slesazeck, V. Havel, E. Breyer, H. Mulaosmanovic, M. Hoffmann, B. Max, S. Duenkel, und T. Mikolajick. „Uniting The Trinity of Ferroelectric HfO₂ Memory Devices in a Single Memory Cell”. In *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, CA, USA, Mai 2019. doi:10.1109/IMW.2019.8739742.
- [272] S. Slesazeck, T. Ravsher, V. Havel, E. T. Breyer, H. Mulaosmanovic, und T. Mikolajick. „A 2TnC ferroelectric memory gain cell suitable for compute-in-memory and neuromorphic application”. In *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, Dezember 2019. doi:10.1109/IEDM19573.2019.8993663.

Curriculum Vitae

Name: **Benjamin Max**
Geburtsdatum: **22. Mai 1989**
Geburtsort: **Rathenow, Deutschland**
Nationalität: **Deutsch**
E-Mail-Adresse: **benjamin.max@outlook.de**



Ausbildung und Beruf

- 02/2015 - jetzt **wissenschaftlicher Mitarbeiter/Doktorand**
Lehrstuhl für Nanoelektronik, Institut für Halbleiter- und Mikrosystem-
technik, TU Dresden, Deutschland
Thema der Dissertation: *Kombination Resistiver und Ferroelektrischer
Schaltmechanismen in HfO₂-basierten Bauelementen*
- 10/2008 - 09/2014 **Studium der Physik (Diplom)**
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Deutschland
Thema der Diplomarbeit: *Hochortsaufgelöste Lumineszenzuntersuchun-
gen an Gruppe-III-Nitrid-basierten Microrod-Heterostrukturen*
- 09/1999 - 07/2008 **Abitur**
Werner-von-Siemens-Gymnasium, Magdeburg, Deutschland

Lehrerfahrung

- 04/2020 - jetzt **Praktikumsbetreuer „Halbleitertechnologie (PVD)“**
Lehrstuhl Nanoelektronik, TU Dresden, Deutschland
- 10/2018 - jetzt **Übungsleiter „Dynamische Netzwerke“**
Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, TU Dresden,
Deutschland
- 04/2016 - jetzt **Übungsleiter „Elektrische und Magnetische Felder“**
Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, TU Dresden,
Deutschland
- 10/2015 - jetzt **Übungsleiter „Grundlagen Elektrotechnik“**
Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, TU Dresden,
Deutschland
- 04/2015 - 09/2015 **Übungsleiter „Elektrotechnik für Maschinenbau“**
Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, TU Dresden,
Deutschland
- 04/2015 - 04/2017 **Übungs- und Praktikumsleiter „Memory Technology“ (engl.)**
Lehrstuhl Nanoelektronik, TU Dresden, Deutschland

Publikationsliste

Veröffentlichungen in Zeitschriften mit Peer-Review (Erstautor)

1. **B. Max**, M. Hoffmann, H. Mulaosmanovic, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Hafnia-Based Double-Layer Ferroelectric Tunnel Junctions as Artificial Synapses for Neuromorphic Computing“. *ACS Applied Electronic Materials*, 2, 12, 4023–4033, November 2020.
DOI: 10.1021/acsaelm.0c00832
2. **B. Max**, M. Hoffmann, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Built-in bias fields for retention stabilization in hafnia-based ferroelectric tunnel junctions“. *Electronics Letters*, 56(21), 1108-1110, Juni 2020.
DOI: 10.1049/el.2020.1529
Hervorgehoben als Feature-Artikel „open windows“.
DOI: 10.1049/el.2020.2785
3. **B. Max**, M. Hoffmann, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Direct correlation of ferroelectric properties and memory characteristics in ferroelectric tunnel junctions“. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 7, 1175-1181, Juli 2019.
DOI: 10.1109/JEDS.2019.2932138
4. **B. Max**, M. Pešić, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Interplay between ferroelectric and resistive switching in doped crystalline HfO₂“. *Journal of Applied Physics*, 123 (13), 134102, April 2018.
DOI: 10.1063/1.5015985
Hervorgehoben in AIP Scilight: „Combination of reversible resistive and ferroelectric switching demonstrated in HfO₂“.
DOI: 10.1063/1.5031794

Veröffentlichungen in Zeitschriften mit Peer-Review (Koautor)

1. M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, **B. Max**, U. Schröder, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Negative Capacitance for Electrostatic Supercapacitors“. *Advanced Energy Materials*, 9(40), 1901154, Oktober 2019.
DOI: 10.1002/aenm.201901154
2. M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, M. Herzig, T. Mittmann, **B. Max**, U. Schröder, R. Negrea, P. Lucian, S. Slesazeck, und T. Mikolajick. „Unveiling the double-well energy landscape in a ferroelectric layer“. *Nature*, 565, 464-467, Januar 2019.
DOI: 10.1038/s41586-018-0854-z

-
3. M. Pešić, T. Li, V. Di Lecce, M. Hoffmann, M. Materano, C. Richter, **B. Max**, S. Slesazek, U. Schröder, L. Larcher, und T. Mikolajick. „Built-in bias generation in anti-ferroelectric stacks: Methods and device applications“. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 6, 1019-2015, April 2018.
DOI: 10.1109/JEDS.2018.2825360
 4. T. Schimpke, M. Mandl, I. Stoll, B. Pohl-Klein, D. Bichler, F. Zwaschka, J. Strube-Knyrim, B. Huckenbeck, **B. Max**, M. Müller, P. Veit, F. Bertram, J. Christen, J. Hartmann, A. Waag, H.-J. Lugauer, M. Strassburg. „Phosphor-converted white light from blue-emitting InGaN microrod LEDs“. *Physica Status Solidi a*, 213 (6), 1577-1584, Februar 2016.
DOI: 10.1002/pssa.201532904

Konferenzbeiträge (Erstautor)

1. **B. Max**, M. Hoffmann, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Retention Characteristics of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂-Based Ferroelectric Tunnel Junctions“. *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, USA, Mai 2019.
DOI: 10.1109/IMW.2019.8739765
2. **B. Max**, M. Hoffmann, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Ferroelectric Tunnel Junctions based on Ferroelectric-Dielectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ Capacitor Stacks“. *2018 48th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, Dresden, Deutschland, September 2018.
DOI: 10.1109/ESSDERC.2018.8486882

Konferenzbeiträge (Koautor)

1. T. Mikolajick, U. Schröder, P. D. Lomenzo, E. T. Breyer, H. Mulaosmanovic, M. Hoffmann, T. Mittmann, F. Mehmood, **B. Max**, und S. Slesazek. „Next Generation Ferroelectric Memories enabled by Hafnium Oxide“. *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, USA, Dezember 2019.
DOI: 10.1109/IEDM19573.2019.8993447
2. P. D. Lomenzo, S. Slesazek, M. Hoffmann, U. Schröder, **B. Max**, und T. Mikolajick. „Ferroelectric Hf_{1-x}Zr_xO₂ memories: device reliability and depolarization fields“. *2019 19th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS)*, Durham, USA, Oktober 2019.
DOI: 10.1109/NVMTS47818.2019.9043368
3. T. Mikolajick, T. Mittmann, M. Hoffmann, **B. Max**, H. Mulaosmanovic, M. H. Park, S. Slesazek und U. Schröder. „Basics and Device Applications of Ferroelectricity in Hafnium Oxide“. *International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF)*, Dublin, Irland, August 2019.
4. T. Mikolajick, H. Mulaosmanovic, M. Hoffmann, **B. Max**, T. Mittmann, U. Schröder, und S. Slesazek. „Variants of Ferroelectric Hafnium Oxide based Nonvolatile Memories“. *2019*

Device Research Conference (DRC), Ann Arbor, USA, Juni 2019.

DOI: 10.1109/DRC46940.2019.9046455

5. S. Slesazek, V. Havel, E. Breyer, H. Mulaosmanovic, M. Hoffmann, **B. Max**, S. Dünkel, und T. Mikolajick. „Uniting The Trinity of Ferroelectric HfO₂ Memory Devices in a Single Memory Cell“. *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, USA, Mai 2019.
DOI: 10.1109/IMW.2019.8739742
6. M. Hoffmann, **B. Max**, T. Mittmann, U. Schröder, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Demonstration of High-speed Hysteresis-free Negative Capacitance in Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂“. *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, USA, Dezember 2018.
DOI: 10.1109/IEDM.2018.8614677
7. T. Mikolajick, **B. Max**, M.-H. Park, M. Pesic, S. Slesazek, und U. Schröder. „Capacitor and Tunnel Junction Based Memories Utilizing Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Hafnium Oxide“. *2018 18th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS)*, Sendai, Japan, Oktober 2018.
8. M. Pešić, V. Di Lecce, M. Hoffmann, H. Mulaosmanovic, **B. Max**, U. Schröder, S. Slesazek, und T. Mikolajick. „Physical and circuit modeling of HfO₂ based ferroelectric memories and devices“. *2017 IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference (S3S)*, Burlingame, USA, Oktober 2017.
DOI: 10.1109/S3S.2017.8308732

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere, dass

(a) ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „**Kombination Resistiver und Ferroelektrischer Schaltmechanismen in HfO₂-basierten Bauelementen**“ ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel selbst angefertigt habe. Hilfe Dritter wurde nur in wissenschaftlich vertretbarem und prüfungsrechtlich zulässigem Ausmaß in Anspruch genommen. Es sind keine unzulässigen geldwerten Leistungen, weder unmittelbar noch mittelbar, im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorliegenden Dissertation an Dritte erfolgt.

(b) die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken als solche kenntlich gemacht sind.

(c) ich die vorliegende Arbeit bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt habe.

Ort, Datum

Benjamin Max