

Fatigue und Imprint an ferroelektrischen Dünnschichten

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur
Dennis Bräuhäus

aus
Leverkusen

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rainer Waser
Univ.-Prof. Dr.rer.nat Uwe Klemradt

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 2011

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|----|
| Kapitel 1 | Einleitung | 5 |
| Kapitel 2 | Grundlagen..... | 7 |
| 2.1 | Ferroelektrische Materialien | 7 |
| 2.2 | Ferroelectric Random Access Memory..... | 8 |
| 2.2.1 | Fatigue..... | 9 |
| 2.2.2 | Imprint..... | 10 |
| Kapitel 3 | Präparation..... | 11 |
| 3.1 | Platinepitaxie..... | 11 |
| 3.1.1 | Vakuumdepositionstool | 11 |
| 3.1.2 | Substratvorbehandlung..... | 14 |
| 3.1.3 | Charakterisierung | 15 |
| 3.2 | Deposition von PZT..... | 18 |
| 3.2.1 | Chemical Solution Deposition (CSD) | 18 |
| 3.2.2 | Physical Vapor Deposition (PVD) | 21 |
| 3.2.3 | Probenübersicht | 22 |
| Kapitel 4 | Ergebnisse | 24 |
| 4.1 | Fatigue..... | 24 |
| 4.1.1 | Spannungsreihe | 24 |
| 4.1.2 | Frequenzreihe | 25 |
| 4.1.3 | Signalform | 26 |
| 4.1.4 | Temperaturserie..... | 27 |
| 4.1.5 | Erneuerung der remanenten Polarisation | 29 |
| 4.1.6 | Komposition | 31 |
| 4.1.7 | Reinigung..... | 33 |
| 4.1.8 | Schädigung | 35 |
| 4.1.9 | Bottom Elektrodenmaterialien..... | 36 |

Fatigue und Imprint an ferroelektrischen Dünnschichten

| | | |
|-----------|---|----|
| 4.1.10 | Epitaktisches Elektrodenmaterial | 38 |
| 4.2 | Imprint..... | 40 |
| 4.2.1 | Dickenserie | 40 |
| 4.2.2 | Isolatorschichten | 41 |
| 4.2.3 | Reinigung & Schädigung mittels ISE | 42 |
| Kapitel 5 | Modellbildung | 44 |
| 5.1 | Fatigue..... | 44 |
| 5.1.1 | Stand der Forschung..... | 44 |
| 5.1.2 | Modellvorstellung zum Fatigue | 46 |
| 5.2 | Imprint..... | 59 |
| 5.2.1 | Stand der Forschung..... | 59 |
| 5.2.2 | Drei Phasen Model | 61 |
| Kapitel 6 | Neue Materialien..... | 72 |
| 6.1 | Ferroelektrizität in $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ | 72 |
| 6.1.1 | Charakterisierung | 72 |
| Kapitel 7 | Zusammenfassung..... | 76 |
| Anhang 1 | Literaturverzeichnis..... | 79 |
| Anhang 2 | Prozessdetails..... | 89 |

Kapitel 1 Einleitung

Durch ihre sowohl pyroelektrischen, piezoelektrischen als auch ferroelektrischen Eigenschaften, bietet die Gruppe der Ferroelektrika ein weites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten in einer Vielzahl von Bereichen der Elektrotechnik. Der im Rahmen dieser Arbeit angesprochene Bereich der elektronischen Speicherung von digitalen Informationen mit Hilfe ferroelektrischer Materialien ist nur eine Anwendung aus diesem Angebot. Und selbst hier bildet der Direkte-Zugriffs-Speicher (Random Access Memory) nur eine Untergruppe. Trotzdem ist gerade dieser Bereich von besonderem Interesse für die Forschung innerhalb der Mikro- und Nanoelektronik.

Der verfügbare Markt für Flashspeicher wie USB Sticks, Solid State Festplatten und MemoryCards für mobile Anwendungen steigt, genau wie für Dynamic Random Access Memories (DRAM), heute schneller als jeder Markt innerhalb der Mikroelektronik. So wurden allein in 2009 weltweit über 185 Millionen USB Sticks verkauft; mehr als 500.000 pro Tag [1]. In diesen Markt zielt die Anwendung des FeRAMs (Ferroelektrisch Random Access Memory). Er kombiniert die überlegene Schnelligkeit des DRAMs mit der nicht flüchtigen Datenspeicherung des Flashs, bei sehr geringem Energiebedarf für den Betrieb. Der Markt in mobilen, energiebegrenzten Anwendungen ist immens, das Potential des FeRAMs groß und dennoch bleibt der mit FeRAM erzielte Umsatz weit hinter DRAM und Flash zurück. Die Ursache hierfür liegt in den heute im FeRAM eingesetzten Materialien, wie PZT oder SBT, die mit ihrem komplexen Aufbau nur schwer in die Halbleitertechnologie einzubringen sind. Während DRAM bereits mit einer Strukturweite von 40 nm [2] und Flash mit 30 nm [3] hergestellt wird, ist die kleinste verfügbare Strukturgröße für den FeRAM mit 130 nm [4] um ein vielfaches größer. Ein einfacher zu integrierendes ferroelektrisches Material könnte die Miniaturisierung des FeRAMs deutlich beschleunigen.

Um Vorhersagen zu der Beständigkeit eines neuen Materials gegenüber Imprint und Fatigue machen zu können, sind materialunabhängige Modelle für diese Ausfallmechanismen des FeRAMs notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieses geleistet werden. Durch gezielte Untersuchungen auf Spannungsabhängigkeiten, Frequenzabhängigkeiten, Abhängigkeiten von Anregungssignal, Energiezufuhr und Feldbelastung soll ein erstmals Modell für den Mechanismus des Fatigues der schaltenden Polarisation gefunden werden, dass sich allein durch die Ferroelektrizität und die Herstellungsqualität begründet. Ähnlich soll für den Imprint ferroelektrischer Dünnschichten ein neues, materialunabhängiges Modell hergeleitet werden, welches auf

bei der Herstellung entstehenden Grenzschichten und Defekte basiert. In beiden Ansätzen soll gezielt darauf geachtet werden, die erarbeiteten Modelle möglichst unabhängig von dem eingesetzten ferroelektrischem Material zu halten, um besonders für zukünftige Materialien anwendbar zu sein.

Als Material für die Untersuchungen wird $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ verwendet. Aus Vorarbeiten ist dieses Materialsystem und dessen Abscheidung bekannt [5-7] und materialabhängige Ergebnisse zum Fatigue [8-10] und Imprint [11, 12] wurden bereits veröffentlicht. Für die Abscheidung soll hier neben der bereits etablierten Chemical Solution Deposition (CSD) [13-15] auch die Physical Vapor Deposition (PVD) in Form der Sputterdeposition zum Einsatz kommen. Weiterhin soll das Materialsystem um ein epitaktisches Elektrodensystem erweitert werden. Am Beispiel Platin soll so neben der für kubisch flächenzentrierten Metalle bevorzugten (111) Orientierung [16] auch die (100) Orientierung für Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden.

Kapitel 2 Grundlagen

2.1 Ferroelektrische Materialien

Die Materialgruppe der Ferroelektrika beinhaltet Materialien, deren Einheitszellen ein permanentes Dipolmoment aufweisen, welches durch ein äußeres Feld in seiner Richtung umgeschaltet werden kann. Sie bilden eine Untergruppe der pyroelektrischen Materialien, deren Einheitszellen ein permanentes, temperaturabhängiges Dipolmoment besitzen, aber kein Schalten der Richtung dieser Polarisation ermöglichen. Alle ferroelektrischen Materialien sind folglich auch pyroelektrisch. Da alle Pyroelektrika auch piezoelektrische Eigenschaften aufweisen, sind alle Ferroelektrika gleichzeitig auch Piezoelektrika [17]. Eine Darstellung, der entstehenden Zusammenhänge zwischen Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität sind in Bild 2.1 dargestellt.

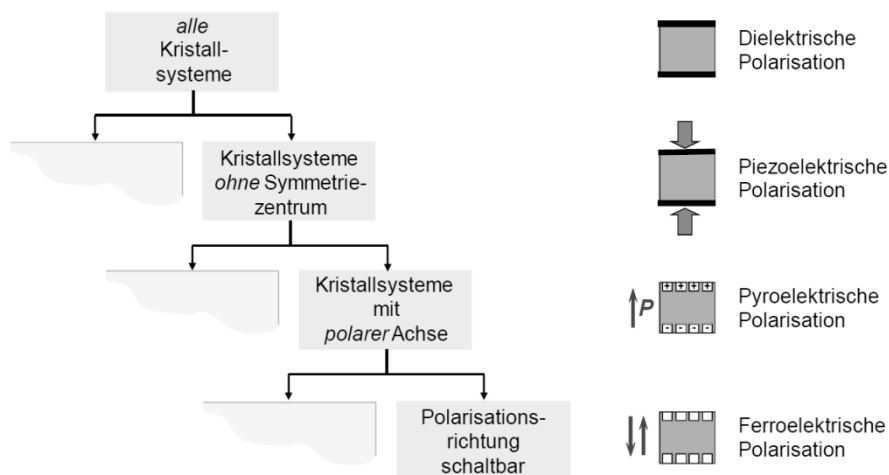


Bild 2.1 Verdeutlichungen der Eigenschaften der verschiedenen Polarisationsarten, inklusive der Unterteilung und Unterordnung von dielektrischen Materialien bis zu ferroelektrischen Materialien. Bild: [17]

Zur Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften von ferroelektrischen Werkstoffen werden hauptsächlich Polarisations-Spannungsmessungen durchgeführt [18]. Typischerweise zeigen diese Werkstoffe eine deutliche Hysterese der Polarisation bei einem bipolaren Spannungsdurchlauf. Entscheidende Kenngrößen für ein Ferroelektrikum sind die remanente Polarisation, die Koerzitivspannung bzw. Feldstärke, die spontane Polarisation und die Sättigungspolarisation [19]. Dabei beschreibt die remanente Polarisation P_r den Wert der Polarisation, der nach Entfernung aller äußeren Spannungen bzw. Felder in der Probe erhalten bleibt. Die zum Umschalten der

Polarisation benötigte Spannung bzw. Feldstärke wird als Koerzitivspannung V_C bzw. Koerzitivfeldstärke E_C bezeichnet.

$$D = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E + P_S \quad (2.1)$$

Die Werte für die Sättigungspolarisation P_{sat} und die spontante Polarisation P_S bezeichnen Größen, die zur rechnerischen Beschreibung der Polarisationseigenschaften verwendet werden. So kann mit Hilfe von P_{sat} und P_S ein ε_r für das Ferroelektrikum berechnet werden, welches abschnittsweise in (2.1) eingesetzt werden kann [20]. Eine Veranschaulichung der besprochenen Größen ist in Bild 2.2 dargestellt.

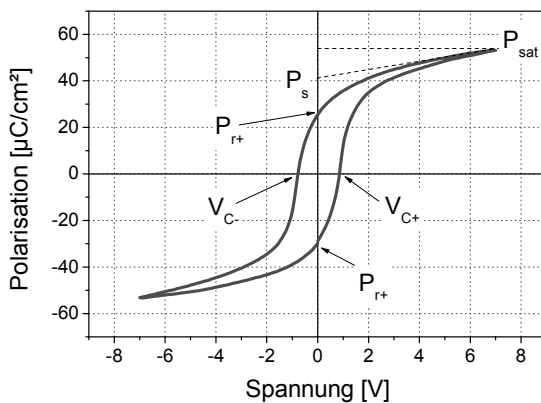


Bild 2.2

Darstellung einer typischen Hysteresekurve (hier für PZT 45/55). Eingezeichnet sind die charakteristischen Größen, die zur Beschreibung der Kurve dienen.

2.2 Ferroelectric Random Access Memory

Der Name FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) oder FRAM, ist an den Namen DRAM angelehnt, da der FeRAM in seinem Aufbau dem DRAM stark ähnelt. Wird in einer klassischen 1T-1C DRAM-Zelle der Speicherkondensator durch einen ferroelektrischen Kondensator ersetzt, so entsteht eine 1T-1C FeRAM-Zelle [21]. Eine schematische Darstellung einer solchen Zelle ist in Bild 2.3 dargestellt. Grundsätzlich bietet der FeRAM alle Vorteile, die auch ein DRAM bietet, inklusive hoher Schreib- und Lesedurchsätze, kurzer Zugriffszeiten und hohem Integrationspotential. Praktisch stellt gerade die Herstellung der ferroelektrischen Kapazität eine Herausforderung dar. So benötigen die zumeist eingesetzten Materialien wie PZT hohe Temperaturen, um in den kristallinen Zustand gebracht zu werden. Um chemische Reaktionen zwischen Materialien wie PZT und Silizium, Kupfer oder Wolfram zu verhindern, müssen zusätzliche Barrieren aus inerten Materialien eingebracht werden. Weiterhin kommen nur spezielle Materialien als Elektroden in Frage, die entweder inert gegen Oxidation sind oder deren Oxide ebenfalls leitfähig sind. Aufgrund dieser zusätzlichen Anforderung bei der Verwendung ferroelektrischer Materialien in CMOS Schaltungen ist eine Integration von FeRAM zurzeit nur in deutlich größeren Strukturen möglich als bei herkömmlichen DRAM

Anwendungen. Neben den Schwierigkeiten der Integration kämpft der FeRAM auch mit Problemen der Zuverlässigkeit. Es gibt im Wesentlichen zwei Mechanismen, die durch andauernden Betrieb bzw. durch die Speicherung von Daten über einen langen Zeitraum zum Ausfall des FeRAMs führen können.

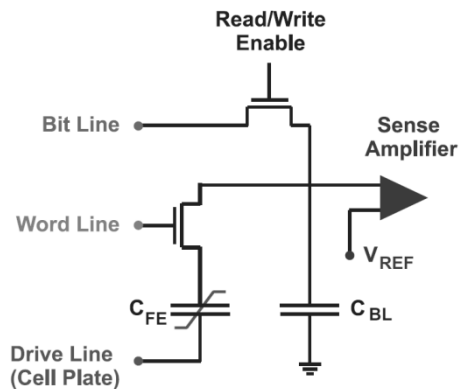


Bild 2.3

Schematische Darstellung einer 1T-1C FeRAM Zelle. Die Drive Line (oder auch Cell Plate) wird benötigt, um einen bipolaren Spannungsabfall über der ferroelektrischen Kapazität zu realisieren. Der Read/Write Enable Transistor trennt die Bitline für das Auslesen der Zelle von den Treiberelementen.

Bild: [19]

2.2.1 Fatigue

Der unter dem Namen *Fatigue* bekannte Ausfallmechanismus bei ferroelektrischen Speichern beschreibt einen Verlust der remanenten Polarisation durch bipolare Schaltvorgänge (vergleiche Bild 2.4). Je nach ferroelektrischem Material und den verwendeten Elektroden, startet Fatigue zwischen 10^4 und 10^6 bipolaren Schaltvorgängen. Dieser Effekt tritt nur auf, wenn die Hysterese vollständig durchlaufen wird und sowohl in negativer, als auch in positiver Spannungsrichtung die Probe in Sättigung gebracht wird [22].

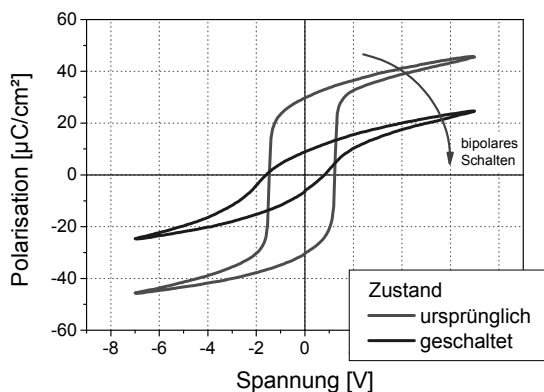


Bild 2.4

Veränderung des Erscheinungsbildes der Polarisationshysterese durch die Auswirkung des Fatigue Effektes. Die remanente Polarisation sinkt, genau wie die Sättigungspolarisation ab, während die koerzitiv Spannung unverändert bleibt.

Für PZT kann durch spezielle Auswahl der Elektrodenmaterialien Fatigue reduziert bzw. verhindert werden. So konnte gezeigt werden, dass PZT mit SrRuO_3 Elektroden bis zu 10^{13} bipolaren Schaltvorgängen keinen Fatigue zeigt [23]. In der Anwendung führt Fatigue zu Lesefehlern beim FeRAM. Durch die niedrigere gespeicherte Polarisation, wird beim Auslesen eine nicht mehr ausreichend große Ladungsmenge umgeladen. Der in der

FeRAM Zelle befindliche *Sense Amplifier* (siehe Bild 2.3) kann nicht mehr unterscheiden, welcher Zustand eingeschrieben war.

2.2.2 Imprint

Neben Fatigue ist der sogenannte *Imprint* ein weiterer Ausfallmechanismus des FeRAMs. Als Imprint wird die Verschiebung der Polarisationskurve auf der Spannungsachse bezeichnet. Dieser Effekt tritt auf, wenn ein Zustand der Polarisation über eine Zeitspanne hinweg eingeschrieben bleibt oder wiederholt eingeschrieben wird [8]. Der jeweils eingeschriebene Polarisationszustand wird durch den Imprint verstärkt, was mit einem geringen Anstieg der remanenten Polarisation dieses Zustands einhergeht. Kritischer ist die Tatsache, dass es schwieriger wird diesen Zustand zu ändern. Die benötigte Spannung zum Umschalten der Polarisation in dieser Richtung erhöht sich vom Betrag und eine Verschiebung der Hysterese auf der Spannungsachse ist die Folge. Ist eine positive Polarisation eingeschrieben, verschiebt sich die Kurve zu negativen Spannungen. Ist eine negative Polarisation eingeschrieben, verschiebt sich die Kurve zu positiven Spannungen. Die Veränderung hervorgerufen durch Imprint ist in Bild 2.5 dargestellt.

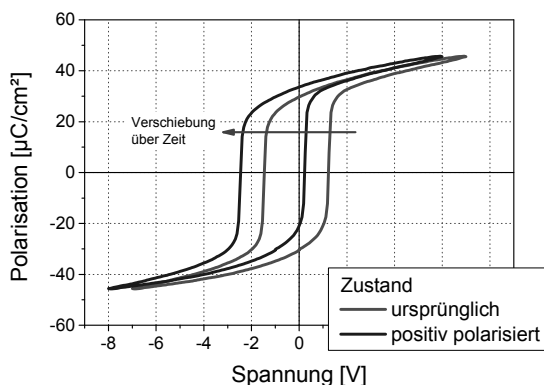


Bild 2.5

Wird ein Polarisationszustand über einen langen Zeitraum dauerhaft eingeschrieben, so verschiebt sich die Hysteresekurve so, dass der eingeschriebene Zustand verstärkt wird. Die benötigte Spannung zum Umschalten steigt an und die Hysterese verschiebt sich wie hier dargestellt.

Von den Auswirkungen des Imprints ist sowohl das Einschreiben von Informationen, als auch das Auslesen an der FeRAM Zelle betroffen. Durch die erhöhte Koerzitivspannung besteht die Möglichkeit, dass die Betriebsspannung der Zelle nicht mehr ausreicht, um ein Umschalten der Polarisation in beide Richtungen zu ermöglichen. Der seltener verwendete Zustand kann nicht mehr eingeschrieben werden und es kommt zu Schreibfehlern. Da auch zum Auslesen der Zelle ein vordefinierter Zustand eingeschrieben werden muss, bedingt ein Schreibfehler gleichzeitig einen Lesefehler.

Kapitel 3 Präparation

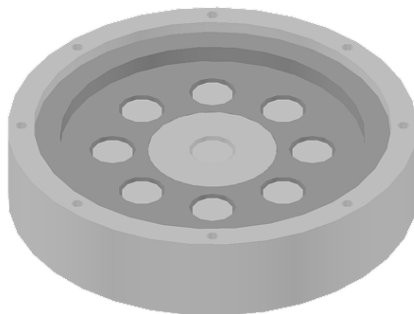
3.1 Platinepitaxie

Für die epitaktische Abscheidung von Platin auf Substratmaterialien wie MgO und SrTiO₃ werden in der Literatur [24, 25] Substrattemperaturen zwischen 600 °C und 900 °C bei Depositionsraten von 1 Å bis 20 Å pro Minute empfohlen. Sowohl die hohe Substrattemperatur als auch die geringe Depositionsrate sind in den am Institut zur Verfügung stehenden Depositionsanlagen nicht erreichbar. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit eine Vakuumdepositionskammer für die Sputterdeposition entsprechend dieser Anforderungen konstruiert.

3.1.1 Vakuumdepositionstool

In diesem Sputtertool soll neben der Abscheidung polykristalliner Schichten auch die Möglichkeit geboten werden, epitaktische Schichten herzustellen. Um dieses zu realisieren, werden die Depositionsparameter der zu konstruierenden Anlage so vielseitig wie möglich gehalten. Weiterhin soll nicht nur die Abscheidung von Metallen, sondern auch von isolierenden Werkstoffen zur Verfügung stehen.

Bild 3.1



Schematische Darstellung der für das Hochdrucksputtertool entworfenen RF/DC-Sputterquelle. Deutlich zu erkennen sind die Magnete und die Kontaktfläche der Kathode im Zentrum der Sputterquelle.

Aus Vorarbeiten [26-28] sind die benötigten Parameter für Substrattemperatur, Gaszusammensetzung und Prozessdruck für die Abscheidung von Materialien wie SrRuO₃ und BaTiO₃ bekannt und können in die Konstruktion und Dimensionierung des Vakuumsystems einfließen. Beim Entwurf der Sputterquelle ist die Möglichkeit eines Gleichspannungsplasmas (DC-Plasma) für Metallprozesse sowie eines Wechspannungsplasmas (RF-Plasma) für isolierende Materialien vorgesehen. Da mit steigendem Druck die Ausdehnung des Dunkelfeldes [29, 30] sinkt, muss hier eine angepasste Methode der Dunkelfeldabschirmung verwendet werden, um auch bei

Drücken im Bereich von mehreren Millibar eine ausreichend hohe Feldstärke oberhalb des Targets zu erhalten.

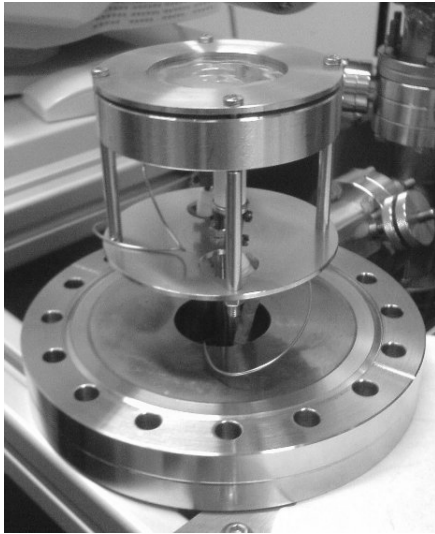


Bild 3.2

Heizeinheit des Hochdrucksputtertools. Im Inneren der Edelstahlkonstruktion befindet sich ein Keramikheizer mit Kanthaldraht (\varnothing 1 mm) als Heizelement. Die maximale Betriebstemperatur wird auf 900 °C begrenzt. Diese Temperatur kann auch in Sauerstoff bei bis zu 3 mbar und an Atmosphäre erreicht werden.

Ein schematisches Bild der konstruierten RF/DC-Sputterquelle ist in Bild 3.1 dargestellt. In der Konstruktion wird der Einsatz von Magneten vorgesehen (Magnetron Sputterdeposition), um bei polykristalliner Abscheidung die Depositionsrate zu erhöhen. Die in der Zeichnung hellgrau dargestellten Magnete sind so angeordnet, dass speziell im ringförmigen Bereich zwischen dem inneren und den äußeren Magneten ein hoher Anteil des entstehenden Magnetfeldes eine Komponente parallel zur Targetoberfläche besitzt. Für einen Betrieb ohne Magnete können diese entfernt werden, ohne weitere Änderungen durchführen zu müssen. Die elektrisch isolierenden Werkstücke der Sputterquelle sind aus einer vakuumtauglichen Keramik gefertigt (in Bild 3.1 dunkelgrau dargestellt). Die Quelle selbst ist aus Edelstahl hergestellt, während zur Befestigung des Targets ein Klemmring aus Borosilikatglas vorgesehen ist. Zum Schutz des Targets gibt es keinen direkten Kontakt zwischen Target und Kathode des Systems.

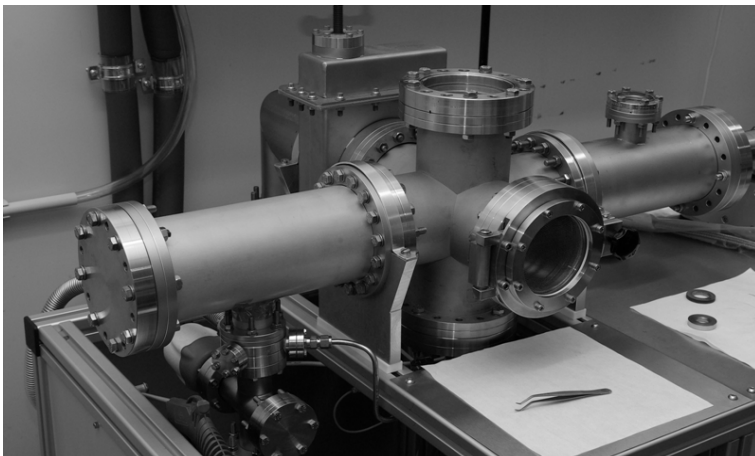


Bild 3.3

Die konstruierte Sputteranlage für hohe Druckbereiche bis in den Millibarbereich. Der Schieber im Hintergrund ermöglicht das Abpumpen der Kammer über einen Bypass sehr geringen Querschnitts, auf diese Weise werden die hohen Drücke in der Kammer ermöglicht.

Je nach Konfiguration wird für DC-Plasmen eine polierte und vergoldete Kupferplatte bzw. für RF-Plasmen ein Saphirwafer als Träger für das Target verwendet. Insgesamt beinhaltet das System drei Quellen, die einzeln über das Substrat bewegt werden können. Hierdurch ist es möglich, in situ abgeschiedene Schichtfolgen aus bis zu drei Materialien herzustellen, z.B. zwei Elektrodenmaterialien wie Platin und SrRuO_3 und ein Ferroelektrikum oder Dielektrikum wie $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ oder SrTiO_3 . Der Entwurf eines Substratheizers, welcher bei bis zu $900\text{ }^\circ\text{C}$ und hohen Sauerstoffpartialdrücken über mehrere Stunden bis Tage dauerhaft betrieben werden soll, stellt besondere Anforderungen an die eingesetzten Materialien. Eine widerstandsgeheizte Drahtspirale eingebettet in einer isolierenden Hochtemperaturkeramik wird hier verwendet. Eine speziell für Hochtemperaturanwendungen ausgelegte Metallegierung [31] bildet dabei den Heizdraht. Als austauschbare und leicht zu reinigende Substratunterlage wird eine dünne Quarzglasscheibe verwendet, an der auch die Temperatur des Heizers mit einem Thermoelement gemessen wird.

| Hochdrucksputtertool | |
|----------------------|---|
| Anzahl Targets | 3 (sequentiell, kein Co-Sputtern) |
| Plasmaanregung | DC, RF (mit und ohne Magnetron) |
| Leistung | max. RF 300 W max. DC 40 W |
| Basisdruck | $< 1 \times 10^{-7}$ mbar |
| Gase | Ar, O_2 |
| Targetabstand | 10 mm - 35 mm |
| Substrattemperatur | bis zu $900\text{ }^\circ\text{C}$ (auch in O_2) |
| Prozessdruck | 1×10^{-4} mbar bis 3 mbar |
| Depositionsrates | $1\text{ \AA} - 50\text{ \AA} / \text{min}$ (ohne Magnetron) $10\text{ \AA} - 100\text{ \AA} / \text{min}$ (mit Magnetron) |

Tabelle 3.1 Übersicht der charakteristischen Eigenschaften der entwickelten Sputteranlage.

Der auf einem ISO100CF-Flansch montierte Heizer ist in Bild 3.2 dargestellt. Das beschriebene System zeigt sowohl im Vakuum als auch in Umgebungsluft bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ hohe Stabilität der Temperatur und Beständigkeit sowohl in sauerstoffhaltiger Atmosphäre als auch bei niedrigen Drücken im Vakuum. Eine Abbildung der gesamten

Anlage zeigt Bild 3.3. In Tabelle 3.1 sind die verfügbaren Prozessparameter der Anlage zusammengefasst.

3.1.2 Substratvorbehandlung

Die Wahl eines geeigneten Substrats ist bei der Epitaxie von großer Bedeutung. Hier ist auf eine möglichst geringe Gitterfehlpassung zu achten. Der Begriff der Gitterfehlpassung beschreibt den Unterschied zwischen den Gitterkonstanten des Substrats und der aufzubringenden Schicht. Dieser muss gering gehalten werden, um die Verspannung in der abgeschiedenen Schicht ebenfalls gering zu halten. Ist die eingebrachte Verspannung zu hoch, bilden sich Defekte in Form von Versetzungen in der Schicht aus. Durch solche Versetzungen verschwindet die in die Schicht eingebrachte Verspannung und die Schicht relaxiert [32]. Für Platin, das eine kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $a=3,924 \text{ \AA}$ besitzt, sind SrTiO_3 und MgO als Substrat zur Abscheidung von (100)-orientierten Schichten besonders geeignet. Eine Auflistung von weiteren Substraten mit Angabe der Gitterkonstanten ist in Tabelle 3.2 angegeben. Dabei ist SrTiO_3 mit einer Gitterkonstante von $a=3,905 \text{ \AA}$ und einer Gitterfehlpassung von $-0,484 \%$ zu Platin, besonders gut geeignet, um versetzungsfreie verspannte Platinschichten herzustellen.

| Substrat | Kristallstruktur | Gitterkonstante | Misfit |
|--------------------|-------------------------|---|----------|
| LaAlO ₃ | rhomboedrisch | $a = 3,79 \text{ \AA}, c = 13,11 \text{ \AA}$ | -3,415 % |
| | kubisch (T > 435 °C) | $a = 3,821 \text{ \AA}$ | -2,625 % |
| MgO | kubisch | $a = 4,213 \text{ \AA}$ | +7,365 % |
| LiF | kubisch | $a = 4,026 \text{ \AA}$ | +2,59 % |
| SrTiO ₃ | kubisch | $a = 3,905 \text{ \AA}$ | -0,484 % |
| BaTiO ₃ | tetragonal (T < 130 °C) | $a = 3,99 \text{ \AA}, c = 4,04 \text{ \AA}$ | +1,682 % |
| Platin | kubisch | $a = 3,924 \text{ \AA}$ | --- |

Tabelle 3.2 Mögliche Einkristallsubstrate für die Abscheidung von epitaktischem Platin. Je größer die Gitterfehlpassung (Misfit), desto kritischer und schwieriger wird die Abscheidung der epitaktischen Schicht. Hellblau hinterlegt sind die verwendeten Substrate hervorgehoben.

Quelle: [33]

Durch die geringe Fehlanpassung ist die kritische Schichtdicke, bis zu der eine verspannte Abscheidung ohne den Einbau von Versetzungen möglich ist, mit 22 nm vergleichsweise hoch [34]. Die Gitterkonstante von MgO ist mit $a=4,213 \text{ \AA}$ deutlich größer als die des

Platins, was einer Fehlanpassung von +7,365 % zu Platin entspricht. Trotzdem wird MgO häufig als Substrat für die Platinabscheidung verwendet [35, 36].

Neben der Auswahl ist auch die Vorbehandlung des Substrates für die Qualität der Abscheidung entscheidend. Sowohl MgO als auch SrTiO₃ zeigen Oberflächenreaktionen bei atmosphärischen Bedingungen. Es bilden sich Carbonate und Hydroxide auf der Substratoberfläche, welche die Oberflächeneigenschaften verändern und die Abscheidung erschweren [37]. Daher muss die Oberfläche des Substrates unmittelbar vor der Abscheidung von Carbonaten und Hydroxiden gereinigt werden. Die Literatur schlägt hier verschiedene Ansätze vor: Für MgO wird zum Beispiel eine Reinigung in verdünnter Phosphorsäure und eine Temperaturbehandlung vorgeschlagen [38]. Für SrTiO₃ werden ebenfalls eine Temperaturbehandlung und zum Beispiel eine Reinigung in schwacher Flusssäure empfohlen [39-41]. Aus den untersuchten Verfahren haben sich die zwei im Folgenden beschriebene Verfahren zur Vorbehandlung von MgO und SrTiO₃ als besonders geeignet erwiesen.

Für das MgO Substrat wird nach Reinigung mit Aceton und Isopropanol und anschließendem Spülen in Reinstwasser zunächst ein Temperaturschritt von sechs Stunden bei 1000 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre im Diffusionsofen durchgeführt. Anschließend wird das Substrat für 15 min in siedendem Reinstwasser von Carbonaten befreit. Nach einer unmittelbar folgenden Einschleusung in das Vakuumsystem erfolgt unter Hochvakuumbedingungen (Druck < 10⁻⁶ mbar) eine weitere Temperaturbehandlung bei 900 °C für vier Stunden bei der verbleibende Hydroxide abdampfen.

Nach Reinigung des SrTiO₃ Substrates von organischen Rückständen in Aceton und Isopropanol wird auch SrTiO₃ zunächst für sechs Stunden bei 1000 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre getempert. Anschließend erfolgt eine Reinigung für fünf Minuten in warmem Reinstwasser (ca. 75 °C), gefolgt von zehn Sekunden in Ammoniumfluoridlösung (NH₄F). Weitere fünf Minuten in kaltem Reinstwasser befreien das Substrat von Säureresten. Auch hier wird das Substrat zügig in das Vakuumsystem eingeschleust, um es hier ein weiteres Mal zu tempern, genau wie beim MgO für mindestens vier Stunden bei 900 °C im Hochvakuum.

3.1.3 Charakterisierung

Um Platin in (100)-Orientierung abzuscheiden, werden zunächst Depositionswerte für die Abscheidung auf oxidierten Siliziumsubstraten mit TiO₂-Haftschicht ermittelt. Dieses dient hauptsächlich zur Bestimmung der Depositionsrate in Abhängigkeit der eingespeisten Leistung, des eingestellten Drucks und der gewählten Substrattemperatur.

Es zeigt sich, dass die standardmäßig bei 700 °C getemperten TiO₂-Substrate eine maximale Substrattemperatur von 650 °C während der Platinabscheidung zulassen. Bei höheren Temperaturen muss zunächst die TiO₂ Schicht bei einer Temperatur von 900 °C für 30 min in sauerstoffreicher Atmosphäre ausgeheizt werden. Nach diesem Vorgehen können erfolgreich Platinschichten bei einer Substrattemperatur von bis zu 900 °C abgeschieden werden. Auf diese Weise kann die Depositionsrate von Platin für einen weiten Druckbereich und eine Substrattemperatur von 500 °C bis 900 °C ermittelt werden. Unter Anwendung der ermittelten Werte wird die Abscheidung von Platin auf MgO und auf SrTiO₃ durchgeführt. Mit der beschriebenen Vorbehandlung ist es möglich, epitaktische Schichten von Platin auf MgO reproduzierbar herzustellen. Gleichwertige Ergebnisse können auch auf SrTiO₃ erzielt werden. Da sich diese aber als weniger leicht reproduzierbar zeigen, wird MgO als Substrat für weitere Abscheidungen gewählt.

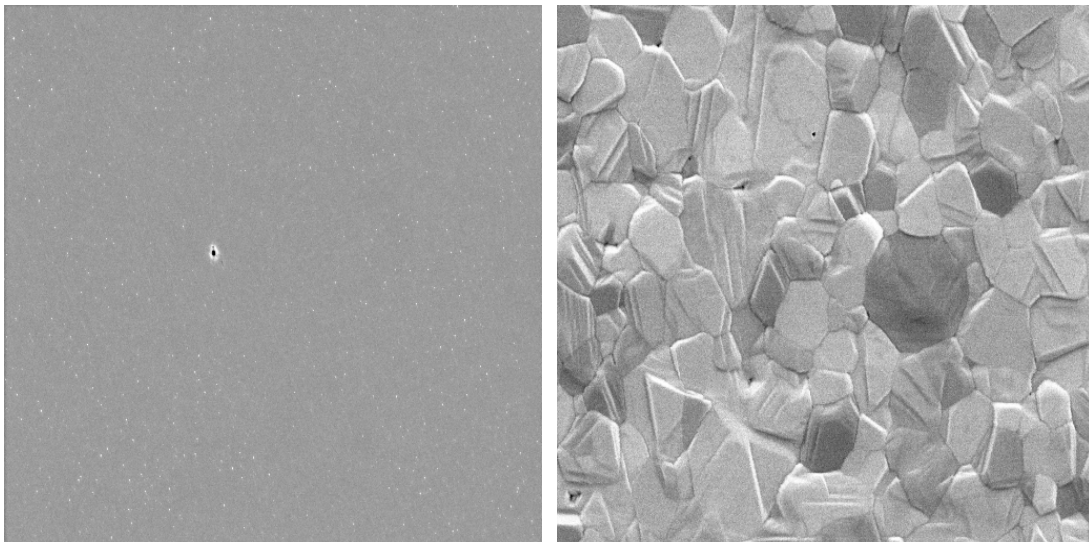


Bild 3.4 (links) Hier ist die Oberfläche einer epitaktisch abgeschiedenen Platinschicht auf einem MgO-Einkristall dargestellt. Es sind keine Korngrenzen oder Stufen zu erkennen. (rechts) Oberfläche einer polykristallinen Platinprobe abgeschieden auf Siliziumoxid mit einer Titanoxidhaftschrift. Hier sind deutliche Körner und Stufen zu erkennen. Beide Bilder der Platinoberfläche sind in 20.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

Um die Epitaxie des Platins zu bestätigen und die Qualität der Probe zu untersuchen wird eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wird mittels Bragg-Brentano Röntgendiffraktometriemessung (XRD) die Orientierung der Platinschicht bestimmt. In dem in Bild 3.5 (links) dargestellten Spektrum sind lediglich zwei Peaks zu erkennen. Der linke Peak (42,85°) stammt vom MgO-Substrat, der rechte Peak bei 46,03° entspricht Platin (100). Es ist kein Peak bei 39,5° zu erkennen, welcher für Platin in (111) Orientierung stehen würde. Zu einer epitaktischen Schicht gehört weiterhin die Eigenschaft der gleichförmigen Anordnung der Platineinheitenzellen innerhalb der Kristallebene. Um diese Eigenschaften zu untersuchen, wird zunächst ein Bild mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. In Bild 3.4 ist die Oberfläche der Probe

dargestellt. Zum Aufzeigen der Unterschiede ist sowohl die Aufnahme einer Platinschicht auf MgO (links) als auch auf TiO₂ (rechts) dargestellt. Beide Proben sind bei ansonsten identischen Parametern hergestellt. Während bei der Probe auf TiO₂ deutlich einzelne Körner und Korngrenzen erkennbar sind, ist auf dem linken Bild eine homogene Oberfläche frei von Korngrenzen zu erkennen.

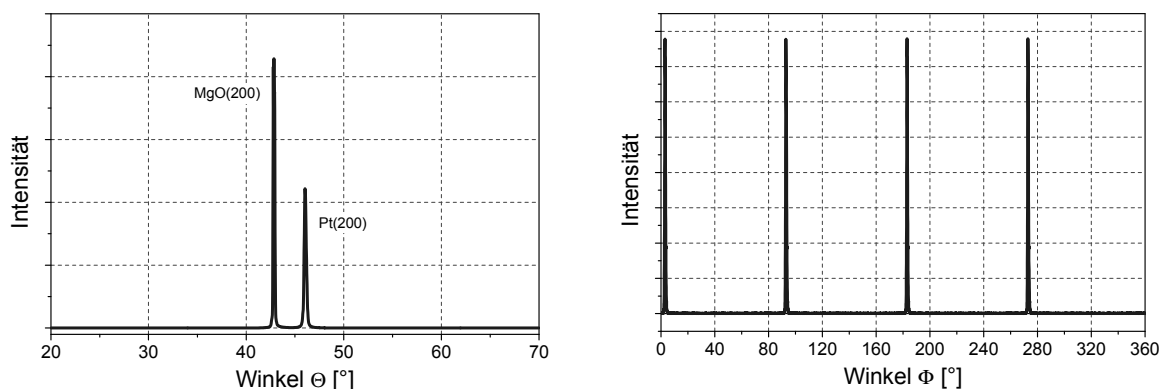


Bild 3.5 (links) XRD-Spektrum einer auf MgO abgeschiedenen Platinschicht. Neben dem Peak für das MgO-Substrat bei (42,85°) ist nur noch der Peak (46,03°) für Platin in (100)-Orientierung sichtbar. (rechts) Ein Phi-Scan der Platinprobe verdeutlicht den epitaktischen Charakter der Schicht. Die Probe wurde unter einem Winkel von $\Psi=45^\circ$ und $2\Theta=67,092^\circ$ vermessen und dabei um die Φ -Achse um 360° gedreht. Das Auftreten von nur vier Peaks bestätigt die gelungene Epitaxie.

Da die XRD-Untersuchung eindeutige Kristallorientierungen gezeigt hat, ist eine amorphe Schicht ausgeschlossen. Das Erscheinungsbild der Oberfläche lässt vermuten, dass es sich um eine epitaktische Platinschicht handelt. Zur quantitativen Bestätigung wird eine spezielle Röntgenuntersuchung der Probe durchgeführt. Bei einem Phi-Scan wird die Probe unter speziell gewählten Winkel mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so dass auftretende Reflexe nur von senkrecht zur Oberfläche des Substrats stehenden Kanten der Platineinheitenzellen verursacht werden können.

| Epitaktisches Platin | |
|----------------------|---|
| Druck | $5,4 \times 10^{-1}$ mbar |
| Rate | 0,5 nm/min |
| Temperatur | 800 °C |
| Targetabstand | 30 mm |
| Leistung | $\approx 7,4$ W, ≈ 490 V, 15 mA |
| Substrat | 1 x 1 cm MgO |

Tabelle 3.3 Prozessparameter für die Abscheidung von epitaktischem Platin auf MgO Einkristall Substraten.

Mittels dieser Untersuchungen kann die Orientierung der Einheitszellen innerhalb der zur Substratoberfläche parallelen Ebene ermittelt werden. In Bild 3.5 (rechts) ist das Ergebnis der Untersuchung dargestellt. Bei einer vollen Kreisdrehung um 360° werden vier Peaks in einem Abstand von jeweils 90° festgestellt. Da die restlichen Parameter der Messung so gewählt sind, dass nur die Platinschicht mit einer (100)-Orientierung untersucht wird, zeigt diese Messung, dass es sich bei der abgeschiedenen Platinschicht um epitaktisches Platin in (100)-Richtung handelt. Die zur Herstellung der demonstrierten Probe verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

3.2 Deposition von PZT

Im Rahmen dieser Arbeit ist es notwendig, die bestehenden Abscheidungsprozesse für das untersuchte Materialsystem PZT an die zusätzlichen Elektrodenmaterialien anzupassen bzw. komplett neu zu entwickeln. Neben den Arbeiten mittels Chemical Solution Deposition (CSD) auf diesem Gebiet wird auch die Abscheidung von PZT mittels Sputterdeposition durchgeführt.

3.2.1 Chemical Solution Deposition (CSD)

Aufbauend auf Vorarbeiten [42] werden Prozesse für die Abscheidung von PZT mittels CSD auf IrO_2 sowie auf Strontiumruthenat (SrRuO_3) entwickelt. Weiterhin wird auch die Abscheidung des Elektrodenmaterials selbst optimiert bzw. am Institut etabliert. Details zu den entwickelten Elektrodenprozessen sind in Anhang 2 aufgeführt. Zusätzlich wird der bestehende PZT/Pt-Prozess an die Verwendung epitaktischer Unterelektroden angepasst. Hier wird im Speziellen die Kristallisationstemperatur und -dauer verändert, um eine in Richtung der *c*-Achse orientierte (001)-PZT-Schicht zu erhalten.

PZT auf Strontiumruthenat (SrRuO_3)

In dieser Arbeit werden zwei Ansätze zur Herstellung von SrRuO_3 -Elektroden verfolgt. Zum Einen werden gesputterte Schichten mit Dicken von ca. 70 nm verwendet. Hierbei wird ein stöchiometrisches SrRuO_3 Target verwendet. Als Prozessgas kommt nur Argon zum Einsatz und die Abscheidung erfolgt nicht reaktiv. Als zweiter Ansatz wird mittels CSD aus Ruthenium und einer Strontiumoxidlösung eine SrRuO_3 -Schicht auf Ruthenium hergestellt. Eine dünne Schicht Strontiumoxid wird hierbei auf Ruthenium aufgebracht und in einem anschließenden Temperaturschritt zu SrRuO_3 umgesetzt. Auf diese Weise werden sehr dünne Schichten aus SRO direkt auf Ruthenium erzeugt. In beiden Ansätzen wird nach der Herstellung der Elektrode eine 100 nm dicke PZT-Schicht mittels CSD auf das SRO aufgebracht. Die anschließend aufgesputterte Platinoberelektrode wird mittels Photolithographie und Lift-Off strukturiert.

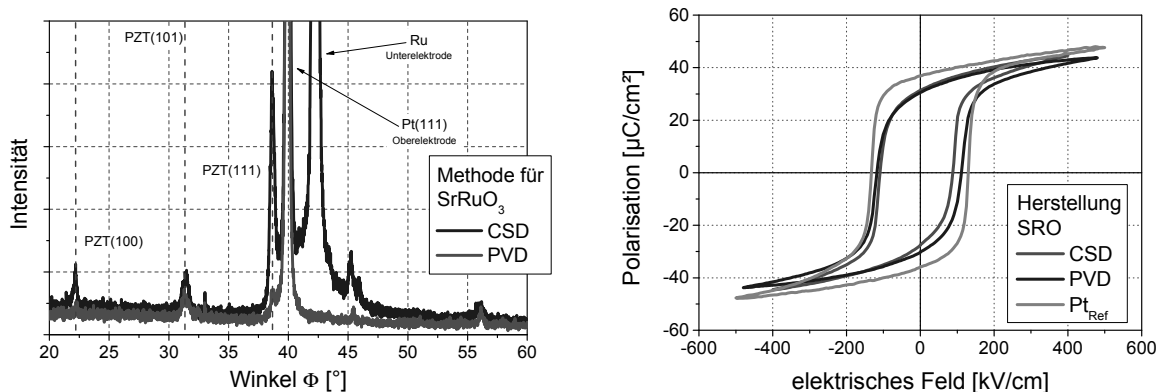


Bild 3.6 (links) XRD Messung von PZT auf SRO. Beide Herstellungsmethoden für das SRO werden hier verglichen.
 (rechts) Vergleich der erhaltenen Hysteresekurve für die Polarisationsspannungsmessung. Die remanente Polarisisation und die Flankensteilheit sind nur geringfügig höher bei der Probe mit Platin Unterelektrode.

Auf beiden Arten SRO wird ein gutes Wachstum des PZTs beobachtet. XRD-Messungen zeigen ausgeprägte Orientierungen aus der Substratebene heraus (out-of-plane). Die Darstellung zweier XRD Messungen für PZT auf SRO (gesputtertes und nasschemisch hergestelltes) sind in Bild 3.6 (links) abgebildet. Wie die ausgeprägte Orientierung erwarten lässt, zeigen die PZT-Schichten auf SRO hohe Werte an remanenter Polarisisation, ähnlich zu denen von PZT auf Platin (siehe Bild 3.6 (rechts)).

PZT auf Iridiumoxid (IrO_2)

Das in dieser Arbeit eingesetzte Iridiumoxid wird mittels reaktiver DC Sputterdeposition abgeschieden. Dabei kommt ein hochreines (3N8) Iridiumtarget zum Einsatz und wird in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre gesputtert. Zur Ermittlung der optimalen Sauerstoffkonzentration im Prozessgas stehen neben einem Plasma-Emissionsmonitor, mit dessen Hilfe iridiumspezifische Strahlung im Plasma detektiert werden kann, auch generische Kurven für den Prozess zur Verfügung. Beide Verfahren ermöglichen die Bestimmung des optimalen Sauerstoffgehaltes während der Abscheidung in Abhängigkeit des Prozessdrucks und der verwendeten Plasmaleistung.

Das per CSD auf Iridiumoxid abgeschiedene PZT zeigt gutes Wachstum mit deutlichem Polarisationsanteil senkrecht zur Substratoberfläche. Im Gegensatz zum Wachstum auf Platin, auf dem eine Vorzugsorientierung in der (111)-Richtung beobachtet wird, kann auf IrO_2 ein Wachstum in der (101)-Richtung als Vorzugsorientierung festgestellt werden. In Bild 3.7 (rechts) sind XRD-Messungen an PZT-Proben auf IrO_2 dargestellt. Die gemessene remanente Polarisisation einer PZT (30/70) Probe ist mit der einer auf Platin

abgeschiedenen Probe vergleichbar (siehe Bild 3.7 links). Die Oberelektrode besteht in allen Fällen aus Platin.

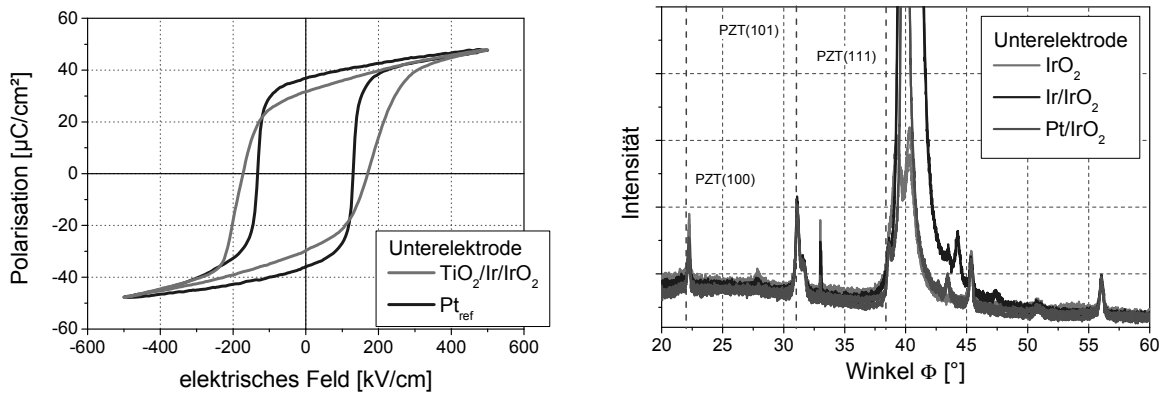


Bild 3.7 (links) Hysteresekurven von PZT auf Platin und auf Iridium mit einer zusätzlichen Iridiumoxidschicht. Es ist festzustellen, dass die Koerzitivspannung leicht ansteigt und ein leichtes Absinken bei der remanenten Polarisation beobachtet wird. Dieses kann durch den höheren Anteil an in-plane-Polarisation verursacht werden. Die Sättigungspolarisation ist in beiden Fällen nahezu identisch. (rechts) XRD-Messungen an PZT auf IrO₂-Schichten. Markiert sind (von links) die Position für die (100), (101) und (111) Orientierung des PZTs

PZT auf epitaktischem Platin

Die Ergebnisse der angepassten PZT Abscheidung auf epitaktischer Untererelektrode sind in Bild 3.8 dargestellt. Hier sind zum Einen eine XRD Messung einer PZT-Probe auf epitaktischem Platin dargestellt und eine Polarisationsmessung der gleichen Probe.

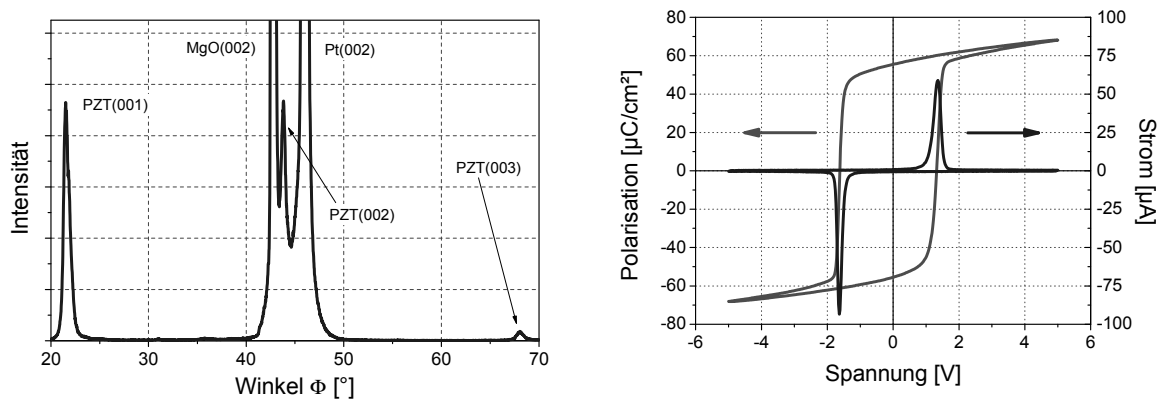


Bild 3.8 (links) XRD-Messung an einer (100)-PZT-Probe auf (100)-Platin. Für den verwendeten Platinprozess konnte im Vorfeld gezeigt werden, dass die auf diese Weise abgeschiedene Platinschicht einkristallin auf dem verwendeten MgO aufgewachsen ist. Für das PZT ist nur Orientierung in Richtung *c*-Achsen festzustellen. (rechts) Polarisationsspannungsmessung (rot) einer PZT-Probe auf epitaktischer Platinuntererelektrode. Blau eingezeichnet ist die zugehörige Strommessung.

Wie im XRD Spektrum zu erkennen ist, zeigt die Probe eine deutliche c -Achsen Orientierung in der PZT-Schicht. Bei $21,44^\circ$, $43,75^\circ$ und $68,04^\circ$ sind Peaks für PZT in (001) Orientierung erster und höherer Ordnung zu erkennen. Erwartungsgemäß zeigt die Probe einen sehr hohen Wert für die remanente Polarisation. Hier kann ein Wert von $55,63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Weiterhin sind sehr steile Flanken in der Polarisationskurve zu erkennen, die ebenfalls für eine hohe Ordnung in Richtung der c -Achse sprechen. In REM-Bildern (nicht gezeigt) der Oberfläche sind keine Korngrenzen zu erkennen. Mit den Ergebnissen aus der XRD Messung und der Polarisationskurve ist anzunehmen, dass auch die PZT-Schicht einkristallin aufgewachsen ist.

3.2.2 Physical Vapor Deposition (PVD)

Neben CSD ist die Sputterdepositionstechnik ein gebräuchliches Verfahren zur Abscheidung von PZT-Schichten. Die Abscheidung von PZT in einer Komposition von 53 % Zirkonium und 47 % Titanium wird in der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Sputteranlage etabliert. Da PZT eine isolierende Keramik ist, erfolgt die Abscheidung mittels RF-Sputterdeposition.

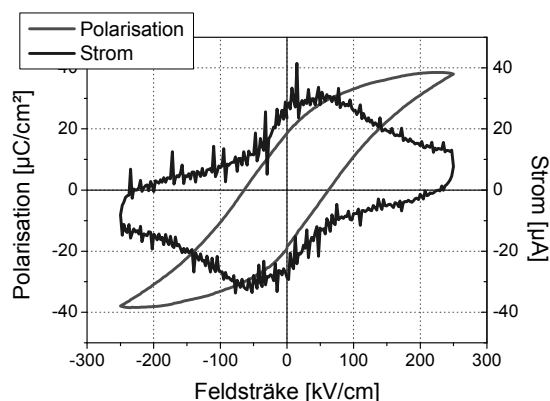


Bild 3.9

Polarisationsmessung an gesputtertem PZT. Die Komposition des verfügbaren Targets wurde vom Hersteller mit 53/47 (Zr/Ti) angegeben und konnte mittels EDX bestätigt werden.

Im Allgemeinen ist die Depositionsrate eines RF-Sputterprozesses deutlich niedriger als die eines DC-Prozesses bei gleichem Druck und identischer Leistung. Die verwendete Wechselspannung erzeugt einen erhöhten Abtrag von der prozessierten Probe (Rückspütern). Gerade durch die erhöhte Rückspüterraten erzeugt die RF-Sputterdeposition üblicherweise eine homogenere und glattere Schicht als die DC-Sputterdeposition, was speziell bei der Abscheidung von dünnen Schichten im Bereich von 30 nm und darunter Vorteile bedeutet. In Bild 3.9 ist die Polarisationshysterese und die zugehörige Stromspannungsmessung für gesputtertes PZT dargestellt. Die Depositionsrate für die Abscheidung beträgt dabei 7 nm/h (entspricht ca. $1,16 \text{ \AA}/\text{min}$) und findet bei Raumtemperatur auf einer polykristallinen Platinunterelektrode statt. Durch Schichtdickenbestimmung mittels XRR und Profilometrie wird eine Schichtdicke

von 45 nm bestimmt. Nach der Deposition und dem Ausschleusen aus dem Vakuumsystem erfolgt Temperaturschritt bei 700 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre, bevor die Platinoberelektrode aufgebracht wird.

3.2.3 Probenübersicht

Die zur Untersuchung hergestellten Kombinationen aus Unter- und Oberelektrodenmaterial sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

| | | Oberelektrode | | | | | | | | |
|----------------|---------------------|---------------|--------------------|---------------------|--------|----|----|----|----|----|
| | | Pt | SrRuO ₃ | Ir/IrO ₂ | epi Pt | Ru | Ir | Ni | Ti | Zr |
| Unterelektrode | Pt | X | | X | | X | X | X | X | X |
| | SrRuO ₃ | X | | | | | | | | |
| | Ir/IrO ₂ | X | | X | | | | | | |
| | epi Pt | X | | X | X | | | | | |

Tabelle 3.4 Hergestellte und untersuchte Kombinationen aus Unter- und Oberelektrode. Oberelektroden aus Nickel, Zirkonium und Titan konnten nicht vermessen werden. Oberelektroden aus epitaktischem Platin konnten nur auf vollständig epitaktischen Proben hergestellt werden. Die Kombinationen wurden mit PZT (30/70) hergestellt.

Nicht alle Materialien kommen erfolgreich als Unterelektrode zum Einsatz. So werden Nickel, Zirkonium und Titan nicht eingesetzt, da während des Prozessierens eine zu starke Oxidation des Materials stattfindet. Auch bei der Verwendung von Nickel, Zirkonium und Titan als Oberelektrodenmaterial verhindert eine Oxidation der Materialien sinnvolle Messergebnisse, die zur Auswertung verwendet werden können.

| | | Unterelektrode | | | |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | Pt | SrRuO ₃ | IrO ₂ | epi Pt |
| Eigenschaften | Remanente Polarisation | 37,22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ | 32,47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ | 31,73 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ | 55,63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
| | Koerzitivfeldstärke | 129 kV/cm | 117 kV/cm | 171 kV/cm | 132 kV/cm |
| | in-plane Orientierung | sehr gering | sehr gering | gering | epitaktisch (001) |
| | out-of-plane Orientierung | sehr hoch | hoch | hoch | |

Tabelle 3.5 Zusammenfassung der Eigenschaften des PZTs auf für weitere Untersuchungen eingesetzten Unterelektroden. Die Eigenschaften gelten für PZT (30/70) mit dem angegebenen Unterelektrodenmaterial und einer Oberelektrode aus Platin.

Die Einträge für diese Materialien als Oberelektrode in der gezeigten Tabelle dienen der Anzeige, dass diese Proben vorliegen, aber keine brauchbaren Ergebnisse liefern. In Tabelle 3.5 sind die Eigenschaften von PZT auf verschiedenen Unterelektrodenmaterialien zusammenfassend dargestellt. Hierbei ist die Tabelle auf die Materialien beschränkt, die im weiteren Verlauf für Untersuchungen am PZT eingesetzt werden. Die angegebenen Werte beziehen sich auf Proben aus PZT (30/70) mit der beschriebenen Unterelektrode und einer Oberelektrode aus Platin.

Kapitel 4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und Experimente dargestellt und erläutert. Alle präsentierten Ergebnisse sind durch wiederholte Messungen bestätigt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Soweit keine Angaben zur Wahl des Elektrodenmaterials oder der Komposition des PZTs gemacht werden, wird stets 100 nm Platin als Unter- und Oberelektrode und eine PZT Komposition mit einem Titan zu Zirkon Verhältnis von 30/70 verwendet.

4.1 Fatigue

4.1.1 Spannungsreihe

Ein wesentlicher Einfluss auf das Fatigueverhalten einer Probe, ist die angelegte Spannung während des Schaltvorgangs. Um diesen genauer zu untersuchen wurden Fatiguemessungen mit einer Schaltfrequenz von 10 kHz durchgeführt, bei denen die angelegte Spannung zwischen 0 V und 5 V variiert wurde. Die Pulsform war bei allen Messungen ein Rechtecksignal.

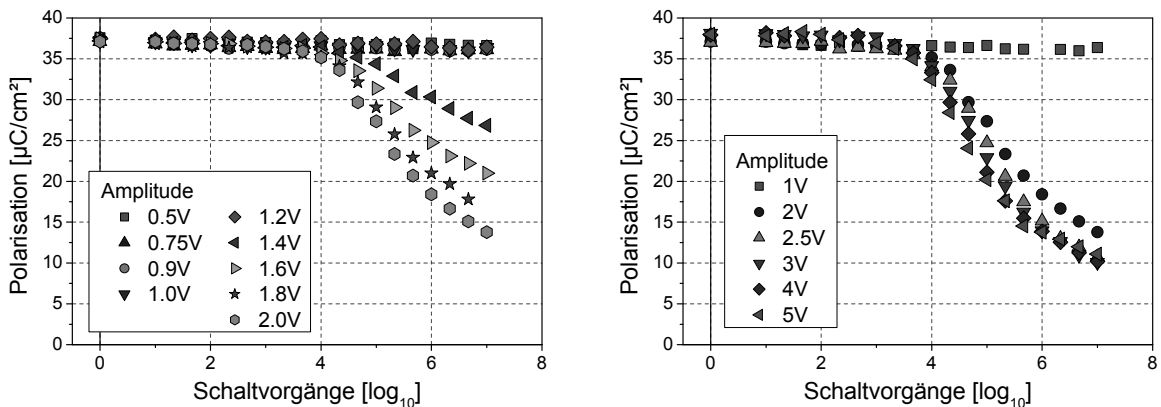


Bild 4.1 Spannungsabhängigkeiten beim Fatigue einer 125 nm dicken PZT Probe. (links) zeigt den Spannungsbereich bis 2 V im Detail, (rechts) zeigt die Abhängigkeit bis 5 V Amplitude bei bipolaren Rechtecksignal

Wie in Bild 4.1 zu erkennen, zeigen die Proben bis zu einer Amplitude von 1,2 V keinen Fatigue bei den hier durchgeführten 10^7 bipolaren Schaltvorgängen. Erst oberhalb dieser Spannung beginnt die remanente Polarisation mit steigender Zahl an Schaltvorgängen zu sinken. Ein Einfluss der Spannung auf den Fatigue ist bis ca. 2,5 V zu beobachten.

Während für die Kurven bis 2,5 V eine Verstärkung des Fatigue zu beobachten ist, tritt bei Spannungen von 2,5 V und mehr keine Veränderung mehr auf.

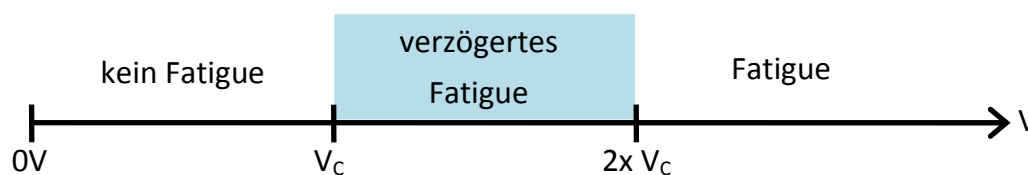


Bild 4.2 Grafische Darstellung für die beim Fatigue auftretenden Abschnitte in denen die zum Umschalten angelegte Spannung einen Einfluss auf das Fatigueverhalten zeigt (unterlegt) oder nicht.

Da bei den untersuchten Proben die Koerzitivspannung einer Spannung von 1,1 V entspricht, kann die Beobachtung allgemein aufgefasst werden: Unterhalb der Koerzitivspannung wird die Polarisation nicht umgeschaltet und es tritt kein Fatigue auf (Bereich zwischen 0 V und V_c). Zwischen einfacher und doppelter Koerzitivspannung tritt ein sichtbarer Einfluss der angelegten Spannung auf das Fatigueverhalten ein (blau hinterlegt). Ab der doppelten Koerzitivspannung (Bereich $V > 2xV_c$) ist der Fatigue des Materials von der angelegten Spannung unabhängig und für jede Spannung identisch (vgl. Bild 4.2).

4.1.2 Frequenzreihe

Neben der angelegten Spannung wurde der Einfluss der Frequenz, mit welcher das Anregungssignal geschaltet wurde, untersucht.

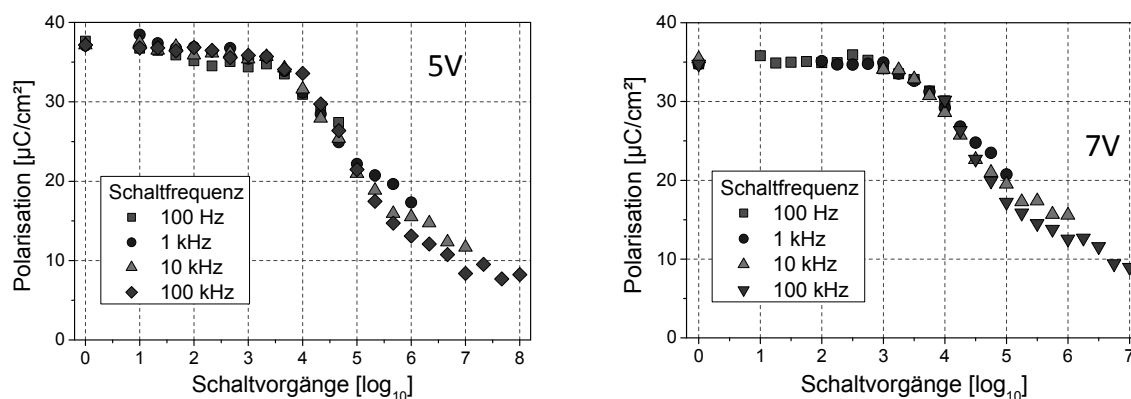


Bild 4.3 (links) Darstellung einer Serie von Fatiguemessungen mit verschiedenen Schaltfrequenzen von 100 Hz bis 100 kHz. Die Schaltspannung beträgt 5 V
(rechts) Analog zur Serie bei 5 V hier für eine Spannung von 7 V.

Hierzu wurde eine 125 nm dicke PZT Probe (30/70) mit verschiedenen Frequenzen geschaltet und das Fatigueverhalten aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Bild 4.3

dargestellt. Dabei wurden Spannungen von 5 V (links) und 7 V (rechts) verwendet. Für beide Spannungen konnte kein Einfluss der Frequenz im untersuchten Bereich festgestellt werden.

4.1.3 Signalform

Neben Amplitude und Frequenz ist die Form des Signals, mit welchem die Probe geschaltet wird, ebenfalls ein Parameter der durchgeführten Untersuchungen. In Bild 4.5 wird der Einfluss der steigenden und fallenden Flanke (Leading und Trailing Edge) bei ansonsten gleichen Parametern (Schaltfrequenz 10 kHz, Amplitude 5 V) dargestellt. Das Aussehen des Signals und die Bedeutung der Zahlenwerte in der Legende von Bild 4.5 sind in Bild 4.4 erläutert.

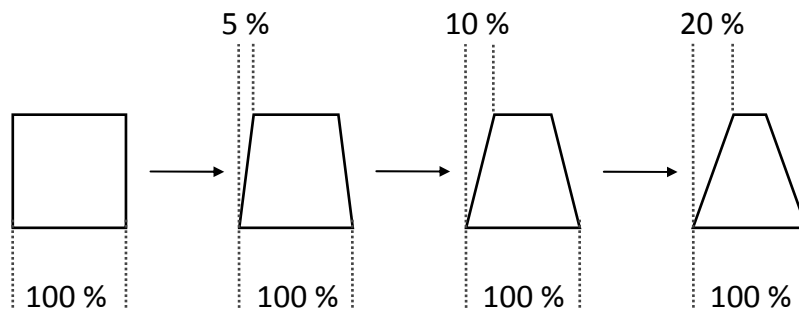


Bild 4.4 Illustration zur Signalform des Schaltsignals. Von links nach rechts wächst der Anteil der steigenden und fallenden Flanke des Signals bezogen auf die gesamte Signalbreite. Ein Rechteck (links) hat 0 % steigende und fallende Flanke. Die Angabe 20% (rechts) bedeutet, dass hier jeweils 20 % des Signals auf die steigende und auf die fallende Flanke entfällt.

Wie zu erkennen, hat die Flankensteilheit nur einen Einfluss im Endbereich der Fatiguemessungen. Der Wert, auf den sich die Polarisierung einstellt, wird durch die Flankensteilheit beeinflusst, nicht aber der Bereich davor. Bis zu einem Verlust von 50% der ursprünglichen Polarisierung wird kein Einfluss beobachtet (hier bis ca. 10^5 Schaltvorgänge).

$$t_{rise} = \frac{S}{2 \cdot f} \quad (4.1)$$

Mit der Darstellung in Bild 4.4 kann die Zeit t_{rise} definiert werden. Diese beschreibt dabei die Zeitdauer der steigenden Flanke. Mit (4.1) kann t_{rise} in Abhängigkeit der Flankensteilheit S in Prozent und der Schaltfrequenz f berechnet werden. Mit steigender Zeit t_{rise} sinkt der verbleibende Anteil der Polarisierung nach 10^7 Schaltvorgängen, bzw. steigt der verlorene Anteil der Polarisierung.

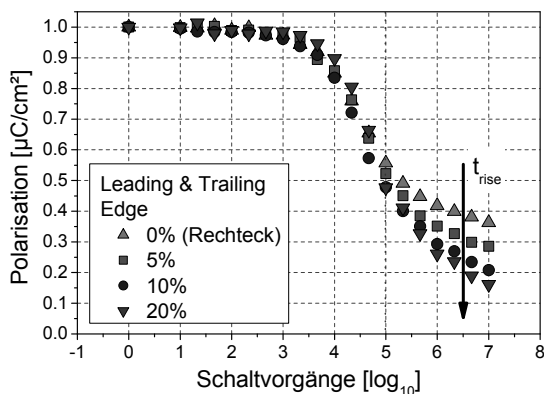


Bild 4.5

Die Signalform, speziell die Steilheit der Signalflanke hat einen deutlichen Einfluss auf die Stärke des Abfalls der Polarisation. Die Auswirkung kommt allerdings nur bei dem minimalen Wert der Polarisation zum Tragen.

4.1.4 Temperaturserie

Die bisherigen Messungen wurden bei Raumtemperatur bzw. bei einer festen Temperatur von 25 °C durchgeführt. In der folgenden Versuchsreihe wird nun die Temperatur während der Fatiguemessung von 25 °C bis 135 °C variiert. Die Proben wurden jeweils mit einer Spannung von 5 V bei einer Frequenz von 10 kHz geschaltet. Zum Schalten der Probe wurde ein Rechtecksignal verwendet. Das Resultat ist in Bild 4.6 dargestellt. Durch die Erhöhung der Temperatur treten im Verlauf der Kurven zwei Effekte auf. Zum einen steigt der minimale Wert, auf den die Polarisation absinkt, mit der Temperatur.

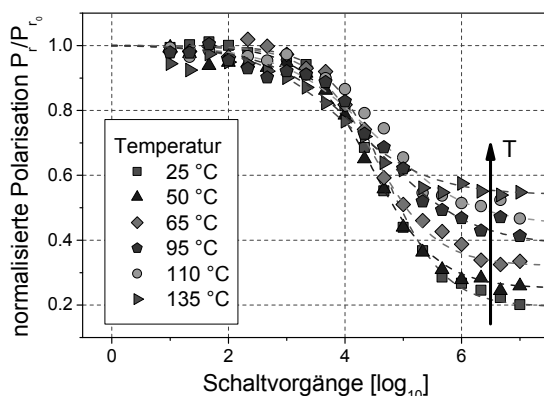


Bild 4.6

Einfluss der Substrattemperatur während der Messung auf das Fatigueverhalten von PZT 30/70 mit Platinkontakten.

Bei einer Temperatur von 135 °C während der Fatiguemessung sinkt die Polarisation auch nach 10^7 Schaltvorgängen nicht unter 50 % der Ausgangspolarisation. Wird bei nur 25 °C (Raumtemperatur) eine identische Messung durchgeführt, halbiert sich die verbleibende Polarisation nach 10^7 Schaltvorgängen und sinkt auf nur noch 20 % der Ausgangspolarisation ab. Neben diesem Effekt wird zusätzlich noch beobachtet, dass der Abfall der Polarisation gerade im Anfangsbereich des Polarisationsverlustes flacher verläuft, je höher die Temperatur während der Messung ist. Das spricht für zwei getrennte Mechanismen. Eine Auftragung der minimalen Polarisation nach 10^7

Schaltvorgängen über der Substrattemperatur (vergleiche Bild 4.7) zeigt eine lineare Abhängigkeit.

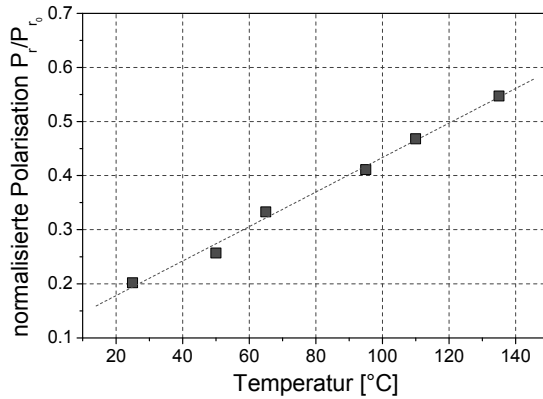


Bild 4.7

Darstellung der minimalen Polarisation nach 10^7 Schaltvorgängen dargestellt über der Substrattemperatur..

Der flachere Verlauf des Polarisationsverlustes kann durch die Fermi-Funktion erklärt werden, die Schorn et al. [43] für den Verlauf des Fatigue wie in (4.2) annimmt. In (4.2) wird der relative Verlust der Polarisation P_{loss} in Abhängigkeit der Temperatur T und der Anzahl der Schaltvorgänge N berechnet. Hierzu wird die Fermi-Funktion entsprechend angepasst. N_{krit} bezeichnet die Anzahl der Schaltvorgänge, bei welcher der Polarisationsverlust 50% des Gesamtverlustes ausmacht, während über E_0 eine Normierung des Temperatureinflusses vorgenommen wird, der Wert von E_0 wird hier mit $12,5 \cdot 10^{-3}$ eV bestimmt. Eine Darstellung der auf diese Weise angepassten Fermi-Funktion ist in Bild 4.8 (links) abgebildet.

$$P_{loss}(N, T) = \left(1 + e^{\left\{ \ln\left(\frac{N}{N_{krit}}\right) \cdot \frac{E_0}{k_B \cdot T} \right\}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Hier ist der Verlauf für drei Werte des Faktors $E_0/k_B T$ aufgetragen, um den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Polarisationsverlustes zu verdeutlichen. Im Bild 4.8 (rechts) wurde der Verlauf um den Temperatureinfluss auf den minimalen Polarisationswert erweitert. Durch Kombination beider Einflüsse kann eine Vorschrift hergeleitet werden, die den Verlauf der Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anzahl der Schaltvorgänge beschreibt.

$$P(N, T) = [P_0 - P_{min}(T)] \cdot P_{loss}(N, T) + P_{min}(T) \quad (4.3)$$

Dieses ist in (4.3) durchgeführt. Dabei beschreibt $P_{min}(T)$ den temperaturabhängigen minimalen Wert der Polarisation, der sich einstellt, P_0 ist die Ausgangspolarisation der Probe. Wie in Bild 4.8 (rechts) dargestellt, kann auf diese Weise sowohl der Abfall der Polarisation, als auch der minimale Wert der Polarisation beeinflusst werden.

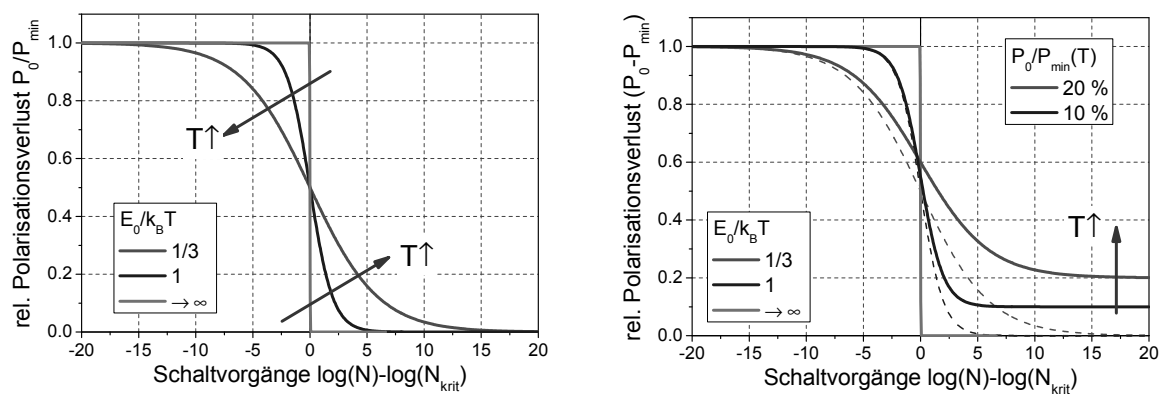


Bild 4.8 (links) Anwendung der Fermi-Funktion auf das Fatigueverhalten von PZT in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei wurde $\log(N)$ als x definiert und die Polarisation als $f(x)$ interpretiert (rechts) Erweiterung um die Temperaturabhängigkeit der minimalen Polarisation nach 10^7 Schaltvorgängen

4.1.5 Erneuerung der remanenten Polarisation

Hier werden zwei Ansätze verfolgt, um Polarisation zum einen durch Aufheizen der Probe und zum anderen durch Anlegen eines elektrischen Feldes zurückzugewinnen.

Mittels Temperaturbehandlung

Zunächst wurden PZT Proben verschiedener Komposition hergestellt. Es wurden Titan zu Zirkonium Verhältnisse von 30/70, 40/60 und 45/55 gewählt. Um sicher in einem Zustand des Fatigue zu sein, wurden die 125 nm dicken Proben, mit einer Spannung von 5 V bei 10 kHz 10^8 x bipolar mit einem Rechtecksignal geschaltet. Anschließend wurden die Proben mittels einer Heizplatte an Luft auf bis zu 700 °C aufgeheizt und 15 min auf der gewünschten Temperatur gehalten. Nach der Temperaturbehandlung wurde an der zuvor ermüdeten Elektrode eine Polarisationsmessung durchgeführt und der Wert von P_r ermittelt. Für jeden Temperaturschritt wurde eine neue, zuvor nicht gealterte Elektrodenfläche verwendet. Die ermittelten Werte für P_r sind in Bild 4.9 dargestellt. Auf der linken Seite ist der Wert der Polarisation absolut aufgetragen, auf der rechten Seite ist eine Darstellung mit relativen Werten in Bezug auf die Ausgangspolarisation der jeweiligen Komposition gewählt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur auch die remanente Polarisation ansteigt, bis sie, je nach Komposition, bei 600 °C bis 700 °C auf ihren Ursprungswert zurückkehrt.

Fatigue und Imprint an ferroelektrischen Dünnschichten

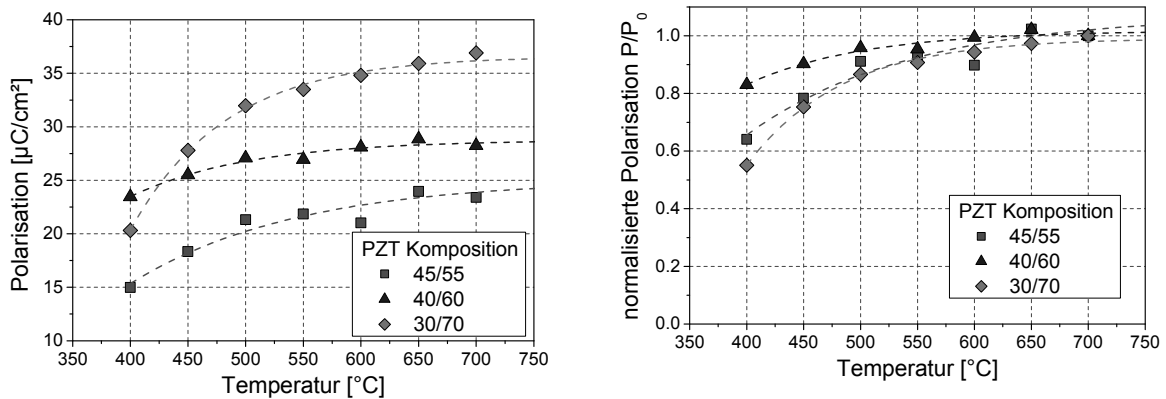


Bild 4.9 Verlauf des Rückgewinns an Polarisation durch Temperaturbehandlung für verschiedene Kompositionen. (links) in absoluter Darstellung (rechts) in relativer Darstellung zum Ausgangswert bzw. nach 700°C für 15 min.

In der relativen Auftragung ist zu erkennen, dass deutliche Unterschiede zwischen den Kompositionen nur unterhalb von 500 °C auftreten, oberhalb dieser Temperatur verhalten sich die Proben relativ zu ihrer Ausgangspolarisation identisch. Der Verlauf für die Messungen konnte mit (4.4) gefittet werden.

$$P(T) = P_0 \cdot \left(1 - \frac{P_{loss}}{P_0} \cdot e^{-\frac{T}{T_0}} \right) \quad (4.4)$$

Dabei ist P_{loss} der Polarisationsverlust während der Alterung. Aus den Parametern des Fittings kann die Temperatur T_0 bestimmt werden. Sie ist dabei in allen Fällen 145 K, was mit

$$E_0 = k_B \cdot T_0 \quad (4.5)$$

einer Energie $E_0 = 12,5 \cdot 10^{-3}$ eV entspricht, wie zuvor unter 4.1.4.

Mittels Anlegen eines Elektrisches Feld

Eine weitere Möglichkeit, die Polarisation einer gealterten Probe zu erneuern ist, das Anlegen eines elektrischen Feldes. Aufgrund des ebenfalls durch ein anliegendes Feld begünstigten Imprint Effektes sind die hier erzielten Ergebnisse nur begrenzt auswertbar. Sie sollen nur andeuten, dass die Polarisation durch ein elektrisches Feld erneuert werden kann. Zusätzlich können nicht beliebige hohe Feldstärken verwendet werden, ohne die Probe zu schädigen. Ebenso tritt bereits nach kurzer Zeit (hier nach etwas mehr als 1000 Sekunden) ebenfalls eine Schädigung bzw. Degradation unter verhältnismäßig niedrigen Feldstärken auf. In Bild 4.10 ist dargestellt, wie in Abhängigkeit von Zeit und angelegter Feldstärke die Polarisation nach dem Fatigue der Probe wieder ansteigt. Auch

hier wurden die Proben zunächst über 10^8 Schaltvorgänge bei 5 V und 10 kHz gealtert und dann für die aufgetragenen Zeit mit dem angegebenen elektrischen Feld beaufschlagt. Es ist zu erkennen, dass nur für die Feldstärke von 200 kV/cm und 300 kV/cm, nicht aber für die Feldstärke von 100 kV/cm ein Ansteigen der Polarisation beobachtet wird.

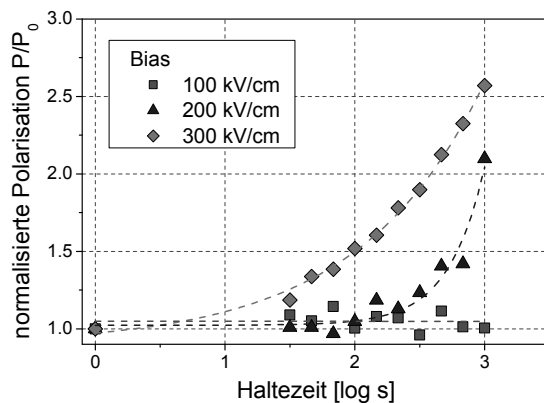


Bild 4.10

Erneuerung der Polarisation unter Anlegen eines elektrischen Feldes. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Feldstärke auch der Anstieg der Polarisation steigt. Unterhalb einer kritischen Feldstärke erfolgt kein Anstieg der Polarisation, hier bei der Kurve für 100 kV/cm zu erkennen, bei der keine Veränderung auch nach 1000 s auftritt.

Hier gibt es eine Schwellfeldstärke, die für das Auftreten der Erneuerung benötigt wird. Diese fällt mit der Koerzitivfeldstärke des Materials zusammen, die bei der untersuchten Komposition 100 kV/cm beträgt. Höhere Feldstärken als die hier dargestellten wurden untersucht, lieferten aber keine Ergebnisse, da bereits nach sehr kurzer Zeit eine Zerstörung der Probe erfolgte und keine Messung an der Probe möglich war.

4.1.6 Komposition

In Bild 4.11 ist die Veränderung der Polarisationshysterese während des Fatigues für eine Komposition von 70% Titan und 30% Zirkon dargestellt. Diese Komposition zeichnet sich durch eine hohe remanente Polarisation und eine hohe Koerzitivspannung aus. Wie im Bild gezeigt, sinkt die remanente Polarisation innerhalb von 10^6 Schaltvorgängen deutlich, während die Koerzitivspannung unverändert bleibt. Dieses Verhalten kann als *normales* Fatigueverhalten beschrieben werden. Anders sieht die Veränderung bei Kompositionen, die mehr Zirkonium enthalten aus. In Bild 4.12 sind die Veränderungen beim Fatigue von PZT Proben mit 45% (links) und 53% (rechts) Zirkonium dargestellt. Die Ausgangsform der Hysterese dieser Kompositionen zeichnet sich durch eine zunehmend sinkende remanente Polarisation mit steigendem Zirkonanteil aus. Auch die Koerzitivspannung sinkt mit steigendem Zirkongehalt im PZT. Während bei einem niedrigen Zirkongehalt von 30% nur die remanente Polarisation eine Veränderung erfährt, ist es bei den zuletzt genannten Kompositionen so, dass sowohl die Koerzitivspannung, als auch die remanente Polarisation durch den Fatigue Veränderungen zeigen. Während die remanente Polarisation bei einer Komposition von

45/55 nach 10^6 Schaltvorgängen beinahe unverändert bleibt, steigt sie bei einer Komposition von 53/47 leicht an.

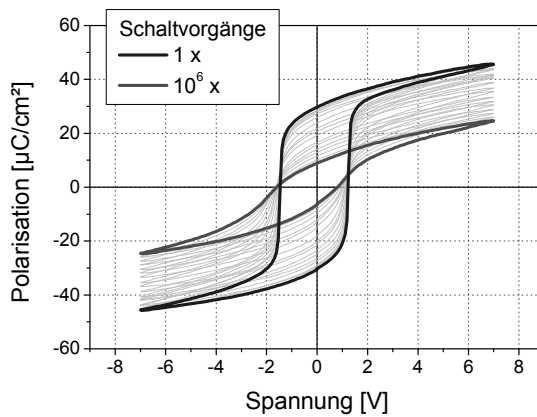


Bild 4.11

Veränderung der Polarisationshysterese mit steigender Anzahl an bipolaren Schaltvorgängen. Das hier gezeigte PZT 30/70 verliert hauptsächlich an remanenter Polarisation, während die Koerzitivspannung unverändert bleibt.

Die Koerzitivspannung steigt in beiden Fällen deutlich und verdoppelt sich nahezu nach 10^6 Schaltvorgängen. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Wahl der Komposition kritisch für den Verlauf des Fatigue ist und nur bei einem niedrigen Zirkoniumgehalt (hier 30%) ein *normales* Fatigueverhalten erzielt werden kann. Untersuchungen und Vergleiche bezüglich des Einflusses der Komposition auf den Fatigue verursachenden Effekt, sind daher kritisch zu betrachten. Wichtig bei Untersuchungen ist, dass Vergleiche von Ergebnissen nur für Proben der gleichen Komposition sinnvoll sind.

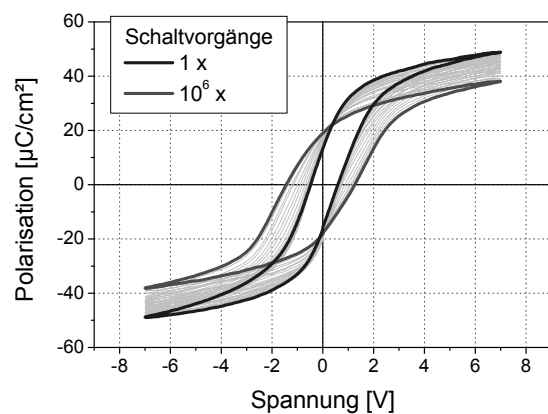
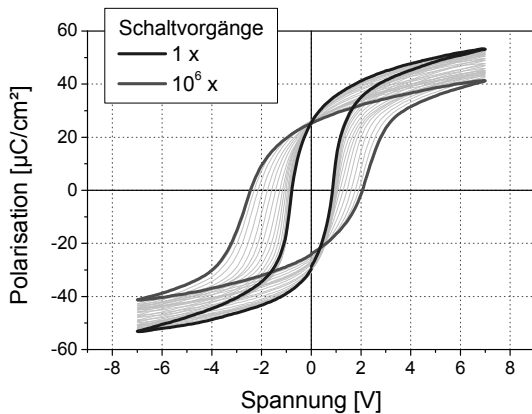


Bild 4.12 (links) Auch beim hier gezeigten PZT 45/55 ändert sich die Form der Hysterese deutlich mit der Zahl der bipolaren Schaltvorgänge. Während hier allerdings die remanente Polarisation beinahe unverändert bleibt, ändert sich die Koerzitivspannung deutlich. (rechts) Bei PZT 53/47 sinkt die remanente Polarisation nicht ab, sondern steigt mit der Anzahl der Schaltvorgänge an. Auch hier erfolgt wie beim PZT 45/55 eine Erhöhung der Koerzitivspannung.

Werden die hier untersuchten Proben öfter als 10^6 Schaltvorgänge geschaltet, so erfolgt im weiteren Verlauf bei ca. 10^8 Schaltvorgängen ein normales Fatigueverhalten, aber deutlich verzögert. Dabei fällt auf, dass die untersuchten Kompositionen von 45/55 und 53/47 zwischen 10^6 und 10^8 Schaltvorgängen öfter zu einer Schädigung bzw. Degradation

neigen, verbunden mit einem starken Anstieg der Leitfähigkeit im Material. Der Anstieg der Leitfähigkeit erschwert Polarisationsmessungen und die Aussage, ob ein Fatigue beobachtet wurde.

4.1.7 Reinigung

Die Rolle des Interfaces zwischen $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ und Elektrodenmaterial im Bezug auf das Fatigueverhalten wird in der Literatur diskutiert [12]. Es scheint eindeutig, dass die Qualität des Interfaces einen direkten Einfluss auf die Beständigkeit unter bipolarem Schalten der PZT Schicht hat. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, um das Interface zwischen PZT und Platin Oberelektrode gezielt zu beeinflussen und die Auswirkungen auf den Fatigue zu untersuchen. Während alle bis hierhin präsentierten Ergebnisse ohne zusätzliche Modifizierung des Interface erzielt wurden, werden bei den folgenden Versuchsreihen verschiedene Modifizierungen des Interfaces durchgeführt.

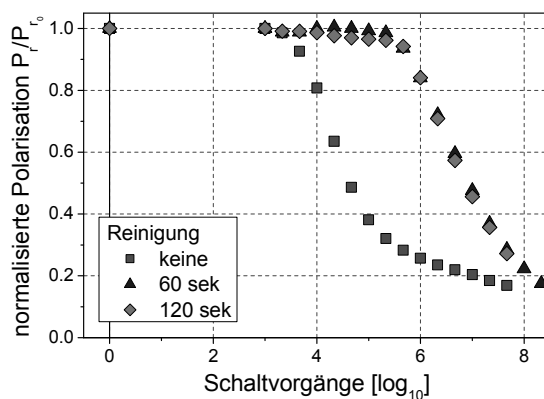


Bild 4.13

Fatiguemessung einer PZT 30/70 Probe mit Platinkontakten mit und ohne Reinigung mittels ISE

Zunächst wurde eine Optimierung des Interfaces untersucht. Es wird angenommen, dass der Einsatz von Photoresist und Entwickler auf der PZT-Oberfläche während der Strukturierung der Oberelektrode zu einer Verschlechterung des Interfaces führt. Dieses kann auf eine chemische Schädigung des PZTs durch eine der verwendeten Chemikalien oder auf Rückstände durch den Lithographieprozess zurückgeführt werden. Es wurde versucht, die Oberfläche mit einem geeigneten Prozess im Vakuum, unmittelbar vor der Abscheidung des Oberelektrodenmaterials, zu reinigen. Die Auswirkung dieser Reinigung sind in Bild 4.13 dargestellt. Für eine Probe ohne Reinigung, deren Oberelektrode mit dem Verfahren des Lift-offs strukturiert wurde, ist die remanente Polarisation bereits bei 10^4 bipolaren Schaltvorgängen auf 80% des Ausgangswertes gesunken, nach 10^6 Schaltvorgängen sind 75% der Polarisation ausgefallen. Bei den Kurven mit blauem Dreieck und gelber Raute wurde vor der Deposition der Oberelektrode die Probe mit einem Plasmaprozess gereinigt. Dieser *Inverse Sputter Eching* oder ISE genannte Prozess

Fatigue und Imprint an ferroelektrischen Dünnschichten

wurde 60 Sekunden (blaue Dreiecke) bzw. 120 Sekunden (gelbe Rauten) angewandt. In beiden Fällen konnte eine Verbesserung im Fatigue-Verhalten beobachtet werden. Es dauert mehr als 10^6 Schaltvorgänge, bis die vorhandene Polarisation der PZT Schicht auf 80% des Ausgangswertes abgesunken ist und erst nach 10^8 Schaltvorgängen sinkt die remanente Polarisation auf 25% des Startwertes ab.

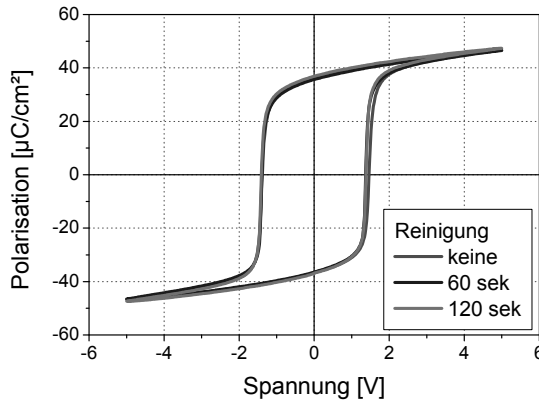


Bild 4.14

Einfluss der Reinigung mittels Inverse Sputter Etching (ISE) auf die Hystereseurve des vermesenen Platins. Es ist kein Einfluss zu erkennen.

Bei einer Probe mit durch Schattenmaske strukturierter Oberelektrode (nicht gezeigt), bei der vollständig auf photolithografische Schritte verzichtet werden konnte, wurde der gleiche Effekt erzielt. Durch Reinigung bzw. den Verzicht auf Lithographie auf der PZT Oberfläche, konnte das Auftreten und die Auswirkung des Fatigues deutlich verzögert werden.

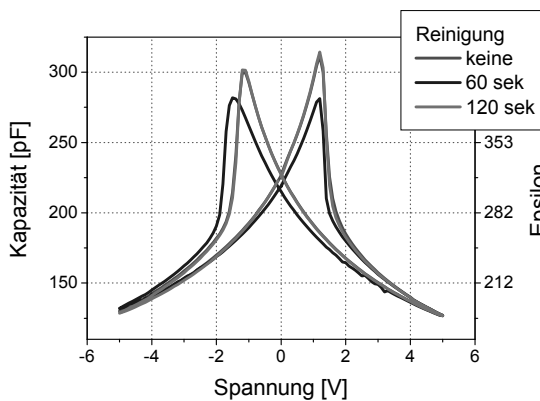


Bild 4.15

Die Messung der Kapazität in Abhängigkeit der Spannung zeigt nur geringe Einflüsse des Reinigungsschrittes mittels ISE, welche auch auf Varianz in der Probenherstellung zurückgeführt werden können.

Um zu bestätigen, dass nur der Fatigue des PZTs beeinflusst wurde, nicht aber das sonstige Verhalten der Probe sind in Bild 4.14 und Bild 4.15 die Polarisations-Spannungs Kennlinie (PV-Kurve) und die Kapazitäts-Spannungs Kennlinie (CV-Kurve) der untersuchten Proben gezeigt. Hier konnten keine sichtbaren Unterschiede festgestellt werden. Durch den verwendeten ISE Prozess wurde also ausschließlich das Fatigue Verhalten beeinflusst.

4.1.8 Schädigung

Neben der Reinigung der Probe vor der Abscheidung der Oberelektrode wurde auch eine gesteuerte Schädigung untersucht. Auch in diesem Fall wurde das ISE Verfahren benutzt, um die Oberfläche zu modifizieren. Dabei wurde die eingestellt Leistung so gewählt, dass sich 400 V bis 800 V als DC-Bias einstellen. Im Vergleich zur Reinigung wurde hier auf eine Beimischung von Sauerstoff in die Prozessatmosphäre verzichtet und der Druck auf ca. ein Fünftel reduziert, beides erhöht den Energieeintrag in die Oberfläche der Probe.

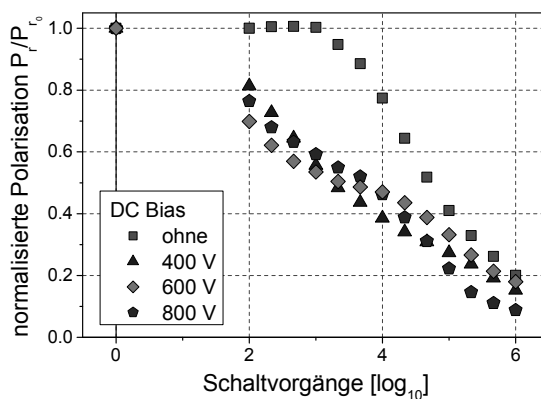


Bild 4.16

Wird die erlaubte DC-Bias Spannung während des ISE Prozesses erhöht wird aus der Reinigung eine Schädigung, die einen deutlichen Einfluss auf das Fatigueverhalten zeigt.

Während die Reinigung eine positive Auswirkung auf das Fatigueverhalten der PZT Probe zeigte, verursachte die Schädigung, wie anzunehmen, eine Verschlechterung der Beständigkeit der Probe unter bipolaren Spannungsdurchläufen. Das Maß der Verschlechterung ist in Bild 4.16 dargestellt. Bereits bei 100 Schaltvorgängen ist ein Verlust von 20 % an remanenter Polarisation zu beobachten. Im weiteren Verlauf zeigt sich ein konstant wachsender Verlust in der remanenten Polarisation, der keine Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung zeigt. Für alle gewählten Spannungswerte kommt es zu einem frühen Start, mit sich anschließender raschen Vergrößerung des Polarisationsverlustes. Der Wert bei 10^6 Schaltvorgängen ist mit und ohne Schädigung vergleichbar und liegt bei einem Verlust von ca. 80 % der Ausgangspolarisation der Probe.

Wie deutlich die Probe durch die Schädigung beeinflusst wurde, zeigen die durchgeführten Polarisationsmessungen, dargestellt in Bild 4.17 (links). Hier ist deutlich zu erkennen, wie mit steigender Beschleunigungsspannung die Koerzitivspannung ansteigt. Liegt sie bei einer unbehandelten Probe bei ca. 1 V, so steigt sie nach Durchführung der ISE Schädigung mit einem DC-Bias von 800 V, auf über 3 V. Die in Bild 4.17 (rechts) gezeigten, zusätzlichen CV-Messungen an den untersuchten Proben, zeigen geringe Kapazitätsunterschiede bei einer angelegten Spannung von 0 V. Diese verschwinden wenn eine Spannung an die Probe angelegt wird. Bei einer angelegten

Gleichspannung von ± 6 V wird ein identischer Kapazitätswert für alle Proben festgestellt. Diese Beobachtung zeigt, dass die Vergrößerung der Koerzitivspannung nicht auf die Entstehung einer dielektrischen Dead-Layer am Interface zurück geführt werden kann. Da sich die Koerzitivspannung bis auf den dreifachen Wert vergrößert, müsste in diesem Fall auch eine signifikante Änderung der Kapazität festzustellen sein, die keine Spannungsabhängigkeit zeigt.

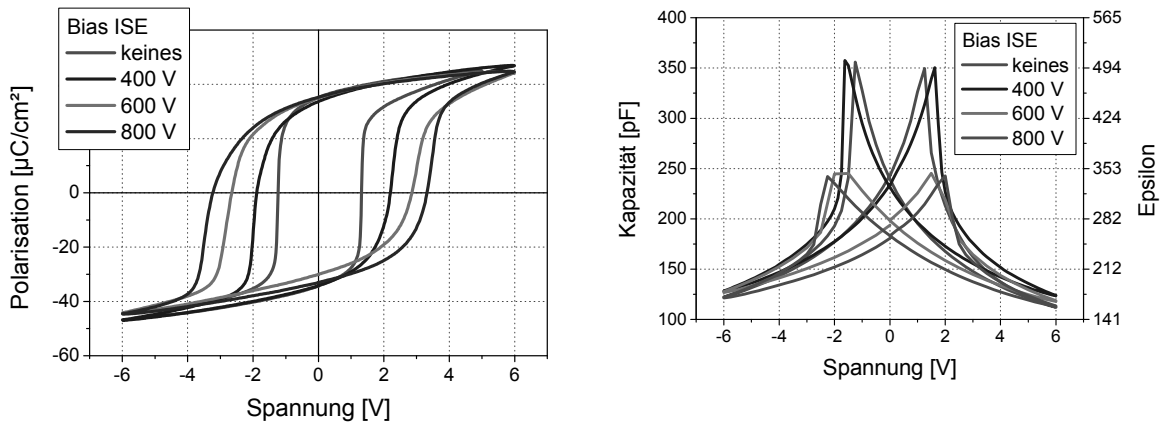


Bild 4.17 (links) Die erlaubte Spannung während des ISE Prozesses zeigt auch einen direkten Einfluss auf die Polarisationkurve des PZTs. Mit steigender Spannung steigt hier auch die Koerzitivspannung deutlich an.

(rechts) Zugehörige CV-Messung an den untersuchten Proben. Eine Änderung der Kapazität bei einer angelegten Spannung kann nicht beobachtet werden, nur ohne angelegte Spannung wird ein geringer Unterschied festgestellt.

4.1.9 Bottom Elektrodenmaterialien

Durch die Verwendung oxydischer Elektrodenmaterialien wie IrO_2 oder SrRuO_3 können die Fatigueeigenschaften von PZT vergessert werden [43]. Zur Untersuchung dieser Verbesserung wurden PZT Proben mittels CSD auf Iridiumoxid (Ir/IrO_2) und auf Strontiumruthenat (SrRuO_3) präpariert (siehe 3.2) und bezüglich ihre Fatigue Eigenschaften charakterisiert.

Iridiumoxid

In Bild 4.18 sind die Fatigue Eigenschaften von PZT auf Platin und von PZT auf Iridiumoxid verglichen. Zunächst fällt auf, dass auch die Proben mit IrO_2 Unterelektrode Polarisation durch bipolare Schaltvorgänge verlieren. Dieses kann zum einen auf die nur einseitige Verwendung von IrO_2 als Elektrode zurückgeführt werden. Weiterhin wird in der Literatur beschrieben [44], dass nicht jede Iridiumoxidschicht, das Fatigueverhalten von PZT positiv beeinflusst. So sind die Parameter für die Abscheidung des IrO_2 kritisch und müssen mit den Parametern der PZT Abscheidung vereinbar sein. Auch wenn der

Fatigueeffekt durch die einseitig eingesetzte Iridiumoxid Elektrode nicht vollständig verhindert wurde, so zeigt sich trotzdem eine deutliche Verbesserung gegenüber einer Probe mit beidseitigen Platinelektroden.

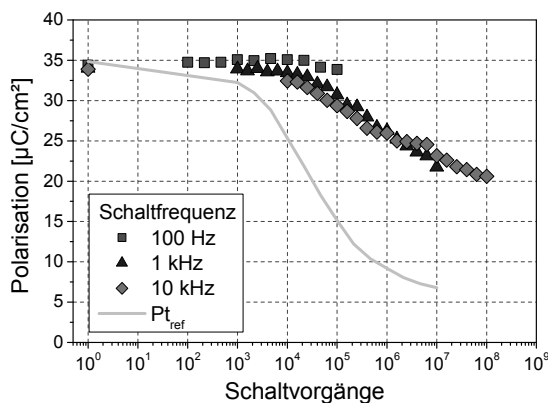


Bild 4.18

Fatiguedmessungen an einer Ir/IrO₂/PZT Probe mit Platin Oberelektrode. In Hellgrau eingezeichnet ist die Kurve für eine Probe mit Platin Elektroden. Im Fatigueverhalten kann bei dieser Probe im untersuchten Bereich von 100 Hz bis 10 kHz keine Abhängigkeit der Frequenz festgestellt werden..

Untersuchungen zum Einfluss der Schaltspannung auf das Fatigueverhalten an Proben mit einseitiger Iridiumoxidelektrode zeigen ein identischer Verhalten wie in 4.1.1 für Platin beobachtet werden konnte. Wie auch bei Proben mit Platinelektroden konnte kein Einfluss der Frequenz auf den Verlauf des Fatigues festgestellt werden.

Strontiumruthenat

Neben Iridiumoxid wurde Strontiumruthenat (SrRuO₃) als oxidisches Elektrodenmaterial untersucht. In Bild 4.19 ist das veränderte Fatigueverhalten dargestellt. Obwohl in diesen Experimenten nur die Unterelektrode aus SRO hergestellt wurde und die Oberelektrode weiterhin aus Platin, konnte eine deutliche Verbesserung des Ermüdungsverhaltens der Probe erreicht werden.

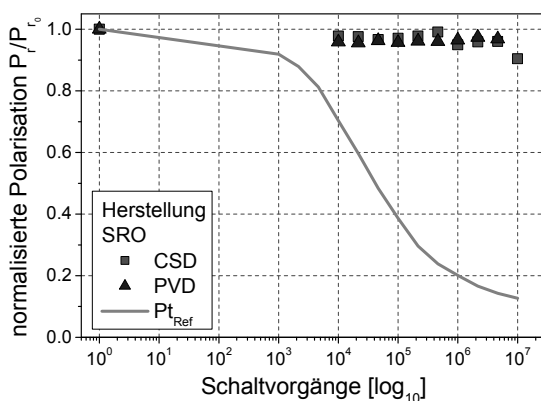


Bild 4.19

Vergleich dreier Fatiguedmessungen an PZT Proben. Als Referenz die Messung an einer Pt/PZT/Pt Probe. Zusätzlich sind Messungen an Proben auf SRO Unterelektrode dargestellt, sowohl auf gesputtertem SRO, als auch auf nass-chemisch hergestelltem SRO.

Im Gegensatz zu den Proben mit beidseitig Platin Elektroden, die bei 10⁷ Schaltvorgängen bereits bis zu 80% ihrer ursprünglichen Polarisation verloren haben, konnte auf beiden zur Verfügung stehenden SRO Elektroden kein Verlust an Polarisation bis zu 10⁷

Schaltvorgängen gezeigt werden. Ab den hier gezeigten 10^7 Schaltvorgängen neigen die Proben auf SrRuO_3 Unterelektrode zur Degradation. So trat häufig eine starke Vergrößerung der Leitfähigkeit ab 10^7 Schaltvorgängen auf, die die weitere Auswertung der Fatiguemessungen verhinderte. Oftmals wurde auch eine Degradation bis zum Kurzschluss mit optisch sichtbarer, physikalischer Beschädigung des Materials beobachtet. Wie auch schon bei den Untersuchungen an PZT auf IrO_2 Elektroden, konnte auch hier das gleiche Verhalten bei Variation der Schaltspannung wie bei Proben auf Platin Elektroden festgestellt werden. Bei SRO Elektroden konnte, wie auch bei IrO_2 und Platin Elektroden kein Einfluss der Schaltfrequenz auf den Verlauf des Fatigues festgestellt werden.

4.1.10 Epitaktisches Elektrodenmaterial

Neben der Untersuchung von Fatigue an polykristallinen Proben, wurden auch einkristalline Proben untersucht. Hierzu wurde epitaktisches Platin auf MgO Einkristallsubstrate abgeschieden und anschließend mittels CSD mit PZT beschichtet. Durch die c-Achsen Orientierung des PZTs steigt die remanente Polarisation im Vergleich zu polykristallinen Proben an. Auf diese Weise konnte eine remanente Polarisation von $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreicht werden, ca. 50% mehr als bei einer vergleichbaren Schicht auf Siliziumsubstraten (vergleiche Bild 3.8 (rechts)). Zum Vergleich der Ergebnisse der durchgeführten Messungen an epitaktischen und polykristallinen Proben wurden die ermittelten Polarisationswerte bei der Darstellung auf den Ausgangswert der Polarisation normiert. Wie in Bild 4.20 dargestellt, zeigt auch eine epitaktische Probe Fatigue. Der Verlauf ist im Vergleich zur polykristallinen Probe linearer und die Polarisation sinkt langsamer.

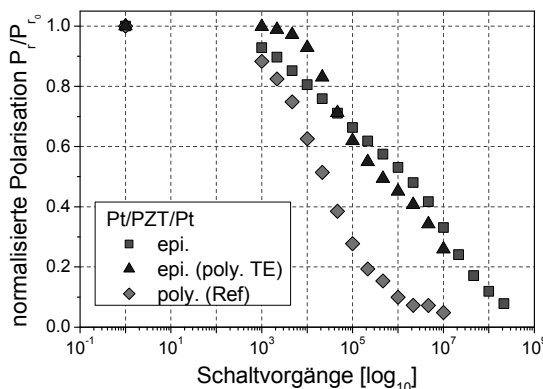


Bild 4.20

Fatiguemessungen an epitaktischem und polykristallinem PZT auf Platin. Der Zusatz (poly. TE) unterscheidet dabei die Herstellung der Oberelektrode. Während die Messung mit dem Zusatz (poly TE) an einer Probe mit einer (111) orientierten, polykristallinen Platinoberelektrode durchgeführt wurde, verwendet die erste Messung eine epitaktische Oberelektrode.

Da zur Herstellung der epitaktischen Oberelektrode Substrattemperaturen im Bereich von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden, ist bei diesen Proben eine Strukturierung der Oberelektrode mittels eines Lift-Off Prozesses nicht möglich. Ebenso kann die

Auswirkung der Reinigung oder Schädigung mittels ISE nicht untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurden Proben hergestellt, die zwar (001)-orientiertes PZT aufweisen, deren Oberelektrode aber bei Raumtemperatur abgeschieden wurde und somit polykristallines (111) Platin verwenden. In Bild 4.20 sind sowohl der Verlauf des Fatigue für eine vollständig epitaktische Probe, als auch für eine Probe mit polykristalliner Oberelektrode dargestellt. Die festgestellten Unterschiede sind minimal und das Fatigueverhalten kann als identisch betrachtet werden. An Proben mit polykristallinen Oberelektroden konnten Versuche zur Bestimmung der Auswirkung von ISE Prozessen durchgeführt werden. In Bild 4.21 (links) ist die Veränderung durch die im Vakuum durchgeführte Reinigung mittels ISE dargestellt. Wie bei polykristallinen Proben, verbessert sich das Fatigueverhalten auch bei der c -Achsen orientierten Probe. Hier sinkt die Polarisation nach der Reinigung ebenfalls erst nach 10^6 Schaltvorgängen und zeigt im weiteren Verlauf ein ähnliches Verhalten wie eine gereinigte (111) orientierte Probe.

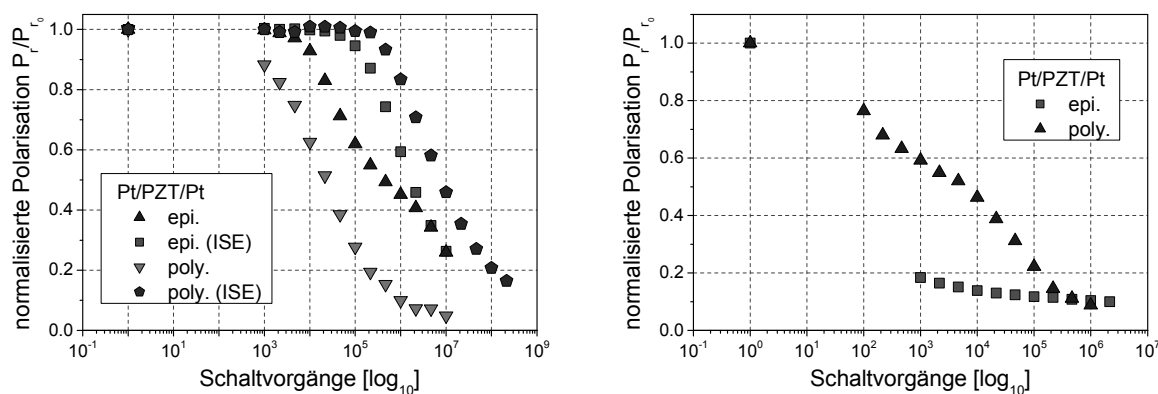


Bild 4.21 (links) Auswirkung der Reinigung mittels ISE vor der Abscheidung der Oberelektrode. Hier dargestellt für epitaktische und polykristalline Proben, jeweils mit Reinigung und ohne Reinigung. Die epitaktische Probe hat bei diesen Messungen stets eine Oberelektrode aus (111) Platin.
(rechts) Einfluss der Schädigung mittels ISE für eine Beschleunigungsspannung von 800 V (DC-Bias). Die epitaktische Probe hat auch hier eine Oberelektrode aus (111) Platin.

Zur Schädigung der Oberfläche wurden die Prozessparameter des ISE Prozesses wie in 4.1.8 beschrieben angepasst. Fatiguemessungen an auf diese Weise vorbereiteten polykristallinen und epitaktischen Proben sind in Bild 4.21 (rechts) dargestellt. Hier wird deutlich, dass die epitaktische Probe empfindlicher auf die Schädigung reagiert. Während die polykristalline Probe zwar auch einen starken Verlust an Polarisation zeigt und in den ersten 10^5 Schaltvorgängen ca. 80% der ursprünglichen Polarisation verliert, ist die epitaktische Probe bereits beim ersten Messpunkt nach 10^3 Schaltvorgängen auf ca. 10% des Ausgangswertes abgesunken. Im weiteren Verlauf findet kein weiterer Polarisationsverlust statt, die Probe ist bereits vollständig gealtert.

4.2 Imprint

4.2.1 Dickenserie

In einer Serie von Experimenten wurde die Auswirkung der Schichtdicke des Ferroelektrikums auf die Verschiebung im Imprint untersucht. Dazu wurden PZT Proben verschiedener Dicke hergestellt, die ansonsten identische Eigenschaften zeigen und auf Imprint untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 4.22 dargestellt.

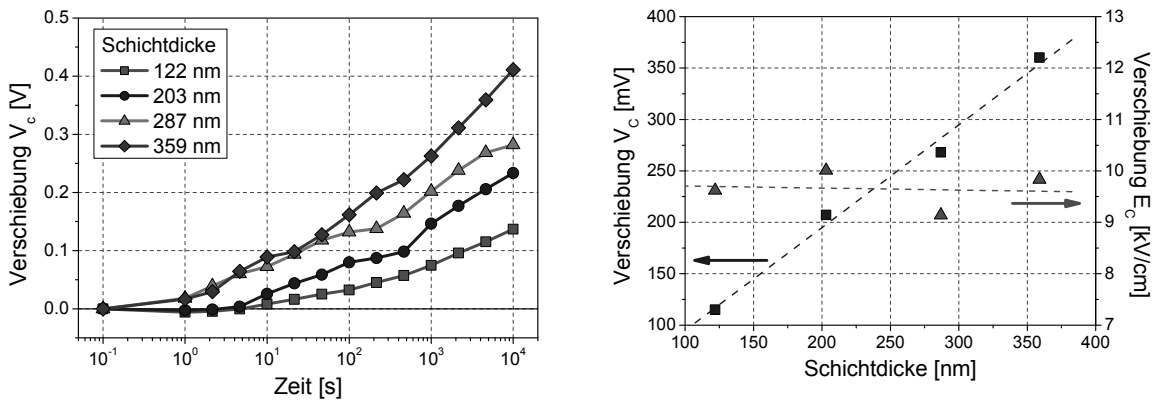


Bild 4.22 (links) Darstellung des Verlauf der Imprintentwicklung über der Zeit für eine Serie von vier Proben verschiedener Dicke zwischen 122 nm und 359 nm. Es ist die Verschiebung der Koerzitivspannung V_c aufgetragen.

(rechts) Wird die Verschiebung nach 10^4 Sekunden über der Schichtdicke aufgetragen, so wird deutlich, dass die Verschiebung der Koerzitivspannung mit der Schichtdicke steigt. Als Feld aufgetragen wird allerdings deutlich, dass die Verschiebung der Koerzitivspannung einen gegeläufigen Trend zeigt.

Im Bild (rechts) ist die Verschiebung der Kurve über der Schichtdicke der Probe aufgetragen. Hierbei wurde die Verschiebung als Spannung (blau) und als Feldstärke auf die entsprechende Schichtdicke bezogen (rot) dargestellt. Durch die Darstellung in Bild 4.22 (links) scheint die Auswirkung des Imprints bei dickeren Schichten ausgeprägter. Die Feldstärkeverschiebung in Bild 4.22 (rechts) zeigt jedoch, dass diese Wahrnehmung täuscht. Zwar verschiebt sich eine dickere Schicht um einen höheren Spannungswert, bezogen auf die Schichtdicke ist die Verschiebung allerdings kleiner.

$$\frac{\partial E_{shift}}{\partial d} < 0 \quad (4.6)$$

Eine dickere Schicht zeigt demnach einen weniger stark ausgeprägten Imprint als eine dünnere Schicht, wie in (4.6) durch E_{shift} ausgedrückt. Hierbei beschreibt d die Schichtdicke der ferroelektrischen Probe.

4.2.2 Isolatorschichten

Zur Untersuchung der Auswirkung einer dielektrischen Schicht zwischen Elektrode und Ferroelektrikum, wurden Proben hergestellt, bei denen gezielt ein Dielektrikum zwischen Elektrode und PZT aufgebracht wurde. Als Material wurde TiO_2 gewählt. Die Schicht wurde dabei durch Sputterdeposition von Titan auf PZT und anschließender thermischer Oxidation erzeugt. Dabei wurde die Schichtdicke zwischen 2 nm und 20 nm TiO_2 variiert.

Bei den gewählten Dicken der Isolationsschicht ist ein deutlicher Spannungsabfall am dielektrischen Kondensator zu erwarten, da TiO_2 eine deutlich niedrigere Permittivität als PZT aufweist ($\epsilon_{r,\text{TiO}_2} = 60$, $\epsilon_{r,\text{PZT}} = 500$). Der entstehende kapazitive Spannungsteiler sorgt für eine geringere Spannung am Ferroelektrikum. Effektiv wird eine höhere Spannung benötigt, um die ferroelektrische Schicht zu schalten. Bei der Vermessung der Reihenschaltung der beiden Schichten äußert sich dieses durch eine scheinbare Erhöhung der Koerzitivspannung der Proben. Durch Aufzeichnung von Polarisationskurven an den vorbereiteten Proben, kann diese Erwartung bestätigt werden. Wie in Bild 4.23 dargestellt, steigt die Koerzitivspannung mit steigender Isolationsschichtdicke.

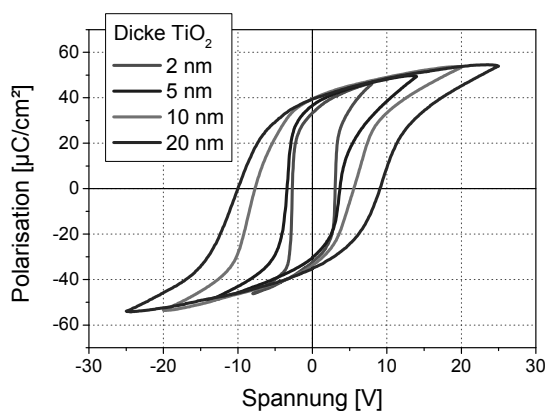


Bild 4.23

Hysteresekurven von 125 nm PZT 30/70 mit aufgebrachtener Isolatorschicht aus TiO_2 in angegebener Dicke. Die Remanente Polarisation bleibt unverändert, was dafür spricht, dass jede Probe in Sättigung getrieben wird, während die Koerzitivfeldstärke durch den entstandenen Spannungsteiler steigt.

Die auf diese Weise vorbereiteten Proben wurden auf ihre Imprint Eigenschaften hin charakterisiert. In Bild 4.24 (links) ist das Ergebnis der Imprint Messungen an der Probenserie dargestellt. Wie deutlich zu erkennen, zeigt sich mit ansteigender Dicke des Isolators eine stärkere Verschiebung über der Zeit. Während bei 2 nm dicker Isolationsschicht nach 10^3 Sekunden eine Verschiebung von 0,38 V beobachtet wird, steigt dieser Wert bei 20 nm TiO_2 auf eine Verschiebung von 0,59 V. Weiterhin ist festzustellen, dass sich der Verlauf der Kurven dahin geändert hat, dass hier Kurven mit einer stetig sinkenden Steigung ermittelt werden. Die Kurven flachen ab, während eine gewöhnliche Imprint Messung eine stetig steigende Kurve ohne Abflachung zeigt. Die Darstellung der Verschiebung nach 10^3 Sekunden über der Schichtdicke des

Dielektrikums in Bild 4.24 (rechts), zeigt den linearen Anstieg der Verschiebung mit der Schichtdicke.

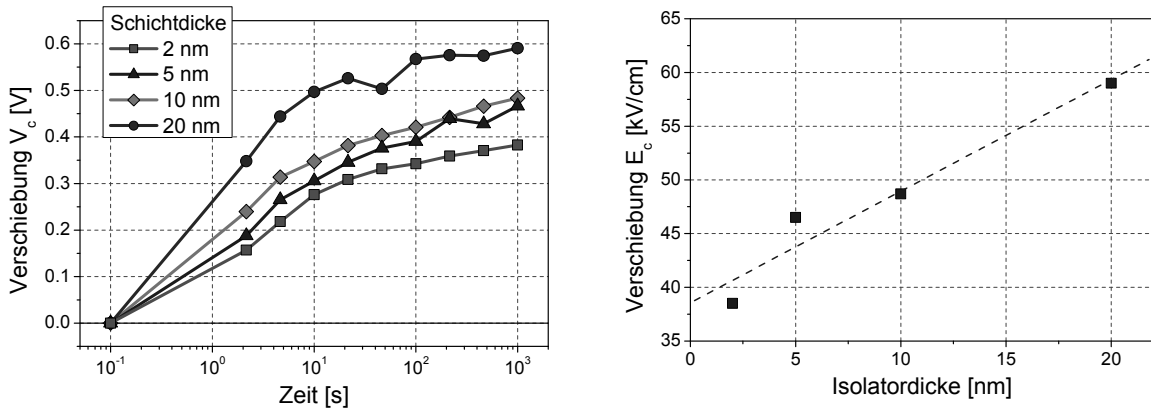


Bild 4.24 (links) Die hier gezeigten Imprintmessungen an den PZT Proben mit TiO_2 Schicht zeigen einen deutlichen Trend, dass Proben mit dickerer Isolatorschicht stärker imprinten, als Proben mit dünner Isolatorschicht.
(rechts) Auftragung der Verschiebung nach 10^3 Sekunden über der Isolatorstärke

4.2.3 Reinigung & Schädigung mittels ISE

Neben dem Einfluss des Inversen Sputterätzen (ISE) auf das Fatigueverhalten wurde auch der Einfluss sowohl der Reinigung, als auch der Schädigung auf den Imprint der Proben untersucht. Hierzu wurden Proben wie zuvor beschrieben präpariert und untersucht.

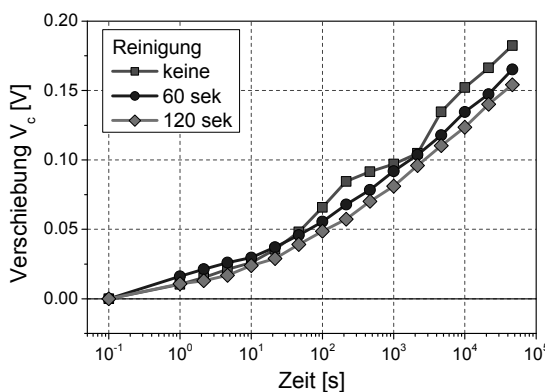


Bild 4.25

Cleaning ISE Imprint. Anpassen, RIE raus! Korrektur, ein RIE zu 60 und 120 sek machen.

In Bild 4.25 sind die Ergebnisse der Messungen an per ISE gereinigten Proben dargestellt. Es treten keine sichtbaren Unterschiede zwischen gereinigten und unbehandelten Proben auf. Beim Imprint, im Gegensatz zum Fatigue, zeigt die Reinigung mittels ISE keinen Einfluss.

Werden die ISE Parameter des Schädigungsprozesses aus 4.1.8 gewählt, wird ein Einfluss auf den Imprint deutlich. In Bild 4.26 (links) ist zu erkennen, dass eine deutliche Verschlechterung des Imprints mit steigender Beschleunigungsspannung zu beobachten

ist. Der Einfluss wird ab einer Schwellspannung sichtbar, unterhalb 400 V ist kein Einfluss zu erkennen. Auffällig ist die Veränderung im Verlauf des Imprints. Während die Imprintkurve einer unbehandelten Probe einen deutlich nicht linearen Verlauf zeigt, verlaufen die Kurven für höhere Beschleunigungsspannungen nahezu linear. Die Verschiebung der Koerzitivspannung nach 10^3 Sekunden ist in Bild 4.26 (rechts) in Abhängigkeit des DC-Bias des ISE Prozesses dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung und Verschiebung der Koerzitivspannung kann durch (4.7) ausgedrückt werden

$$\frac{\partial E_{shift}}{\partial V_{DC-Bias}} > 0 \quad (4.7)$$

Da bei den Untersuchungen zur Schädigung nur Proben gleicher Schichtdicke verwendet wurden, ist die Verschiebung der Koerzitivspannung und des Koerzitivfeldes äquivalent zu betrachten.

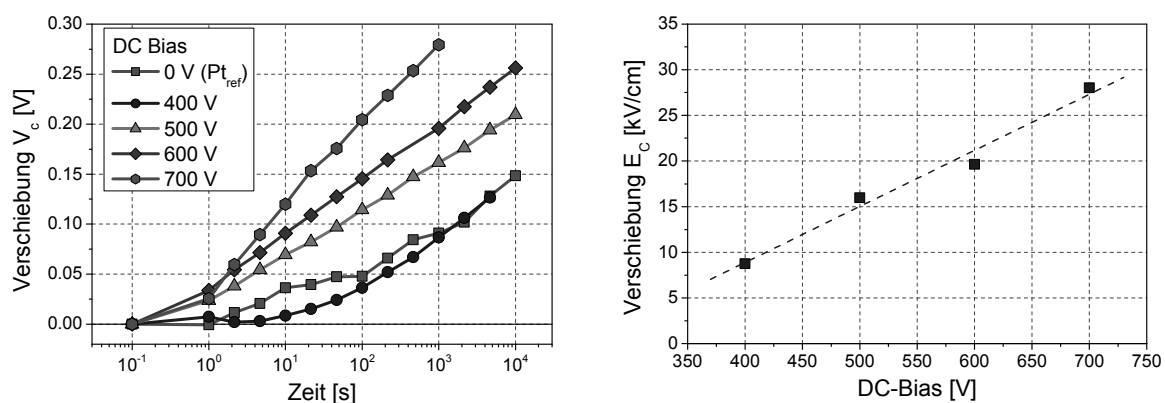


Bild 4.26 (links) Einfluss der Schädigung mittels des ISE Verfahrens auf das Imprintverhalten von PZT. Als Parameter für die Stärke der Schädigung wird hier die sich einstellende DC-Biasspannung verwendet.

(rechts) Ausprägung der Verschiebung nach 10^3 Sekunden Imprint aufgetragen über der verwendeten DC-Biasspannung.

Kapitel 5 Modellbildung

5.1 Fatigue

5.1.1 Stand der Forschung

In der Literatur finden sich im Wesentlichen fünf prinzipielle Szenarien, die die Reduktion der schaltbaren Polarisierung beschreiben.

Die Vorstellung, dass der Effekt durch eine Verringerung der effektiven Kondensatorfläche getrieben wird, ist prinzipiell immer möglich. Solch ein Mechanismus läge beispielsweise beim Verbrennen oder beim Ablösen der Elektrode vor [45, 46]. Hochauflösende XRD-Reflexionsmessungen haben jedoch nachgewiesen, dass es zwar zu einer Änderung der Oberflächenrauigkeit zwischen der Elektrode und der PZT-Schicht kommt, diese jedoch bei weitem nicht ausreicht, um den Ermüdungsmechanismus zu erklären [47]. Mikromechanisch kann es allerdings immer zu Ablösungen oder Rissbildungen kommen, so dass der Effekt nicht a priori ausgeschlossen werden kann. Sein Beitrag zum eigentlichen Fatigue-Effekt in ferroelektrischen Dünnschichten erscheint doch vernachlässigbar gering zu sein.

In Bulkeramiken hingegen kann dieser Mechanismus durchaus eine bedeutende Rolle spielen. Das Umschalten der Polarisierung erfolgt in diesen Spezies über 90°-Domänenprozesse, die aufgrund ihrer ferroelastischen Natur auch lokale mechanische Spannungen hervorrufen [48]. Das Schalten in ferroelektrischen Dünnschichten läuft jedoch nur über 180°-Domänenprozesse ab, die 90°-Domänenwände sind, sofern vorhanden, unbeweglich.

Als Ursache für Fatigue in Dünnschichten erscheinen die Verringerung des elektrischen Feldes in der ferroelektrischen Schicht oder die Veränderung des intrinsischen Schaltverhaltens des Ferroelektrikums wahrscheinlicher. Beide Vorstellungen laufen auf zwei qualitativ unterschiedliche Prozesse hinaus, analog zu den für Imprint verantwortlichen Mechanismen: Ein Ermüdungsprozess durch eine nicht-ferroelektrische Zwischenschicht oder durch einen Mechanismus im Schichtinneren.

Die Reduktion des im Ferroelektrikum wirkenden Feldes E_{fe} kann beispielsweise durch eine Vergrößerung der nicht-ferroelektrischen, passiven Randschicht (Dicke d_{di}) hervorgerufen werden, unabhängig von den mikroskopisch ablaufenden Mechanismen [49]. Mit

$$E_{fe,fat} = E - \frac{d_{di}}{\varepsilon_{di} \cdot (d_{di} + d_{fe})} \cdot P \quad (5.1)$$

nach [50] würde Fatigue dann als Scherung der Hysteresekurve mit zunehmender Zyklenanzahl beobachtet. Hinweise auf einen solchen Mechanismus wurden durch XRD-Untersuchungen bei streifendem Einfall gefunden [47].

Die Unterdrückung der Schaltfähigkeit ferroelektrischer Domänen kann Fatigue auslösen. Das Umschalten erfolgt über das Anwachsen von Keimen mit einer Polarisationsorientierung, die der umgebenden Domäne entgegengesetzt ist, in Richtung des angelegten Feldes. Stellt sich nun unter einem Wechselfeld eine Domänenstruktur ein, dass in einer Domäne nur ein Keim mit gleicher Orientierung existiert und die die Domäne umgebenden Wände unbeweglich (gepinnt) sind, so wird das Schalten dieser Domäne unterdrückt. Voraussetzung für einen so ablaufenden Fatigue-Mechanismus ist eine dichte Domänenstruktur. Der Mechanismus des *Pinning* resultiert aus der Wechselwirkung gebundener Ladungen an der Domänenwand, die durch die lokale Verletzung der Elektroneutralität entstehen, mit beweglichen Ladungsträgern [51]. Diese bilden durch die elektrostatische Kopplung einen elektroneutralen Komplex einer "Wand - Kompensationsladung". Werden die beweglichen Ladungsträger in tiefen Störstellen in der Bandlücke des Ferroelektrikums eingefangen, so wird der Komplex unbeweglich und die Domänenwand ist gepinnt.

Der Mechanismus der *Seed inhibition* beschreibt die Abschirmung der Polarisation an Keimen an der Grenzfläche zur Elektrode und die daraus resultierende Blockade des Wachstums der Keime [52]. Schalten einzelne Regionen unabhängig voneinander, so führt dieser Prozess zu Fatigue. Die Abschirmung kann sowohl durch ionische Ladungsträger durch Elektromigration aus dem Schichtinneren oder durch elektronische Ladungsträger, die von der Elektrode injiziert werden, erfolgen.

Ein weiteres Fatigue-Szenario wurde in [53] vorgeschlagen. Danach wandern Abschirmladungen, die sich ursprünglich an der Elektrode befinden, ins Innere des Ferroelektrikums und werden dort eingefangen - also ein ähnlicher Mechanismus, wie er auch für den Imprint vorgeschlagen wurde. Ist der eingefangene Anteil der Abschirmladungen groß genug, kann sowohl die Domänenwandbeweglichkeit als auch die Nukleation von umgekehrten Domänen deutlich herabgesetzt werden. In diesen Bereichen wird die Polarisation gepinnt durch die Anziehung zwischen gebundenen Polarisationsladungen und den eingefangenen Ladungsträgern. Im Unterschied zum Imprint, wo alle Bereiche gleich orientiert sind, sind bei Fatigue die Orientierungen unterschiedlich. Dieser Mechanismus wird *local imprint* genannt.

Außer dem zu Beginn ausgeschlossenen Prozess sind alle Mechanismen mit einer Veränderung der Dichte von Defekten verknüpft - entweder an der Grenzfläche zur Elektrode oder an den Domänenwänden. Letztlich kann diese Variation nur durch eine Umordnung von beweglichen Defekten wie Sauerstoffleerstellen im Kondensator oder durch eine Erzeugung von neuen Defekten durch elektronische Injektion von den Elektroden entstehen. Die These der Sauerstoffleerstellen wird gestützt durch die Tatsachen, dass zum einen ihre Umordnung während des Fatigues beobachtet wurde und dass oxidische Elektroden eine Sauerstoffkompensation herbeiführen können und somit die Fatigue-Eigenschaften deutlich verbessern. Hingegen wird in ferroelektrischen Filmen mit veränderter Anzahl an Sauerstoffleerstellen - durch Akzeptor- oder Donatordotierung oder Variation des Sauerstoffpartialdruckes - keine Veränderung des Fatigues beobachtet [54]. Ebenso sprechen Feld- und Temperaturabhängigkeit des Fatigueprozesses gegen diesen Mechanismus. Der Einfluss einer Injektion von Elektronen und Löchern in den Film mit anschließendem Einfangprozess in tiefe Störstellen auf das Fatigue-Verhalten wird von mehreren Autoren diskutiert [55-57]. Für diesen Mechanismus sprechen die schwache Temperaturabhängigkeit [58] und die Tatsache, dass Zwischenschichten zwischen ferroelektrischem Film und Elektrode beispielsweise aus SiO_2 die Zuverlässigkeit erhöhen [59]. Jedoch müssten nach dieser einfachen Vorstellung sowohl eine Erniedrigung der Zyklusfrequenz als auch höhere Leckströme Fatigue verstärken. Beides wird nicht beobachtet. Nach Tatgantsev könnte jedoch die Injektion den Schaltprozess selbst beeinflussen (*Nearby-electrode injection*) und die Widersprüche teilweise aufklären [60].

5.1.2 Modellvorstellung zum Fatigue

Zur Erklärung der beobachteten Ergebnisse aus 4.1 wird an dieser Stelle eine neue Modellvorstellung für den Fatigue eingeführt. Angenommen werde eine ideale ferroelektrisch Probe ohne Fehlstellen oder andere Defekte. Bild 5.1 zeigt eine solche Probe schematisch. Da eine negative Spannung an der oberen Elektrode angelegt werden muss, um die dargestellte Polarisationsrichtung zu erreichen, wird die eingeschriebene Polarisation als negative definiert. Zum Umschalten der Polarisation muss eine positive Spannung an die obere Elektrode angelegt werden, die höher als die entsprechende Koerzitivspannung des Materials ist. Beim Umschalten der Polarisation entsteht zunächst elektrodennah ein Keim im Material, der die umgekehrte Polarisationsrichtung aufweist. Anschließend breitet sich die Polarisation von diesem Keim durch das Material zur gegenüberliegenden Elektrode aus. Gerade bei der Ausbreitung der Domäne von einer Elektrode zur gegenüberliegenden wirken sehr hohe Felder innerhalb der Probe.

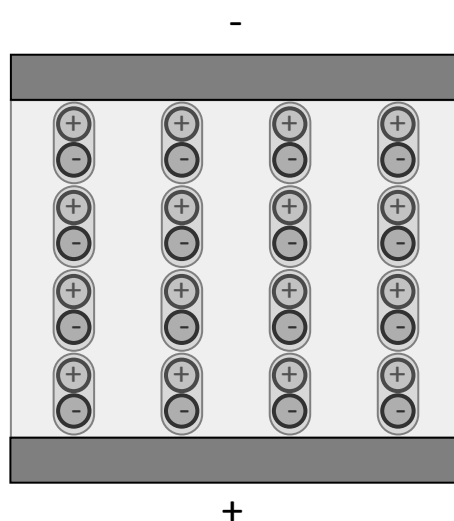


Bild 5.1

Schematische Darstellung einer polarisierten Probe aus ferroelektrischem Material. Es wird eine ideale Probe angenommen, die weder Fehlstellen, Leerstellen, noch Defekte anderen Art aufweist.

Wächst die Domäne durch die Dicke der Probe hindurch, so entsteht an der Spitze der sich ausbreitenden Domäne ein Bereich nicht abgeschirmter elektrischer Ladung. Mit dem Fortschritt der Ausbreitung steigt die an der gegenüberliegenden Elektrode gemessene Feldstärke des durch diese Ladung hervorgerufenen Feldes stetig an. Zum Zeitpunkt in dem nur noch ein ferroelektrisches Dipolmoment der Domäne nicht umgeschaltet wurde, ist die Feldstärke maximal. Sie entspricht dem durch eine Punktladung hervorgerufenen lokalen Feld und lässt sich mit (5.2) berechnen, dabei bezeichnet d_{sw} den Abstand der Front nicht abgeschirmter Ladungen von der Elektrode, während des Umschaltvorgangs. Für eine PZT Komposition von 30 % Titan und 70 % Zirkonium, mit einer ungefähren Polarisierung von $P = 40 \frac{\mu C}{cm^2}$ beträgt diese Feldstärke $E_L = 100 \frac{MV}{m}$.

$$E_{inj} = \frac{n \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{1}{d_{sw}^2} \quad (5.2)$$

Diese Feldstärke liegt deutlich oberhalb der Durchbruchfeldstärke des Materials. Durchbrüche und Tunnelprozesse aufgrund von Fowler-Nordheim-Tunneln können so hervorgerufen werden. Es ist daher möglich, dass durch diese Vorgänge Ladung in die ferroelektrische Schicht injiziert bzw. aus ihr entfernt wird. In Bild 5.2 ist dieses für das Umschalten einer negativen zu einer positiven Polarisierung verdeutlicht. Hierbei ist (links) die Ausbreitung der Domäne von der Unterelektrode zur Oberelektrode dargestellt und (rechts) der umgekehrte Fall von der Oberelektrode zur Unterelektrode. In beiden Fällen ermöglicht die durch die nicht abgeschirmte Ladung erzeugte hohe Feldstärke E_{inj} eine Injektion von Ladung. Wächst die Domäne von der oberen in Richtung der unteren Elektrode, so kann ein Elektron aus der oberen Elektrode in die ferroelektrische Schicht injiziert werden. Es lässt eine positiv geladene Fehlstelle zurück, die das vollständige

Umschalten der Domäne blockiert. Hierdurch wird diese Domäne und die Polarisation in ihrer Richtung gepinnd. Umgekehrt kann bei einem Wachstum von oben nach unten (rechts), ein Elektron aus der unteren Elektrode in die Schicht hinein tunneln. Auch hier würde das Elektron eine Fehlstelle bilden und wie zuvor die Domäne blockieren.

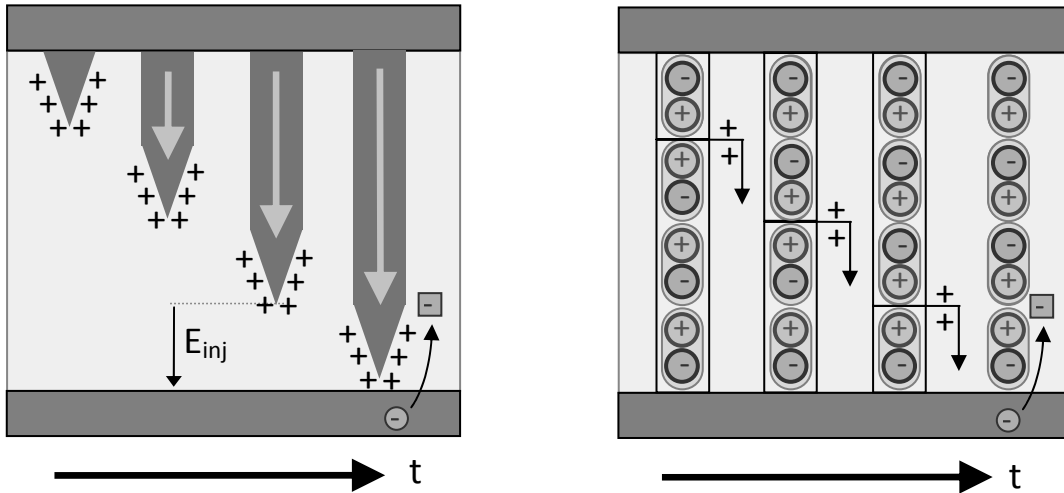


Bild 5.2 Zeigt das Umschalten einer ferroelektrischen Domäne mit einer Ausbreitung von der oberen zur unteren Elektrode. Dabei sind drei Zeitschritte gezeigt, in der sich die umgeschaltete Domäne zur unteren Elektrode fortsetzt. Der letzte Zeitschritt soll hier andeuten, wie Ladung injiziert wird.

In Bild 5.3 ist der beschriebene Vorgang im Energie-Band Diagramm dargestellt. Der beschriebene Effekt, der nicht abgeschirmten Ladungen tritt auch bei erneutem Umpolen der Polarisation zurück zu negativer Polarisation auf.

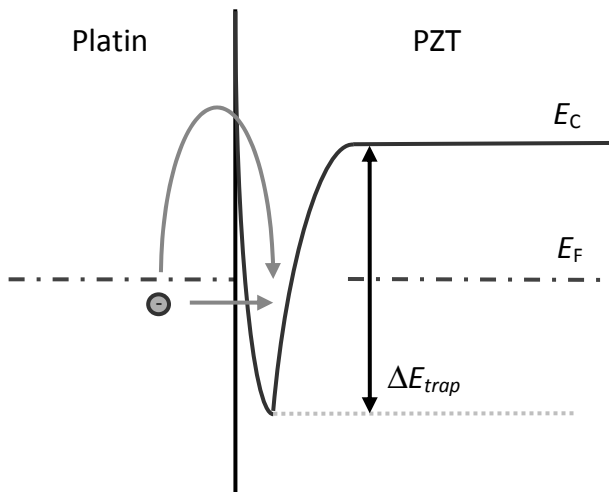


Bild 5.3

Energieband-Diagramm für das Umschalten der Polarisation, mit Verdeutlichung, wie Ladung eingefangen wird. Die Absenkung der Bänder auf Seiten des PZTs kommt durch die mit der umschaltenden Domäne durch das Material wandernde Front von nicht abgeschirmter Ladung. Durch die starke Verzerrung der Bänder nahe des Interfaces zum Platin, ist ein Tunneln durch die Barriere leicht möglich.

Bei jedem Umschalten besteht die Wahrscheinlichkeit, dass Domänen durch injizierte Ladungen geklemmt und blockiert werden. Wie hoch die erzeugte Feldstärke im Material ist, verdeutlicht Bild 5.4 (links). Hier ist die Feldstärke in Abhängigkeit der nicht abgeschirmten Ladungsfront dargestellt. Dabei ist die Feldstärke für vier

Ladungszustände aufgezeichnet, was der Anzahl an nicht abgeschirmten Ladungen entspricht. Im Bild zusätzlich eingetragen sind typische Feldstärken zum Vergleich bei $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ und $2 \cdot 10^8 \text{ V/m}$, was 5 V und 20 V an einer 100 nm dicken Probe entspricht. Die x-Achse selbst entspricht mit 10^6 V/m ungefähr der Koerzitivfeldstärke für PZT (30/70). Zur Berechnung wurde eine Punktladung im inneren des PZTs angenommen und bei der Berechnung die Materialparameter für PZT (30/70) verwendet ($\epsilon_r = 350$). Es ist zu erkennen, dass eine einfach geladene Punktladung bereits im Abstand von 2 nm ein elektrisches Feld oberhalb der Koerzitivspannung von PZT erzeugt. Mit steigender Ordnung der Ladung, steigt der Abstand in dem die Koerzitivspannung überschritten wird, bei einer vierfach geladenen Punktladung ist dieses bereits bei 4 nm der Fall.

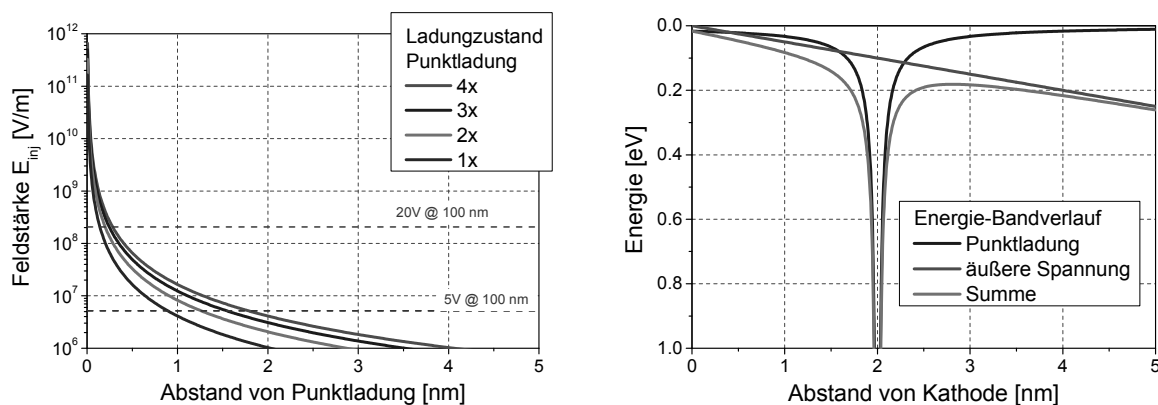


Bild 5.4 (links) Feldstärke einer Punktladung im Abstand weniger Nanometer. Eingezeichnet sind die typische Feldstärke zum Schalten einer Probe und die Spannung bei der ein Durchbruch zu erwarten ist. (rechts) Einfluss auf das Energie-Banddiagramm durch eine Punktladung im Material.

Die Veränderung im Energie-Banddiagramm ist in Bild 5.4 (rechts) dargestellt. Dabei ist hier ein Ausschnitt von 5 nm einer 100 nm dicken Probe dargestellt. In rot ist der Einfluss des von außen an die Probe angelegte Spannung von 5 V auf das Energie-Band Diagramm eingezeichnet, was zu einem linearen abfallendem Verlauf führt. Der Verlauf des Energieniveaus einer Punktladung ist in blau eingezeichnet. Aus der Überlagerung beider Anteile kann der Energie-Band Verlauf für die diskutierte Probe hergeleitet werden. Um die einfach geladen angenommene Punktladung, in einem Abstand von 2 nm von der Kathode, entsteht eine Energiesenke, in der Elektronen im Leitungsband eingefangen werden können. Die Bandstruktur für einen Platin/PZT Materialübergang ist in Bild 5.5 dargestellt. Durch den Bandoffset zum Fermi-Niveau und den Bandabstand im PZT entsteht bei angelegter positiver Spannung am Platin eine Barriere mit der Bandverbiegung. Wird diese überwunden, z.B. wie in Bild 5.5 vorgeschlagen durch Fowler-Nordheim Tunneln, so gelangt Ladung ins Leitungsband. Nähert sich die in Bild

5.4 dargestellte Absenkung im Leitungsband der Elektrode, so verstärkt sich die Bandverbiegung weiter. Die Barriere wird durch diese Verzerrung in ihrer Breite verringert und ein Tunnelprozess wird wahrscheinlicher. Durch den Einfang der Ladungen wird die Feldstärke lokal reduziert und im idealen Fall neutralisiert mit einer vollständigen Abschirmung der Polarisationsladungen. Mit der lokal abgesenkten Feldstärke wird die Domäne in ihrer derzeitigen Konfiguration gepinnt und kann nicht mehr umgeschaltet werden.

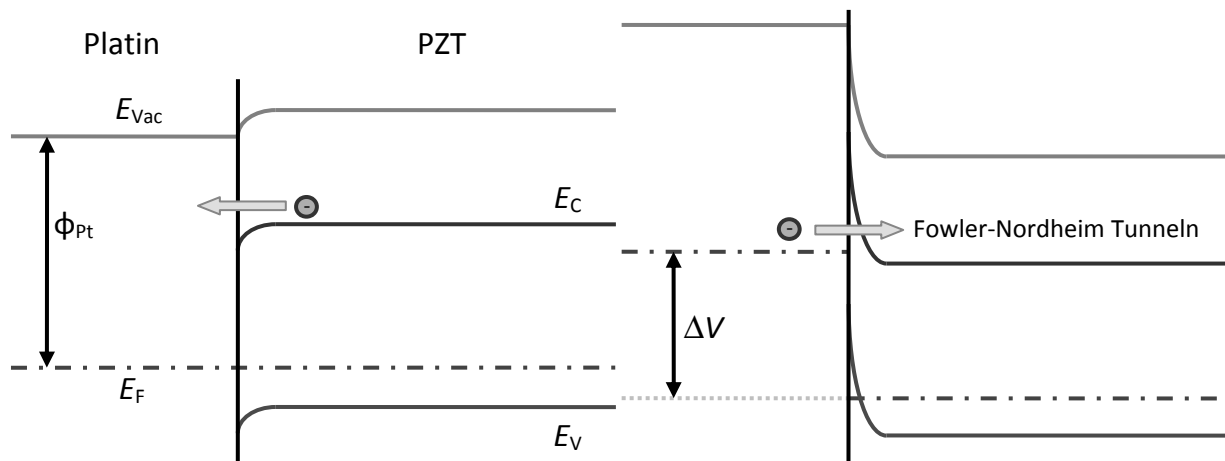


Bild 5.5 (links) Energieband-Diagramm eines Platin/PZT Übergangs ohne angelegte Spannung. Durch die leichte Bandverbiegung nach unten kann in die Schicht eingebrachte negative Ladung leicht wieder abfließen, wenn sie nicht durch weitere Felder getrappt wird.
(rechts) Bandverbiegung mit einer am Platin angelegten negativen Spannung. Durch die entstehende Bandverbiegung wird es (bei ausreichend hoher Spannung) möglich, dass Ladung in die PZT Schicht tunnelt.

In den folgenden Abschnitten wird diskutiert, wie sich das hier vorgestellte *Fehlstellen-Model* auf die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse anwenden lässt.

Spannungsabhängigkeit

In 4.1.1 wurde gezeigt, dass drei Bereiche einer Spannungsabhängigkeit für die zum Schalten angelegte Spannung beim Fatigue existieren (vergleiche Bild 5.7). Unterhalb der Koerzitivspannung findet kein Fatigue statt. Liegt die angelegte Spannung oberhalb der doppelten Koerzitivspannung, so findet ein stets gleichförmiger, spannungsunabhängiger Fatigue statt. Im Bereich zwischen der einfachen und der doppelten Koerzitivspannung wird der Polarisationsverlust durch die Spannung beeinflusst. Diese Beobachtung lässt sich durch das *Fehlstellen-Model* erklären.

Wird zum schalten der Probe eine Spannung die unterhalb der Koerzitivspannung liegt verwendet, so ändert die Polarisierung ihre Richtung nicht und bleibt unverändert. Es findet keine Ausbreitung einer umgeschalteten Domäne durch das Material statt und nicht abgeschirmte Ladungen in der Nähe der Elektroden treten nicht auf. Somit tritt in

dieses Fällen auch kein Fatigue der Polarisation auf. Wird die angelegte Spannung erhöht, so wird ein Fatigue beobachtet, allerdings ist das Verhalten *nicht gesättigt* und zeigt eine Verstärkung mit der Höhe der angelegten Spannung.

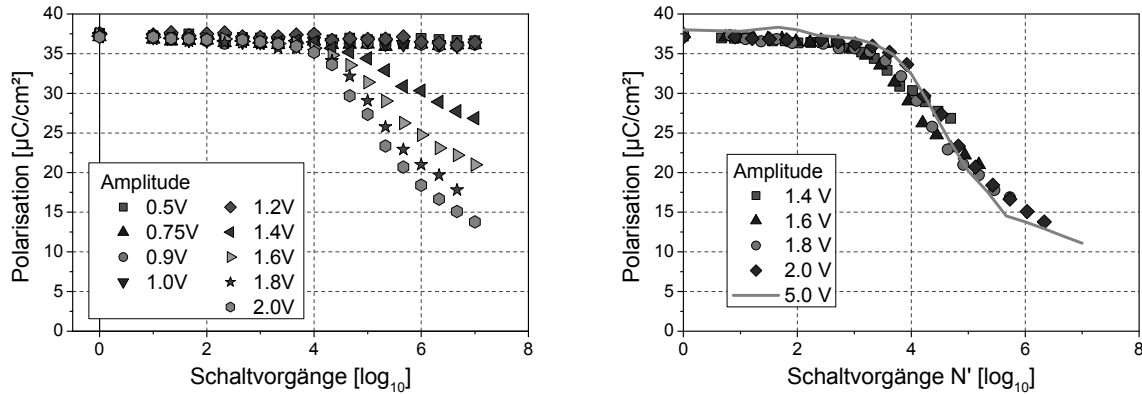


Bild 5.6 (links) Einfluss der Schaltspannung auf den Verlauf von Fatiguemessungen an PZT Proben. Die Koerzitivspannung liegt hier bei 1,2 V
(rechts) Korrektur der Anzahl der Schaltvorgänge durch (5.3) ergibt einen identischen Verlauf für die Schaltkurven.

Dieses Verhalten kann dadurch begründet werden, dass im Spannungsbereich zwischen der einfachen und der doppelten Koerzitivspannung die Polarisation zwar umgeschaltet, aber nicht in Sättigung getrieben wird. In diesem Zusammenhang bedeutet dieses, dass nicht alle Domänen umgeschaltet werden. Im beschriebenen Spannungsbereich steigt die Anzahl der umgeschalteten Domänen N_{SW} mit der Spannung an. Ab der doppelten Koerzitivspannung ist die Polarisation gesättigt und die maximale Anzahl an Domänen N_0 wird umgeschaltet.

$$\log N_{SW}(V) = \log N_0 \cdot e^{-\frac{2 \cdot V_C - V}{2}} \quad (5.3)$$

Dabei definiert (5.3) die Anzahl der Schaltvorgänge unter Berücksichtigung der tatsächlich schaltenden Domänen und gilt für den Spannungsbereich zwischen der einfachen und der doppelten Koerzitivspannung. Mit (5.3) lassen sich die erhaltenen Ergebnisse aus 4.1.1 korrigieren, um den Einfluss der Schaltspannung zu kompensieren. In Bild 5.6 (links) ist der Einfluss der Schaltspannung auf den Fatigue ohne Korrektur dargestellt. Im gleichen Bild (rechts) wurde die Abszisse der Abbildung mit (5.3) korrigiert, so dass N die Anzahl der tatsächlich schaltenden Domänen berücksichtigt. Durch die Korrektur ergibt sich ein identischer Verlauf für die gezeigten Kurven. Wie in Bild 5.7 farblich dargestellt ist eine Spannungsabhängigkeit des Fatigueverhaltens nur für eine Schaltspannung im Bereich der einfachen und doppelten Koerzitivspannung zu beobachten.

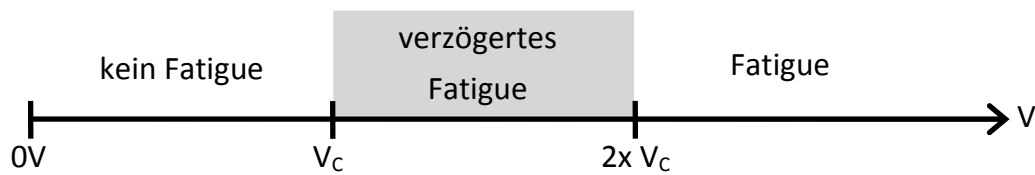


Bild 5.7 Grafische Darstellung für die beim Fatigue auftretenden Abschnitte in denen die zum Umschalten angelegte Spannung einen Einfluss auf das Fatigueverhalten zeigt (unterlegt) oder nicht.

Bei niedrigerer Spannung tritt kein Fatigue auf, bei höherer Spannung tritt ein stets gleichgearteter Fatigue der Probe auf.

Polarisationrückgewinn

Auch die beobachteten Effekte zur Rückgewinnung der Polarisation, sowohl durch Anlegen eines elektrischen Feldes, als auch durch Temperaturbehandlung lassen sich erklären. Wird die Probe über den Curie-Punkt erhitzt, so findet ein Phasenübergang zur kubischen Phase im PZT statt, in dieser Phase verliert das Material seine ferroelektrischen Eigenschaften. Es verschwinden dann auch die Dipolmomente der Einheitszellen und die durch die Dipolmomente erzeugten Felder. Die durch die nicht abgeschirmte Polarisation eingefangenen Ladungen werden befreit und können zurück in die Elektrode fließen. Eine Erhitzung über die Phasenumwandlung in die kubische Phase führt demnach zur Aufhebung des Fatigues und einer Wiederherstellung der remanenten Polarisation nach der Abkühlung. Wie in Bild 4.9 zu erkennen, erreicht die wieder hergestellte Polarisation zwischen 450 °C und 500 °C bei den untersuchten Kompositionen 95 % bis 100 % der Ausgangskomposition für das Material. Die Phasenumwandlungstemperatur für PZT liegt, in Abhängigkeit der Komposition zwischen 450 °C und 490 °C [61]. Hier entsteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem vorgestellten Modell und den beobachteten Ergebnissen während der Messung. Der Anstieg der Polarisation unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur entsteht durch die erhöhte kinetische Energie in Form von Wärme im System. Die eingefangene Ladung muss, um zurück in die Elektrode fließen zu können eine Barriere der Höhe E_{Barriere} überwinden. Zum einen ist E_{Barriere} selbst temperaturabhängig, da die Polarisation, welche die Barriere erzeugt eine Temperaturabhängigkeit besitzt. Zusätzlich steigt die kinetische Energie der eingefangenen Ladung. Für den Rückgewinn gilt hierbei (5.4). Für die Barrierenhöhe E_{Barriere} gilt dabei auch (5.5)

$$P_{\text{regain}} \sim e^{-\frac{E_{\text{Barriere}}}{k_B \cdot T}} \quad (5.4)$$

Beide Temperaturabhängigkeiten führen dazu, dass mit zunehmender Temperatur mehr Ladungen befreit werden und die Anzahl aktiver Domänen steigt.

$$\frac{\partial E_{\text{Barriere}}}{\partial T} < 0 \quad (5.5)$$

Auch durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die Wahrscheinlichkeit erhöht werden, dass die eingefangene Ladung befreit wird. Die angelegte Spannung führt zu einer Verbiegung im Energie-Band-Diagramm und hierdurch zu einer Absenkung der Barriere. Ist die angelegte Spannung hoch genug, so wird die effektive Breite der Barriere geringer und ein Tunnelprozess wird wahrscheinlicher.

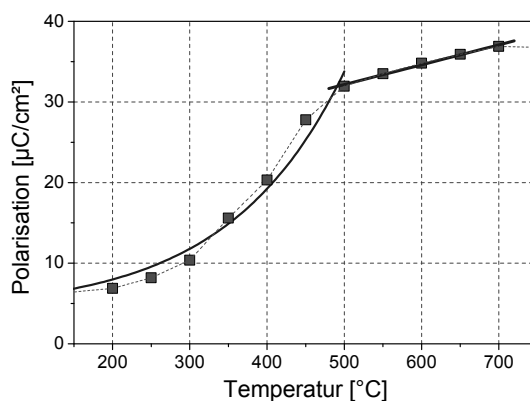


Bild 5.8

Darstellung des Polarisationsrückgewinns einer PZT Probe mit Platin Elektroden. Die Temperatur, bei der die Proben getempert wurden ist dabei auf der Abszisse aufgetragen. Es sind gut die zwei Bereiche mit exponentieller und linearer Steigung zu erkennen.

Die Ergebnisse aus 4.1.5 bestätigen diese Aussage. Ein Rückgewinn der Polarisation tritt erst ab einer angelegten Spannung auf, die größer als die Koerzitivspannung ist. Erst ab dieser Spannung wird die Befreiung der eingefangenen Ladung durch Fowler-Nordheim Tunneln möglich. Das keine Erneuerung bei niedrigeren Spannungswerten auftritt legt nahe, dass die alleinige Absenkung der Barriere durch die Bandverbiegung nicht ausreicht, sondern erst das Auftreten von Fowler-Nordheim Tunneln zur beobachteten Befreiung von eingefangenen Ladungsträgern und damit verbundenen gepinnten Domänen führt.

Flankensteilheit

In 4.1.3 wurde untersucht, wie sich eine Änderung der Flankensteilheit des schaltenden Spannungssignals auf die Beständigkeit der Probe auswirkt. In Bild 4.5 ist zu erkennen, dass mit abnehmender Flankensteilheit die remanente Polarisation nach 10^7 Schaltvorgängen absinkt. Die Flankensteilheit betrifft hierbei sowohl die steigende, als auch die sinkende Flanke. Dabei fällt auf, dass eine Auswirkung der Flankensteilheit auf den Verlauf des Fatigues nur im Endbereich der Kurven sichtbar ist. Im dargestellten Fall tritt ein Unterschied erst ab ca. 10^5 Schaltvorgängen auf. Eine Auswirkung der Flanken des Schaltsignals zeigt sich gerade im Minimalwert der Polarisation nach dem Fatigue.

Um dieses Verhalten zu erklären ist die Veränderung der Hysterese während des Fatigues von großem Interesse.

In Bild 4.11 wird gezeigt, wie sich die Form der Hysterese mit steigender Zahl an Schaltvorgängen verändert. Zum einen sinkt die remanente Polarisation der Probe, während die Koerzitivspannung unverändert bleibt. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Hysterese mit zunehmender Zahl an Schaltvorgängen kippt. Ist die ursprüngliche Hysteresekurve einer PZT (30/70) Probe nahezu senkrecht, ist die entsprechende Kurve der gleichen Probe nach dem Fatigue deutlich schräg verkippt. Dieses ist auf eine Verteilung in der Koerzitivspannung zurückzuführen.

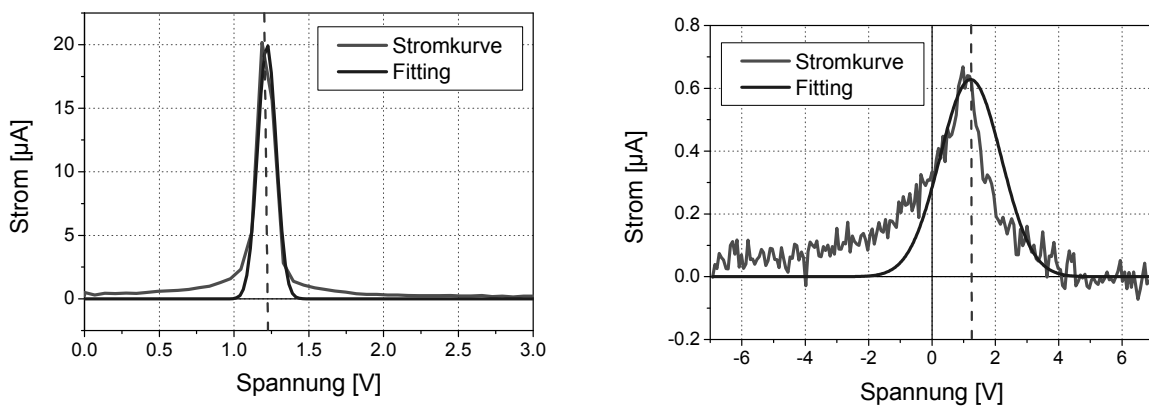


Bild 5.9 Darstellung der Schaltströme für eine neuwertige PZT Probe (links) und für eine gealterte PZT Probe (rechts). Die Stromkurven wurden mit einer einfachen Gaußkurve gefittet, um die Streuung der Koerzitivspannung während der Alterung zu verdeutlichen.

Eine ideale ferroelektrische Probe, bei der alle Domänen bei einer Spannung umschalten, zeigte eine ideal senkrechte Hysteresekurve. Reale PZT Proben zeigen dieses Verhalten nur im Ansatz. So zeigt PZT (30/70) eine äußerst senkrechte Hysterese, doch selbst diese zeigt eine endliche Steigung in den Flanken. Da die Steigung sehr hoch und die Flanke damit sehr steil ist, kann bei PZT (30/70) von einer sehr geringen Streuung der Koerzitivspannung um den gemessenen Spannungswert ausgegangen werden. Mit steigender Zahl an Schaltvorgängen wird die Flanke der Hysteresekurve zunehmend flacher, was für eine höhere Streuung der Koerzitivspannung spricht. Die mittlere Koerzitivspannung bleibt unverändert, nur beginnen bei den gealterten Proben einzelne Domänen bereits bei niedrigeren Spannungen umzuschalten, während andere erst bei höheren Spannungen umschalten. In Bild 5.9 ist der Schaltstrom einer neuwertigen PZT Probe und einer 10^6 -mal bipolar geschalteten Probe dargestellt. Idealerweise sollte es einen sehr scharfen Peak bei der zugehörigen Koerzitivspannung geben, doch wie zu erkennen ist, verschmiert das Umschalten leicht. Zusätzlich im Bild dargestellt ist eine gefittete Gaußkurve, um die Verteilung der Koerzitivspannung abzuschätzen. Für das

Fitting wurde (5.6) verwendet. Dabei beschreibt V_c die Koerzitivspannung, I_{max} den maximalen Schaltstrom und ΔV die Streuung der Koerzitivspannung. Das Fitting liefert eine quantitative Aussage über die bereits beobachtete Tatsache, dass die Streuung der Koerzitivspannung mit dem Fatigue zunimmt. Während sich für eine neuwertige Probe eine Streuung von $\Delta V = 0,061 \text{ V}$ ergibt, so steigt diese im Verlauf der Alterung bis auf $\Delta V = 0,966 \text{ V}$ nach 10^6 Schaltvorgängen an. Im Laufe des Fatigue verändert sich die Koerzitivspannung der verbleibenden aktiven Domänen so stark, dass die zunächst sehr diskrete Koerzitivspannung verschmiert und eine deutliche Streuung zeigt.

$$I(V) = I_{max} \cdot e^{-\frac{(V-V_c)^2}{2 \cdot \Delta V^2}} \quad (5.6)$$

Mit ΔV kann eine Zeit Δt_{sw} definiert werden, innerhalb der alle Domänen umgeschaltet werden. Als Randbedingung wird hierbei angenommen, dass eine einzelne Domäne in vernachlässigbar kurzer Zeit umschaltet, sobald die Koerzitivspannung für diese Domäne erreicht wird. Die Zeit Δt_{sw} ist abhängig vom Anteil S der steigenden Flanke des Anregungssignals, von der Amplitude V und der Frequenz f des Spannungssignals und der Streuung ΔV der Koerzitivspannung. Zur Berechnung von Δt_{sw} wird (5.7) verwendet.

$$\Delta t_{sw} = \frac{\Delta V}{V} \cdot t_{rise} = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{S}{2 \cdot f} \quad (5.7)$$

Die Zusammenhänge aus (5.7) sind in Bild 5.10 grafisch dargestellt. Sowohl ΔV als auch S haben ein direkt proportionalen Einfluss auf Δt_{sw} . Innerhalb der so bestimmten Zeit, schalten alle am Umschalten beteiligten Domänen N_{sw} um. Im vorgestellten Fatiguemodell verursachen durch Tunnelprozesse injizierte Ladungsträger ein Pinning von Domänen, was zum Fatigue der Probe führt.

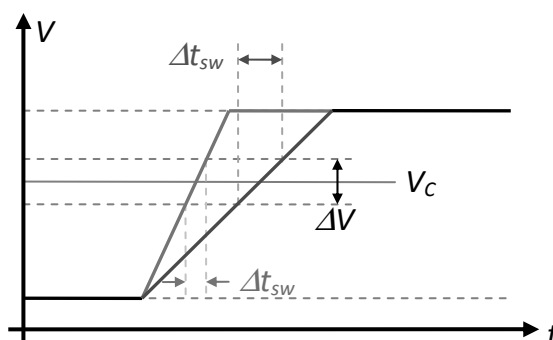


Bild 5.10

Verdeutlichung der Einflüsse auf die Zeit t_{sw} .

Die Größe τ_{pin} wird eingeführt, um die benötigte Zeitspanne zum Pinning einer Domäne pro Flächeneinheit zu beschreiben. Unter der Annahme, dass zum Pinning einer Domäne eine Ladungsmenge ΔQ_{pin} notwendig ist, ermittelt sich τ_{pin} aus dieser Ladungsmenge und der Injektionsstromdichte j_{inj} unter Anwendung von (5.8).

$$\tau_{pin} = \frac{\Delta Q_{pin}}{j_{inj}} \quad (5.8)$$

Wird angenommen, dass ein Pinning einer Domäne nur während des Umschaltens der entsprechenden Domäne stattfinden kann, so kann mit (5.9) ein Wert N_{max} bestimmt werden.

$$N_{max} = \frac{\Delta t_{sw}}{\tau_{pin}} = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{S}{2 \cdot f} \cdot \frac{1}{\tau_{pin}} \quad (5.9)$$

Dabei kann N_{max} als die maximale Anzahl gepinnter Domänen pro Flächeneinheit gesehen werden. Im Verlauf des Fatigue steigt N_{max} durch Anstieg von ΔV . Da auch S einen linearen Einfluss auf N_{max} zeigt vergrößert sich N_{max} auch mit einer zunehmend flacheren Flanke bzw. einem größeren Anteil der Flanke im Anregungssignal. Die Unterschiede in den Fatiguekurven wie in Bild 4.5 dargestellt für verschiedene Flankensteilheiten werden durch Unterschiede in N_{max} verursacht. Dabei skaliert der Einfluss neben der Änderung von S auch mit der Änderung von ΔV . Im Anfangsbereich der Kurven ist der Einfluss der Flankensteilheit nicht sichtbar, da er durch den geringen Wert für ΔV überdeckt wird. Im Gegensatz zur Schaltspannung, welche die Anzahl der am Schaltvorgang teilnehmenden Domänen beeinflusst, wird durch die Flankensteilheit die Wahrscheinlichkeit eine Domäne zu pinnen beeinflusst.

Schaltfrequenz

Wie in 4.1.2 ermittelt, zeigt die Schaltfrequenz keinen direkten Einfluss auf das Fatigueverhalten. Mit der Annahme, dass das Umschalten einer Domäne viel schneller stattfindet, als im untersuchten Frequenzbereich das Signal geschaltet wird, kann der Fatigue mit der vorgestellten Modelvorstellung als ein quasi-statischer Prozess betrachtet werden. Jeder Umschaltvorgang an sich ist dabei statisch, da durch die gewählten Frequenzen die Spannung deutlich länger konstant ist, als die Domäne zum Umschalten benötigt. Ein Einfluss der Frequenz ist nur in Kombination mit einer veränderten Form des Schaltsignals zu erwarten. Da kein Absinken der Polarisation beobachtet wird, ist anzunehmen, dass auch bei 10^6 Schaltvorgängen noch alle Domänen am Umschalten teilnehmen. Injizierte Ladungsträger können in diesen PZT Kompositionen weniger leicht eingefangen werden und führen daher seltener zum Pinning von Domänen.

Elektrodematerial

Durch eine niedrige Barriere für die eingefangene Ladung kann erklärt werden, wie durch die Verwendung eines anderen Elektrodenmaterials, das Auftreten des Polarisationsverlustes verzögert bzw. verhindert werden kann. Das zumeist verwendete Material Platin gehört zu den edelsten Metallen und zeichnet sich besonders durch die hohe Austrittsarbeit aus. Durch diese entsteht eine hohe Barriere zur Elektrode für die während des Fatigues eingefangene Ladung. Wird ein alternatives Material für die Elektrode verwendet, welches eine niedrigere Austrittsarbeit als Platin besitzt, so wird diese Barriere abgesenkt. In Bild 5.11 ist dieses illustriert. Es ist sichtbar, dass sowohl die Höhe der Barriere für die eingefangene Ladung sinkt, als auch, dass die Breite der Barriere kleiner wird. Beides begünstigt die Wahrscheinlichkeit, dass die eingefangene Ladung wieder befreit werden kann. Zum einen beim Umschalten der Polarisation durch die anliegenden Felder oder mittels Schottky-Emission direkt über die Barriere oder auf Grund der schmaleren Barriere durch einen Tunnelprozess. Sowohl das in dieser Arbeit verwendete Iridiumoxid, als auch das Strontiumruthenat besitzen niedrigere Austrittsarbeiten als Platin.

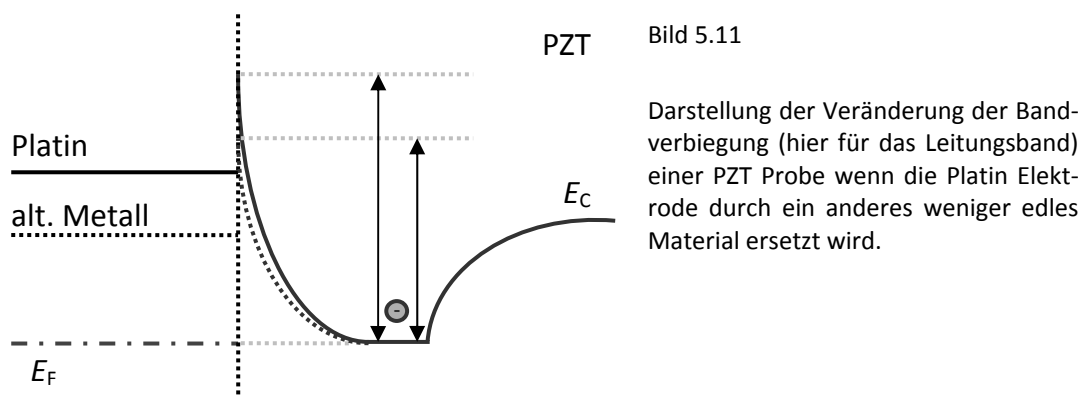


Bild 5.11

Darstellung der Veränderung der Bandverbiegung (hier für das Leitungsband) einer PZT Probe wenn die Platin Elektrode durch ein anderes weniger edles Material ersetzt wird.

Die Annahme, dass die Austrittsarbeit einen Einfluss auf den Fatigue von PZT hat, wird dadurch bestärkt, dass auch für das in [62] hergestellte PZT kein Fatigue festgestellt wurde; hier wurde PZT direkt auf Kupfer abgeschieden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu den Elektrodenmaterialien haben stets nur einseitig die Platinelektrode durch ein anderes Material ersetzt.

ISE Reinigung & Schädigung

Bei den Untersuchungen zu den Auswirkungen von Plasmaprozessen auf der Oberfläche des PZTs wurde das Fatigueverhalten des PZTs dadurch verbessert, dass mittels einer Plasmareinigung vor der Abscheidung der Oberelektrode, hier Platin, das PZT von vorhandenen Rückständen gereinigt wurde. Eine vergleichbare Verbesserung konnte ebenfalls erzielt werden wenn auf photolithographische Schritte verzichtet wurde. Da die

beobachteten Vorgänge mit den vorliegenden Daten nicht vollständig zu erklären sind, können an dieser Stelle größtenteils nur Vermutungen zu den Ursachen gestellt werden. Für ein vollständiges Verständnis sind an dieser Stelle tiefergehende Untersuchungen notwendig. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Rückstände der Photolithographie eine Veränderung im PZT oder auf der Oberfläche des PZTs verursachen, welche zu einem verschlechterten Fatigueverhalten führt. Gleichzeitig wird die Form der Polarisationskurve aufgetragen über der Spannung bzw. dem angelegten Feld nicht verändert (vergleiche Bild 4.14). Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Rückstände der Lithographie, die organischer Natur in der Form von Lackresten anzunehmen sind, bei dem nach der Metallabscheidung vorgenommenem Temperaturschritt verbrennen und eine Veränderung des PZTs verursachen, die nicht mehr korrigiert werden kann. Solche Veränderungen oder auch Rückstände des Lacks könnten sowohl durch eine Erhöhung der Injektionsstromdichte, als auch durch bereits innerhalb des Materials erzeugte Ladungszentren zu einer Verschlechterung des Fatigues führen. Weiterhin ist auch die Bildung von Störstellenniveaus durch die Rückstände des Photolacks denkbar. Diese könnten durch den Einfang von Ladungsträgern das Pinning einzelner Domänen erleichtern. Ein solcher Vorgang ist in Bild 5.12 illustriert.

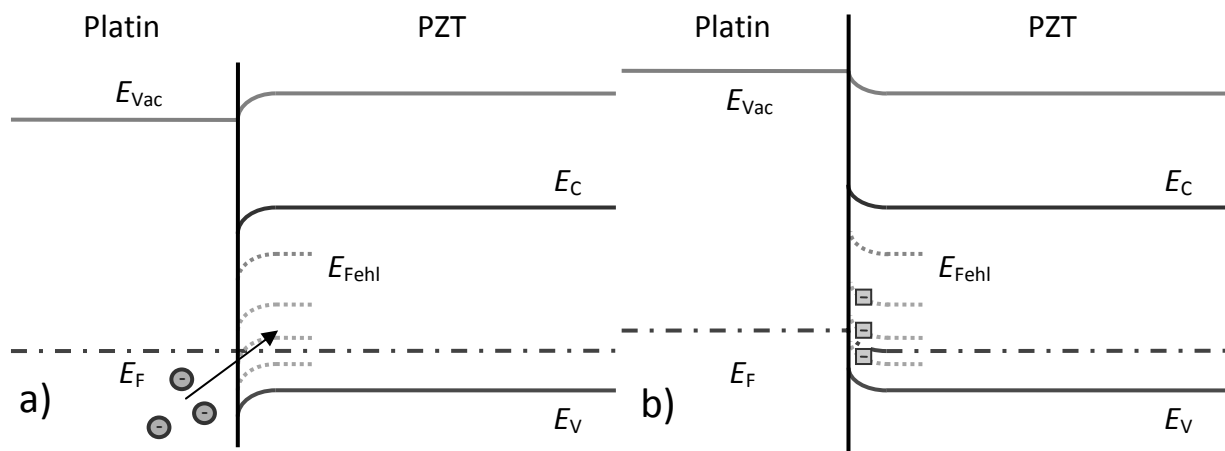


Bild 5.12 (a) Energieband-Diagramm eines Pt/PZT Übergangs. Zusätzlich eingezeichnet sind Energieniveaus für Fehlstellen, die durch Störung des Interfaces beim PMA entstanden sind. (b) Zeigt wie die in (a) dargestellten Fehlstellen mit Ladungen (hier Elektronen) besetzt werden können. Die leichte Bandverbiegung nach oben entsteht durch die verbleibenden negativ geladenen Fehlstellen, die ihre Ladung nicht abgegeben haben.

Im dargestellten Banddiagramm ist zu erkennen, dass neben dem Leitungsband und Valenzband auch Niveaus für die Störstellen eingezeichnet sind. Diese können durch Anlegen einer Spannung von Elektronen besetzt werden. Für die auf diese Weise besetzten und unbesetzten Zustände ist eine Begünstigung des Pinnings von Domänen nicht ausgeschlossen. Durch die Plasmareinigung wird nun eine Verbesserung im Hinblick auf das Fatigueverhalten erzielt. Durch die gereinigte PZT Oberfläche werden beim *Post*

Metal Annealing (PMA), dem nach der Elektrodenabscheidung durchgeführten Temperaturbehandlung, weniger Störstellen erzeugt. Dieses wirkt sich positiv auf das Fatigueverhalten aus.

Genauso werden durch die ISE Schädigung zwar die organischen Rückstände vor der Metallabscheidung entfernt, durch den starken Angriff der Oberfläche wird aber zusätzlich auch die Struktur des oberflächennahen PZTs zerstört. Die hohe Energie der auftreffenden Argonionen trägt PZT ab und redeponiert es. Hierbei ist ebenfalls die Bildung von Störstellenniveaus wie in Bild 5.12 denkbar. Weiterhin ist eine Absenkung der effektiven Austrittsarbeit aufgrund einer stark gestörten und durch die Schädigung aufgerauten PZT Oberfläche denkbar. Bereiche hoher Rauigkeit können lokal erhöhte Feldstärken verursachen, die eine Injektion von Ladung begünstigen können.

Das hier vorgestellte Modell für den Fatigue ermöglicht Vorhersagen über den Fatigue von ferroelektrischen Schichten, unabhängig vom Material selbst und ermöglicht eine Erklärung des Fatigueprozesses nur auf Grund der ferroelektrischen Natur des Materials. Dabei können beobachtete Einflüsse wie Amplitude der angelegten Spannung, Schaltfrequenz und Flankensteilheit des Anregungssignals erklärt werden. Die Rückführung des Verlaufs von Fatiguekurven auf eine Verteilung in der Koerzitivspannung und eine damit verbundene Änderung des Pinningprozesses stellt eine vollkommen neue Betrachtung des Fatigue dar.

5.2 Imprint

5.2.1 Stand der Forschung

In ferroelektrischen Einkristallen oder Bulkeramiken wurden bereits in den fünfziger Jahren Imprint-Effekte unter dem deutlich weiter gefassten Begriff *Alterung* untersucht [63-79]. Alterung fasst allgemein alle Phänomene der Änderungen des Großsignalverhaltens (Verschiebung oder Einschnürung der Hysteresekurve - je nach Polungszustand - im Laufe der Zeit) und Kleinsignalverhaltens (kontinuierliche Abnahme der Permittivität) zusammen. Die Alterung ferroelektrischer Eigenschaften setzt ein, nachdem das Ferroelektrikum aus der paraelektrischen Phase unter die Phasenumwandlungstemperatur abgekühlt wird und in die ferroelektrische Phase eintritt. Anfangs lag der Fokus der Forschungsaktivitäten auf der Untersuchung der Kleinsignalalterung, da ferroelektrische Materialien hauptsächlich als Dielektrikum in Keramikkondensatoren eingesetzt wurden und ihr dielektrisches Langzeitverhalten von Interesse war. Spätere Untersuchungen des Großsignalverhaltens zeigten, dass das Maß der Verschiebung der Hysterese durch ein inneres Feld E_i beschrieben werden kann [75-

79]. Weiterhin wurde gefunden, dass Klein- und Großsignalalterung korreliert sind und zusammenhängende, physikalische Ursachen besitzen. Eine Reihe von Ansätzen wurde zur Erklärung der Großsignal- und Kleinsignal-Alterungseffekte in ferroelektrischen Keramiken und Einkristallen vorgeschlagen:

Unter *domain wall pinning* versteht man die Stabilisierung des Polarisationszustandes durch das *Einfrieren* von Domänenwänden. Als Ursache wird vermutet, dass Domänenwände im Potenzial des Gitters thermisch fluktuieren, bis sie in einem Zustand niedrigster Energie festgehalten werden. Die unterschiedliche potenzielle Energie resultiert aus der Wechselwirkung zwischen der Domänenwand und Fehlstellen [66]. Misarova modifizierte die Vorstellung des domain wall pinning durch die Annahme, dass die Stabilisation durch Diffusion von Gitterdefekten in oder aus dem Bereich um die Domänenwand erfolgt [72].

In Keramiken kann das innere Feld E_i auch auf Raumladungen, die sich an den Korngrenzen wegen der dort nicht verschwindenden Polarisation bilden, zurückgeführt werden [80]. E_i wird nicht von Defekten im Kristallgitter sondern in erster Linie durch die elektrische Leitfähigkeit des Materials bestimmt. Dieser Korngrenzeneffekt wurde in Mn-Akzeptor-dotierter PZT-Keramik beobachtet. Mit Hilfe von Segregationsuntersuchungen konnte eine Mn-Anreicherung in der Korngrenzregion nachgewiesen werden [81, 82]. Mn kann somit in der Korngrenzschicht durch seine variable Valenz als tiefer Donator oder Akzeptor auftreten, was eine Stabilisierung der Polarisation und somit zur beobachteten Verschiebung der Hysterese führen kann.

Lambeck und Jonker führen das innere Feld in Akzeptor-dotierter Keramik auf die Orientierung von Defektdipolen zurück, die aus einem zweiwertigen Akzeptorion und einer Sauerstoffleerstelle bestehen [74, 83]. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen folgt aus der Erhaltung der Ladungsneutralität und ist bei Temperaturen unterhalb von 500°C konstant. Im Laufe der Alterung richten sich die Defektdipole durch Diffusion der Leerstellen in Richtung der Polarisation in der jeweiligen Domäne aus. Beim Umschalten der ferroelektrischen Polarisation behalten diese ausgerichteten Defektdipole ihre Ausrichtung wegen der deutlichen höheren Zeitkonstanten. Durch eine quantitative Beschreibung konnte gezeigt werden, dass das innere Feld, also die Verschiebung der Hysterese, mit der Konzentration der ausgerichteten Defektdipole korreliert [78, 79]. Darüber hinaus liefert dieses Modell auch die Erklärung der Abnahme der Permittivität durch das innere Feld [84, 85].

Für ferroelektrische Dünnschichten wurden weitere Modelle zur Erklärung des Imprintverhaltens vorgeschlagen. Diese basieren auf der Existenz einer dünnen Randschicht mit nicht-ferroelektrischen Eigenschaften zwischen Elektrode und dem

eigentlichen ferroelektrischen Film. Die Existenz einer dünnen Randschicht wurde bereits früher von vielen Arbeitsgruppen für ferroelektrische Bulkkeramiken und Einkristalle vorgeschlagen, da sie viele experimentelle Beobachtungen wie Repolarisationseffekte sowie die Abhängigkeit der ferroelektrischen Umschaltgeschwindigkeit erklären kann [86-92]. In ferroelektrischen Dünnschichten hat die Randschicht einen deutlich größeren Einfluss. Aktuellere Veröffentlichungen erklären neben der Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke sowie der Schaltgeschwindigkeit vor allem das Langzeitverhalten ferroelektrischer Dünnschichten mit Hilfe dieser Randschicht [93-105, 50, 106]. Durch die Randschicht sind die Polarisations- und die Abschirmladungen räumlich getrennt, so dass im Inneren des Ferroelektrikums ein depolarisierendes elektrisches Feld E_{fe} entsteht, das der ferroelektrischen Polarisation entgegengerichtet ist. In Übereinstimmung mit den Maxwell'schen Gleichungen wirkt für kurzgeschlossene Elektroden gleichzeitig ein elektrisches Feld in der Randschicht E_{di} , siehe Bild 5.13. Sowohl E_{fe} als auch E_{di} können die treibende Kraft für den Aufbau eines inneren Feldes sein. Nach [107] verursacht E_{fe} die Trennung von elektronischen Ladungsträgern im Inneren des Ferroelektrikums, die anschließend am Übergang zwischen Randschicht und Ferroelektrikum eingefangen werden (*bulk screening*). Ein ähnlicher Prozess ist die mögliche Ladungstrennung über einen Pool-Frenkel-Mechanismus (*Großmann Model*) [5] in der Randschicht selber durch das wirkende Feld E_{di} [108]. Nach Tagantsev kann das Feld E_{di} hoch genug sein, um Ladungsträger von der Elektrode durch die Randschicht ins Ferroelektrikum zu injizieren, und zum Aufbau des inneren Feldes führen [60]. Alle Mechanismen haben deutlich größere Zeitkonstanten als das ferroelektrische Schalten, so dass eine Verschiebung der Hysterese auftritt.

Die Existenz der Randschicht besitzt auch eine hohe technische Bedeutung. Durch die Verringerung der Strukturgröße zu immer kleineren Nanostrukturen verringert sich das Volumenverhältnis von ungestörtem, ferroelektrischem Bulk zur Grenzschicht. Die fortschreitende Verringerung kann zu dem Effekt führen, dass unterhalb einer kritischen Strukturgröße die Randschicht das elektrische Verhalten dominiert.

5.2.2 Drei Phasen Model

Im Model nach Großmann et al. [5] wird als wesentlicher Faktor für den Imprint eine nicht ferroelektrische, dielektrische Schicht zwischen den Elektroden und dem Ferroelektrikum gesehen. In dieser Interfaceschicht entsteht durch die Polarisation des Ferroelektrikums ein elektrisches Feld E_{di} , welches als treibende Kraft für die Injektion von Ladung identifiziert wurde. Für die durch Frenkel-Poole-Emission injizierte Ladung J_{FP} gilt dabei der Zusammenhang nach (5.10).

$$J_{FP} = \sigma_{FP} \cdot E_{di} \cdot e^{-\frac{q \cdot \phi_B}{k_B \cdot T}} \cdot e^{\frac{q \cdot \Delta\phi}{k_B \cdot T}} \quad (5.10)$$

mit $\Delta\phi = \sqrt{\frac{q \cdot E_{di}}{\pi \cdot \epsilon_{di}}}$

Dabei beschreibt σ_{FP} eine Leitfähigkeit, welche die Dichte an Defekten und die Beweglichkeit der emittierten Ladungsträger neben weiteren Parametern berücksichtigt. Der Frenkel-Poole-Strom injizierter Ladungen kann hier als proportional zur elektrischen Feldstärke E_{di} innerhalb der Interfaceschicht angenommen werden. Weiterhin besteht für die Verschiebung der Hysterese nach (5.11) eine Proportionalität zu σ_{if} , welche die Dichte an getrappten Ladungsträgern in der dielektrischen Schicht beschreibt.

$$E_{shift} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{fe}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_{di}}{C_{fe}}} \cdot \sigma_{if} \quad (5.11)$$

Damit kann aus (5.10) und (5.11) geschlossen werden, dass in erster Näherung (5.12) gilt.

$$E_{shift} \sim E_{di} \quad (5.12)$$

Die Definition der im Ferroelektrikum und Dielektrikum auftretenden elektrischen Felder E , Verschiebungsstromdichten D und Polarisationen P ist in Bild 5.13 erläutert. Der Index gibt dabei an, ob sich die Größe auf die dielektrische oder die ferroelektrische Schicht bezieht.

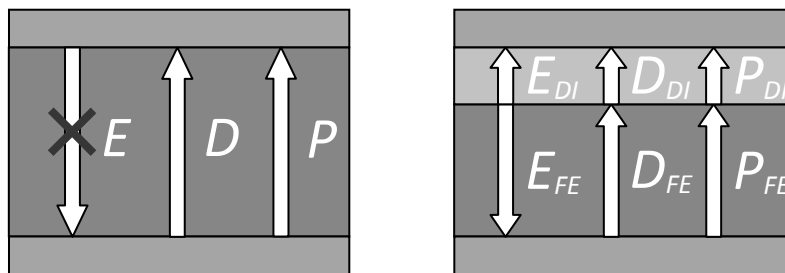


Bild 5.13 Illustration von Polarisation P , Verschiebungsstromdichte D und elektrischer Feldstärke in einer ferroelektrischen Schicht ohne eine dielektrische Interface-Schicht an den Elektroden (links) und mit einer solchen Schicht an den Elektroden (rechts).

Über (5.13) erschließt sich der Zusammenhang zwischen den Größen in der ferroelektrischen und der dielektrischen Schicht. Werden die Elektroden der Probe kurzgeschlossen und somit ein Spannungsabfall an den Elektroden verhindert, kann mit (5.14) der Zusammenhang zwischen den elektrischen Feldstärken im Dielektrikum und Ferroelektrikum über die dargestellte Maxwell'sche Gleichung bestimmt werden. Die

Größen d_{fe} und d_{di} beschreiben hierbei die Dicke der ferroelektrischen und der dielektrischen Schicht. Durch Einsetzen und Auflösen können die in (5.15) bestimmten Gleichungen für die elektrische Feldstärke im Dielektrikum und im Ferroelektrikum hergeleitet werden.

$$\begin{aligned}
 D_{di} &= D_{fe} \\
 D_{di} &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,di} \cdot E_{di} \\
 D_{fe} &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,fe} \cdot E_{fe} + P_{r,fe}
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

Neben den Permittivitäten $\varepsilon_{r,di}$ und $\varepsilon_{r,fe}$ des Dielektrikums und Ferroelektrikums ist hier auch die remanente Polarisation $P_{r,fe}$ des letzteren zu berücksichtigen.

$$\oint E \cdot dl = 0 \Rightarrow E_{di} \cdot d_{di} + E_{fe} \cdot d_{fe} = 0 \tag{5.14}$$

Diese Gleichungen ermöglichen die Bestimmung der Veränderungen von E_{di} und E_{fe} in Abhängigkeit der Schichtdicken und Permittivitäten von Ferroelektrikum und Dielektrikum, sowie den Einfluss der ferroelektrischen Polarisation.

$$\begin{aligned}
 E_{fe} &= -\frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,di}} \cdot \frac{1}{\frac{\varepsilon_{r,fe}}{\varepsilon_{r,di}} + \frac{d_{fe}}{d_{di}}} \\
 E_{di} &= \frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,fe}} \cdot \frac{1}{\frac{\varepsilon_{r,di}}{\varepsilon_{r,fe}} + \frac{d_{di}}{d_{fe}}}
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

In (5.16) wurde eine Grenzwertbetrachtung in Abhängigkeit der Schichtdicken von ferroelektrischer und dielektrischer Schicht durchgeführt.

$$\begin{aligned}
 E_{fe} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow \infty \vee d_{di} \rightarrow 0} 0 \wedge E_{fe} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow 0 \vee d_{di} \rightarrow \infty} -\frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,di}} \\
 E_{di} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow 0 \vee d_{di} \rightarrow \infty} 0 \wedge E_{di} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow \infty \vee d_{di} \rightarrow 0} \frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,fe}}
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Jedoch zeigt sich, dass die elektrische Feldstärke E_{di} im Dielektrikum steigt, wenn die ferroelektrische Schicht dicker wird und abnimmt, wenn die Dicke der ferroelektrischen Schicht ebenfalls abnimmt. Somit müsste eine dickere Probe ein stärkeres Imprintverhalten als eine dünnere Probe zeigen, wenn E_{di} die treibende Kraft für den Imprint ist. In Bild 4.22, sowie in Bild 5.14 sind Imprintmessungen für PZT Proben unterschiedlicher Dicke dargestellt. Dabei wurden die Ergebnisse in Bild 4.22 im Rahmen

dieser Arbeit ermittelt, während in Bild 5.14 die Ergebnisse aus Vorarbeiten [5, 12] dargestellt sind. Dabei können für die drei verglichenen Arbeiten die gleichen Beobachtungen gemacht werden: Die Verschiebung der Koerzitivspannung V_C im Vergleich zu ihrem Ausgangswert, steigt, wenn die Dicke der Schicht steigt. Im Großmann Model wurde diese Beobachtung als Beleg verwendet, dass eine dickere Schicht einen stärkeren Imprint zeigt. Da allerdings die Koerzitivspannung durch die Dicke der Schicht beeinflusst wird, kann eine Aussage über die Ausprägung des Imprints nur anhand eines Vergleiches der Verschiebung in der Koerzitivfeldstärke E_C erfolgen. Hier zeigt sich in allen verglichenen Arbeiten, dass die Verschiebung der Koerzitivfeldstärke abnimmt, mit steigender Dicke der ferroelektrischen Schicht. Die elektrische Feldstärke E_{di} innerhalb der dielektrischen Schicht scheidet daher als treibende Kraft für den Imprint aus.

Vielmehr kommt die elektrische Feldstärke E_{fe} in der ferroelektrischen Schicht als treibende Kraft für den Imprint in Frage. Diese sinkt nach (5.15) mit steigender Dicke der ferroelektrischen Schicht und bestätigt so die erhaltenen Ergebnisse für den Imprint an PZT Schichten verschiedener Dicke. Weiterhin steigt E_{fe} , wenn die Dicke der dielektrischen Schicht zwischen Elektrode und Ferroelektrikum ebenfalls steigt.

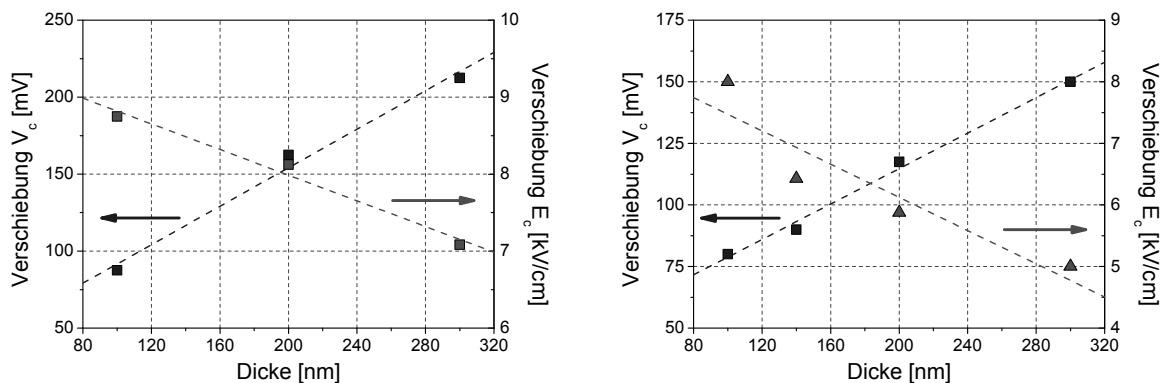


Bild 5.14 Verschiebung von V_C und E_C während der Imprint Messung an Pt/PZT/Pt Proben aufgetragen über der Schichtdicke entnommen aus den Doktorarbeiten von Großmann [5] (links) und Ellerkmann [12] (rechts).

In Bild 4.24 sind die Ergebnisse von Imprintuntersuchungen an PZT Proben mit zusätzlich aufgebrachtener Isolatorschicht zwischen Platin Oberelektrode und PZT dargestellt. Die Schicht der Isolatorschicht aus TiO_2 reicht von 2 nm bis 20 nm. Es wird beobachtet, dass mit steigender Schichtdicke des Isolators auch die Verschiebung der Koerzitivfeldstärke ansteigt. Auch diese Untersuchung bestätigt die elektrische Feldstärke E_{fe} innerhalb des Ferroelektrikums als die treibende Kraft für den Imprint.

Als neuer Ansatz zur Erklärung mit Hilfe des Drei-Phasen-Modell aufbauend auf dem Grossmann Modell und dem Arlt Modell, wird eine Kombination der Einflüsse einer

Grenzschicht an den Elektroden und von Defekten innerhalb der Schicht untersucht. Zur Erweiterung der Gleichungen aus (5.15) wird die Bedingung des Kurzschlusses der Elektroden und des damit fehlenden Spannungsabfalls, durch eine äußere Spannung bzw. ein äußeres elektrisches Feld E_A ersetzt. Statt (5.14) gilt nun (5.17) laut den Maxwell'schen Gleichungen für einen Spannungsumlauf.

$$E_{di} \cdot d_{di} + E_{fe} \cdot d_{fe} = E_A \cdot (d_{di} + d_{fe}) \quad (5.17)$$

Diese Änderung beeinflusst auch die Ausdrücke für die elektrischen Felder im Ferroelektrikum E_{fe} und in der dielektrischen Grenzschicht an der Elektrode E_{di} . Hier ergeben sich nun die Ausdrücke in (5.18).

$$E_{fe} = \frac{1}{\frac{\varepsilon_{r,fe}}{\varepsilon_{r,di}} + \frac{d_{fe}}{d_{di}}} \cdot \left(\left(1 + \frac{d_{fe}}{d_{di}} \right) \cdot E_A - \frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,di}} \right)$$

$$E_{di} = \frac{1}{\frac{\varepsilon_{r,di}}{\varepsilon_{r,fe}} + \frac{d_{di}}{d_{fe}}} \cdot \left(\left(1 + \frac{d_{di}}{d_{fe}} \right) \cdot E_A + \frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,fe}} \right) \quad (5.18)$$

Diese Ausdrücke gehen in (5.15) über, wenn das von außen angelegte elektrische Feld E_A verschwindet. Auch die Extremwerte für die dargestellten elektrischen Felder werden mit dem äußeren Feld überlagert, wodurch sich nun die in (5.19) bestimmten Werte in Abhängigkeit der Schichtdicken d_{fe} und d_{di} ergeben.

$$E_{fe} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow \infty \vee d_{di} \rightarrow 0} E_A \wedge E_{fe} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow 0 \vee d_{di} \rightarrow \infty} E_A - \frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,di}} \quad (5.19)$$

$$E_{di} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow 0 \vee d_{di} \rightarrow \infty} E_A \wedge E_{di} \xrightarrow{d_{fe} \rightarrow \infty \vee d_{di} \rightarrow 0} E_A + \frac{P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,fe}}$$

Von hauptsächlichem Interesse ist hierbei das elektrische Feld E_{fe} welches im Ferroelektrikum vorliegt, da dieses als treibende Kraft für den Imprint vermutet wird. Um den Einfluss dieses Feldes auf die Verschiebung der Polarisationshysterese erklären zu können, wird an dieser Stelle der Einfluss von nicht ferroelektrischen Einschlüssen innerhalb des Ferroelektrikums diskutiert.

Durch in die ferroelektrische Schicht eingebrachte Verunreinigungen oder Defekte können einzelne Einheitszellen ihre ferroelektrischen Eigenschaften verlieren und als dielektrischer oder pyroelektrischer Einschluss in der ferroelektrischen Matrix betrachtet werden. Solche Verunreinigungen können durch geringe Mengen an ungewollten Dotierstoffen im Ausgangsmaterial der Abscheidung entstehen. Bei gesputterten Schichten können neben nicht hochreinen Targets, auch Kreuzkontaminationen durch

andere Abscheidungsprozesse in der gleichen Kammer zu solchen Verunreinigungen führen. Die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel und Precursor-Verbindungen hat bei der Abscheidung mittels des CSD Verfahren, hohen Einfluss auf die Reinheit der erstellten Schichten. Weiterhin können auch durch Prozessschritte nach der Abscheidung noch weitere Defekte oder Verunreinigungen auftreten. Solche Verunreinigungen können Fehlbesetzungen der Gitterplätze in der Einheitszelle des Materials verursachen. So bauen sich zum Beispiel zweifach positiv geladene Nickelionen auf dem Platz des Titanion im Zentrum der PZT Einheitszelle ein [109] und verursachen auf diese Weise eine nicht schaltbare spontane Polarisierung (vergleiche Bild 5.15). Die Einheitszelle verliert dabei ihre ferroelektrischen Eigenschaften. Zur Bewahrung der Ladungsneutralität der Einheitszelle des auf diese Weise mit Nickel substituierten PZTs, tritt in der betroffenen Einheitszelle eine Sauerstoffleerstelle auf und bildet eine spontane Polarisierung $P_{s,si}$ mit dem Nickelion aus. Bei der Bestimmung der Auswirkung solcher Einschlüsse auf die elektrischen Felder im Ferroelektrikum, aber auch innerhalb des Einschlusses selbst, hilft die Elektrostatik. Die in Lehrbüchern [110] diskutierte Fragestellung einer dielektrischen Kugel innerhalb eines homogenen elektrischen Feldes dient hier als Ansatz. Durch Anpassung der Grundbedingungen für das homogene Feld außerhalb der Kugel und der Eigenschaften für die Polarisierung der Kugel selbst, kann der Ausdruck (5.20) hergeleitet werden, der das elektrische Feld E_{si} innerhalb der eingeschlossenen Kugel beschreibt. Dabei beschreiben $P_{r,fe}$ und $P_{s,si}$ die spontane Polarisierung innerhalb des Ferroelektrikums und innerhalb des kugelförmigen Einschlusses (si =spherical inclusion), die Permittivitäten $\epsilon_{r,fe}$ des Ferroelektrikums und des nicht ferroelektrischen Einschlusses $\epsilon_{r,si}$, sowie das den Einschluss umgebende elektrische Feld, welches hier dem elektrischen Feld im Ferroelektrikum E_{fe} entspricht.

$$E_{si} = \frac{P_{r,fe} - P_{s,si}}{\epsilon_0 \cdot (2 \cdot \epsilon_{r,fe} + \epsilon_{r,si})} + \frac{3 \cdot \epsilon_{r,fe}}{2 \cdot \epsilon_{r,fe} + \epsilon_{r,si}} \cdot E_{fe} \quad (5.20)$$

Hierbei ist zu beachten, dass E_{fe} ebenfalls durch den Einschluss beeinflusst wird. Da die Auswirkung der eingeschlossenen Kugel nicht homogen auf das umgebende Material wirkt, liefert die Überlagerung der Auswirkung mehrerer Einschlüsse keine analytisch zu erhaltende Lösung. Nach Robels [111] kann ein kugelförmiger Einschluss, durch zwei dünne, senkrecht zu einander angeordnete Platten mit dem gleichen Gesamtvolumen wie die eingeschlossene Kugel ersetzt werden.

$$E_{fe} = \left(1 - \frac{c_{si} \cdot (\epsilon_{r,fe} - \epsilon_{r,si})}{B_{si}} \right) \cdot E_A + \frac{c_{si}}{\epsilon_0 \cdot B_{si}} \cdot (P_{s,si} - P_{r,fe}) \quad (5.21)$$

$$\text{mit } B_{si} = 2 \cdot \varepsilon_{r,fe} + \varepsilon_{r,si} + c_{si} \cdot (\varepsilon_{r,fe} - \varepsilon_{r,si})$$

Mit dem *Crossed-Plates Model* nach Robels und Arlt, kann die Auswirkung des Einschlusses auf das elektrische Außenfeld, in diesem Fall E_{fe} bestimmt werden. Der hierzu hergeleitete Ausdruck ist in (5.21) dargestellt. Hierbei beschreibt c_{si} die Konzentration der Einschlüsse bzw. den Volumenanteil der Einschlüsse am Gesamtvolumen des ferroelektrischen Materials. Über den in (5.22) dargestellten Ausdruck ist eine Verschiebung des elektrischen Feldes im Ferroelektrikum definiert.

$$E_{bias} = \frac{c_{si}}{\varepsilon_0 \cdot B_{si}} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_{s,si_i} \quad (5.22)$$

Im Normalfall gibt es keine Vorzugsrichtung für die spontane Polarisierung der Einschlüsse und die Addition aller Polarisationsanteile ergibt null und somit keine Verschiebung. Entsteht eine Vorzugsrichtung für die spontane Polarisierung der betrachteten Einschlüsse, so entsteht auch eine Verschiebungsfeldstärke $E_{bias} \neq 0$.

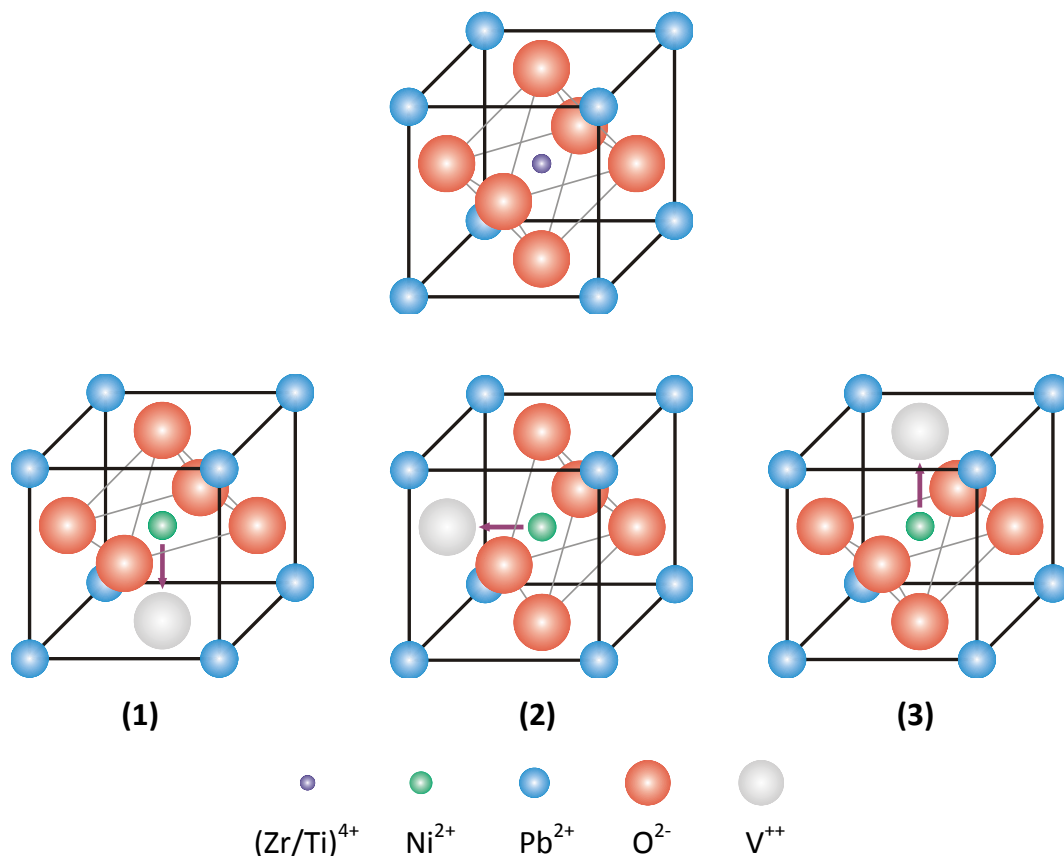


Bild 5.15 Darstellung einer kubischen PZT Einheitszelle (oben). Durch Dotierung und Leerstellenbildung entsteht eine spontane Polarisierung innerhalb der Einheitszelle (unten). Für die spontane Polarisierung bestehen drei Richtungen innerhalb der Einheitszelle (senkrecht zur z-Achse, in z-Richtung, in minus z-Richtung)

Das Arlt-Modell [112, 78] beschreibt die Auswirkung von Einschlüssen spontaner Polarisation auf ferroelektrische Keramiken. In Bild 5.15 ist das Auftreten einer möglichen Verunreinigung bzw. Dotierung mit Nickel im PZT dargestellt. Die obere Einheitszelle zeigt eine ungestörte PZT Einheitszelle. Die auf den Ecken der Einheitszelle befindlichen Bleiionen sind zweifach positiv geladen (hier blau) und die größeren, auf den Seitenflächen angeordneten Sauerstoffionen (hier rot) zweifach negativ. Im Zentrum der Einheitszelle befindet sich ein vierfach positiv geladenes Titan- bzw. Zirkonion (violett). In der dargestellten kubischen Phase liegt das Titan- bzw. Zirkonion im Symmetriezentrum der Einheitszelle und die Zelle ist damit rein paraelektrisch. Erst durch Abkühlung unter die Curie-Temperatur verzerrt sich die Einheitszelle tetragonal und es entsteht eine spontane Polarisation in der Einheitszelle. Wird durch eine Verunreinigung oder eine gewollte Dotierung ein zweifach positiv geladenes Ion, zum Beispiel Nickel auf dem B-Platz eingebaut, so entsteht auch in der kubischen Phase eine spontane Polarisation. Auch bei Abkühlung unter die Curie-Temperatur wird diese Einheitszelle nicht ferroelektrisch, sondern behält diese, nicht durch ein äußeres Feld schaltbare, Polarisation $P_{s,si}$.

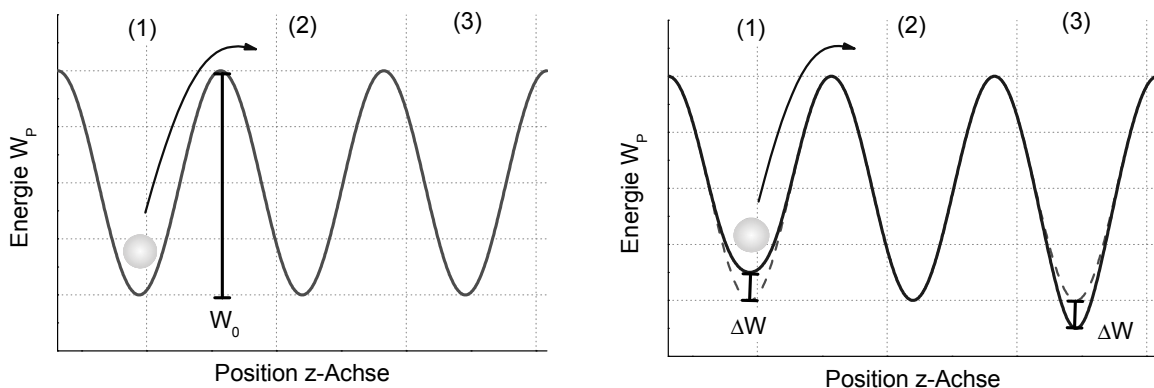


Bild 5.16 (links) Potential-/Energieverlauf für die Sauerstoffleerstelle bzw. die Sauerstoffionen innerhalb der Einheitszelle. Ohne ein zusätzliches Feld ist jede Position innerhalb der Einheitszelle energetisch identisch.
 (rechts) Durch Überlagerung mit einem elektrischen Feld wird eine Position begünstigt (hier 3). Die Absenkung bzw. Anhebung um den Betrag ΔW ist von der Richtung und dem Betrag der anliegenden Feldstärke abhängig.

In Bild 5.15 sind die möglichen Richtungen für $P_{s,si}$ eingezeichnet, wobei die mit "2" gekennzeichnete Richtung stellvertretend für alle Richtungen inplane mit der xy-Ebene ist, da diese im Bezug auf die z-Achse als equivalent betrachtet werden können. Eine Änderung der Richtung der Polarisation ist nur durch einen Platzwechsel der eingezeichneten Leerstelle möglich (grau dargestellt). Die zu überwindende Energiebarriere für einen solchen Platzwechsel ist in Bild 5.16 dargestellt. Hier ist im Bild (links) der Verlauf für die Energie dargestellt, wenn die Umgebung und die Einheitszelle

selbst als frei von elektrischen Feldern betrachtet wird. Wie aber in (5.20) und (5.18) berechnet wurde, ist sowohl innerhalb der Einheitszelle, als auch in deren Umfeld die elektrische Feldstärke ungleich null. Für diesen Fall wird der Verlauf der Energie wie im Bild (rechts) dargestellt korrigiert. Der Betrag der Erhöhung bzw. der Absenkung kann dabei als proportional zum anliegenden Feld E_{si} innerhalb des Einschlusses angenommen werden, da für die Energie einer Ladung im elektrischen Feld (5.23) gilt.

$$\Delta W \sim E_{si} \cdot d_{si} \quad (5.23)$$

Hierbei beschreibt d_{si} die Länge des sich bildenden permanenten Dipols. Da für den Einfluss auf das elektrische Feld innerhalb des Ferroelektrikums nur die Anteile in z-Richtung eine Rolle spielen, kann (5.21) zu (5.23) reduziert werden.

$$E_{fe} = \left(1 - \frac{c_{si} \cdot (\varepsilon_{r,fe} - \varepsilon_{r,si})}{B_{si}} \right) \cdot E_A + \frac{-c_{si} \cdot P_{r,fe}}{\varepsilon_0 \cdot B_{si}} + \frac{c_z(t, E_{si}) \cdot P_{s,si}}{\varepsilon_0 \cdot B_{si}} \quad (5.24)$$

mit $B_{si} = 2 \cdot \varepsilon_{r,fe} + \varepsilon_{r,si} + c_{si} \cdot (\varepsilon_{r,fe} - \varepsilon_{r,si})$

Der Ausdruck c_z wird mit (5.25) definiert und beschreibt die Konzentration der in Richtung der anliegenden elektrischen Feldstärke zeigenden Dipole.

$$c_z = c_3 - c_1 \quad (5.25)$$

Zur Bestimmung der zeitlichen Änderung von c_z in Abhängigkeit von ΔW wird der Ansatz nach Lohkämper et al. [79] verwendet und liefert das in (5.26) dargestellte Ergebnis.

$$c_z(t, E_{si}) = k_1 \cdot e^{-v_1 \cdot t} + k_2 \cdot e^{-v_2 \cdot t} + c_{3,\infty} - c_{1,\infty} \quad (5.26)$$

Dabei sind die in (5.27) dargestellten Werte in (5.26) einzusetzen.

$$v_{1,2} = a_0 \cdot e^{\frac{w_0}{k_B \cdot T}} \cdot \left(1 + 4 \cdot \cosh\left(\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}\right) \mp \sqrt{1 + 16 \cdot \sinh^2\left(\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}\right)} \right)$$

$$k_1 = \left((c_{3,t_0} - c_{3,\infty}) \cdot \omega - (c_{1,t_0} - c_{1,\infty}) \right) \cdot \frac{1 + \omega}{1 + \omega^2}$$

$$k_2 = \left((c_{3,t_0} - c_{3,\infty}) - (c_{1,t_0} - c_{1,\infty}) \cdot \omega \right) \cdot \frac{1 - \omega}{1 + \omega^2} \quad (5.27)$$

$$\omega = 4 \cdot \sinh\left(\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}\right) + \sqrt{1 + 16 \cdot \sinh^2\left(\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}\right)}$$

$$c_{1,\infty} = \frac{c_{si} \cdot e^{-\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}}}{2 \cdot \left(2 + \cosh\left(\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}\right)\right)} \quad c_{3,\infty} = \frac{c_{si} \cdot e^{\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}}}{2 \cdot \left(2 + \cosh\left(\frac{\Delta W}{k_B \cdot T}\right)\right)}$$

Durch Superposition von (5.18) und der Ergebnisse aus dem Arlt-Modell (5.24) kann ein Ausdruck hergeleitet werden, der das elektrische Feld innerhalb des Ferroelektrikums für ein *Drei-Phasen-Model* beschreibt. Der Ausdruck ist in (5.28) dargestellt und unter der Annahme $c_{si} \ll 1$ vereinfacht. Hier können drei Anteile im Ausdruck für E_{fe} unterschieden werden. Der Skalierungsfaktor des Außenfeldes k_A , mit dem eine Skalierung der elektrischen Feldstärke durchgeführt wird, ein depolarisierender Anteil als Auswirkung der nicht vollständig abgeschirmt Polarisation $P_{r,fe}$ und eine Verschiebung auf Grund der Ausrichtung von polarisierten Einflüssen im ferroelektrischen Material.

$$E_{fe} = k_A \cdot E_A - \frac{1}{N} \cdot P_{r,fe} + \frac{c_z(t, E_{si})}{\epsilon_0 \cdot (2 \cdot \epsilon_{r,fe} + \epsilon_{r,si})} \cdot P_{s,si}$$

$$k_A = \frac{1}{\frac{\epsilon_{r,fe}}{\epsilon_{r,di}} + \frac{d_{fe}}{d_{di}}} \cdot \left(1 + \frac{d_{fe}}{d_{di}}\right) \quad (5.28)$$

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{r,di} \cdot \left(\frac{\epsilon_{r,fe}}{\epsilon_{r,di}} + \frac{d_{fe}}{d_{di}}\right)} + \frac{c_{si}}{\epsilon_0 \cdot (2 \cdot \epsilon_{r,fe} + \epsilon_{r,si})}$$

Dabei zeigt nur die Verschiebung über die Ausrichtung der spontanen Polarisationen der Einschlüsse eine Zeitabhängigkeit nach (5.26).

$$c_{si} = \sum_{i=1}^6 c_i \quad (5.29)$$

Der typische Verlauf für $c_z(t)$ der nach [79] im Arlt-Modell angenommen wird ist in Bild 5.17 dargestellt. Für den dargestellten Fall wurde ein zeitlich konstanter Wert für ΔW angenommen. Da ΔW eine Abhängigkeit zu E_{si} und damit zu E_{fe} steigt, ist ein Anstieg von ΔW mit steigendem $c_z(t)$ nach (5.28) zu erwarten. Eine Erhöhung von ΔW erhöht zum einen den in Bild 5.17 eingezeichneten Maximalwert der Kurve $c_{3,\infty} - c_{1,\infty}$, als auch die Steigung von $c_z(t)$. Mit wachsendem $c_z(t)$ wird die Kurve zunehmend steiler werden und es ist weiterhin keine Sättigung für $c_z(t)$ zu erwarten. Dieses stimmt mit der Beobachtung für ferroelektrische Dünnschichten überein, dass die Verschiebung verursacht durch den Imprint der Schicht keine Sättigung zeigt.

Den Einfluss der Konzentration von Störstellen spiegelt c_{Si} wieder (vergleiche (5.29)), hiermit ist die Gesamtkonzentration unabhängig von der Ausrichtung der Polarisation betrachtet. Auch dieser Wert beeinflusst sowohl den Maximalwert für die Konzentration $c_z(t)$, als auch den Anstieg in Abhängigkeit von der Zeit. Unter der Annahme, dass bei der ISE Behandlung aus Bild 4.26 die Gesamtkonzentration c_{Si} proportional zur angelegten Beschleunigungsspannung ist, kann über (5.27) die Verstärkung des Imprint mit erhöhter Beschleunigungsspannung erklärt werden.

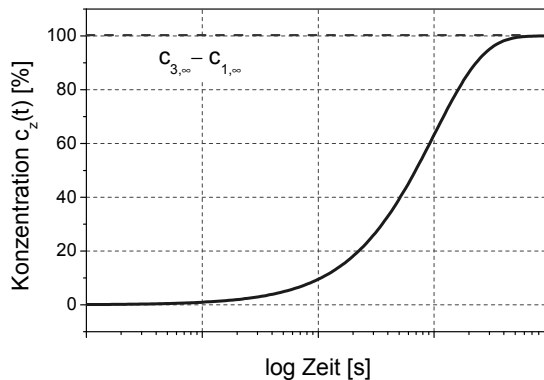


Bild 5.17

Verlauf für $c_z(t)$ aufgetragen über der Zeit. Hierbei wurde ein ΔW angenommen, dass über die Zeit konstant ist. Da ΔW von E_{Si} und damit von E_{fe} abhängt, ist ein Anstieg von ΔW über der Zeit anzunehmen, der den Anstieg von $c_z(t)$ begünstigt und auch den Endwert erhöht.

Durch das hier beschriebene *Drei-Phasen-Modell*, welches eine dielektrische Schicht an den Elektroden und nicht ferroelektrische Einschlüsse innerhalb des Ferroelektrikums diskutiert, stellt ein neues Modell für den Imprint von ferroelektrischen Dünnschichten dar. Es konnte durch Experimente im Hinblick auf Schichtdickenabhängigkeiten, Interfacekonditionen und Störstellenkonzentration bestätigt werden. Mit (5.28) steht eine Vorschrift zur Verfügung, den Imprint unabhängig vom Material und spezifischen Materialeigenschaften, nur über die Polarisation und Defektkonzentrationen abzuschätzen.

Dabei zeigt sich, dass eine abnehmende Dicke der ferroelektrischen Schicht, bei gleichbleibender Dicke des Interfaces zu einem verstärkten Imprint führt. Ein Vergrößerung der Schichtdicke für das Ferroelektrikum vermindert dagegen die Stärke des Imprints. Der Imprint wird ebenfalls reduziert, wenn bei konstanter Dicke für das ferroelektrische Material, die Schichtdicke der dielektrischen Interfaceschicht reduziert wird. Neben den Auswirkungen der Interfaceschicht zeigt sich, dass ebenfalls die Konzentration von nicht ferroelektrischen Einschlüssen bzw. Defekten im Ferroelektrikum sich negativ auf den Imprint auswirkt.

Kapitel 6 Neue Materialien

Aufgrund der erschwerten Integration komplexer und konterminativen Materialien wie PZT oder SBT in die Siliziumprozesstechnologie, ist die minimal *Feature Size* F für FeRAM heute bei 130 nm [4], während der DRAM und Flash schon in Strukturgrößen von 40 nm für DRAM [2, 113] und 30 nm für Flash [3] gefertigt wird. Die Suche und Charakterisierung neuer ferroelektrischer Materialien ist daher ein nicht zu vernachlässigender Punkt auf dem Forschungsgebiet des ferroelektrischen Speichers.

6.1 Ferroelektrizität in $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$

Untersuchungen an ultradünnen Schichten ($d = 10$ nm) aus Siliziumoxid dotierten Hafniumoxid zeigen, dass durch geeignete Wahl der Bedingungen während des Post-Metall-Annealings (PMA) eine Verzerrung des $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ erzielt werden kann. Durch diese Verzerrung bilden sich ferroelektrische Eigenschaften im Material aus. Die beobachtete Verzerrung tritt nur dann auf, wenn das Annealing erst nach Abscheidung der Oberelektrode aus TiN bei hinreichend hoher Temperatur geschieht.

Der Vorteil dieses Materials gegenüber konventionellen Ferroelektrika liegt in der einfacheren Abscheidung und Prozessintegration dieses Materials. So ist es bereits erfolgreich in bestehende CMOS Prozesse sowohl als Gatedielektrikum als auch als Speicherdielektrikum eingeführt. Weiterhin kann die Abscheidung des Materials auf komplexen dreidimensionalen Strukturen mittels Atomic Layer Deposition (ALD) realisiert werden und gerade dünne Schichten zeigen das gewünschte ferroelektrische Verhalten.

6.1.1 Charakterisierung

Zur Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften werden Polarisationsmessungen an den 10 nm dicken Proben durchgeführt. Mit einer remanenten Polarisation von ca. $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ weist $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ in etwa vergleichbare Werte wie SBT auf. Die positive Koerzitivspannung V_{c+} beträgt 0,62 V, was einem Koerzitivfeld von $E_{c+} = 620$ kV/cm entspricht. Zum Vergleich, eine 23 nm dicke Schicht aus PZT (52/48) weist ein Koerzitivfeld von 510 kV/cm² auf [114]. Die angegebenen Werte beziehen sich auf Polarisationsmessungen durchgeführt bei einer Temperatur von 0°C und einer Schaltfrequenz von 1000 Hz. Bei Erhöhung der Substrattemperatur wird ein Phasenübergang beobachtet und das Verhalten der Probe wechselt von ferroelektrischen Eigenschaften bei 0°C zu Relaxor ähnlichem Verhalten [115] bei 180°C .

In der Polarisationsmessung wie in Bild 6.1 (links) dargestellt wird ein Einschnüren um den Koordinatenursprung sichtbar. Die Koerzitivspannung zeigt eine Abhängigkeit von der zum Umschalten angelegten Schaltfrequenz. Wie in Bild 6.1 (rechts) erkennbar, steigt mit höherer Frequenz die beobachtete Koerzitivspannung an.

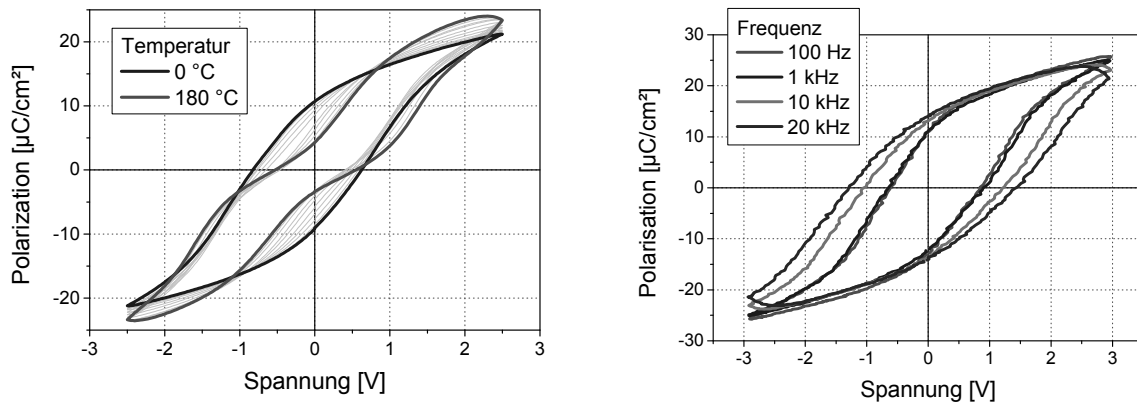


Bild 6.1 (links) Polarisationsmessungen an $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ Dünnschichten. Im Bereich von 0 °C bis 180 °C kann ein Phasenübergang von ferroelektrischen zu anti-ferroelektrischen Eigenschaften beobachtet werden. (rechts) Frequenzabhängigkeit der Koerzitivspannung von der angelegten Frequenz.

Bei Reduzierung der Anregungsfrequenz bis hin zu einer quasi-statischen Messung verändert sich die Lage der Koerzitivspannung unterhalb von 10 Hz nur sehr geringfügig (vgl. Bild 6.2). Das für die Messung verwendete Messverfahren zur Bestimmung einer frequenzunabhängigen Polarisationskurve ist in [116].

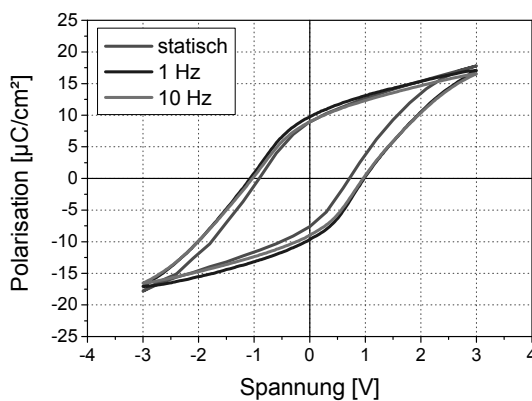


Bild 6.2

Frequenzabhängigkeiten der Polarisations-Spannungs-Kennlinie für niedrige Frequenzen bis 10 Hz. Die als statisch markierte Kurve verwendet eine quasi-statische Messung der Polarisation wie in [116] beschrieben

Zur Bestimmung der Langzeitstabilität von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ werden Fatigue und Imprint an den Proben gemessen, die Ergebnisse sind in Bild 6.3 dargestellt. Im Vergleich zu PZT zeigt $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ einen deutlich später einsetzenden Verlust der remanenten Polarisation. Auch nach 10^7 Schaltvorgängen besitzt $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ noch 90% der Ausgangspolarisation. Im weiteren Verlauf, verliert auch $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ stetig an Polarisation, nach 10^9 Schaltvorgängen ca. 50% des Ausgangswertes.

Fatigue und Imprint an ferroelektrischen Dünnschichten

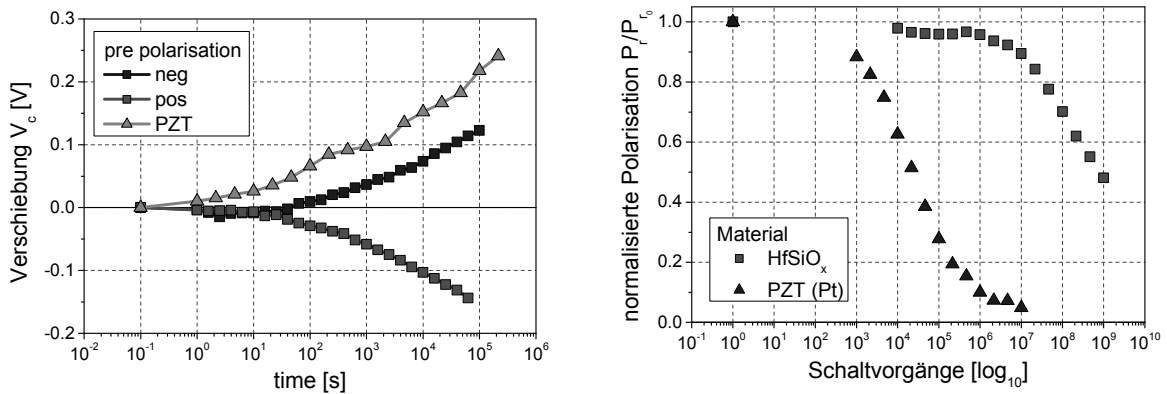


Bild 6.3 (links) Imprint Messungen im Vergleich. Grau dargestellt für PZT(30/70), farbig für $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ (rechts) Fatiguemessungen an den beschriebenen Proben bei 0 °C (PZT bei 25 °C)

Auch am $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ kann ein Imprint sowohl in positive, als auch in negative Polarisationsrichtung festgestellt werden. Nach 10^5 Sekunden wird eine Verschiebung von ca. 150 mV beobachtet. Die Verschiebung erfolgt dabei symmetrisch und erreicht sowohl für negative, als auch positive Polarisation den gleichen Wert. Die beobachtete Verschiebung entspricht einer relativen Veränderung von 25%, bezogen auf den Ausgangswert der Koerzitivspannung in positiver Richtung von 0,62 V. Eine Probe aus PZT (30/70) zeigt nach 10^5 Sekunden eine Verschiebung von 0,22 V, was einer Verschiebung von ca. 22% entspricht.

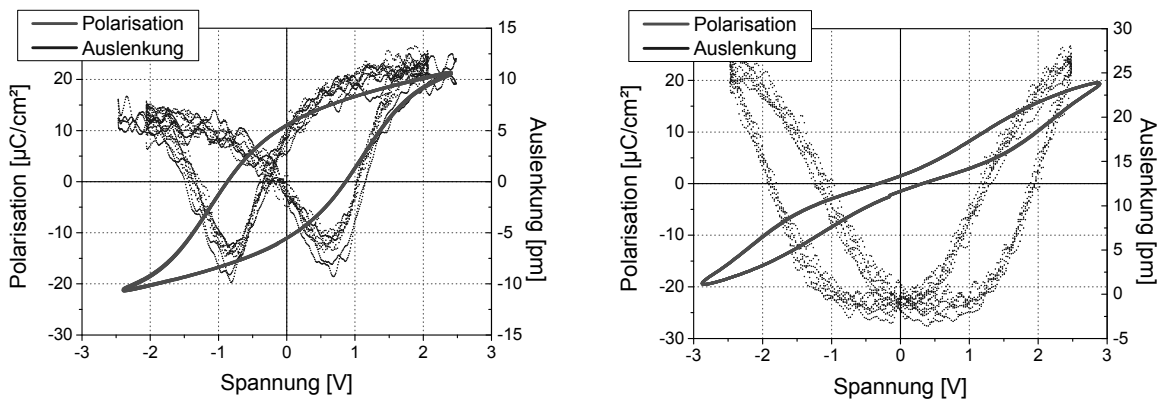


Bild 6.4 (links) und (rechts) Piezoelektrische Messungen mittels eines Doppelstrahl-Laserinterferometers. (links) zeigt die Messung für eine Probe in ferroelektrischer Phase, (rechts) die gleiche Messung für eine Probe in anti-ferroelektrischer Phase. Die Polarisationsmessungen sind den gepunkteten Messungen zur Verdeutlichung der Materialeigenschaften hinterlegt

Zusammenfassend kann für $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ gezeigt werden, dass im Vergleich zum PZT ein besseres Fatigueverhalten und ein ungefähr gleichwertiges Verhalten beim Imprint beobachtet wird. Um mögliche Zweifel an der Ferroelektrizität zu entkräften, da Pintilie et. al. [117] auch an klar nicht ferroelektrischen Proben Polarisationshysteresen messen

konnte und in der Literatur durchaus Kritik an vorschnell als ferroelektrisch definierten Materialien geäußert wurde [118], werden an den vorgestellten Proben Piezomessungen mittels eines Doppelstrahlaserinterferrometers (DBLI) durchgeführt. Diese sind in Bild 6.4 dargestellt. Hier ist im Bild die Auslenkung für eine Probe in der ferroelektrischen Phase (links) und für eine Probe in der anti-ferroelektrischen Phase (rechts) dargestellt. Mit dem Phasenübergang ändert sich auch die Auslenkung der Probe, von piezoelektrischem Verhalten zu elektrostriktivem Verhalten.

Neben der Anwendung im FeRAM, ist durch ein Material wie $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ auch der FeFET wieder als Hoffnungsträger des ferroelektrischen Speichers zu sehen. Herkömmliche ferroelektrische Materialien wie PZT oder SBT können nicht direkt auf Silizium abgeschieden werden, da Reaktionen zwischen Silizium und dem Ferroelektrikum die Folge sind. Nicht ferroelektrische Zwischenschichten entstehen, die die Funktionsweise des FeFET stark negativ beeinflussen. Depolarisierende Felder, verursacht durch diese dielektrischen Zwischenschichten führen zum Verlust der eingeschriebenen Information. $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ kann ohne Ausbildung einer dielektrischen Zwischenschicht, direkt auf Silizium abgeschieden werden. Hinreichend dünn abgeschieden und in Verbindung mit einer TiN Oberelektrode getempert, entsteht eine ferroelektrische Dünnschicht direkt auf Silizium.

Die Funktionsweise und Anwendbarkeit von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ konnte bereits mit 9 nm und 7 nm dünnen Schichten sowohl als Transistorgate, als auch als Kapazitäten demonstriert werden [119].

Kapitel 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Präparationsmöglichkeiten für ferroelektrische Schichten aus $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ um neue Elektrodenmaterialien und Abscheidungsverfahren erweitert. Darüber hinaus wurden die Ausfallmechanismen Imprint und Fatigue für ferroelektrische Werkstoffe an $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Dünnschichten untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Entwicklung und Erweiterung physikalischer Modellvorstellungen verwendet, die eine Vorhersage über die Langzeitbeständigkeit ferroelektrischer Materialien erlauben.

Das vorhandene Elektrodensystem Platin für das Material PZT, abgeschieden mittels Chemical Solution Deposition, wurde um zwei neue, in dieser Arbeit untersuchte, Elektrodenmaterialien (SrRuO_3 und IrO_2) erweitert. Dazu wurden die Parameter der PZT Abscheidung an die Anforderungen von IrO_2 - und SrRuO_3 -Elektroden angepasst und optimiert. Durch die Verwendung einer SrRuO_3 -Unterelektrode in Verbindung mit einer Platinoberelektrode konnte PZT hergestellt werden, welches bis zu den untersuchten 10^9 Schaltvorgängen keinen Verlust von Polarisation aufgrund des Fatigueeffektes zeigte. Neben der Einführung der beschriebenen oxydischen Elektrodensysteme, wurde am Institut erstmalig die Möglichkeit geschaffen, Schichten aus (100)-orientiertem Platin auf MgO herzustellen und als Elektrodensystem für einkristallin gewachsenes PZT, mit einer Orientierung in (001) Richtung zu verwenden. Auf diese Weise konnten zum ersten Mal sowohl polykristalline, als auch heteroepitaktische Schichten aus Platin (100)/PZT (001)/Platin (100) abgeschieden und charakterisiert werden. Als weitere Methode zur Abscheidung von PZT wurde die PVD Sputterdeposition neu eingeführt und untersucht.

Zur Modellbildung für den Fatigueeffekt, wurden PZT Proben mit Platin-, IrO_2 - und SrRuO_3 Elektroden untersucht. Hierbei wurden neben Einflüssen der Amplitude, Frequenz und Form des Anregungssignals auf den Polarisationsverlust, auch Methoden zur Erneuerung der Polarisation betrachtet. Durch Variation der Probertemperatur während und nach der Fatiguemessung konnten die Aussagen nach Schorn, dass die Ursachen des Fatigue auf elektronische Effekte zurückgeführt werden können, bestätigt werden. Mit Untersuchungen bei verschiedenen Amplituden der Anregungsspannung konnte gezeigt werden, dass für eine vollständig in Sättigungspolarisation getriebene Probe ($V > 2 \times V_C$) keine Abhängigkeit des Fatigue von der angelegten Spannung besteht. Eine unterhalb der Koerzitivspannung geschaltete Probe ($V < V_C$) zeigte dagegen keinen Fatigue. Eine Abhängigkeit von der angelegten Spannung konnte nur für eine Spannung

zwischen der einfachen und doppelten Koerzitivspannung beobachtet werden. Hier wurde besonders gezeigt, dass der Fatigue mit der Anzahl der umgeschalteten Domänen und nicht mit der Anzahl der bloßen Schaltvorgänge zusammenhängt. Aus Untersuchungen mit variabler Form des Anregungssignals konnte ein Einfluss der Flankensteilheit auf eine Zeitabhängigkeit beim Fatigue zurückgeführt werden. Hier zeigte sich, dass durch die Kombination von Flankensteilheit des Anregungssignals und einer Verteilung in der Koerzitivspannung eine effektive Umschaltzeit bestimmt werden kann. Mit den ermittelten Ergebnissen konnte erstmals gezeigt werden, dass eine höhere effektive Umschaltzeit zu einem beschleunigten Fatigue führt. Aus den erzielten Ergebnissen wurde zur Erklärung des Fatigueeffektes eine Modellvorstellung hergeleitet. Als Hauptursache wird hier die Injektion von Elektronen gesehen. Beim Umschaltvorgang einer ferroelektrischen Domäne, wächst die vom äußeren Feld vorgegebene Polarisierung ausgehend von einem Keim in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode. Mit der Ausbreitung der Domäne, wandert eine Front nicht abgeschirmter Polarisationsladung. Die durch diese Ladungsfront erzeugte, lokal sehr hohe Feldstärke verursacht die Injektion von Elektronen in das ferroelektrische Material. Die injizierte Ladung blockiert das vollständige Umschalten der Domäne und verhindert weitere Umschaltvorgänge. Die Menge der injizierten Ladung hängt dabei von der Höhe der Injektionsstromdichte und der effektiven Umschaltzeit ab. Für die Injektionsstromdichte existiert ein Maximum bestimmt durch Anteile aus Fowler-Nordheim-Tunneln und Schottky-Emission. Mit dem vorgestellten Modell konnten die erzielten Beobachtungen erklärt und ein Modell für den Fatigue geliefert werden, das unabhängig von Materialeigenschaften des Ferroelektrikums ist.

Zum Imprint wurden im Wesentlichen Abhängigkeiten des Imprints zu den Schichtdicken des Ferroelektrikums und einer dielektrischen Interfaceschicht untersucht. Hierzu wurden PZT Proben verschiedener Dicke auf Platinunterelektroden hergestellt und auf Imprint untersucht. Es konnte bestätigt werden, dass wie im Grossmann Modell angenommen, mit steigender Schichtdicke die Verschiebung der Koerzitivspannung V_C steigt. Jedoch zeigte sich durch die Betrachtung der Koerzitivfeldstärke E_C , dass deren Verschiebung mit zunehmender Schichtdicke sinkt. Diese Beobachtung konnte mit Ergebnissen aus Vorarbeiten durch Umrechnung der dargestellten Verschiebung der Koerzitivspannung in eine Verschiebung der Koerzitivfeldstärke bestätigt werden. Weiterhin konnte durch zusätzliche Untersuchungen mit künstlich erzeugten dielektrischen Interfaceschichten zwischen PZT und der Platinoberelektrode im Unterschied zu früheren Annahmen die elektrische Feldstärke E_{fe} innerhalb der ferroelektrischen Schicht als treibende Kraft für den Imprint identifiziert werden. Zur Erklärung dieser Beobachtungen in Form eines physikalischen Modells für den Imprint,

wurde ein neues *Drei-Phasen-Modell* vorgestellt. Dieses ist eine Weiterentwicklung des Arlt-Modells für den Imprint, welches die Auswirkung von nicht ferroelektrischen Einschlüssen innerhalb der Ferroelektrikums betrachtet. Durch die Erweiterung des Arlt-Modells, um eine Interfaceschicht an den Elektroden und Überlagerung der Einflüsse auf das elektrische Feld E_{fe} , konnte ein Ausdruck zur Vorhersage des Imprints von ferroelektrischen Dünnschichten bestimmt werden. Dabei werden neben den Schichtdicken und Permittivitäten der ferroelektrischen Schicht und des Interfaces, im Gegensatz zu anderen Modellen auch die Konzentration und die dielektrischen Eigenschaften von Einschlüssen mit einer spontanen Polarisation innerhalb des Ferroelektrikums berücksichtigt. Durch Untersuchungen an Proben, bei denen durch spezielle Plasmaprozesse die Konzentration von Defekten in der Nähe der Oberelektrode erhöht wurden konnte das Drei-Phasen-Modell bestätigt werden.

Zusätzlich konnte ein neues Material mit ferroelektrischen Eigenschaften und ausgezeichnetem Integrationspotential präsentiert werden. Die erstmals durchgeführte ferroelektrische Charakterisierung von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$, abgeschieden auf TiN und mit ausgewählten Parametern getempert, offenbarten die für dieses Material erwarteten Eigenschaften. Hierbei wurden Proben mit Schichtdicken von nur 9 nm untersucht und die Polarisationsspannungskennlinie in Abhängigkeit der verwendeten Spannung, Frequenz, Substrattemperatur und Zusammensetzung bestimmt. Für $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ konnten dabei eine remanente Polarisation von ca. $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und eine Koerzitivfeldstärke von ca. 600 kV/cm bestimmt werden. Weiterhin wurde erstmals erfolgreich eine piezoelektrische Großsignalmessung an einer sub-10 nm Schicht durchgeführt, um die piezoelektrischen Eigenschaften von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ zu bestimmen. Imprint- und Fatiguemessungen bestätigten, dass auch $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ sowohl einen Fatigue der Polarisation erleidet, als auch Imprint zeigt. Für beide Ausfallmechanismen wird aber im Vergleich zum untersuchten PZT, ein günstigerer Verlauf beobachtet.

Anhang 1 Literaturverzeichnis

- [1] D. Bunzel and J. Tax, Trends for USB Flash Drive Markets (2009)
- [2] Samsung (press release), SAMSUNG First to Begin Mass Producing 2-Gigabit DDR3 Using 40nm Class Technology (2009)
- [3] Samsung (press release), Samsung Announces Industry's First Mass Production of 30-nm-class Asynchronous DDR NAND Flash (2009)
- [4] Toshiba (Press release), Toshiba develops world's highest bandwidth, highest density non-volatile RAM (2009)
- [5] M. Grossmann, Imprint: An Important Failure Mechanism of Ferroelectric Thin Films in View of Memory Applications, *PhD Thesis RWTH Aachen* (2001)
- [6] P. Gerber, C. Kugeler, U. Boettger, and R. Waser, Effects of reversible and irreversible ferroelectric switchings on the piezoelectric large-signal response of lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* **98**, 124101-1-5 (2005)
- [7] O. Lohse, Verlustmechanismen in ferroelektrischen keramischen Dünnschichtkondensatoren für hochintegrierte nicht-flüchtige Halbleiterspeicher, *PhD Thesis RWTH Aachen* (2001)
- [8] P. J. Schorn, Untersuchung der Ausfallmechanismen in ferroelektrischen PZT - Dünnschichten zur Verwendung in Speicherkondensatoren (2007)
- [9] D. Braeuhaus, P. J. Schorn, U. Boettger, and R. Waser, Signal form influences on the fatigue behavior of PZT thin film capacitors, *Proceedings of the 2007 16th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. IEEE. pp. 69-71. Piscataway, 69-71* (2007)
- [10] P. Gerber, C. Kugeler, U. Ellerkmann, P. Schorn, U. Boettger, and R. Waser, Effects of ferroelectric fatigue on the piezoelectric properties (d_{33}) of tetragonal lead zirconate titanate thin films, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112908-1-2 (2005)
- [11] P. J. Schorn, U. Boettger, and R. Waser, Monte Carlo simulations of imprint behavior in ferroelectrics, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 242902-1-3 (2005)
- [12] U. Ellerkmann, Impact of the interface capacity on failure mechanisms and size effects in ferroelectric thin films, *PhD Thesis RWTH Aachen* (2006)

- [13] U. Ellerkmann, T. Schneller, C. Nauenheim, U. Boettger, and R. Waser, Reduction of film thickness for chemical solution deposited $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ thin films revealing no size effects and maintaining high remanent polarization and low coercive field, *Thin Solid Films* **516**, 4713-19 (2008)
- [14] P. Gerber, U. Boettger, and R. Waser, Composition influences on the electrical and electromechanical properties of lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* **100**, 124105/1-8 (2006)
- [15] H. Kueppers, T. Leuerer, U. Schnakenberg, W. Mokwa, M. Hoffmann, T. Schneller, U. Boettger, and R. Waser, PZT thin films for piezoelectric microactuator applications, *Sens. Actuators A* **A97-98**, 680-4 (2002)
- [16] C. U. Pinnow, Charakterisierung und Optimierung von Diffusionsbarrieren auf der Basis metallischer Oxidschichten, *PhD Thesis Universität Göttingen* (2001)
- [17] R. Waser, Grundlagen elektronischer Materialien und Bauelemente - Teil 2 (2009)
- [18] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg (2005)
- [19] R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley - VCH (2003)
- [20] N.W. Ashcroft and D.N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg (2007)
- [21] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer Verlag, Berlin (2000)
- [22] N. Balke, D. C. Lupascu, T. Granzow, and J. Roedel, Fatigue of lead zirconate titanate ceramics. I: Unipolar and DC loading, *J. Am. Cer. Soc.* **90**, 1081-1087 (2007)
- [23] H. Ishiwara, M. Okuyama, and Y. Arimoto, *Ferroelectric Random Access Memories. Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin (2004)
- [24] S. Okamoto, T. Watanabe, K. Akiyama, and S. Kaneko, Epitaxial Pt Films with Different Orientations Grown on (100)Si Substrates by RF Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5102-5106 (2005)
- [25] K. Zhao and H.K. Wong, Epitaxial growth of platinum thin films on various substrates by facing-target sputtering technique, *Journal of Crystal Growth* **256**, 283-287 (2003)
- [26] J. R. Contreras, H. Kohlstedt, A. Petraru, A. Gerber, B. Hermanns, H. Haselier, N. Nagarajan, J. Schubert, U. Poppe, Buchal-Ch, and R. Waser, Improved

- PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ film quality on SrRuO₃/SrTiO₃ substrates, *J. Cryst. Growth* **277**, 210-17 (2005)
- [27] C. L. Jia, J. R. Contreras, U. Poppe, H. Kohlstedt, R. Waser, and K. Urban, Lattice strain and lattice expansion of the SrRuO₃ layers in SrRuO₃/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃/SrRuO₃ multilayer thin films, *J. Appl. Phys.* **92**, 101-5 (2002)
- [28] J. Rodriguez-Contreras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, and C. Buchal, Surface treatment effects on the thickness dependence of the remanent polarization of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ capacitors, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 126-8 (2003)
- [29] W. H. Kegel, *Plasmaphysik: Eine Einführung*, Springer (1998)
- [30] G. Franz, *Niederdruck-Plasmen und Mikrostrukturtechnik*, Springer (2003)
- [31] Kanthal, Kanthal Heizleiterlegierungen - Handbuch (2006)
- [32] W. Borchardt, *Kristallographie*, Springer, Berlin (2008)
- [33] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York **Gruppe III** (1981)
- [34] H. Fujisawa, M. Kume, M. Shimizu, Y. Kotaka, and K. Honda, Epitaxial growth of Pt and Ir thin films on a SrTiO₃(001) substrate, *Applications of Ferroelectrics*, 183-185 (2007)
- [35] Kun-Ho-Ahn, Sunggi-Baik, and Sang-Sub-Kim, Change of growth orientation in Pt films epitaxially grown on MgO(001) substrates by sputtering, *J. Mater. Res.* **17**, 2334-8 (2002)
- [36] P. C. McIntyre, C. J. Maggiore, and M. Nastasi, Orientation Selection in Thin Platinum Films on (001) MgO, *J. Appl. Phys.* **77**, 6201-6204 (1995)
- [37] J. Du, S. Gnanarajan, and A. Bendavid, Influence of MgO surface conditions on the in-plane crystal orientation and critical current density of epitaxial YBCO films, *Physica C* **400**, 143-152 (2004)
- [38] A. F. Degardin, F. Houze, and A. J. Kreisler, MgO substrate surface optimization for YBaCuO thin film growth, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 2721-2724 (2003)
- [39] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920-2922 (1998)

- [40] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Atomic control of SrTiO₃ surface for perfect epitaxy of perovskite oxides, *Appl. Surf. Sci.* **107**, 102-106 (1996)
- [41] A. Infortuna, P. Murali, M. Cantoni, A. Tagantsev, and N. Setter, Microstructural and electrical properties of (Sr,Ba)Nb₂O₆ thin films grown by pulsed laser deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1573-7 (2004)
- [42] T. Schneller, H. Kohlstedt, A. Petraru, R. Waser, J. Guo, J. Denlinger, T. Learmonth, P. A. Glans, and K. E. Smith, Investigation of the amorphous to crystalline phase transition of chemical solution deposited Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ thin films by soft X-ray absorption and soft X-ray emission spectroscopy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **48**, 239-252 (2008)
- [43] P. J. Schorn, D. Braeuhaus, U. Boettger, R. Waser, G. Beitel, N. Nagel, and R. Bruchhaus, Fatigue effect in ferroelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin films, *J. Appl. Phys.* **99**, 114104-1-5 (2006)
- [44] T. Sakoda, T. S. Moise, S. R. Summerfelt, L. Colombo, G. Xing, S. Gilbert, A. L. Loke, S. Ma, R. Kavari, L. A. Willis, J. Amano, and, Hydrogen-Robust Submicron IrO_x/Pb(Zr,Ti)O₃/Ir Capacitors for Embedded Ferroelectric Memory, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2911-2916 (2001)
- [45] D. J. Johnson, D. T. Amm, E. Griswold, K. Sreenivas, G. Yi, and M. Sayer, Measuring Fatigue in PZT Thin-Films, *Ferroelectric Thin Films* **200**, 289-295 (1990)
- [46] E. L. Colla, A. K. Tagantsev, D. Taylor, and A. L. Kholkin, Field-adjusted suppression of the switching polarization in ferroelectric PZT thin films with Pt-electrodes, *J. Korean Phys. Soc* **32**, S1353-6 (1998)
- [47] J. L. Cao, A. Solbach, U. Klemradt, T. Weirich, J. Mayer, H. Horn-Solle, U. Bottger, P. J. Schorn, T. Schneller, and R. Waser, Structural investigations of Pt/TiO_x electrode stacks for ferroelectric thin film devices, *J. Appl. Phys.* **99**, 114107/1-7 (2006)
- [48] G. Arlt, Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief, *J. Mater. Sci.* **25**, 2655-66 (1990)
- [49] P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van-Veldhoven, Ferroelectric properties and fatigue of PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O₃ thin films of varying thickness: blocking layer model, *J. Appl. Phys.* **76**, 2405-13 (1994)

- [50] A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter, Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters, *J. Appl. Phys.* **78**, 2623-30 (1995)
- [51] W. L. Warren, D. Dimos, G. E. Pike, K. Vanheusenden, and R. Ramesh, Alignment of Defect Dipoles in Polycrystalline Ferroelectrics, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1689-1691 (1995)
- [52] E. L. Colla, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, and A. L. Kholkin, Fatigued state of the Pt-PZT-Pt system, *Int. Ferroelectrics* **18**, 19-28 (1997)
- [53] V. Y. Shur, E. L. Rumyantsev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, I. S. Baturin, M. Ozgul, and C. A. Randall, Kinetics of fatigue effect, *Int. Ferroelectrics* **33**, 117-132 (2001)
- [54] L. F. Schloss, P. C. McIntyre, B. C. Hendrix, S. M. Bilodeau, J. F. Roeder, and S. R. Gilbert, Oxygen tracer studies of ferroelectric fatigue in Pb(Zr,Ti)O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3218-3220 (2002)
- [55] I. Stolichnov, A. Tagantsev, E. Colla, S. Gentil, S. Hoboux, J. Baborowski, P. Mural, and N. Setter, Downscaling of Pb(Zr,Ti)O₃ film thickness for low-voltage ferroelectric capacitors: Effect of charge relaxation at the interfaces, *J. Appl. Phys.* **88**, 2154-6 (2000)
- [56] J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan, and R. Zulegg, Quantitative Measurement of Space-Charge Effects in Lead Zirconate-Titanate Memories, *J. Appl. Phys.* **70**, 382-388 (1991)
- [57] A. K. Tagantsev and I. A. Stolichnov, Injection-controlled size effect on switching of ferroelectric thin films, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1326-8 (1999)
- [58] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz-de-Araujo, Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin-film capacitors, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3996-4002 (1994)
- [59] X. F. Du and I. W. Chen, Fatigue of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ferroelectric thin films, *J. Appl. Phys.* **83**, 7789-7798 (1998)
- [60] A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla, and N. Setter, Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features, *J. Appl. Phys.* **90**, 1387-402 (2001)

- [61] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, London, UK: Academic (1971)
- [62] A. I. Kingon and S. Srinivasan, Lead zirconate titanate thin films directly on copper electrodes for ferroelectric, dielectric and piezoelectric applications, *Nat. Mater.* **4**, 233-7 (2005)
- [63] W. A. Schulze and K. Ogino, Review of Literature on Aging of Dielectrics, *Ferroelectrics* **87**, 361-377 (1988)
- [64] W. J. Merz, Double hysteresis loop of BaTiO₃ at the Curie point, *Physical Review, USA* **91**, 513-517 (1953)
- [65] W. P. Mason, Aging of the Properties of Barium Titanate and Related Ferroelectric Ceramics, *J. Acoust. Soc. Am.* **27**, 73-85 (1955)
- [66] K. W. Plessner, Aging of the Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, *Proceedings of the Physical Society of London Section B* **69**, 1261-1268 (1956)
- [67] K. Okada, Ferroelectric Properties of X-Ray damaged Rochelle Salt, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 414-& (1961)
- [68] H. E. Mueser and H. G. Unruh, Unterschiedliche Ferroelektrische Eigenschaften in verschiedenen Gebieten von Seignettekristallen, *Zeitschrift Fur Physik* **162**, 313ff (1961)
- [69] C. Pawlaczyk, Radiation-Damage in Triglycine Sulfate due to Monoenergetic Electrons, *Ferroelectrics* **9**, 17-21 (1975)
- [70] W. A. Schulze and J. V. Biggers, Dielectric Aging in PLZT System, *Ferroelectrics* **9**, 203-207 (1975)
- [71] W. J. Merz, The electric and optical behaviour of BaTiO₃ single-domain crystals, *Physical Review, USA* **76**, 1221-1225 (1949)
- [72] A. Misarova, Aging of Barium Titanate Single Crystals, *Soviet Physics-Solid State* **2**, 1160-1165 (1960)
- [73] G. H. Jonker and P. V. Lambeck, Origin of the Electrooptical Effect in Pyroelectric Crystals, *Ferroelectrics* **21**, 641-643 (1978)
- [74] P. V. Lambeck and G. H. Jonker, Ferroelectric Domain Stabilization in BaTiO₃ by Bulk Ordering of Defects, *Ferroelectrics* **22**, 729-731 (1978)

- [75] K. Carl and K. H. Hardtl, Electrical Aftereffects in $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics* **17**, 473-486 (1978)
- [76] H. J. Hagemann, Reduction of Hysteresis Losses of Ferroelectric BaTiO_3 , *Ferroelectrics* **22**, 743-743 (1978)
- [77] S. Takahashi, Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics, *Ferroelectrics* **41**, 277-290 (1982)
- [78] G. Arlt and H. Neumann, Internal bias in ferroelectric ceramics: origin and time dependence, *Ferroelectrics* **87**, 109-20 (1988)
- [79] R. Lohkamper, H. Neumann, and G. Arlt, Internal bias in acceptor-doped BaTiO_3 ceramics: numerical evaluation of increase and decrease, *J. Appl. Phys.* **68**, 4220-4 (1990)
- [80] M. TAKAHASHI, SPACE CHARGE EFFECT IN LEAD ZIRCONATE TITANATE CERAMICS CAUSED BY ADDITION OF IMPURITIES, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9**, 1236-& (1970)
- [81] W. WERSING, STABILIZING FIELD OF LEAD-TITANATE-ZIRCONATE CERAMICS DOPED WITH TRANSITION-METAL IONS, *Ferroelectrics* **12**, 143-145 (1976)
- [82] H. THOMANN, STABILIZATION EFFECTS IN PIEZOELECTRIC LEAD TITANATE ZIRCONATE CERAMICS, *Ferroelectrics* **4**, 141-& (1972)
- [83] P. V. LAMBECK and G. H. JONKER, THE NATURE OF DOMAIN STABILIZATION IN FERROELECTRIC PEROVSKITES, *J. Phys. Chem. Sol.* **47**, 453-461 (1986)
- [84] U. Robels and G. Arlt, Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects, *J. Appl. Phys.* **73**, 3454-60 (1993)
- [85] H. Dederichs and G. Arlt, Aging of Fe-doped PZT ceramics and the domain wall contribution to the dielectric constant, *Ferroelectrics* **68**, 281-92 (1986)
- [86] W. Kaenzig, Space charge layer near the surface of a ferroelectric, *Physical Review, USA* **98**, 549-550 (1955)
- [87] W. J. MERZ, SWITCHING TIME IN FERROELECTRIC BaTiO_3 AND ITS DEPENDENCE ON CRYSTAL THICKNESS, *J. Appl. Phys.* **27**, 938-943 (1956)
- [88] S. Triebwasser, Space Charge Fields in BaTiO_3 , *Physical Review* **118**, 100-5 (1960)

- [89] M. E. DROUGARD and R. LANDAUER, ON THE DEPENDENCE OF THE SWITCHING TIME OF BARIUM TITANATE CRYSTALS ON THEIR THICKNESS, *J. Appl. Phys.* **30**, 1663-1668 (1959)
- [90] R. C. MILLER and G. WEINREICH, MECHANISM FOR THE SIDEWISE MOTION OF 180-DEGREES DOMAIN WALLS IN BARIUM TITANATE, *Physical Review* **117**, 1460-1466 (1960)
- [91] A.G. Chynoweth, Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate, *Physical Review* **102**, 705-14 (1956)
- [92] A.G. Chynoweth, Pyroelectricity, Internal Domains, and Interface Charges in Triglycine Sulfate, *Physical Review* **117**, 1235-43 (1960)
- [93] K. Abe and S. Komatsu, Dielectric constant and leakage current of epitaxially grown and polycrystalline SrTiO₃ thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4186-9 (1993)
- [94] A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, Abrupt appearance of the domain pattern and fatigue of thin ferroelectric films, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3177-80 (2000)
- [95] H. M. Christen, J. Mannhart, E. J. Williams, and C. Gerber, Dielectric properties of sputtered SrTiO₃ films, *Physical Review B (Condensed Matter), USA* **49**, 12095-104 (1994)
- [96] J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins, and R. M. Wolf, Thickness dependence of the switching voltage in all-oxide ferroelectric thin-film capacitors prepared by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* **81**, 2777-2783 (1997)
- [97] S. B. Desu and O. G. Vendik, Suppression of size effects in ferroelectric films, *Int. Ferroelectrics* **29**, 175-192 (2000)
- [98] M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, and D. A. Payne, The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics, *Ferroelectrics* **206**, 337-353 (1998)
- [99] G. H. Haertling, Thickness dependent properties of acetate-derived PLZT films, *Int. Ferroelectrics* **14**, 219-28 (1997)
- [100] J. LEE, R. RAMESH, V. G. KERAMIDAS, W. L. WARREN, G. E. PIKE, and J. T. EVANS, IMPRINT AND OXYGEN DEFICIENCY IN (PB,LA)(ZR,TI)O₃ THIN-FILM CAPACITORS WITH LA-SR-CO-O ELECTRODES, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1337-1339 (1995)

- [101] T. MIHARA and H. WATANABE, ELECTRONIC CONDUCTION CHARACTERISTICS OF SOL-GEL FERROELECTRIC $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ THIN-FILM CAPACITORS.2. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Not* **34**, 5674-5682 (1995)
- [102] T. MIHARA and H. WATANABE, ELECTRONIC CONDUCTION CHARACTERISTICS OF SOL-GEL FERROELECTRIC $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ THIN-FILM CAPACITORS.1. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Not* **34**, 5664-5673 (1995)
- [103] T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, and J. D. Baniecki, The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2129-31 (1999)
- [104] I. Stolichnov and A. Tagantsev, Space-charge influenced-injection model for conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films, *J. Appl. Phys.* **84**, 3216-25 (1998)
- [105] S. K. Streiffer, C. Basceri, C. B. Parker, S. E. Lash, and A. I. Kingon, Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_1\text{O}_3$ thin films grown by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **86**, 4565-75 (1999)
- [106] C. Zhou and D. M. Newns, Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors, *J. Appl. Phys.* **82**, 3081-8 (1997)
- [107] D. DIMOS, W. L. WARREN, M. B. SINCLAIR, B. A. TUTTLE, and R. W. SCHWARTZ, PHOTOINDUCED HYSTERESIS CHANGES AND OPTICAL STORAGE IN $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ THIN-FILMS AND CERAMICS, *J. Appl. Phys.* **76**, 4305-4315 (1994)
- [108] M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, and R. Waser, The interface screening model as origin of imprint in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. II. Numerical simulation and verification, *J. Appl. Phys.* **92**, 2688-96 (2002)
- [109] H. Neumann, Das Innere Feld in Akzeptor-Dotierter Bariumtitanat-Keramik (1988)
- [110] R. Plonsey and R. Collin, *Principles and Applications of Electromagnetic Fields*, McGraw-Hill Book Company (1961)
- [111] U. Robels, J. H. Calderwood, and G. Arlt, Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: An electrostatic model, *J. Appl. Phys.* **77**, 4002-8 (1995)
- [112] G. Arlt and U. Robels, Aging and fatigue in bulk ferroelectric perovskite ceramics, *Int. Ferroelectrics* **3**, 343-9 (1993)

- [113] Samsung (press release), Samsung Expands Green Line-up with Industry's First Volume 40nm-class 4Gigabit DDR3 (2010)
- [114] J. Rodriguez Contreras, Ferroelectric Tunnel Junctions, *PhD Thesis Universität zu Köln* (2003)
- [115] A. Biermann, Komplexe elektromechanische Eigenschaften von Lanthan-dotiertem Blei-Zirkonat-Titanat (1991)
- [116] O. Lohse, D. Bolten, M. Grossmann, R. Waser, W. Hartner, and G. Schindler, Reversible and irreversible contributions to the polarization in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric capacitors, *Warrendale, PA, USA: Mater. Res. Soc.*, 267-78 (1998)
- [117] L. Pintilie and M. Alexe, Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112903-1-3 (2005)
- [118] J. F. Scott, Ferroelectrics go bananas, *J. Phys. Condens. Mat.* **20**, 021001-1-2 (2008)
- [119] J. Mueller, D. Brauhaus, U. Schroeder, T. S. Boescke, U. Boettger, and L. Frey, Ferroelectric $\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$ thin films for non-volatile memory applications (2009)

Anhang 2 Prozessdetails

| Platin (Pt) (Oberelektrode) | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| Druck | $5,3 \times 10^{-3}$ mbar |
| Rate | 1,16 nm/sek |
| Temperatur | RT |
| Gasfluss | 30 sccm Argon kein O ₂ |
| Leistung | 200 W DC |

| Ruthenium (Ru) DC | |
|-------------------|--------------------------------------|
| Druck | $2,1 \times 10^{-3}$ mbar |
| Rate | 0,5 nm/sek |
| Temperatur | RT bzw. 450 °C |
| Gasfluss | 22 sccm Argon kein O ₂ |
| Leistung | 150 W DC |

| Iridium (Ir) | |
|--------------|--------------------------------------|
| Druck | $1,2 \times 10^{-2}$ mbar |
| Rate | 0,87 nm/sek |
| Temperatur | RT bzw. 450 °C |
| Gasfluss | 80 sccm Argon kein O ₂ |
| Leistung | 200 W DC |

| Ruthenium (Ru) RF | |
|-------------------|--------------------------------------|
| Druck | $5,3 \times 10^{-3}$ mbar |
| Rate | 0,3 nm/sek |
| Temperatur | RT |
| Gasfluss | 30 sccm Argon kein O ₂ |
| Leistung | 300 W RF |

| Iridiumoxid (IrO ₂) | |
|---------------------------------|---|
| Druck | |
| Rate | 2,3 nm/sek |
| Temperatur | RT |
| Gasfluss | 30 sccm Argon 12 sccm O ₂ |
| Leistung | 200 W DC |

| Epitaktisches Platin | |
|----------------------|------------------------------|
| Druck | $5,4 \times 10^{-1}$ mbar |
| Rate | 0,5 nm/min |
| Temperatur | 800 °C |
| Targetabstand | 30 mm (20 mm + 10 mm fix) |
| Leistung | ≈ 490 V @ 15 mA |
| Substrat | 1 x 1 cm MgO |

Fatigue und Imprint an ferroelektrischen Dünnschichten

| Epitaktisches Pb(Zr,Ti)O ₃ | |
|---------------------------------------|--|
| Lösung | PZT (30/70) 1-BuOH |
| Verdünnung | 1:4 (PZT:1-BuOH) |
| Hotplate | 2 min @ 350 °C |
| Kristallisierung | 5 min @ 700 °C in O ₂ (RTA, jedes Coating) |
| Substrat | 1 x 1 cm MgO mit (100) Platin |

| Pb(Zr,Ti)O ₃ auf Ruthenium | |
|---------------------------------------|--|
| Lösung | PZT (30/70) 1-BuOH |
| Verdünnung | 1:2 (PZT:1-BuOH) 250 µl/coating |
| Hotplate | 2 min @ 350 °C |
| Kristallisierung | RTA 5 min @ 575 °C in O ₂ (jedes dritte Coating) |
| Substrat | Ruthenium auf TiO ₂ Kein Preannealing |

| Vorbehandlung MgO Substrat | |
|----------------------------|---------------------------------|
| Reinigung I | 10 min Aceton 10 min IPA |
| Temperatur I | 6 h @ 1000 °C in O ₂ |
| Reinigung II | 15 min @ 95 °C in DI Wasser |
| Temperatur II | 4 h @ 900 °C in Vakuum |

| Pb(Zr,Ti)O ₃ auf SrRuO ₃ | |
|--|--|
| Lösung | PZT (30/70) 1-BuOH |
| Verdünnung | 1:2 (PZT:1-BuOH) 250 µl/coating |
| Hotplate | 2 min @ 350 °C |
| Kristallisierung | 5 min @ 625 °C in O ₂ (jedes dritte Coating) |

| Vorbehandlung SrTiO ₃ Substrat | |
|---|---------------------------------|
| Reinigung I | 10 min Aceton 10 min IPA |
| Temperatur I | 6 h @ 1000 °C in O ₂ |
| Reinigung II | 5 min @ 75 °C DI Wasser |
| Reinigung III | 10 sek @ RT AF dip |
| Reinigung IV | 5 min @ RT DI Wasser |
| Temperatur II | 4 h @ 900 °C in Vakuum |

| Pb(Zr,Ti)O ₃ auf Iridiumoxid (IrO ₂) | |
|---|---|
| Lösung | PZT (30/70) 1-BuOH |
| Verdünnung | 1:2 (PZT:1-BuOH) |
| Hotplate | 2 min @ 350 °C |
| Kristallisierung | 5 min @ 650 °C in O ₂ (RTA, jedes Coating) |
| Substrat | IrO ₂ auf SiO ₂ , Ir, Pt Kein Preannealing |

*All good things...
...have to come to an end*

Bildungsweg

Name: Dennis Bräuhäus
Geburtstag: 26. April 1977
Geburtsort: Leverkusen

| | |
|-----------------|--|
| ab 1984 | Gemeinschaftsgrundschule Witzhelden |
| ab 1988 | Gymnasium Leichlingen |
| Juni 1997 | Abitur |
| 1997-1998 | Zivildienst |
| ab 1998 | RWTH Aachen, Studiengang: Elektrotechnik und Informationstechnik |
| Nov 2004 | Diplomabschluss |
| ab 2005 | RWTH Aachen Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik 2 Promotionsstudium |
| 9. Februar 2011 | mündliche Promotionsprüfung |

Aachen, Juni 2011

