

Formbare Barrieren

Für innovative Speicherkonzepte gilt es, die passenden Materialien zu charakterisieren.

Luis Azevedo Antunes

Die fortschreitende Miniaturisierung in der Mikroelektronik stößt bei der Energieeffizienz zunehmend an ihre Grenzen. Der Grund sind Speicher- und Schaltkonzepte, die auf dem Schalten elektrischer Ströme basieren. Einen Ausweg könnte der ferroelektrische Feldeffekt-Transistor (FeFET) bieten, der stromsparend und ohne Kondensator viel besser skalierbar ist. Als Material scheinen HfO_2 und ZrO_2 die Anforderungen dafür zu erfüllen [1]. In den letzten Jahren ist ein Forschungsfeld entstanden, in dem die physikalischen Grundlagen dieser neuartigen Ferroelektrika sowie verschiedene technische Anwendungen im Fokus stehen.

Der Wunsch nach nicht-flüchtigen Massenspeichern führte schon früh dazu, ferroelektrische Materialien in einen Speicherkondensator zu integrieren. Die Information 0 bzw. 1 ist hierbei im Polarisationszustand enthalten. Als Material kamen die Perowskite Bleizirkonitanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), das als piezoaktive Keramik mit hohem Piezokoeffizienten weit verbreitet ist, oder das bleifreie Strontium-Wismut-Tantalat ($\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{TaO}_9$) zum Einsatz. Die Skalierung der Kondensatoren kam bei der 130-nm-Prozessgeneration jedoch zum Stillstand. Denn die zunehmend dreidimensionalen Schichten sind aufgrund ihrer komplexen Stöchiometrie immer schwieriger herstellbar.¹⁾ Zudem vertrugen die verwendeten Elemente sich schlecht mit den Siliziumtransistoren, die aufwändig durch Einkapseln gegen Eindiffusion zu schützen waren.

Das Auslesen der gespeicherten Informationen erfolgt durch Auswerten der Stromantwort beim Umschalten (oder beim ausbleibenden Umschalten) der Polarisation bei angelegter Spannung [2]. Durch die Umpolarisation ist der Lesevorgang destruktiv und damit nicht wiederholbar. In einem alternativen Speicherkonzept, das auf FeFET-Architektur basiert, ist das Ferroelektrikum in den Gate-stapel eines Transistors integriert (**Abb. 1**). Der Strom durch das Bauelement wird durch die Polarisation der ferroelektrischen Schicht moduliert, zum Auslesen der Information ist keine destruktive Umpolarisation erforderlich.

Die FeFET-Architektur wäre mit klassischen Perowskit-Ferroelektrika jedoch kaum realisierbar, weil dort das Depolarisationsfeld zu hoch ist. Dieses resultiert daher, dass das Feld des Ferroelektrikums eine Polarisationsladung in der Grenzschicht induziert. Das Depolarisationsfeld ist dem Feld des Ferroelektrikums entgegengesetzt und schwächt dadurch den Polarisationszustand ab. In der Folge ist kein

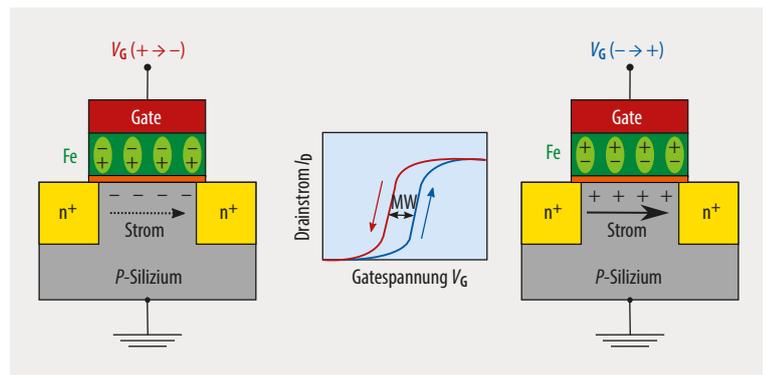


Abb. 1 In einem Speicher in FeFET-Architektur dient das ferroelektrische Material als Gateoxid. Die Stromstärke durch das Gate hängt vom Polarisationszustand ab, der Lesevorgang ist nicht destruktiv. Zum Schreiben muss die Gatespannung bis zu einem Punkt geführt werden, an dem das positive Koerzitivfeld des Ferroelektrikums erreicht und schließlich überschritten wird zum Einschalten des n-Kanal-Transistors. Beim Zurückfahren über den Punkt hinaus, an dem das negative Koerzitivfeld erreicht ist, schaltet sich der Kanal wieder aus. Das Speicherfenster (MW) ist durch die Differenz der positiven und negativen Koerzitivfelder gegeben.

hinreichend großes Speicherfenster mehr gewährleistet. Die Stärke dieses Effekts hängt von der Dielektrizitätskonstanten der Grenzschicht ab, die der des Ferroelektrikums meist sehr ähnelt. Da die eingangs genannten Perowskite eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante haben, ist hier die Depolarisation groß. Die Polarisation im Kondensator lässt sich daher nur mit einer relativ großen Schichtdicke von mehr als 100 nm aufrecht erhalten, was eine Skalierung verhindert.

Die Ferroelektrizität in HfO_2 oder ZrO_2 löst diese Probleme konventioneller Ferroelektrika. Ihre erstaunlichen Eigenschaften resultieren aus der Fluorit- AO_2 -Struktur – im Gegensatz zur Perowskit- ABO_3 -Struktur. Zunächst lassen sich aufgrund der einfachen Zusammensetzung als binäres Oxid weitgehend stöchiometrische und damit defektarme Schichten auch in tiefen 3D-Strukturen herstellen. Die Elemente Hf und Zr sind zudem mit Siliziumtransistoren gut verträglich. Das Depolarisationsfeld erweist sich bei ihnen als wesentlich geringer. Grund dafür ist die Dielektrizitätskonstante, die im Vergleich zum klassischen Gate-Dielektrikum SiO_2 ($\epsilon = 3,9$) mit

¹⁾ Um eine hohe Integrationsdichte zu erreichen, kommen dreidimensionale Kondensatorstrukturen zum Einsatz anstatt zweidimensionaler. Dies gewährleistet eine ausreichende Kapazität auf einer begrenzten Zellafläche.

$\epsilon = 40$ zwar relativ groß ist (high- k -Material), verglichen mit den Perowskiten aber um mindestens eine Größenordnung geringer.

HfO₂ und ZrO₂ sind die ersten Fluorit-basierten Metalloxide, in denen ferroelektrische Kristallphasen nachgewiesen wurden. Der erste deutliche Hinweis von Ferroelektrizität fand sich in 10 nm dünnen polykristallinen HfO₂-Schichten, die mit vier Prozent Silizium dotiert waren und mittels Atomlagenabscheidung hergestellt wurden [1]. Später zeigte sich, dass bei entsprechenden Schichtdicken weitere Dotierstoffe wie Lanthan, Yttrium sowie die Mischung von Hf und Zr die ferroelektrische Phase hervorrufen. In der Folge gelang es, das Prozessfenster auf andere Abscheidungsverfahren zu erweitern und Ferroelektrizität sogar in undotiertem HfO₂ zu zeigen. Von Anfang an stand die Vermutung im Raum, dass die nicht-zentrosymmetrische, orthorhombische *Pca2*₁-Phase für dieses Verhalten verantwortlich sein könnte. In der pseudokubischen, 12-atomigen Zelle lässt sich die remanente Polarisation an vier der acht Sauerstoffionen erkennen, die im Vergleich zur tetragonalen Phase asymmetrisch in der Vertikalen ausgelenkt sind (**Abb. 2**).

In der Röntgendiffraktometrie sind die tetragonale und die ferroelektrische Phase nur schwer zu unterscheiden. Erst 2015 ließ sich mittels positionsgemittelter konvergenter Elektronenstrahlbeugung die ferroelektrische orthorhombische *Pca2*₁-Phase in Hafniumoxid nachweisen [3]. Inzwischen gelang das auch mit Raman-Spektroskopie. Dennoch sind die Faktoren, die zur Bildung der ferroelektrischen Phase führen, umstritten. Viele Parameter wie Dotierung, mechanische Spannung oder Korngröße spielen eine Rolle. Ein wichtiger Faktor ist auch die Oberflächenenergie, da der Gewinn an freier Energie durch Dotierung oder Spannung zur Stabilisierung nicht ausreicht [4]. Neben thermodynamischen Effekten gilt es, auch kinetische zu berücksichtigen, um die Bildung der ferroelektrischen Phase zu erklären [5]. Obwohl der Mechanismus noch nicht im Detail verstanden ist, steht fest, dass Ferroelektrizität in 5 bis 30 nm dünnen Hafniumoxid-Schichten auftreten kann und somit für die weitere Entwicklung von Bauelementen zur Verfügung steht.

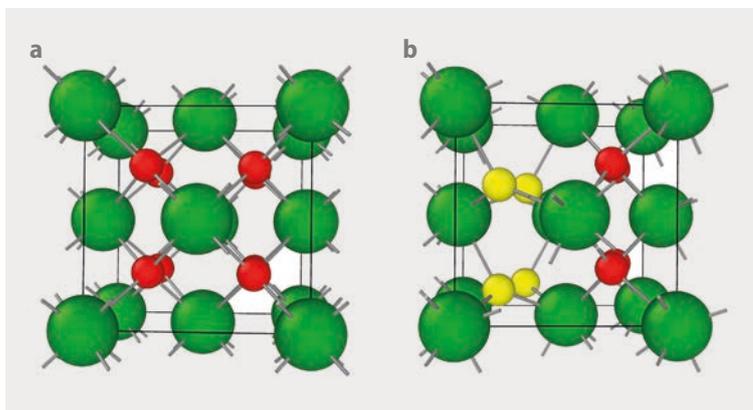


Abb. 2 Die Fluorit-Struktur gibt es mit tetragonaler *P4*₂/*nmc*-Phase (a) und orthorhombischer *Pca2*₁-Phase (b). Hf/Zr-Ionen sind grün dargestellt, Sauerstoff-Ionen rot bzw. gelb. Die gelben Ionen sind aus der zentrosymmetrischen Position heraus verschoben, was zur Polarisation führt. Die roten Ionen sind unpolare.

Eine weitere Besonderheit in HfO₂ und ZrO₂ ist das Koerzitivfeld, das nötig ist, um die Polarisation umzukehren. Dieses ist mit etwa 2 MV/cm deutlich größer als bei Perowskiten. Dieser hohe Wert erlaubt es, die Polarisationsrichtung und damit das große Speicherfenster leicht nachzuweisen, da die Schwellspannungen im FeFET sich für die beiden Polarisationszustände deutlich unterscheiden. Allerdings beeinträchtigt das große Koerzitivfeld die Zuverlässigkeit. Die Lösung dieses Problems bedarf noch einiger Anstrengungen.

Das genannte Koerzitivfeld liegt nahe der Durchbruchspannung des Isolators, sodass eine hohe Zahl von Umpolarisationsvorgängen zur Degradation führt. Der wiederholte elektrische Stress kann die Kristallphase verändern, die Schaltbarkeit durch angesammelte Ladungen verringern oder zu Leckstrompfaden führen. Eine wesentliche Rolle spielt hier die große Beweglichkeit der Sauerstoffionen. Diese ermöglichen zwar die ferroelektrische Polarisation, dürfen aber nicht überstrapaziert werden. Die Lösung des Problems könnte darin bestehen, das schwächste Glied des Degradationsmechanismus zu finden und zu vermeiden oder aber das Koerzitivfeld zu verringern.

Die Theorie geht momentan davon aus, dass die Umpolarisation über die tetragonale Phase als unpolare Übergangszustand abläuft. Damit korreliert das Koerzitivfeld mit der Höhe der Energiebarriere ausgehend von der ferroelektrischen zur tetragonalen Phase. Denn um diese zu überwinden, ist ein elektrisches Feld notwendig.

Es gab bereits Experimente mit unterschiedlichen Dotierungen, um die theoretischen Berechnungen der Barrierenhöhe zu überprüfen. Zusätzlich gilt es, den Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen, die in der Herstellung vorkommen können, zu betrachten [6].

Berechnung der Barrieren

Zum Berechnen einer Energiebarriere zwischen zwei Kristallphasen ist es erforderlich, den Reaktionspfad bezüglich der Energie zu minimieren. Dieser wird mittels einer ausreichenden Anzahl von Zwischenzuständen von der Anfangs- bis zur Zielphase diskretisiert, um mögliche metastabile Zustände darzustellen. Die Zwischenzustände sind mit Federkräften verbunden und bilden zusammen ein elastisches Band. Um den Reaktionspfad mit der niedrigsten Energie zu finden, werden alle Zwischenzustände entsprechend der Kraftkomponenten senkrecht zum Potential-Gradienten minimiert (Nudged Elastic Band) [7]. Üblich ist es, als Start-Band die Zwischenzustände mittels linearer Interpolation zwischen Ausgangs- und Endprodukten zu bilden. Als Ergebnis resultiert der Verlauf der Energie als Funktion der Reaktionskoordinaten mit dem Übergangszustand im Maximum.

Um die Ergebnisse der Experimente mit Dichtefunktionalrechnungen zu erklären, werden in der Modell-Kristallzelle große Sauerstoffkonzentrationen als Interstitial (Sauerstoff-Zwischengitteratom) und geringe Sauerstoffkonzentrationen als Vakanz (Sauerstoff-Fehlstelle) angenommen, und zwar in der ferroelektrischen Phase des reinen Kristalls sowie im mit Lanthan oder Silizium dotierten Kristall.

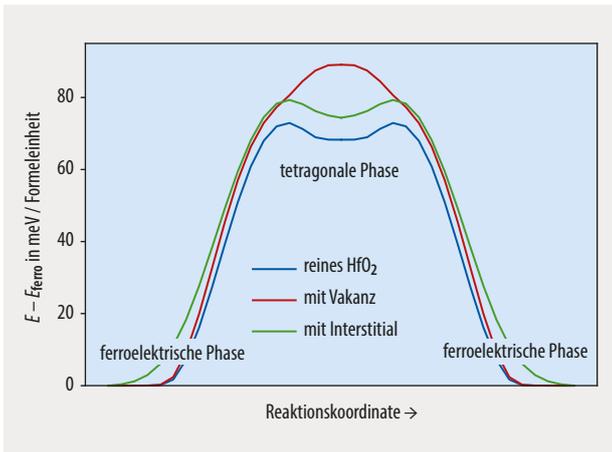


Abb. 3 Die Reaktionspfade bei der Umpolarisation der ferroelektrischen Phase in HfO_2 über die tetragonale Phase hängen von der Bindungsstruktur ab.

Dabei stellt sich heraus, dass das Koerzitivfeld stark von der Bindungsstruktur abhängt. In reinem HfO_2 verändern sowohl Interstitial als auch Vakanz die Energielandschaft der Umpolarisation (Abb. 3). Die Dotierung stört die lokale Bindungsstruktur aufgrund unterschiedlicher Bindungszahl und -länge. Dadurch können sich die Barrierenhöhe und damit das Koerzitivfeld verändern. Insgesamt lassen sich verschiedene Kombinationen von Dotieratomen sowie

Sauerstoffkonzentrationen untersuchen. Dadurch besteht die Aussicht, im Wechselspiel von Simulation und Experiment eine Lösung für das Problem der Zuverlässigkeit in Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM) zu finden.

Literatur

- [1] T. S. Böске et al., Appl. Phys. Lett. **99**, 102903 (2011)
- [2] T. Mikolajick et al., MRS Bulletin **43**, 340 (2018)
- [3] X. Sang et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 162905 (2015)
- [4] R. Materlik, C. Künneth und A. Kersch, J. Appl. Phys. **117**, 134109 (2015)
- [5] U. Schroeder et al., Nat. Rev. Mater. **7**, 653 (2022)
- [6] M. Materano et al., ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 3618 (2020)
- [7] G. Henkelman, B. P. Uberuaga und H. Jonsson, J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000)

Der Autor



Luis Azevedo Antunes studierte von 2014 bis 2022 an der Hochschule München physikalische Technik (Bachelor) und Mikro- und Nanotechnologie (Master). Zurzeit promoviert er in Kooperation mit der TU Dresden zur Thematik des FeFET.

Luis Azevedo Antunes, M.Sc., Hochschule München, Fakultät für angewandte Naturwissenschaften und Mechatronik, Lothstr. 34, 80335 München

Spannend, erhellend, aufrüttelnd!

Maëlle Gavet
Niedergetrampelt von Einhörnern
Die verheerenden Nebenwirkungen von Big Tech – ein Aufruf zum Handeln

2021. 352 Seiten. Gebunden.
€ 24,99 • 978-3-527-51072-6

Sie machen unser Leben bequem, sie unterhalten uns, bedienen das Bedürfnis nach Sozialisation und letztlich unsere Eitelkeit durch Selbstdarstellung, aber sie leisten Extremisten Vorschub, Demokratien zu erschüttern, indem sie Lügen verbreiten. Sie schädigen die Gesellschaft durch Steuervermeidung, beuten ihre Mitarbeiter aus und spionieren ihre Kunden aus. Ein aufrüttelndes Buch, das tiefe Einblicke hinter die Kulissen von Amazon, Facebook und anderer Tech-Riesen gibt und zum Nachdenken anregt.

www.wiley-business.de **WILEY**

Als Physiker*in ins Consulting **Jetzt bewerben!**

Als Physiker*in sind Sie es gewohnt, strukturiert an komplexe Probleme heranzugehen und fundierte Lösungen zu erarbeiten. Bringen Sie Ihre Fähigkeiten in unsere Projekte z.B. in den Bereichen Big Data, IT, Risikocontrolling und Großprojektmanagement ein.

- ▬ **Hervorragende Entwicklungsmöglichkeiten**
- ▬ **Große Gestaltungsfreiräume**
- ▬ **Arbeiten in freundschaftlicher Atmosphäre**

Basycon – die führende Management-Beratung mit mathematisch-naturwissenschaftlicher Ausrichtung.

Basycon
Basycon Unternehmensberatung GmbH
Welserstr. 1 • 81373 München • karriere.basycon.com