

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Παρασκευή και μελέτη υμενίων $Zr_xHf_{1-x}O_2$ με σιδηροηλεκτρικές
ιδιότητες**

Fabrication and study of $Zr_xHf_{1-x}O_2$ films with ferroelectric properties

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΣΠΑΧΗ

Επιβλέπων : ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2020

**Παρασκευή και μελέτη υμενίων $Zr_xHf_{1-x}O_2$ με σιδηροηλεκτρικές
ιδιότητες**

Fabrication and study of $Zr_xHf_{1-x}O_2$ films with ferroelectric properties

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΣΠΑΧΗ

Επιβλέπων : ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την,

(Υπογραφή)

.....
Τσουκαλάς Δημήτρης
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

(Υπογραφή)

.....
Ράπτης Ιωάννης
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

(Υπογραφή)

.....
Τσέτσερης Λεωνίδα
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2020

(Υπογραφή)

.....

ΛΕΑΝΔΡΟΣ ΣΠΑΧΗΣ

ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ

© 2020 – All rights reserved

Περίληψη

Το διηλεκτρικό υλικό HfO_2 έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια και μάλιστα έχει μπει σε βιομηχανική παραγωγή από το 2007 σαν διηλεκτρικό πύλης των τρανζίστορ τεχνολογίας CMOS. Πρόσφατα βρέθηκε ότι το HfO_2 είναι σιδηροηλεκτρικό υλικό, όταν κρυσταλλωθεί στην μή κεντροσυμμετρική ορθορομβική δομή. Η κραμματοποίησή του με Zr και άλλες προσμίξεις σταθεροποιεί την σιδηροηλεκτρική φάση. Αυτό ανοίγει νέους δρόμους για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των ενσωματωμένων σιδηροηλεκτρικών μή πτητικών μνημών, αφού το HfO_2 και το ZrO_2 είναι συμβατά με την τεχνολογία πυριτίου.

Στη διπλωματική εργασία εστιάζουμε στην σταθεροποίηση και βελτιστοποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης και στη μελέτη των παραγόντων που οδηγούν από την πλέον σταθερή μονοκλινική παραηλεκτρική φάση στην μετασταθή μή κεντροσυμμετρική ορθορομβική φάση που είναι σιδηροηλεκτρική.

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται στην εργασία και τα οποία αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο επιταξίας και επιστήμης επιφανειών του INN/ΕΚΕΦΕ Δ, είναι πολυκρυσταλλικά υμένα $\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης με μοριακές δέσμες υποβοηθούμενης από πλάσμα ατομικού οξυγόνου. Ακολούθως, κατασκευάστηκαν στο INN μικροπυκνωτές και μετρήθηκε ο βρόχος υστέρησης καθώς επίσης και η ηλεκτρική αντοχή τους κατά την επαναλαμβανόμενη λειτουργία. Απώτερος στόχος είναι η κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στην αστοχία των διατάξεων μετά από ένα ορισμένο αριθμό κύκλων λειτουργίας και να μεταβάλουμε κατάλληλα τις κρίσιμες παραμέτρους της ανάπτυξης του υλικού ώστε να βελτιώσουμε την ηλεκτρική αντοχή του.

Λέξεις Κλειδιά: Σιδηροηλεκτρικά υμένα HZO, βρόχος υστέρησης, ρεύματα διαρροής, ηλεκτρικός χαρακτηρισμός, καταπόνηση, wake up effect, σιδηροηλεκτρικές μνήμες

Ευχαριστίες

Θερμές ευχαριστίες στους Α. Δημουλά, Χ. Ζαχαράκη, Σ. Χαϊτογλου, Π. Τσίπα, Σ. Φράγκο, Δ. Τσούτσου και Ε. Ξενογιαννοπούλου από το εργαστήριο INN/EΚΕΦΕ Δ για την πολύτιμη βοήθεια τους, και τους καθηγητές μου από το ΕΜΠ κ. Δ. Τσουκαλά, κ. Ι. Ράπτη και κ. Λ. Τσέτσερη για την υποστήριξη τους στη διάρκεια της εκτέλεσης της διπλωματικής μου εργασίας.

Η διπλωματική εργασία υποστηρίζεται από το ευρωπαϊκό έργο H2020-ICT-3eFERRO “*Energy Efficient Embedded non-Volatile Memories and Logic based on Ferroelectric Hf (Zr)O₂*” [http://www. 3eferro. eu](http://www.3eferro.eu).

Abstract

The dielectric HfO_2 has been used extensively over the past few years as gate dielectric in CMOS technology transistors, and it has actually entered industrial production since 2007. Recently, it has been discovered that HfO_2 has ferroelectric properties, when crystalized in the non centro-symmetric orthorhombic phase. Mixture with Zr and other dopants stabilizes the ferroelectric phase. This result has important implications for the use of HZO films as non-volatile ferroelectric memories, since both HfO_2 and ZrO_2 are compatible with Si.

The focus of this thesis is the study of the factors that stabilize and improve the ferroelectric behavior of HZO thin films, leading from the most stable monoclinic paraelectric phase to the ferroelectric metastable non centro-symmetric orthorhombic phase.

The polycrystalline films of $\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$ used in this work were prepared in the Epitaxy and Surface Science Laboratory at the Institute of Nanoscience and Nanotechnology at NCSR “Demokritos”, using the method of molecular beam epitaxy assisted by atomic oxygen plasma. Subsequently, micro-conductors were fabricated at INN, and their hysteresis loops measured. Wake-up and fatigue measurements were also performed.

The ultimate aim of this work is to understand the mechanisms that cause device failure after a certain number of duty cycles and determine appropriate values for the crucial growth parameters, in order to improve electrical endurance.

Keywords

Ferroelectric Films HZO, hysteresis loop, leakage currents, electrical characterization, fatigue, wake up effect, ferroelectric memories

Πίνακας περιεχομένων

1. ΣΚΟΠΟΣ.....	10
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2. 1 Σιδηροηλεκτρικό φαινόμενο	11
2. 2 Σύντομη ιστορική επισκόπηση του φαινομένου του σιδηροηλεκτρισμού.....	11
2. 3 Τύποι μη πτητικών μνημών.....	15
2.4 Εφαρμογές της σιδηροηλεκτρικής μνήμης $Hf_{1-x}Zr_xO_2$	16
3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ.....	17
3.1 Σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι.....	17
3.2 Ο βρόχος υστέρησης.....	19
3.3 Κατηγορίες σιδηροηλεκτρικών υλικών	19
(i) Ιοντικά (ή Displacive-type) σιδηροηλεκτρικά.....	20
(ii) Διπολικά σιδηροηλεκτρικά (Order-Disorder Ferroelectrics)	21
(iii) Άλλες κατηγορίες σιδηροηλεκτρισμού	21
3. 4 Θεωρία των σιδηροηλεκτρικών μεταβάσεων φάσης.....	22
Θεωρία του Landau-Devonshire (θερμοδυναμικό μοντέλο).....	22
‘Soft Mode’ και Μικροσκοπική θεωρία	24
Σιδηροηλεκτρικές περιοχές (Ferroelectric Domains).....	25
3.5 Εξάρτηση της εμφάνισης του σιδηροηλεκτρικού φαινομένου από τη θερμοκρασία	26
3.6. Κινητική αναστροφής της πόλωσης- Μοντέλα ΚΑΙ και Nucleation NLS.....	27
3.6.1 Περιορισμοί του NLS.....	28
4. ΣΙΔΗΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΜΕΝΙΩΝ HfO_2 ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ	29
4. 1 Διηλεκτρικές ιδιότητες του HfO_2	31
4. 2 Παρόγοντες που επηρεάζουν τη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά φιλμ.....	31
4.2.1 Η επίδραση του σχετικού ποσοστού Zr σε φιλμ HZO.....	32
4.2.2 Επίδραση των ηλεκτροδίων στις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες του φιλμ	32
4.2.3 Επίδραση του πάχους του φιλμ στις ιδιότητες του σιδηροηλεκτρικού – επιφανειακή/διεπιφανειακή ενέργεια	34
4.2.4 Θερμοκρασία ανόπτησης.....	35
4. 3 Μελέτη των μνημών με βάση το Hf-Υπολογιστική-Θεωρητική προσέγγιση.....	35
Μελέτη της συμπεριφοράς μνημών με Hf χρησιμοποιώντας Density Functional Theory	35
Αλλαγές φάσεων σε binary oxides.....	36
Σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης.....	38

4.4 Καταπόνηση μνημών - Οι φυσικοί μηχανισμοί πίσω από τους διαδοχικούς κύκλους των σιδηροηλεκτρικών μνημών	39
4.4.1 Wake-up.....	39
4.4.2 Fatigue.....	41
4.5 Συνεκτικό πεδίο	41
Συνεκτικό πεδίο και πάχος του σιδηροηλεκτρικού	44
Επίδραση των ατελειών στο συνεκτικό πεδίο (E_c).....	44
4.6 Πεδίο αποπόλωσης	45
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	56
Μετρήσεις πόλωσης-τάσης	61
Διαδικασία μέτρησης και τυπικές μετρήσεις	62
Μέτρηση ρεύματος διαρροής - Leakage Current Measurement (LM)	64
Μέθοδος PUND.....	64
6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	66
Διαδικασία της κατασκευής του δείγματος.....	67
Πειραματική διάταξη παρασκευής λεπτών υμενίων με τη μέθοδο MBE	67
Διαδικασία παρασκευής MFS πυκνωτών	68
Χαρακτηριστικά του MBE	68
7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	69
7.1 Μετρήσεις σε δείγματα με σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά	69
Επίδραση της μέγιστης τιμής του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου στη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά.....	69
Μέτρηση ρευμάτων διαρροής.....	72
Μετρήσεις καταπόνησης (Fatigue Measurements FM) και wake-up effect	73
7.2 Μετρήσεις σε δείγματα με Αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά	82
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	87
Βιβλιογραφία.....	89

1. ΣΚΟΠΟΣ

Το διηλεκτρικό υλικό HfO_2 έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια ως διηλεκτρικό πύλης των τρανζίστορ τεχνολογίας CMOS. Πρόσφατα βρέθηκε ότι το HfO_2 είναι σιδηροηλεκτρικό υλικό, όταν κρυσταλλωθεί στην μη κεντροσυμμετρική ορθορομβική δομή. Η κραματοποίησή του με Zr και άλλες προσμίξεις σταθεροποιεί την σιδηροηλεκτρική φάση. Αυτό ανοίγει νέους δρόμους για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των ενσωματωμένων σιδηροηλεκτρικών μνήμητικών μνημών, αφού το HfO_2 και το ZrO_2 είναι συμβατά με την τεχνολογία πυριτίου.

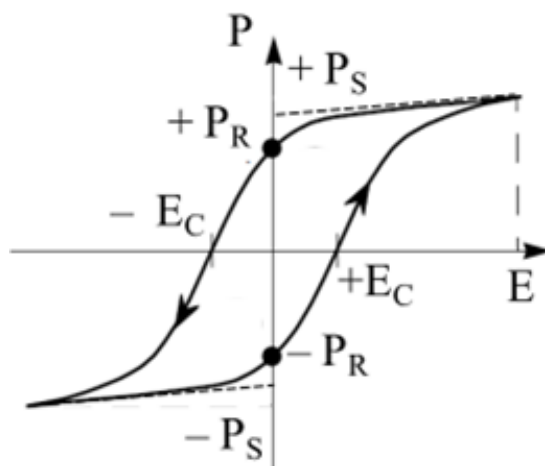
Ο στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των παραγόντων που επιτρέπουν την σταθεροποίηση και βελτιστοποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης, οδηγώντας από την πλέον σταθερή μονοκλινική παραηλεκτρική φάση στην μετασταθή μη κεντροσυμμετρική ορθορομβική φάση που είναι σιδηροηλεκτρική. Στην εργασία χρησιμοποιούνται δείγματα Hafnium Zirconium Oxide ($\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ή συντομογραφικά HZO) σε μικροπυκνωτές με κατάλληλα ηλεκτρόδια. Για τα δείγματα αυτά μετρήθηκε ο βρόχος υστέρησης καθώς επίσης και η ηλεκτρική αντοχή τους κατά την επαναλαμβανόμενη λειτουργία, με απώτερο στόχο τη κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στην αστοχία των διατάξεων μετά από ένα ορισμένο αριθμό κύκλων λειτουργίας και τελικά τη βελτίωση της ηλεκτρικής αντοχής τους.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 Σιδηροηλεκτρικό φαινόμενο

Σιδηροηλεκτρικό είναι το υλικό, το οποίο εμφανίζει μόνιμη πόλωση που μπορεί να αναστραφεί από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Οι δυο καταστάσεις πόλωσης είναι θερμοδυναμικά ισοδύναμες.

Στα σιδηροηλεκτρικά υλικά, η σχέση μεταξύ πόλωσης και ηλεκτρικού πεδίου περιγράφεται από το βρόχο υστέρησης, που φαίνεται στο Σχήμα 1. Όπως φαίνεται στο σχήμα, αν μηδενιστεί το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, εξακολουθεί να υπάρχει μια πόλωση που λέγεται παραμένουσα πόλωση. Δηλαδή το σιδηροηλεκτρικό υλικό «θυμάται» την προηγούμενη κατάσταση πόλωσης του. Αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιείται στις **σιδηροηλεκτρικές μνήμες (FeRAM) των υπολογιστών**. Μπορούμε να αντιστοιχίσουμε τις δυο αντίρροπες καταστάσεις πόλωσης με τις δύο καταστάσεις «0» και «1» του δυαδικού συστήματος.



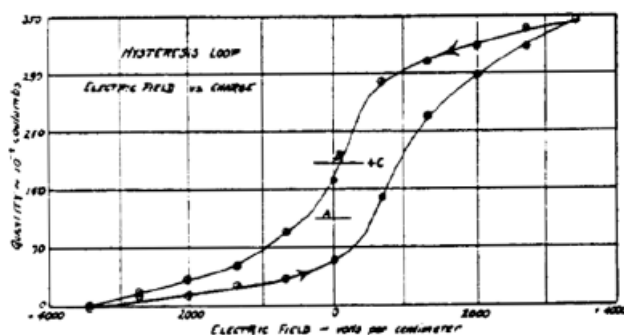
Σχήμα 1: Διάγραμμα βρόχου υστέρησης σιδηροηλεκτρικού υλικού: E το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, P η πόλωση, P_s η αυθόρμητη πόλωση, P_R η παραμένουσα πόλωση και E_c το συνεκτικό πεδίο (οι έννοιες αυτές θα αναπτυχθούν στο Κεφάλαιο 3).

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά προτάθηκαν για πρώτη φορά ως μέσα ψηφιακής αποθήκευσης από τον D. A. Buck το 1952 (Buck 1952). Το 1955, στα εργαστήρια Bell (Bell Telephone Laboratories) διενεργούνταν πειράματα με σιδηροηλεκτρικούς κρυστάλλους. Η ανάπτυξη των σιδηροηλεκτρικών μνημών ξεκίνησε στο τέλος της δεκαετίας του 1980, ενώ η εμπορική χρήση τους άρχισε στο τέλος της δεκαετίας του 1990.

2.2 Σύντομη ιστορική επισκόπηση του φαινομένου του σιδηροηλεκτρισμού

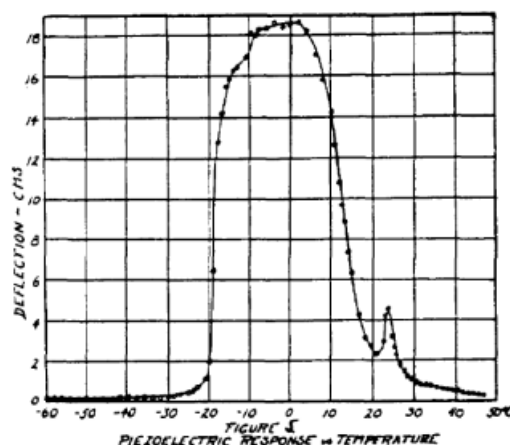
Το 1665 ο Ellie Seignette από τη La Rochelle παρασκεύασε ένα άλας, το ‘sel polychreste’, με στόχο να χρησιμοποιηθεί για θεραπευτικούς σκοπούς (κυρίως ως καθαρτικό) προς αντικατάσταση άλλων φαρμακευτικών ουσιών που επέφεραν παρενέργειες στους ασθενείς. Τα συστατικά στοιχεία του ‘sel polychreste’ είναι το όξινο τρυγικό κάλιο ($C_4H_5O_6$), προερχόμενο από οίνο και σόδα. Ιδιαίτερα στην αγορά της Γαλλίας ήταν διαδεδομένο ως ήπιο φάρμακο για πάνω από δυο αιώνες. Το 1824 το

άλας ‘La Rochelle’ μελετήθηκε για τις φυσικές του ιδιότητες από το David Brewster, ο οποίος παρατήρησε το φαινόμενο του πυροηλεκτρισμού σε αυτό το άλας, ενώ από τα αδέρφια Pierre και Paul-Jacques Curie το 1880 (Curie & Curie 1880) θεμελιώθηκε η ύπαρξη του πιεζοηλεκτρισμού στο άλας Rochelle και σε ένα αριθμό άλλων κρυστάλλων. Το άλας Rochelle χρησιμοποιήθηκε για τις πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες με εμπορική εφαρμογή στο φωνογράφο. Στην αρχή του πρώτου παγκοσμίου πολέμου οι A. M. Nicholson (Ηνωμένες Πολιτείες) και Paul Langevin (Γαλλία, Langevin 1920) ασχολήθηκαν με τη βελτιστοποίηση ενός υπερηχητικού υποθαλάσσιου ανιχνευτή, για την κατασκευή του οποίου χρησιμοποιήθηκαν δυο μεταλλικές πλάκες με ένα λεπτό κρύσταλλο quartz ανάμεσά τους. Ο Peter Debye είχε παρακολουθήσει τις εξελίξεις στον πιεζοηλεκτρισμό και το 1912 (Debye 1912) πρότεινε ότι κάποια μόρια φέρουν **μόνιμη διπολική ροπή** σε αναλογία προς τη μαγνητική ροπή των ατόμων των παραμαγνητικών ουσιών. Ο Debye ακόμα βρήκε ότι κάτω από μια θερμοκρασία T_K , κατ’ αναλογία προς τη θερμοκρασία Curie, τα υλικά αυτά εμφανίζουν μόνιμη διηλεκτρική πόλωση, ακόμα και χωρίς την παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τέτοιο φαινόμενο δεν είχε παρατηρηθεί έως τότε. Ο Erwin Schroedinger (1912) προσπάθησε να επεκτείνει το μοντέλο του Debye στα στερεά και να αποδείξει ότι όλα τα στερεά είναι σιδηροηλεκτρικά σε επαρκώς χαμηλές θερμοκρασίες. Ουσιαστικά ήταν ο πρώτος που αναφέρθηκε στον όρο **σιδηροηλεκτρικό υλικό** και **σιδηροηλεκτρισμός**, μόλις το 1912. Μια άλλη σημαντική συμβολή στη μελέτη του άλατος Rochelle προέρχεται από τον Joseph Valasek (1920). Ο Valasek ξεκίνησε τη συστηματική μελέτη της αναλογίας μεταξύ μαγνητικών ιδιοτήτων των σιδηροηλεκτρικών και των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του άλατος Rochelle. Μια θεμελιώδης αρχή που διατύπωσε ο Valasek είναι ότι η μόνιμη πόλωση είναι μια φυσική κατάσταση του άλατος Rochelle και δημοσίευσε για πρώτη φορά το βρόχο υστέρησης ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. : Ο πρώτος δημοσιευμένος βρόχος υστέρησης (Valasek, 1920)

Σημαντικής ιστορικής και επιστημονικής αξίας είναι το γράφημα της πιεζοηλεκτρικής απόκρισης συναρτήσεως της θερμοκρασίας στο οποίο φαίνεται ένα στενό εύρος θερμοκρασιών με υψηλή πιεζοηλεκτρική δραστηριότητα. Οι θερμοκρασίες αυτές ουσιαστικά αντιστοιχούν σε δυο αλλαγές φάσεις (ύπαρξη δυο σημείων Curie στο άλας Rochelle, Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Πιεζοηλεκτρική απόκριση συναρτήσει της θερμοκρασίας στο άλας Rochelle (Lücker 2009)

Ο Paul Scherrer θεωρούσε ότι τα μόρια του νερού είναι απαραίτητα για να είναι ένα υλικό σιδηροηλεκτρικό (είχε συνεργαστεί με τον Debye). Όμως, στην περίπτωση του KH_2PO_4 (Potassium dihydrogen phosphate - KDP), η ορθορομβική συμμετρία του υποδήλωνε ότι τα άτομα του υδρογόνου και όχι τα μόρια του νερού είναι υπεύθυνα για τη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από ποσοτικές μετρήσεις στις ακτίνες X. Ο Gert Steulmann (1932) επίσης είχε υποθέσει την ύπαρξη διπόλων σε κρυστάλλους. Οι προβλέψεις αυτές αποδείχθηκαν αληθείς το 1935, όταν το KH_2PO_4 βρέθηκε από τους Busch και Scherrer (1935) ότι είναι σιδηροηλεκτρικό με μια κρίσιμη θερμοκρασία στους 123K. Ο Busch (1938) υποστήριξε ότι οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των πλησιέστερων ατόμων οξυγόνου είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση του σιδηροηλεκτρισμού στο KH_2PO_4 . Ο Slater (1941) διατύπωσε την πρώτη σημαντική μοριακή θεωρία του σιδηροηλεκτρισμού με βάση το μοντέλο των δεσμών υδρογόνου (βλ. επίσης Lücker 2009).

Σήμερα είναι γνωστό ότι πολλές ουσίες, και όχι μόνο το άλας la Rochelle, ή το KDP, εμφανίζουν σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά με βάση το δεσμό υδρογόνου. Εκτός από υλικά που έχουν υδρογόνο, το φαινόμενο του σιδηροηλεκτρισμού εμφανίζεται και σε άλλα μόρια, χωρίς άτομα H, όπως ο περοβσκίτης BaTiO_3 , που κατασκευάστηκε το 1942-1944 στην Αμερική, τη Ρωσία και την Ιαπωνία. Λόγω προβλημάτων στον εφοδιασμό με μαρμαρυγία (mica) λόγω πολεμικών συρράξεων, χρησιμοποιήθηκε περοβσκίτης BaTiO_3 αντί της mica ως διηλεκτρικό σε πυκνωτές σε συστήματα εντοπισμού ήχου σε πολεμικές και υποθαλάσσιες εφαρμογές. Η προσθήκη TiO_2 σε BaO οδήγησε στην παραγωγή κεραμικών υλικών με ενισχυμένη διηλεκτρική διαπερατότητα, μεγαλύτερη από 1000 (Thurnmauer και Deaderick 1941). Η αναστροφή της πόλωσης σε αυτά τα κεραμικά είναι κεφαλαιώδους σημασίας για την κατανόηση της σιδηροηλεκτρικής συμπεριφοράς των περοβσκιτών. Τα σιδηροηλεκτρικά αυτά είναι απόδειξη ότι μπορεί να εμφανιστεί σιδηροηλεκτρισμός και σε απλά οξείδια, χωρίς απαραίτητα η εμφάνιση του σιδηροηλεκτρικού φαινομένου να σχετίζεται με τους δεσμούς υδρογόνου.

Στο τέλος του πολέμου, η γενικότερη δημοσιοποίηση των εργασιών για τα σιδηροηλεκτρικά υλικά οδήγησε σε έντονο ενδιαφέρον, όχι μόνον σε ακαδημαϊκούς κύκλους, αλλά και σε επίπεδο εφαρμογών, ιδίως για υψηλής χωρητικότητας πυκνωτές μικρού όγκου στις πρώτες τηλεοράσεις και σε ράδιο-κυκλώματα, όπως και για ενεργά στοιχεία για φωνογράφους, για επιταχυνσιόμετρα και για υπερηχητικές γεννήτριες. Μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα η πιεζοηλεκτρική απόκριση των κεραμικών BaTiO_3 χρησιμοποιήθηκε για υποθαλάσσιες ηχοεντοπιστικές συσκευές από το βρετανικό ναυτικό. Ένας άλλος σημαντικός περοβσκίτης με σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες ήταν το $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ή BST. Το ντομπάρισμα του BaTiO_3 με Sr αλλάζει τη θερμοκρασία Curie του BaTiO_3 . Κάτω από τη θερμοκρασία Curie, το υλικό συμπεριφέρεται ως κανονικό σιδηροηλεκτρικό, δηλαδή έχει μια υστέρηση όπως παρατήρησε ο Valasek στο άλας Rochelle. Πάνω από τη θερμοκρασία Curie το υλικό γίνεται παραηλεκτρικό και δε μπορεί να παρατηρηθεί πλέον υστέρηση. Λόγω της αλλαγής της επιδεκτικότητας (permittivity) με την εφαρμοζόμενη τάση, η παραηλεκτρική φάση προσφέρει την ευκαιρία για μεταβλητούς πυκνωτές και για μετατόπιση της φάσης με μια γραμμική αλλαγή της διαπερατότητας σε μια συγκεκριμένη περιοχή της τάσης. Παρά το γεγονός ότι το BST αποτελεί αντικείμενο έρευνας για πάνω από 60 χρόνια, υπάρχουν προβλήματα με αυτό το υλικό. Οι υψηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης (700°C - 1000°C) και τα υψηλά ρεύματα διαρροής δυσχεραίνουν τη χρήση του για τη κατασκευή δυναμικών τυχαίων μνημών ή μικροκυματικών διηλεκτρικών εφαρμογών. Οι υψηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης δεν επιτρέπουν την ένταξή του σε ημιαγωγικές διατάξεις και τα μεγάλα ρεύματα διαρροής περιορίζουν τη χρήση λεπτότερων φιλμ.

Μετά τη δεκαετία 1940-50, άρχισαν να ανακαλύπτονται και άλλοι κρύσταλλοι με σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες, και ήδη τη δεκαετία του '60 είχαν επιβεβαιωθεί περισσότερες από 25 οικογένειες σιδηροηλεκτρικών, περισσότερα από 20 σύνθετα με περοβσκίτη και πάρα πολλά στερεά διαλύματα.

Στο θεωρητικό πεδίο, ο A. F. Devonshire ανέπτυξε μια φαινομενολογική προσέγγιση των σιδηροηλεκτρικών, στη βάση των ηλεκτρομηχανικών, δομικών και θερμικών ιδιοτήτων του BaTiO_3 το 1951 (Devonshire 1951). Συνδυάζοντας την ομάδα συμμετρίας σημείου και τις μη-γραμμικές ελαστο-διηλεκτρικές συζευγμένες ταλαντώσεις με πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές και συντελεστές ηλεκτροσυστολής, δημιουργήθηκε η θεωρία Landau-Devonshire-Ginzberg για τα σιδηροηλεκτρικά υλικά (βλ. κεφ. 3.5), η οποία αποτελεί ακόμα σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση των σιδηροηλεκτρικών υλικών. Αργότερα στο τέλος της δεκαετίας αναπτύχθηκε η θεωρία "soft mode" (βλ. παρ. 3.4). Στη κατανόηση της σιδηροηλεκτρικής συμπεριφοράς σημαντικό ρόλο έπαιξε και η ανάπτυξη διάφορων απεικονιστικών και φασματοσκοπικών μεθόδων.

Το $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ή PST έχει επίσης προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Αν και υπάρχουν προβλήματα υγείας και ζητήματα περιβαλλοντικής μόλυνσης με υλικά που περιέχουν μόλυβδο, το PST έχει συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με το BST. Είναι εύκολο να αποφύγει κανείς ρωγμές, έχει σχετικά χαμηλές απώλειες, υψηλή μεταβολή της διαπερατότητας με το εφαρμοζόμενο πεδίο και συγκριτικά χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης. Επομένως, το $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ είναι ένας ελκυστικός υποψήφιος για την αντικατάσταση του $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ σε μελλοντικές εφαρμογές.

Αλλα σιδηροηλεκτρικά υλικά που έχουν επίσης ερευνηθεί και χρησιμοποιηθεί ως σιδηροηλεκτρικές μνήμες είναι το $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) και το $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ (SBT), τα οποία όμως παρουσιάζουν χαμηλή συμβατότητα με την τεχνολογία CMOS και περιορισμένη δυνατότητα μείωσης των διαστάσεών τους. Το ζήτημα της συμβατότητας με τη τεχνολογία CMOS δυσχεραίνει την ενσωμάτωση των σιδηροηλεκτρικών από περοβσκίτη και σχετικών ηλεκτροδίων στην πλατφόρμα CMOS, και αυξάνει το κόστος παρασκευής και επεξεργασίας. Από την άλλη πλευρά, η δυσκολία μείωσης των διαστάσεων περιορίζει τη χρησιμότητα των υλικών αυτών για σιδηροηλεκτρικές μνήμες (μεγάλο μέγεθος της κυψελίδας μνήμης οδηγεί σε μικρή πυκνότητα μνήμης). Οι λύσεις σε αυτά τα προβλήματα είναι πολύ σημαντικές για τη μελλοντική ανάπτυξη των σιδηροηλεκτρικών μνημών.

Κατά τη δεκαετία του 70 ξεκίνησε εκτενής μελέτη των ηλεκτρο-οπτικών ιδιοτήτων, χημικών ατελειών και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σιδηροηλεκτρικά κεραμικά.

Κατά τη δεκαετία του 80 ξεκίνησε η χρήση σιδηροηλεκτρικών σε πυκνωτές σε ολοκληρωμένα κυκλώματα (Cross & Newnham 1987), ενώ τη δεκαετία 1990-2000 ξεκίνησαν οι προσπάθειες σμίκρυνσης και άρχισαν να μελετώνται οι επιδράσεις του μεγέθους στη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά.

Η πρώτη ανακάλυψη του σιδηροηλεκτρισμού σε Si-doped HfO_2 υπέρλεπτα φιλμ έγινε το 2011 (Börscke et al. 2011) και οδήγησε στην υπέρβαση των προβλημάτων συμβατικών περοβσκιτών που προαναφέρθηκαν. Το HfO_2 , αντιπροσωπεύοντας μια κατηγορία διπλών οξειδίων, έχει ήδη καθιερωθεί στη τεχνολογία CMOS ως διηλεκτρικό υλικό υψηλού k . Επιπλέον, ο σιδηροηλεκτρισμός μπορεί να διατηρηθεί σε ένα φιλμ HfO_2 ακόμα και αν το πάχος του μειωθεί σε λίγα nm (πρόσφατα 1nm, Cheema et al. 2020), δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για μείωση των διαστάσεων και για υψηλής πυκνότητας μνήμες FeRAM. Καθώς ενσωματώνεται σε CMOS και μπορεί εύκολα να αποκτήσει μικρές διαστάσεις, το HfO_2 και τα ανάλογα σιδηροηλεκτρικά υλικά αποτελούν ένα σημαντικό αντικείμενο έρευνας τελευταία τόσο σε ερευνητικό όσο και σε ακαδημαϊκό επίπεδο, για τη χρήση τους σε εφαρμογές σιδηροηλεκτρικές μνήμες random access (FeRAM).

2. 3 Τύποι μη πτητικών μνημών

Στις σύγχρονες ηλεκτρονικές συσκευές χρησιμοποιούνται σιδηροηλεκτρικά υλικά ως μνήμες. Συγκεκριμένα αξιοποιούνται μνήμες μη πτητικές (Non Volatile semiconductor memories - NVSM), λόγω της ικανότητας τους να αποθηκεύουν δεδομένα με τρόπο μη πτητικό, συμπαγή, όντας ανθεκτικές μηχανικά και έχοντας χαμηλή κατανάλωση ισχύος. Οι μη πτητικές μνήμες έχουν εφαρμογή στην τεχνολογία της Floating Gate (FG technology). Με βάση αυτήν την τεχνολογία, τα ηλεκτρικά φορτία αποθηκεύουν την πληροφορία, όντας ενσωματωμένα σε ένα αγωγίμο στρώμα (floating gate) πάνω από την πύλη των τρανζίστορ (field effect transistor). Ωστόσο, απαιτούνται όλο και μικρότερες διαστάσεις των συσκευών που χρησιμοποιούνται στη νανοτεχνολογία με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους και της απόδοσης τους. Σύμφωνα με το νόμο του Moore, η πυκνότητα των τρανζίστορ, τα οποία ενσωματώνονται σε ένα κύκλωμα, αυξάνει κάθε δυο με τρία χρόνια (Moore 1998). Ωστόσο, φαίνεται ότι η floating gate technology έχει φτάσει στα φυσικά της όρια (π.χ. Prall 2007). Για αυτό και σε συνδυασμό με άλλα μειονεκτήματα (Yurchuk 2015), η αξιοποίηση των NVSMs είναι απαραίτητη, για την αντικατάσταση των μνημών που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρόσφατα (Prall 2007). Διάφορα είδη μη πτητικών μνημών θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν την παρούσα τεχνολογία μνημών, μεταξύ των οποίων είναι οι charge

trapping memories, magnetic RAM, οι phase change RAM, οι resistive RAM και οι σιδηροηλεκτρικές RAM.

Χαρακτηριστικά μη πτητικών μνημών

Οι μη πτητικές μνήμες (non volatile memories - NVM) είναι ένα είδος μνήμης που αποθηκεύει την πληροφορία παρά την έλλειψη εξωτερικής τροφοδοσίας (σε αντίθεση με τις πτητικές μνήμες που χάνουν την πληροφορία όταν η πηγή τροφοδοσίας είναι απενεργοποιημένη). Οι NVMs περιλαμβάνουν μαγνητικές μνήμες (όπως μαγνητικές κασέτες), οπτικές μνήμες (όπως οπτικοί δίσκοι), και μη πτητικές μνήμες με βάση τους ημιαγωγούς (NVSMs, όπως NAND και NOR flash). Συγκεκριμένα, οι NVSMs επιτρέπουν γρήγορους χρόνους μεταφοράς πληροφορίας (access times) από και προς τον επεξεργαστή. Είναι μηχανικά ανθεκτικές και μπορούν να μεταφερθούν εύκολα (σε σχέση με τους μαγνητικούς σκληρούς δίσκους). Επιπλέον, η δυνατότητα της NOR αρχιτεκτονικής εξασφαλίζει την τυχαία πρόσβαση στις κυψέλες μνήμης, κάτι που δε συμβαίνει ηλεκτρονικά αλλά μηχανικά σε άλλα είδη μνήμης. Στα αρνητικά των NVSMs, λόγω του ηλεκτρονικού ελέγχου που εξασφαλίζουν, ανήκουν το υψηλότερο τεχνολογικό κόστος ανά bit και η σημαντικά μικρότερη αποθήκευση πληροφοριών, σε σχέση με τις μαγνητικές και τις οπτικές μνήμες. Στην κατηγορία των NVSMs ανήκουν οι mask-programmed read only memories (mask ROM), programmable read only memories (PROM), electrically programmable read only memories (EPROM), electrically erasable and programmable read only memories (EEPROM) και FLASH EEPROM. Η βάση όλων των ηλεκτρικά προγραμματιζόμενων μνημών είναι το field effect transistor με floating gate (Sze et al. 2007).

Μνήμες με βάση το HfO₂

Τα κύρια πλεονεκτήματα των μνημών με βάση το HfO₂ είναι η πλήρης συμβατότητα με τη βασική μέθοδο CMOS και οι σταθερές σιδηροηλεκτρικές ιδιότητές του σε πάχη του φιλμ από 5-30nm. Ακόμη μεγάλης σημασίας για την κατασκευή φιλμ σε πολύ μικρά πάχη είναι η μικρότερη διηλεκτρική σταθερά ~25 (για το PZT ή για το SBT είναι της τάξης του ~200-300) και μεγαλύτερο συνεκτικό πεδίο έντασης ~1MV/cm (για PZT ή για SBT ~50 kV/cm). Σε μειωμένα πάχη του σιδηροηλεκτρικού αποφεύγονται τα υψηλά πεδία αποπόλωσης και αντισταθμίζεται η απώλεια του παραθύρου μνήμης (Mikolajick et al. 2018).

Πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί επιτυχώς με βάση το σιδηροηλεκτρικό HfO₂, τόσο 1-T (one transistor) FeRAM όσο και 1-transistor-1-capacitor (1T-1C) FeRAM με τρισδιάστατους πυκνωτές, τα οποία σίγουρα θα ενισχύσουν την έρευνα και την ανάπτυξη υλικών και συσκευών με βάση το HfO₂ (Yurchuk 2015).

2.4 Εφαρμογές της σιδηροηλεκτρικής μνήμης Hf_{1-x}Zr_xO₂

Η ανακάλυψη του σιδηροηλεκτρισμού σε οξειδία με βάση το Hf- και το Zr- μπορεί να δώσει μια νέα προοπτική στις μη-πτητικές σιδηροηλεκτρικές μνήμες, οι οποίες είναι συμβατές με το Si, και να οδηγήσει στη χρήση σε τρανζίστορ χαμηλής κατανάλωσης και υψηλής απόδοσης (με steep slope switches), τα οποία έχουν ως πύλη τα σιδηροηλεκτρικά υλικά και κατασκευάστηκαν με βάση την αρνητική χωρητικότητα (Zacharaki et al. 2019, Hoffmann et al. 2016). Οι πυκνωτές (MFM-Metal-Ferroelectric-Metal, π.χ. Kim et al. 2019) με σιδηροηλεκτρικό το Hf_{1-x}Zr_xO₂ μπορούν να κατασκευαστούν σε μικρές (νάνο) διαστάσεις και είναι συμβατοί με τα CMOS

κυκλώματα, αφού μπορούν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις για χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας (O'Connor, et al. 2018) των 1T-1C(one access transistor and one storage transistor- *Gate Stack Engineering for Emerging Polarization based Non-volatile Memories*) στοιχείων μνήμης στη BEOL (Back End of Line-δεύτερο στάδιο κατασκευής των κυκλωμάτων με βάση το οποίο οι συσκευές πάνω στο υπόστρωμα διασυνδέονται με μεταλλικά καλώδια) των CMOS κυκλωμάτων. Επίσης, τα τρανζίστορ (FeFETs-Ferroelectric Field Effect Transistors) με βάση τους MFS (Metal Ferroelectric Semiconductor) πυκνωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κυκλώματα CMOS στο FEOL (Front End of Line-πρώτα στάδια κατασκευής των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, στο οποίο μεταφέρονται οι συσκευές στο υπόστρωμα). Η δυνατότητα μη κατεστρεπτικής εγγραφής σε 1T-FeFET (one transistor) κυψελίδα μνήμης επιτυγχάνεται επίσης με τα παραπάνω FeFETs. Άλλες εν δυνάμει εφαρμογές βρίσκονται στην περιοχή των νευρομορφικών συσκευών (Jerry et al. 2017, Mulaosmanovic et al. 2018) και κυκλωμάτων που λειτουργούν ως μιμητές των βιολογικών νευρώνων, ή των ηλεκτρονικών συνάψεων, λειτουργώντας ως επιταχυντές της εκπαίδευσης νευρωνικών δικτύων. Άλλες εφαρμογές για σιδηροηλεκτρικά τέτοιου τύπου είναι οι energy harvesters, electrostatic supercapacitors, electrocaloric coolers, pyroelectric sensors (Park et al 2015).

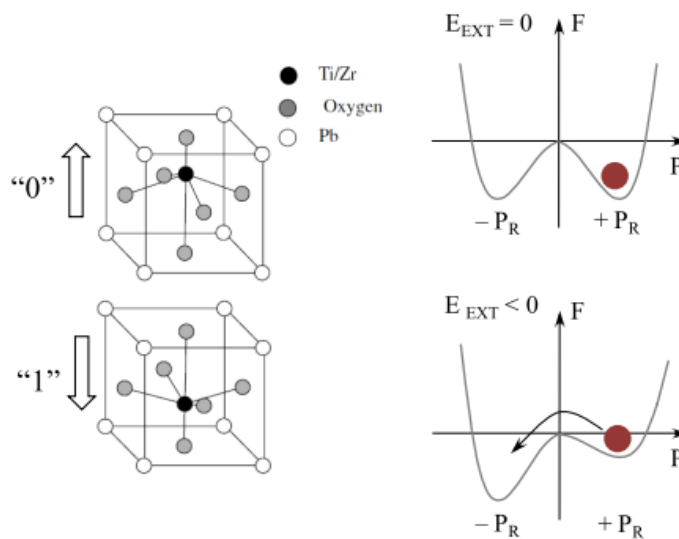
3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

3.1 Σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι

Γενικά, οι κρύσταλλοι χωρίζονται σε επτά **συστήματα Bravais** σύμφωνα με τη γεωμετρία τους και επιπλέον χωρίζονται σε 32 σημειακές ομάδες σύμφωνα με τη συμμετρία τους ως προς σημείο. Μεταξύ των 32 σημειακών ομάδων, οι 11 διαθέτουν ένα κέντρο συμμετρίας και οι υπόλοιπες 21 είναι μη-κέντρο-συμμετρικές. Οι πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι δεν έχουν κέντρο συμμετρίας. Αυτή η κατηγορία κρυστάλλων παρουσιάζει ηλεκτρική πολωσιμότητα όταν υποστεί τάση και παραμόρφωση ή με την εφαρμογή (εξωτερικού) ηλεκτρικού πεδίου. Ανάμεσα στις 21 μη κεντροσυμμετρικές σημειακές ομάδες, οι 20 είναι πιεζοηλεκτρικές ομάδες κρυστάλλων.

Η πόλωση είναι διανυσματική ποσότητα και η ύπαρξη της αυθόρμητης πόλωσης σε ένα κρύσταλλο δημιουργεί μια μοναδική κατεύθυνση, έναν άξονα, κατά τον οποίο πολώνεται όλος ο κρύσταλλος. Αυτός ο άξονας πόλωσης δεν είναι ισοδύναμος με κανέναν από τους άξονες συμμετρίας του κρυστάλλου και αποκαλείται **μοναδικός άξονας πόλωσης**. Μόνον 10 από τους 20 πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους έχουν ένα μοναδικό άξονα πόλωσης και εκδηλώνουν **αυθόρμητη πόλωση**, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Αυτές οι 10 πολικές ομάδες κρυστάλλων είναι πυροηλεκτρικοί κρύσταλλοι. Σε ένα υποσύνολο αυτών η αυθόρμητη πόλωση αναστρέφεται υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Οι κρύσταλλοι αυτοί παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης και αποκαλούνται **σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι**. Οι σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι είναι και πιεζοηλεκτρικοί (το αντίθετο δεν ισχύει). Σε ένα σιδηροηλεκτρικό κρύσταλλο, οι τοπικές κρυσταλλικές περιοχές με τον ίδιο προσανατολισμό αυθόρμητης πόλωσης αναφέρονται σαν **σιδηροηλεκτρικές περιοχές (ferroelectric domains)**, κατά αναλογία με τις περιοχές Weiss στα σιδηρομαγνητικά υλικά. Οι μεταβατικές περιοχές μεταξύ περιοχών με διαφορετικό προσανατολισμό της πόλωσης αναφέρονται σαν τοιχώματα μεταξύ περιοχών (**domain walls**).

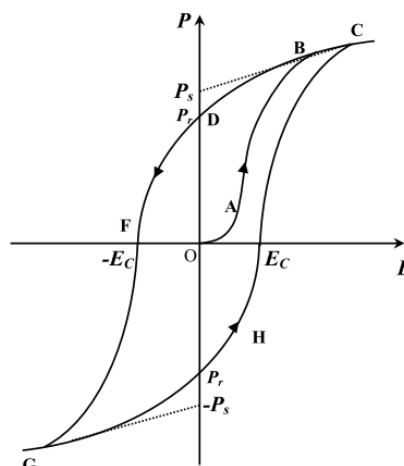
Στη σιδηροηλεκτρική φάση η μοναδιαία κυψελίδα εμφανίζει δυο καταστάσεις πόλωσης. Στο σχήμα 4 φαίνεται ένα παράδειγμα σιδηροηλεκτρικού κρυστάλλου, στον οποίο το κεντρικό ιόν (Ti^{4+} ή Zr^{4+}) μετατοπίζεται από τη κεντρική θέση είτε προς το πάνω είτε προς το κάτω ιόν οξυγόνου με αποτέλεσμα τα κέντρα των θετικών και αρνητικών ιόντων να μετατοπίζονται το ένα σχετικά με το άλλο. Η αντίστοιχη ηλεκτρική πόλωση έχει επομένως κατεύθυνση προς τα πάνω ή προς τα κάτω. Αυτές οι δυο καταστάσεις πόλωσης (που είναι θερμοδυναμικά ισοδύναμες) μπορούν να θεωρηθούν ότι αντιστοιχούν στις δυο λογικές καταστάσεις “0” and “1”. Ο σιδηροηλεκτρισμός μπορεί να περιγραφεί και θερμοδυναμικά. Οι δύο καταστάσεις πόλωσης εμφανίζονται ως ελάχιστα της συνάρτησης ελεύθερης ενέργειας Gibbs, τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους με ένα ενεργειακό φράγμα. Με την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου μειώνεται η ενεργειακή διαφορά και το ιόν μπορεί να κινηθεί από το ένα στο άλλο ενεργειακό ελάχιστο, αντιστρέφοντας τη κατεύθυνση πόλωσης (σχήμα 4).



Σχήμα 4. Στη κατάσταση «0» η ενέργεια ελαχιστοποιείται για τη μία κατεύθυνση πόλωσης, ενώ στη κατάσταση «1», όπου έχει μετατοπιστεί το κεντρικό ιόν, η ελαχιστοποίηση της ενέργειας συμβαίνει για την αντίστροφη πόλωση (Yurchuk 2015).

3.2 Ο βρόχος υστέρησης

Μία τυπική καμπύλη πόλωσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου, για ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό εμφανίζει υστέρηση (βλ. Σχήμα 5). Ο σχηματιζόμενος βρόχος υστέρησης είναι ανάλογος με το μαγνητικό βρόχο υστέρησης στα σιδηρομαγνητικά υλικά. Η σχέση πόλωσης και πεδίου είναι γραμμική για ασθενές ηλεκτρικό πεδίο (OA), όπως στα κοινά διηλεκτρικά. Με την περαιτέρω αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση αυξάνεται μη γραμμικά (AB) καθώς οι διεύθυνσεις της πόλωσης των σιδηροηλεκτρικών περιοχών ευθυγραμμίζονται με το εξωτερικό πεδίο.



Σχήμα 5: Σιδηροηλεκτρικός βρόχος υστέρησης (Hock 2004)

Τελικά, η πόλωση τείνει να εμφανίσει κορεσμό στο σημείο B, οπότε ο κρύσταλλος παρουσιάζει μια μοναδική σιδηροηλεκτρική περιοχή (BC). Όταν το πεδίο μειώνεται, ακολουθείται η διαδρομή CBD, όπου η μακροσκοπική πόλωση μειώνεται, αλλά δεν μηδενίζεται για μηδενικό πεδίο, δηλαδή έχουμε **παραμένουσα πόλωση** P_r . Η επαπτομενική επέκταση του CB τέμνει τον κατακόρυφο άξονα σε μια τιμή που αντιστοιχεί στην **αυθόρμητη πόλωση** P_s . Αυτή είναι η πόλωση ισορροπίας στην σιδηροηλεκτρική φάση. Εάν το πεδίο αναστραφεί, η πόλωση συνεχίζει να μειώνεται, χωρίς όμως να αναστραφεί (τμήμα καμπύλης DF), μέχρι το εξωτερικό πεδίο προς την αντίθετη κατεύθυνση να ξεπεράσει μια τιμή του λεγόμενου **συνεκτικού πεδίου** E_c στο σημείο F (όπου η συνολική πόλωση μηδενίζεται). Από αυτό το σημείο, η κρυσταλλική πόλωση αλλάζει κατεύθυνση. Περαιτέρω αύξηση στο πεδίο προς την αντίθετη κατεύθυνση προκαλεί κορεσμό της πόλωσης προς την αντίθετη κατεύθυνση στο G. Συνολικά το τμήμα DFG της καμπύλης δείχνει την αλλαγή της πόλωσης καθώς το πεδίο αντιστρέφεται.

Η τιμή του συνεκτικού πεδίου μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το αν μελετάται «όγκος» υλικού (bulk material) ή αν μελετάται ένα λεπτό φίλμ. Η τιμή του συνεκτικού πεδίου μπορεί να είναι και μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη για φίλμ σε σχέση με τον όγκο του σιδηροηλεκτρικού. Ακόμα στα φίλμ του σιδηροηλεκτρικού οι βρόχοι υστέρησης έχουν μεγαλύτερη κλίση και παρουσιάζουν μικρότερη παραμένουσα πόλωση σε σχέση με τον όγκο του υλικού (bulk material). Αυτός είναι και ο λόγος που η έρευνα έχει επικεντρωθεί στη μελέτη φιλμ σιδηροηλεκτρικών υλικών.

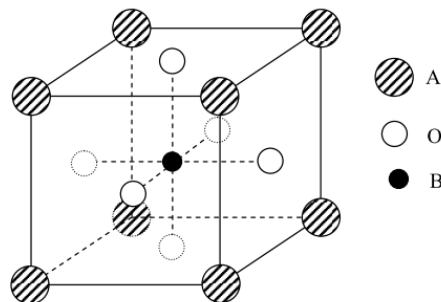
3.3 Κατηγορίες σιδηροηλεκτρικών υλικών

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά διακρίνονται σε **displacive-type** και **order-disorder type**, ανάλογα με τη φαινομενολογική τους συμπεριφορά. Αυτός είναι ένας από τους τρόπους με τους οποίους θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν τα σιδηροηλεκτρικά και έχει προταθεί αρχικά από τους Lines και Glass (1977). Άλλοι τρόποι κατηγοριοποίησης σχετίζονται με τον αριθμό των αξόνων στους οποίους μπορούν να πολωθούν, ή με την εμφάνιση ή όχι πιεζοηλεκτρικής συμπεριφοράς στην μη πολωμένη φάση.

(i) Ιοντικά (ή Displacive-type) σιδηροηλεκτρικά

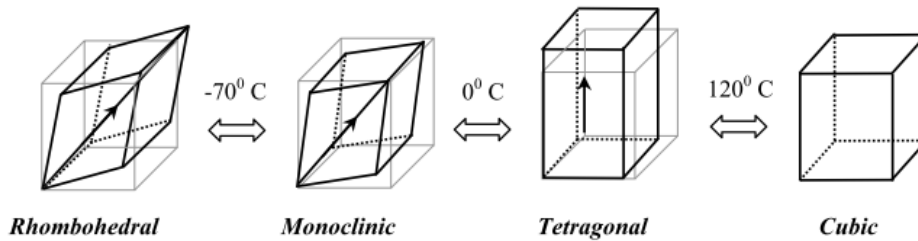
.Στα ιοντικά σιδηροηλεκτρικά τα δίπολα εμφανίζονται στη δομή στη θερμοκρασία T_c , χωρίς να υπάρχουν σε παραπάνω θερμοκρασίες, επειδή τα ιόντα κινούνται συλλογικά. Αυτό ονομάζεται ‘softening’ του οπτικού φωνονίου στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Σε μία καθαρή μετάβαση μετατόπισης (pure displacive transition) η συχνότητα του soft mode οπτικού φωνονίου μηδενίζεται στη θερμοκρασία μετάβασης T_c , ενώ τα ανιόντα και τα κατιόντα μετατοπίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, με συνέπεια την εμφάνιση διπολικής μετατόπισης (Ferroelectric Materials, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Roger Whatmore).

Ένα τέτοιο σιδηροηλεκτρικό υφίσταται αλλαγή φάσης όταν τα άτομα στον κρύσταλλο αρχίζουν να μετατοπίζονται στη θερμοκρασία μετάβασης, κάτι το οποίο οδηγεί σε αλλαγή στην κρυσταλλική συμμετρία. Οι μετατοπίσεις είναι μικρές ($\sim 0.1\text{\AA}$) Περοβσκίτες όπως το BaTiO_3 ή το PbTiO_3 , το LiNbO_3 ή το BiFeO_3 και το $\text{Ba}_2\text{Sr}_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ή το PbTaO_6 ανήκουν στην κατηγορία των displacive σιδηροηλεκτρικών. Η γενική μορφή των περοβσκιτών είναι ABO_3 (σχήμα 6). Ο πρώτος περοβσκίτης που ανακαλύφθηκε είναι ο BaTiO_3 , από τους Wul και Goldman (1946) ανεξάρτητα. Η κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη στη παραηλεκτρική φάση είναι η κυβική, με τα A άτομα στις κορυφές του κύβου, τα B άτομα στο κέντρο και με άτομα οξυγόνου στα κέντρα των πλευρών. Η όλη δομή μπορεί να θεωρηθεί ως η οκταεδρική ομάδα με οξυγόνα BO_6 κατανεμημένη σε απλή κυβική δομή, με τα άτομα A να καταλαμβάνουν τις ενδιάμεσες θέσεις. Λόγω της οκταεδρικής δομής του BO_6 , αυτός ο περοβσκίτης ονομάζεται οκταεδρικού τύπου περοβσκίτης με οξυγόνα (βλ. σχήμα 6)



Σχήμα 6. Η κυβική δομή ενός περοβσκίτη ABO_3 (σχ. από Hock 2004)

Λόγω της μετατόπισης των ιόντων B από την κεντρική τους θέση στο οκτάεδρο, εμφανίζεται αυθόρμητη πόλωση. Σε θερμοκρασία κάτω των $120\text{ }^\circ\text{C}$, το κυβικό πλέγμα αλλοιώνεται και η κυβική δομή μετατρέπεται σε τετραγωνική, στους 0°C γίνεται μετάβαση σε μονοκλινική δομή, ενώ μια δεύτερη μετάβαση λαμβάνει χώρα στους -70°C με δομική αλλαγή από την μονοκλινική στη ρομβοεδρική (βλ. σχήμα 7). Η μετάβαση από τη μια φάση στην άλλη είναι πρώτης τάξης, λόγω ασυνεχειών στη P_s (κατά τη μετάβαση από τη μια φάση στην άλλη, όπως απέδειξε για πρώτη φορά ο Merz το 1953).



Σχήμα 7. Η δομική αλλαγή φάσης στο $BaTiO_3$ (Hock 2004)

(ii) Διπολικά σιδηροηλεκτρικά (Order-Disorder Ferroelectrics)

Στα διπολικά σιδηροηλεκτρικά τα ηλεκτρικά δίπολα υπάρχουν στη δομή στην παραηλεκτρική φάση σε θερμοκρασία πάνω από την T_c (Ferroelectric Materials [Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials](#) Roger Whatmore). Στα order-disorder σιδηροηλεκτρικά, κατά την αλλαγή φάσης, εμφανίζεται αλλαγή στην κρυσταλλική συμμετρία. Αυτή συμβαίνει λόγω ανακατανομής των σωματιδίων ή των ιόντων στη θερμοκρασία μετάβασης σε ισοπίθανες θέσεις. Στη σιδηροηλεκτρική φάση έχουμε τάξη (order) ως προς τη κατανομή των P στις δύο διευθύνσεις (δηλ. κυριαρχεί ο προσανατολισμός σε μία διεύθυνση), ενώ αντίθετα στη παραηλεκτρική φάση έχουμε αταξία (disorder). Η αλλαγή φάσης σε θερμοκρασία T_c χαρακτηρίζεται ως μετάπτωση τάξης-αταξίας (Πίσσης, Ράπτης 2003). Τυπικά παραδείγματα των κρυσταλλικών order-disorder σιδηροηλεκτρικών είναι το $NaNO_2$, το KDP και το TGS.

Για παράδειγμα στο $NaNO_2$ το άζωτο έχει δύο δυνατές θέσεις ισορροπίας στη κυψελίδα, που αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικούς προσανατολισμούς της διπολικής ροπής P της κυψελίδας. Στη περίπτωση του KDP, η κατανομή των πρωτονίων στους δεσμούς υδρογόνου δε συνεισφέρει άμεσα στην αυθόρμητη πόλωση του κρυστάλλου: η αλληλεπίδραση των ιόντων K^+ και των P^{5+} με πρωτόνια είναι εκείνη που προκαλεί τη μετατόπιση των ιόντων K^+ και των P^{5+} ιόντων, που επάγει την αυθόρμητη πόλωση. Πάνω από την T_c , το πρωτόνιο τοποθετείται τυχαία στις δυο θέσεις ισορροπίας κατά μήκος του δεσμού υδρογόνου, καθώς οι δυο θέσεις ισορροπίας έχουν ενεργειακό επίπεδο που περιγράφεται από ένα συμμετρικό δυναμικό με δυο πηγάδια (symmetrical double-well potential). Κάτω από τη θερμοκρασία T_c , τα πρωτόνια παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάξη (order). Βρίσκονται περισσότερο σε μια από τις δυο θέσεις κατά μήκος του δεσμού υδρογόνου, το οποίο υποδηλώνει ότι μπορεί να βρίσκονται πιο κοντά στο πάνω ή στο κάτω άτομο οξυγόνου της ομάδας PO_4^{3-} . Η συνεισφορά των διπόλων κατά μήκος του δεσμού υδρογόνου είναι μηδενική, καθώς η πόλωση είναι κάθετη στον προσανατολισμό των διπόλων, τα οποία είναι κατά μήκος των δεσμών υδρογόνου και είναι προσδεσμεμένα στα τετράεδρα. Παρ' όλα αυτά, η κατανομή των πρωτονίων στους δεσμούς υδρογόνου επάγει την μετατόπιση των K^+ και των P^{5+} ιόντων κατά μήκος του z-άξονα σε αντίθετη κατεύθυνση και αυτό επάγει την αυθόρμητη πόλωση στον κρύσταλλο (Hock 2004).

(iii) Άλλες κατηγορίες σιδηροηλεκτρισμού

Μία άλλη κατηγορία είναι ο ηλεκτρονικός σιδηροηλεκτρισμός: Στη περίπτωση αυτή το σπάσιμο της συμμετρίας αναστροφής (space-inversion symmetry) μπορεί να οφείλεται στο σπιν, το φορτίο και τους τροχιακούς βαθμούς ελευθερίας του ηλεκτρονίου, επιτρέποντας την εμφάνιση ηλεκτρικής πόλωσης ακόμα και σε κεντροσυμμετρικούς κρυστάλλους (Yamauchi & Barone 2014). Επίσης, αναφέρουμε τα σιδηροηλεκτρικά πολυμερή, τα σιδηροελαστικά, τα μαγνητικά σιδηροηλεκτρικά και τους σιδηροηλεκτρικούς κρυστάλλους.

3. 4 Θεωρία των σιδηροηλεκτρικών μεταβάσεων φάσης

Η ανάπτυξη της φαινομενολογικής θεωρίας του σιδηροηλεκτρισμού ανάγεται στο 1940. Τότε ο Mueller (1940) πρότεινε τη φαινομενολογική θεωρία που σχετίζεται με την κατανόηση της συμπεριφοράς του άλατος Rochelle. Το **θερμοδυναμικό μοντέλο** της αλλαγής των φάσεων για ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό προτάθηκε από τους Ginzburg και Devonshire (Ihlefeld 2019) μετά την ανακάλυψη του BaTiO₃. Ο Kittel το 1951 (Kittel 1951) προχώρησε στην επέκταση της θεωρίας για να περιγράψει την αλλαγή φάσεων των αντισιδηροηλεκτρικών. Η θερμοδυναμική θεωρία της αλλαγής φάσεων των σιδηροηλεκτρικών ωρίμασε τη δεκαετία του 1950. Ωστόσο, η ανάπτυξη της μικροσκοπικής θεωρίας δεν επετεύχθη άμεσα. Ο Slater (1941) πρότεινε την πρώτη μοριακή θεωρία για τη σιδηροηλεκτρική μετάβαση του KDP. Η βασική καινοτομία προήλθε από τον Cochran (1959) και τον Anderson (1960), οι οποίοι πρότειναν ότι η αλλαγή φάσης του σιδηροηλεκτρικού θα πρέπει να γίνεται με βάση τη δυναμική του κρυστάλλου. Αργότερα, ο Cochran συστηματικά μέσω των δημοσιεύσεων του παρουσίασε τη 'Soft Mode Theory'. Η **Soft Mode Theory** αποκαλύπτει τα χαρακτηριστικά της αλλαγής φάσης του σιδηροηλεκτρικού. Η θεωρία υποδεικνύει ότι η αλλαγή φάσης στο σιδηροηλεκτρικό και στο αντισιδηροηλεκτρικό είναι μια ιδιαίτερη περίπτωση δομικής αλλαγής φάσης. Αυτή η θεωρία επιβεβαιώθηκε από πειράματα και έχει ενισχύσει την ανάπτυξη της φυσικής κατανόησης του σιδηροηλεκτρισμού.

Θεωρία του Landau-Devonshire (θερμοδυναμικό μοντέλο)

Κάθε κρύσταλλος σε θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί να προσδιορισθεί από τις τιμές παραμέτρων όπως η θερμοκρασία T , η εντροπία S , το ηλεκτρικό πεδίο E , η πόλωση P , η τάση σ και η παραμόρφωση s . Συνήθως, βρισκόμαστε σε μια κατάσταση στην οποία εφαρμόζεται στο υλικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E και ελαστική τάση σ , άρα μπορούμε να θεωρήσουμε τη πόλωση και τη παραμόρφωση ως παραμέτρους που επηρεάζουν την κατάσταση του υλικού και αποτελούν τις εξαρτημένες μεταβλητές. Από τη θερμοδυναμική γνωρίζουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια F μπορεί να γραφεί σε συνάρτηση 10 μεταβλητών (3 συνιστώσες πόλωσης, 6 συνιστώσες του ταυνοστή τάσης, και η θερμοκρασία). Επίσης, από τη θερμοδυναμική είναι γνωστό ότι μπορούμε να λάβουμε τις τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών σε θερμοδυναμική ισορροπία στο ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας. Η προσέγγιση που εφαρμόζεται είναι η ανάπτυξη της ελεύθερης ενέργειας σε δυνάμεις των εξαρτημένων μεταβλητών με άγνωστους συντελεστές. Αγνοώντας το πεδίο της παραμόρφωσης μπορούμε να γράψουμε την ελεύθερη ενέργεια σε συνάρτηση μιας συνιστώσας της πόλωσης (σαν μια απλή περίπτωση):

$$F_P = \frac{1}{2} aP^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{6} cP^6 + \dots - EP \quad (3.4.1)$$

Για τον υπολογισμό της πόλωσης, της επαγόμενης από το ηλεκτρικό πεδίο, γίνεται παραγωγή της ελεύθερης ενέργειας (για την εύρεση ελαχίστου)

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad (3.4.2)$$

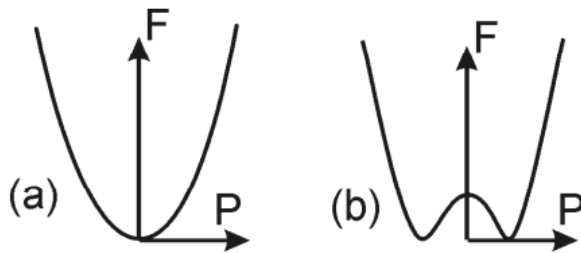
Αν στην σχέση (3.4.1) το $a, b, c > 0$, τότε το ελάχιστο είναι για $P=0$ (δηλ. παραηλεκτρική φάση) δηλ. στην αρχή των αξόνων του σχήματος 8α.

Αγνοώντας τους όρους ανώτερης τάξης προκύπτει:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = aP - E = 0 \quad (3.4.3)$$

Από την παραπάνω σχέση υπολογίζεται η διηλεκτρική επιτρεπτότητα:

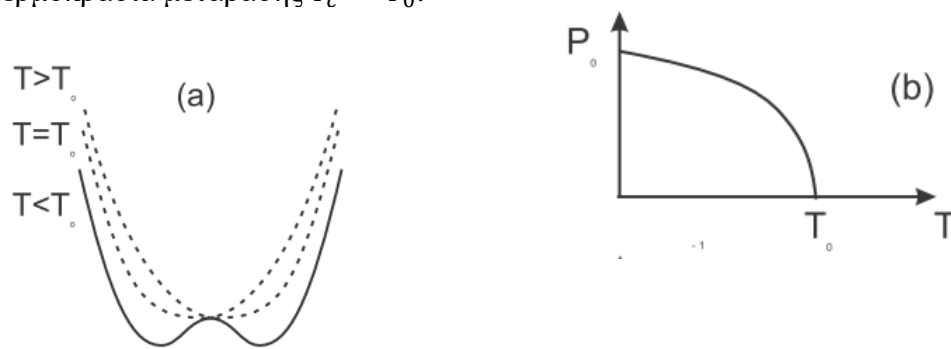
$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{1}{a} \quad (3.4.4)$$



Σχήμα 8. : Ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση της πόλωσης για (a) παραηλεκτρικό υλικό, και (b) για σιδηροηλεκτρικό υλικό (Littlewood 2002)

Αν στην σχέση (3.4.1) το $a < 0$ και τα $b, c > 0$ τότε η ελεύθερη ενέργεια θα μοιάζει, όπως στο σχήμα 8β, δηλαδή παρουσιάζει ελάχιστο για μη μηδενική τιμή της πόλωσης P . Η βασική κατάσταση έχει αυθόρμητη πόλωση και είναι σιδηροηλεκτρική.

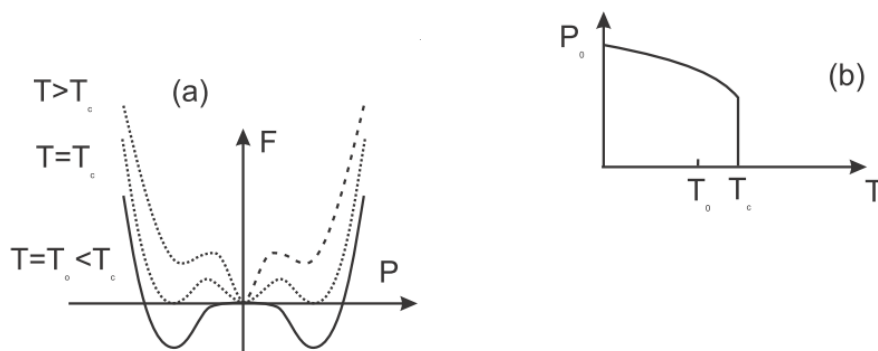
Η μετάβαση από τη μία καμπύλη του σχήματος 8 στην άλλη προκύπτει αν το a αλλάζει συνεχώς με τη θερμοκρασία και αν αλλάζει πρόσημο σε μια θερμοκρασία T_0 . Επομένως, μια απλή περιγραφή της σιδηροηλεκτρικής μετάβασης μπορεί να γίνει μέσω μιας γραμμικής σχέσης μεταξύ του a και της θερμοκρασίας. Αυτή είναι μία μετάβαση δεύτερης τάξης. Στο σχήμα 9 φαίνεται μια σιδηροηλεκτρική μετάβαση δεύτερης τάξης κατά την οποία η παράμετρος τάξης (η αυθόρμητη πόλωση) εξαφανίζεται συνεχώς στη θερμοκρασία μετάβασης $T_c = T_0$.



Σχήμα 9 Μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης. (a) Η ελεύθερη ενέργεια συναρτήσει της πόλωσης για $T > T_0$, $T = T_0$, και $T < T_0$; (b) Η αυθόρμητη πόλωση $P_0(T)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Διαφορετική είναι η κατάσταση εάν το b γίνει αρνητικό και το c παραμείνει θετικό. Με τον όρο της τέταρτης δύναμης να είναι αρνητικός, ακόμα και αν $T > T_0$, τότε και το $a > 0$, η ελεύθερη ενέργεια έχει ένα ελάχιστο σε μη μηδενικό P , καθώς η παράσταση της ελεύθερης ενέργειας είναι θετική. Καθώς, όμως, το a μειώνεται, λόγω πτώσης της θερμοκρασίας, αυτό το ελάχιστο θα πέσει κάτω από την κατάσταση με μηδενική πόλωση (μη πολωμένη κατάσταση) και θα αποτελέσει την κατάσταση που ευνοείται θερμοδυναμικά. Η θερμοκρασία, στην οποία συμβαίνει αυτό, ονομάζεται θερμοκρασία Curie T_c . Σε κάθε θερμοκρασία μεταξύ T_0 και T_c , η μη πολωμένη φάση υπάρχει ως τοπικό ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό αυτής της

μετάβασης είναι ότι η πόλωση μηδενίζεται στη θερμοκρασία T_c . Αυτός ο τύπος μετάβασης είναι μετάβαση πρώτης τάξης και είναι ασυνεχής μετάβαση (Σχήμα 10).



Σχήμα 10 Μετάβαση φάσης πρώτης τάξης. α) Η ελεύθερη ενέργεια συναρτήσεται της πόλωσης για $T > T_c$, $T = T_c$, και $T < T_c$; β) Η αυθόρμητη πόλωση $P_0(T)$ συναρτήσεται της θερμοκρασίας (Littlewood 2002).

‘Soft Mode’ και Μικροσκοπική θεωρία

Αν μειωθεί η θερμοκρασία ώστε να φτάσει στη θερμοκρασία μετάβασης, η ελεύθερη ενέργεια εμφανίζει τα δυο ελάχιστα. Σχετικά με τα φωνόνια, αποδεικνύεται ότι η πόλωση συνδέεται με το πλάτος των οπτικών φωνονίων μέσω της σχέσης:

$$P = \frac{1}{V_{cell}} (e_T^* u_{opt} + O(u_{opt}^3)),$$
 όπου e_T^* είναι το εγκάρσιο ενεργό φορτίο και $u_{opt} = u_A - u_B$ είναι το πλάτος του οπτικού φωνονίου. Στην αρμονική προσέγγιση, η συχνότητα στο $q=0$ του οπτικού φωνονίου πρέπει να εξαφανιστεί καθώς πλησιάζει το υλικό στη μετάβαση. Αυτό συμβαίνει, επειδή

$$m \frac{\partial^2 u_{opt}}{\partial t^2} = - \frac{\partial F}{\partial u_{opt}} \propto -\alpha(T) u_{opt} \quad (3.4.5)$$

και συνεπώς (βλ. εξ. 3.4.4),

$$\omega^2(q=0) \propto \alpha = \frac{1}{\chi} \quad (3.4.6)$$

(Littlewood 2002)

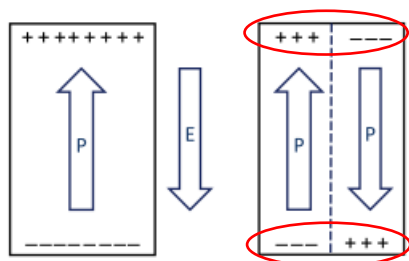
Στην περίπτωση των σιδηροηλεκτρικών οξειδίων των περοβσκιτών, η διπολική ροπή των μοναδιαίων κυψελίδων προκαλείται από αστάθεια στην πόλωση, προερχόμενη από τη ‘χαλάρωση’ (softening) του ρυθμού του εγκάρσιου οπτικού φωνονίου χαμηλότερης ενέργειας. Ο όρος softening χρησιμοποιείται για να περιγράψει το ρυθμό ταλάντωσης του φωνονίου, ο οποίος μειώνεται σε συχνότητα, καθώς το υλικό πλησιάζει τη θερμοκρασία μετάβασης. Σε μια καθαρά displacive αλλαγή φάσης, το soft mode θα έχει μηδενική συχνότητα στη θερμοκρασία μετάβασης T_c . Οι μεταβάσεις order-disorder επίσης απαιτούν σημαντική χαλάρωση του εγκάρσιου οπτικού φωνονίου χαμηλότερης ενέργειας και η συχνότητα πρέπει να μειώνεται αρκετά για να επιτρέψει τη θερμική μεταπήδηση ανάμεσα στα διαθέσιμα πηγάδια ελεύθερης ενέργειας. Στη displacive μετάβαση, όλες οι μοναδιαίες κυψελίδες του υλικού προσανατολίζονται προς μια κατεύθυνση και, λόγω μετάβασης πρώτης τάξης, εμφανίζεται αυθόρμητη πόλωση στο υλικό. Η order-disorder μετάβαση φάσης είναι δεύτερης τάξης, καθώς η πεπερασμένη πόλωση ολόκληρου του φιλμ αυξάνει συνεχώς με μείωση της

θερμοκρασίας. Η ηλεκτροστατική επίδραση των μοναδιαίων κυψελίδων (ατομικά), ώστε να προσανατολιστούν σε μια ομογενή πόλωση, απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο. Καθώς η θερμοκρασία του σιδηροηλεκτρικού τύπου order-disorder απομακρύνεται από τη θερμοκρασία T_c , η ένταση των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας μεταξύ των διπόλων αυξάνεται. Καθώς όλο και περισσότερα δίπολα προσανατολίζονται παράλληλα μεταξύ τους, η πόλωση παρατηρείται να αυξάνεται συνεχώς (Mccash 2014).

Σιδηροηλεκτρικές περιοχές (Ferroelectric Domains)

Απόρροια της φαινομενολογικής θεωρίας του σιδηροηλεκτρισμού είναι ο σχηματισμός δυο πιθανών καταστάσεων πόλωσης αντίθετου προσήμου. Συνεπώς, μπορούν να συνυπάρχουν περιοχές στον πολυκρυσταλλικό υλικό με τιμή αυθόρμητης πόλωσης ίδιου μεγέθους, αλλά με αντίθετη κατεύθυνση του προσήμου της πόλωσης. Αυτές ονομάζονται σιδηροηλεκτρικές περιοχές. Κάθε περιοχή διαχωρίζεται από τις άλλες μέσω μιας διεπιφάνειας που ονομάζεται σιδηροηλεκτρικό τοίχωμα (domain wall). Σε σιδηροηλεκτρικά που φέρουν δυο διανύσματα πόλωσης αντίθετης κατεύθυνσης, το τοίχωμα είναι καθαρά σιδηροηλεκτρικό και ονομάζεται σιδηροηλεκτρικό τοίχωμα 180° . Τέτοια σιδηροηλεκτρικά ονομάζονται μονοαξονικά σιδηροηλεκτρικά, επειδή η πόλωση έχει κατεύθυνση σε έναν κρυσταλλικό άξονα.

Οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές (domains) σχηματίζονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια. Πρέπει η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό των τοιχωμάτων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών, να είναι μικρότερη από την ενέργεια που απαιτείται για την αποφυγή του σχηματισμού τους. Τα τοιχώματα των σιδηροηλεκτρικών περιοχών έχουν προφανώς διεπιφανειακή ενέργεια. Οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές σχηματίζονται (i) για την υπέρβαση των πεδίων αποπόλωσης και (ii) για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας παραμόρφωσης (strain energy). Μετά από ψύξη ενός μονοαξονικού σιδηροηλεκτρικού, μέχρι το σημείο της μετάβασης της παραηλεκτρικής περιοχής σε σιδηροηλεκτρική, θα εμφανιστεί αυθόρμητη πόλωση. Λόγω των επιφανειακών φορτίων που επάγει η αυθόρμητη πόλωση, αναπτύσσεται αντιτιθέμενο ηλεκτρικό πεδίο στο υλικό. Για την ελαχιστοποίηση του ηλεκτρικού πεδίου, απαιτείται ουδετερότητα των φορτίων στην επιφάνεια. Με το σχηματισμό σιδηροηλεκτρικών περιοχών ηλεκτρικών πολώσεων αντίθετης κατεύθυνσης μπορεί η επιφάνεια του κρυστάλλου να γίνει ηλεκτρικά ουδέτερη και, κατά συνέπεια, το ηλεκτρικό πεδίο ελαχιστοποιείται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11. Ο τρόπος για τη μείωση της ενέργειας λόγω παραμόρφωσης είναι μέσω του σχηματισμού σιδηροελαστικών (ferroelastic) περιοχών. Όταν ένας κρύσταλλος μεταβαίνει από μια φάση υψηλής συμμετρίας σε μια πολική φάση χαμηλής συμμετρίας, θα παραμορφωθεί αυθόρμητα. Εάν ο κρύσταλλος περιοριστεί, είτε λόγω αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα, είτε λόγω τάσης κατά τη διάρκεια μιας ανομοιόμορφης ψύξης, θα σχηματίσει σιδηροελαστικές περιοχές για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας παραμόρφωσης (Ihlefeld 2019).



Σχήμα 11 (αριστερά) Σιδηροηλεκτρική περιοχή με φορτία επιφάνειας λόγω αυθόρμητης πόλωσης. Εξ αιτίας αυτών των επιφανειακών φορτίων αναπτύσσεται ένα αντίθετο ηλεκτρικό πεδίο. (δεξιά) Σιδηροηλεκτρικό με δύο περιοχές (domains) που έχουν αντίθετη πόλωση. Το συνολικό φορτίο στις απέναντι επιφάνειες (υποδεικνύονται με κόκκινο στο σχήμα) είναι μηδέν, χάρη στην δημιουργία των δύο περιοχών. (Fundamentals of Ferroelectric and Piezoelectric Properties Jon F. Ihlefeld)

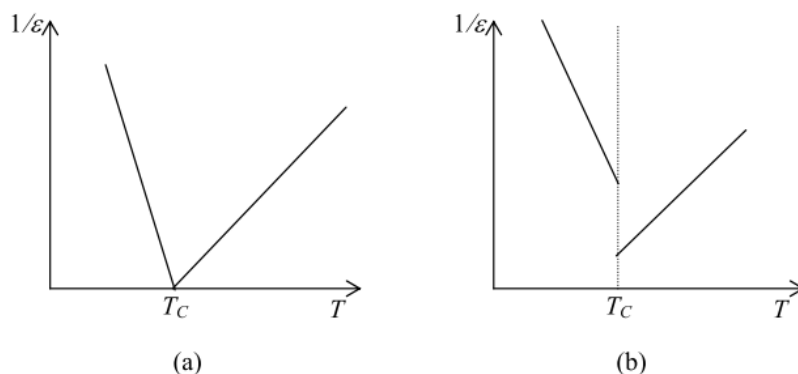
3.5 Εξάρτηση της εμφάνισης του σιδηροηλεκτρικού φαινομένου από τη θερμοκρασία

Όπως προαναφέρθηκε, ένας σιδηροηλεκτρικός κρύσταλλος είναι ένας πολικός κρύσταλλος, του οποίου η αυθόρμητη πόλωση μπορεί να βρίσκεται σε δυο ή περισσότερες κατευθύνσεις, απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Η αυθόρμητη πόλωση P_s μπορεί να αλλάξει με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, μεγαλύτερου από το συνεκτικό πεδίο. Αφού τα άτομα μετατοπίζονται στον κρύσταλλο με τη θερμοκρασία, η P_s θα εξαρτάται από αυτή. Απουσία ηλεκτρικού πεδίου, η P_s αλλάζει μη γραμμικά με τη θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία Curie, T_c . Στα κλασικά σιδηροηλεκτρικά υλικά, η αυθόρμητη πόλωση μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει και εξαφανίζεται συνεχώς ή ασυνεχώς στη θερμοκρασία Curie. Η φύση του συνεχούς ή ασυνεχούς άλματος στην αυθόρμητη πόλωση στην T_c εξαρτάται από το είδος της αλλαγής φάσης. Για αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης, η αυθόρμητη πόλωση μηδενίζεται στη θερμοκρασία T_c . Για αλλαγή φάσης πρώτης τάξης εμφανίζεται άλμα της πόλωσης πάνω από το μηδέν στη θερμοκρασία T_c (σχήμα 9β και 10β).

Στη θερμοκρασία Curie, παρατηρείται ανώμαλη συμπεριφορά της διηλεκτρικής σταθεράς (σχήμα 12). Κατά τη διεύθυνση της αυθόρμητης πόλωσης στη σιδηροηλεκτρική φάση, η εξάρτηση από τη θερμοκρασία για τη διηλεκτρική σταθερά σε χαμηλές συχνότητες δίνεται από :

$$\epsilon_r(T) = \epsilon_r(0) + \frac{C}{T-T_0} \quad (3.5.1)$$

όπου $\epsilon_r(0)$ είναι η διηλεκτρική σταθερά σε μηδενική θερμοκρασία, C η σταθερά Curie και T_0 είναι η θερμοκρασία Curie-Weiss. Για $T_c = T_0$, έχουμε αλλαγή φάσης 2^{ης} τάξης και για $T_c > T_0$ έχουμε αλλαγή φάσης 1^{ης} τάξης.



Σχήμα 12. Η μεταβολή του αντίστροφου της διηλεκτρικής σταθεράς με τη θερμοκρασία (α) για δεύτερης τάξης αλλαγή φάσης (β) για πρώτης τάξης αλλαγή φάσης (Hock 2004).

3.6. Κινητική αναστροφής της πόλωσης- Μοντέλα KAI και Nucleation NLS

Η αναστροφή της πόλωσης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες: δομικές και γεωμετρικές ιδιότητες του φιλμ όπως και οι ηλεκτρικές, θερμικές και μηχανικές παράμετροι διέγερσης (ο πολυκρυσταλλικός χαρακτήρας του φιλμ, η διάρκεια και το πλάτος του εφαρμοζόμενου πεδίου, η θερμοκρασία). Δυο είναι τα βασικά μοντέλα, τα οποία έχουν προταθεί για να εξηγήσουν το σχηματισμό των σιδηροηλεκτρικών περιοχών και την ανάπτυξη τους μέσα στο υλικό και για να συσχετίσουν τις παραπάνω διαδικασίες με τη μακροσκοπική ηλεκτρική συμπεριφορά.

Το πρώτο είναι το **μοντέλο Kolmogorov-Avrami-Isibashi (KAI)** και βασίζεται στο σχηματισμό και τη διάδοση των αντιστρέψιμων σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Orihara, et al. 1994). Το μοντέλο έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε ανόθευτους κρυστάλλους και σε καθαρά επιταξιακά φιλμ (Pešić et al. 2017). Η βασική ιδέα αυτού του μοντέλου είναι ότι οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές, οι οποίες δημιουργήθηκαν από ανεξάρτητα κέντρα δημιουργίας πυρήνων, αναπτύσσονται απεριόριστα υπό τη δράση ηλεκτρικού πεδίου (Tagantsev et al. 2002). Στα πρώτα στάδια της αναστροφής, οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές αναπτύσσονται χωρίς να αλληλοεπικαλύπτονται, έτσι ώστε ο όγκος στον οποίο αντιστρέφεται η πόλωση να προκύπτει ως το άθροισμα των επιμέρους σιδηροηλεκτρικών περιοχών (domains). Ωστόσο, όταν επικαλύπτονται οι περιοχές, το άθροισμα των περιοχών παύει να αποτελεί το σύνολο της περιοχής που αντιστρέφεται και το πρόβλημα απαιτεί περαιτέρω μαθηματική αντιμετώπιση. Το πρόβλημα με το παραπάνω μοντέλο είναι ότι δεν αποτελεί μια καλή περιγραφή της εξέλιξης των ρευμάτων αναστροφής για ένα ευρύ χρονικό διάστημα.

Λόγω ασυμβατότητας θεωρίας-πειράματος, το **δεύτερο μοντέλο** που προτάθηκε αντί του παραπάνω είναι το **NLS (nucleation-limited switching)**. Ενώ σύμφωνα με το KAI μοντέλο, ένας πυρήνας αρκεί για την αναστροφή της πόλωσης, για το NLS μοντέλο υπάρχουν πολλές περιοχές (elementary regions) στις οποίες δημιουργούνται οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές (domains) από κέντρα που υπάρχουν στις περιοχές αυτές, σε κάθε μια από τις οποίες γίνεται ανεξάρτητα η αναστροφή της πόλωσης. Το μοντέλο αυτό έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε λεπτά σιδηροηλεκτρικά φιλμ. Τελικά, το μοντέλο NLS φαίνεται να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα, σε αντίθεση με το KAI, και διαθέτει ορισμένα χαρακτηριστικά, μεταξύ των οποίων είναι τα παρακάτω: α) το φιλμ θεωρείται άθροισμα των περιοχών, β) η αναστροφή της πόλωσης μιας περιοχής συμβαίνει όταν δημιουργηθεί μια σιδηροηλεκτρική περιοχή (domain) με ανάστροφη πόλωση στην ευρύτερη περιοχή (region), γ) ο χρόνος που απαιτείται για αναστροφή της πόλωσης, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να συμπληρωθεί η ευρύτερη περιοχή με τη σιδηροηλεκτρική περιοχή (domain), η οποία επεκτείνεται, είναι αμελητέος σε σχέση με το χρόνο αναμονής για τη δημιουργία της πρώτης σιδηροηλεκτρικής περιοχής, δ) η κατανομή των χρόνων αναμονής για το σύνολο των ευρύτερων περιοχών είναι απαλή και εκθετικά ευρεία, καλύπτοντας πολλές δεκάδες.

Συνολικά, από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, όπως και από τη συμφωνία των βασικών υποθέσεων του μοντέλου NLS με τη φυσική κατάσταση των σιδηροηλεκτρικών λεπτών φιλμ, συμπεραίνουμε ότι η κινητική της αναστροφής της πόλωσης σε αυτά τα συστήματα κυριαρχείται από τη στατιστική της δημιουργίας σιδηροηλεκτρικών περιοχών παρά από τη στατιστική της συγχώνευσης των σιδηροηλεκτρικών περιοχών που προτείνεται από το μοντέλο KAI.

Μια κεφαλαιώδης διαφορά μεταξύ των δυο μοντέλων είναι ότι η κινητική της αναστροφής της πόλωσης μέσω του σχηματισμού σιδηροηλεκτρικών περιοχών είναι ευαίσθητη στην τοπική αλλαγή των παραμέτρων του συστήματος ενώ το μοντέλο ΚΑΙ ασχολείται με τη μακροσκοπική κίνηση των τοιχωμάτων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών, η οποία παίρνει τη μέση τιμή αυτών των αλλαγών. Συνεπώς, το μοντέλο NLS προβλέπει ότι η ανταπόκριση στην αλλαγή της πόλωσης ελέγχεται από μια κατανομή χρόνων αναμονής (waiting-relaxation times) ενώ το μοντέλο ΚΑΙ προβλέπει ότι η κινητική της αναστροφής της πόλωσης έχει μοναδικό χρόνο αναμονής. Άρα, με το μοντέλο NLS μπορεί να γίνει έλεγχος της κινητικής αναστροφής της πόλωσης σε PZT και σιδηροηλεκτρικά φιλμ HfO_2 (Gong 2018), εξασφαλίζοντας ένα ευρύ φάσμα χρόνων αναστροφής της πόλωσης και εφαρμοζόμενων τάσεων. Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι οι περιοχές με αντεστραμμένη πόλωση είναι παρόμοιες σε μέγεθος και μορφή με τις κρυσταλλικές περιοχές (grains). **Αυτό υποδεικνύει ότι τα όρια των κρυσταλλικών περιοχών μπορεί να δράσουν ως εμπόδιο για τη διάδοση των περιοχών με αντεστραμμένη πόλωση.** Ωστόσο, φαίνεται ότι η δημιουργία των περιοχών με αντεστραμμένη πόλωση γίνεται στα όρια των κρυσταλλικών περιοχών και έτσι συνεπάγεται ότι τα όρια των κρυσταλλικών περιοχών μπορεί να ευνοούν τη δημιουργία σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Stolichnov et al. 2005).

3.6.1 Περιορισμοί του NLS

Η εφαρμογή του μοντέλου NLS σε περοβσκίτες έχει ορισμένους περιορισμούς στην εφαρμογή του. Μετά από λεπτομερή ανάλυση προκύπτει ότι η ισχύς του NLS περιορίζεται από ένα ανώτερο όριο στην τάση αλλά και ένα κατώτερο όριο στη θερμοκρασία, δηλ. η εφαρμογή του NLS δεν είναι καθολική (Stolichnov et al. 2003). Με εφαρμογή υψηλών τάσεων, το ενεργειακό φράγμα δεν εμποδίζει τη γρήγορη δημιουργία των σιδηροηλεκτρικών περιοχών, επειδή είναι αμελητέο, με συνέπεια η ταχύτητα αναστροφής να μην περιορίζεται από το ρυθμό δημιουργίας των σιδηροηλεκτρικών περιοχών, αλλά από εσωτερικούς παράγοντες όπως η συχνότητα του soft-mode ή από εξωτερικούς παράγοντες όπως η RC σταθερά του κυκλώματος. Επιπλέον, ο ρυθμός της κίνησης των συνόρων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών μειώνεται εκθετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας, με συνέπεια σε χαμηλές θερμοκρασίες να πρέπει να εξετασθεί η συνεισφορά της ανάπτυξης των σιδηροηλεκτρικών περιοχών στην ταχύτητα αναστροφής της πόλωσης (η ταχύτητα αναστροφής της πόλωσης δεν είναι αμελητέα σε σχέση με την ταχύτητα δημιουργίας των σιδηροηλεκτρικών περιοχών). Για την περίπτωση χαμηλής θερμοκρασίας αναστροφής της πόλωσης, αυτή (η αναστροφή) γίνεται σε μεγάλους χρόνους, όπως προβλέπεται από το μηχανισμό ενεργοποίησης με τη θερμοκρασία. Σε κάθε ανεξάρτητη περιοχή, η οποία αντιστρέφεται, η δημιουργία των σιδηροηλεκτρικών περιοχών μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο εάν η εφαρμοζόμενη τάση φθάσει σε μια κρίσιμη τιμή, αρκετά υψηλή για να περιορίσει σχεδόν πλήρως το φράγμα δυναμικού της δημιουργίας των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Στην τελευταία περίπτωση, η δημιουργία των σιδηροηλεκτρικών περιοχών γίνεται με πολύ υψηλό ρυθμό σε σχέση με το soft mode frequency και έτσι δε θεωρείται αμελητέα η ταχύτητα αναστροφής σε σχέση με την ταχύτητα δημιουργίας των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Συμπερασματικά, η κινητική της αναστροφής της πόλωσης σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ διαφορετική από την κινητική της αναστροφής της πόλωσης σε θερμοκρασία δωματίου (RT). Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η αναστροφή της πόλωσης γίνεται με βάση το μοντέλο της κίνησης των σιδηροηλεκτρικών τοιχωμάτων. Αυτές οι ιδιότητες είναι πολύ σημαντικές για τις σιδηροηλεκτρικές μνήμες.

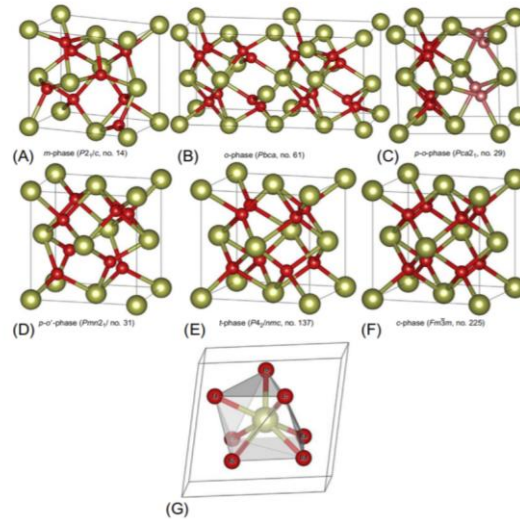
4. ΣΙΔΗΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΜΕΝΙΩΝ HfO₂ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ

Η εξάρτηση υστέρησης μεταξύ πόλωσης και ηλεκτρικού πεδίου είναι απαραίτητη συνθήκη για πραγματικά σιδηροηλεκτρικά υλικά. Φαινόμενα όπως η επιφανειακή πόλωση, τα φαινόμενα παγίδευσης και αποπαγίδευσης (trapping, de-trapping phenomena) στα ηλεκτρόδια (Schottky-like electrodes) και τα ρεύματα διαρροής, μπορούν να επηρεάσουν το βρόχο υστέρησης. Επίσης, ο τρόπος παρασκευής του φιλμ μπορεί να επηρεάσει την σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του.

Το HfO₂ χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία τήξης (~2800°C) και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (1.5W/mK). Έχει μελετηθεί ως διηλεκτρικό υψηλού k. Η μελέτη των διηλεκτρικών και άλλων ιδιοτήτων του σιδηροηλεκτρικού HfO₂ και η μελέτη των μηχανισμών που εξηγούν αυτές τις ιδιότητες οδηγούν στην κατανόηση των κρυσταλλικών δομών του και των φάσεων ισορροπίας των οξειδίων μετάλλου HfO₂.

Δομή του HfO₂

Το HfO₂ έχει κρυσταλλική δομή τύπου CaF₂ (cubic fluorite crystal structure) που αποτελείται από κατιόντα Hf⁴⁺, τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές και τα μέσα των ακμών, και ανιόντα O²⁻, τα οποία βρίσκονται σε ενδιάμεσες θέσεις. Η μονοκλινική δομή του fluorite-type crystal είναι πολυμορφική αλλοίωση της κυβικής δομής του κρυσταλλικού CaF₂ και αποτελείται από επτά άτομα οξυγόνου, από τα οποία τα τέσσερα βρίσκονται στη βάση του κύβου, το ένα ανιόν οξυγόνου βρίσκεται στην πάνω κορυφή και τα δυο ανιόντα οξυγόνου βρίσκονται στα μέσα των κύβων. Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι το είδος του δεσμού που εξηγεί μερικώς την ύπαρξη επτά ατόμων οξυγόνου στη μονοκλινική φάση του HfO₂. Επειδή τα 4f τροχιακά είναι μέσα στα 5s και 5p πλήρως συμπληρωμένα τροχιακά, τα 4f τροχιακά είναι τοποθετημένα κοντά στον πυρήνα και θωρακίζονται ανεπαρκώς από την ελκτική δύναμη του πυρήνα. Συνεπώς, η αύξηση του πυρηνικού φορτίου οδηγεί σε μείωση της ατομικής ακτίνας λόγω της μη αύξησης του αριθμού των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων (lanthanide contraction). Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το ZrO₂ το οποίο έχει παρόμοια κρυσταλλική δομή. Όμως το Hf⁴⁺ και το οξυγόνο O²⁻ έχουν μικρότερη απόσταση μεταξύ τους στη μονοκλινική φάση σε σχέση με το Zr⁴⁺ και το O²⁻ στο ZrO₂, λόγω του φαινομένου του lanthanide contraction που περιγράφηκε πιο πάνω (Johnson, Jones 2019).



Σχήμα 13 Έξι κρυσταλλικές δομές του HfO_2 . (G) Η κατανομή των οξυγόνων γύρω από το Hf^{4+} στη μονοκλινική κρυσταλλική δομή του HfO_2 (McCullough & Trueblood, 1959).

Άλλες φάσεις στο HfO_2 είναι η τετραγωνική και η κυβική φάση (Σχήμα 13). Η μετάβαση σε υψηλή θερμοκρασία από μονοκλινική σε μια τετραγωνική δομή είναι μια μαρτενσιτική αλλαγή φάσης και λαμβάνει χώρα σε πεπερασμένο εύρος θερμοκρασιών. Η μαρτενσιτική αλλαγή φάσης είναι μια αλλαγή στην κρυσταλλική δομή (αλλαγή φάσης) που γίνεται χωρίς διάχυση (diffusionless). Περιλαμβάνει την ταυτόχρονη και συλλογική κίνηση των ατόμων σε αποστάσεις μικρότερες της ατομικής διαμέτρου με συνέπεια τη μακροσκοπική αλλαγή του σχήματος της περιοχής που μετασχηματίζεται. Αυτή η αλλαγή φάσης γίνεται χωρίς διάχυση και πραγματοποιείται με τη μετακίνηση ολισθηρών διεπιφανειών. Αυτές οι διεπιφάνειες συντίθενται από ατέλειες, η ολίσθηση των οποίων προκαλεί τη μετακίνηση των διεπιφανειών χωρίς να συμβαίνει διάχυση των ατόμων. Χωρίς τη διάχυση επιτυγχάνεται η μεγάλη ταχύτητα μετάβασης στη νέα φάση. Επίσης, είναι μια διαδικασία η οποία πραγματοποιείται με τη βοήθεια τάσης (Floratos & Goulas). Η μετάβαση από μονοκλινική σε τετραγωνική φάση γίνεται με αύξηση της πυκνότητας κατά 3.4%.

Σε υψηλές θερμοκρασίες εντοπίζεται η κυβική φάση από την οποία με ψύξη καταλήγουμε στην τετραγωνική και τελικά στη μονοκλινική φάση. Κάτω από πίεση, πολλαπλές φάσεις προκύπτουν. Με αύξηση της πίεσης, προκύπτουν κατά σειρά η μονοκλινική, οι δύο διαφορετικές ορθορομβικές, και μετά η τετραγωνική. Από μετρήσεις scanning electron microscopy (SEM) αποδεικνύεται ότι η Pca2_1 (περιγράφει πιθανά την οI φάση) είναι η καλύτερη απεικόνιση της δομής του HfO_2 για πολλά σιδηροηλεκτρικά και λεπτά φιλμ. Το HfO_2 είναι στη μονοκλινική φάση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ωστόσο, με αλλαγή του μεγέθους του σωματιδίου μπορεί να σταθεροποιηθεί μια φάση. Το HfO_2 μπορεί στην άμορφη του κατάσταση με μεγάλη επιφάνεια να σταθεροποιήσει την τετραγωνική του φάση στους 870°C .

Τα οξείδια HfO_2 και τα ZrO_2 έχουν παρόμοια κρυσταλλική δομή ενώ η συμφωνία των ατομικών ακτίνων και του σθένους οδηγούν σε ένα συνεχές στερεό διάλυμα σε μονοκλινική φάση τύπου φθορίτη. Η σειρά με την οποία γίνονται οι αλλαγές φάσεων υπό συνθήκες υψηλής πίεσης στο $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ είναι αντίστοιχη με τη σειρά με την οποία γίνονται στην περίπτωση του HfO_2 (Johnson, Jones 2019).

4. 1 Διηλεκτρικές ιδιότητες του HfO₂

Για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως διηλεκτρικό πύλης (gate dielectric) πρέπει να διαθέτει ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, μεγάλο ενεργειακό χάσμα και θερμική σταθερότητα στις αντιδράσεις. Η διηλεκτρική μετατόπιση που συμβαίνει μέσα στον πυκνωτή παράγει πυκνότητα φορτίου D (C/cm²), που είναι άμεσα εξαρτημένη από το ηλεκτρικό πεδίο μέσω της σχέσης :

$$D = \epsilon E \quad (4.1.1)$$

όπου ϵ είναι η διηλεκτρική επιδεκτικότητα στο υλικό. Ο λόγος $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ (4.1.2) είναι η σχετική διηλεκτρική επιδεκτικότητα και δείχνει το βαθμό της χωρητικότητας στον πυκνωτή με το διηλεκτρικό αντί με κενό. Το HfO₂ έχει ένα μεσαίου μεγέθους ενεργειακό χάσμα και διηλεκτρική σταθερά. Τα παραπάνω καθιστούν το HfO₂ ένα καταλληλότερο διηλεκτρικό πύλης σε σχέση με το SiO₂. Η διηλεκτρική σταθερά για το άμορφο HfO₂ είναι 20.

Πίνακας 1 Πίνακας ιδιοτήτων του HfO₂ (Johnson & Jones 2019)

Properties	Value
Dielectric constant	16 (M), 70 (T), 29 (C)
Density (g/cm ³)	9.68 (m), 10.01 (t), 10.30 (c)
Young's Modulus	200–250 GPa
Poisson's ratio	0.25–0.309
Coefficient of thermal expansion (m) ($\times 10^6/^\circ\text{C}$)	9.34 (a), 2.98 (b), 13.10 (c)

4. 2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά φιλμ

Οι δυο φάσεις, οι οποίες είναι κυρίως γνωστές σε bulk υλικό σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι η μονοκλινική φάση για HfO₂ και για ZrO₂ και η τετραγωνική/κυβική φάση για HfO₂ με doping και λεπτά φιλμ ZrO₂. Οι δυο αυτές είναι κεντροσυμμετρικές και συνεπώς μη πολικές. Η ορθορομβική φάση Pca2₁ βρίσκεται στο όριο μεταξύ των δυο αυτών φάσεων και είναι μετασταθής (εντοπίστηκε πρώτη φορά από το Börske et al. το 2011). Η σταθεροποίηση της μετασταθούς-ορθορομβικής φάσης σε λεπτά φιλμ HZO έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένων μελετών. Οι παράγοντες που έχει βρεθεί ότι παίζουν ρόλο στη σταθεροποίηση αυτή είναι η ύπαρξη προσμίξεων, η έλλειψη κενών οξυγόνου, η επιφανειακή/διεπιφανειακή ενέργεια (που σχετίζεται με το πάχος του υμενίου), η ενέργεια των κρυσταλλικών περιοχών (grains), η θερμοκρασία, το ηλεκτρικό πεδίο και η τάση (stress). Εκτός από τους παράγοντες αυτούς σημαντικό ρόλο μπορούν να παίζουν τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια και ο ακριβής τρόπος επεξεργασίας (θερμοκρασία ανόπτησης κλπ).

4.2.1 Η επίδραση του σχετικού ποσοστού Zr σε φιλμ HZO

Με αύξηση της συγκέντρωσης του doping, η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση αλλάζει από μονοκλινική σε ορθορομβική και σε τετραγωνική ή κυβική φάση. Για ντομπάρισμα με στοιχείο μικρότερης ατομικής ακτίνας του Hf, η τετραγωνική φάση σχηματίζεται με τη βοήθεια πεδίου, για ντομπάρισμα υψηλής συγκέντρωσης. Για στοιχεία, τα οποία είναι μεγαλύτερα (ατομική ακτίνα) από το Hf και με τα οποία το ντομπάρισμα έγινε σε επαρκώς μεγάλη συγκέντρωση, μπορεί να σχηματιστεί η κυβική φάση. Μεγάλη παραμένουσα πόλωση, P_r , μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλο είδος dopant (Park et al. 2019). Ανάμεσα στα dopants υποψήφια για προσθήκη σε φιλμ HfO₂, ως καταλληλότερο διακρίνεται το Zr. Πρώτον, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του Hf και του Zr είναι παρόμοιες. Για την παραγωγή ομογενούς και εύκολου στην κατασκευή φιλμ, η κατάλληλη αναλογία είναι η 1:1 για τα άτομα του Hf και του Zr., οπότε επιτυγχάνεται ευστάθεια και μέγιστη σιδηροηλεκτρική πόλωση. Εάν χρησιμοποιηθεί άλλο dopant, διαφορετικό από το Zr, απαιτείται κατεργασία σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία για τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης και για την εμφάνιση των σιδηροηλεκτρικών ιδιοτήτων. Με αύξηση του ποσοστού του Zr στη σύνθεση Hf και Zr, η διηλεκτρική σταθερά του πυκνωτή αυξάνει. Έχει παρατηρηθεί ότι τα φιλμ με μεγάλο ποσοστό σε Hf παρουσιάζουν κυρίως την μονοκλινική φάση και τα φιλμ με μεγάλο ποσοστό σε Zr παρουσιάζουν ως κυρίαρχη την τετραγωνική. Σε περιπτώσεις πυκνωτών με διάταξη TiN/Hf_{1-x}Zr_xO₂/TiN με x από 0 σε 1, η σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά των πυκνωτών εμφανίζεται για x από 0.3 έως 0.5 και η αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά εμφανίζεται για x από 0.7 σε 1. (Kim et al. 2018).

4.2.2 Επίδραση των ηλεκτροδίων στις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες του φιλμ

Η επιλογή των κατάλληλων ηλεκτροδίων και της κατάλληλης τεχνικής εναπόθεσης είναι εξαιρετικά σημαντική, επειδή μπορεί να επηρεάσει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των συσκευών (Park et al. 2019b). Ηλεκτρικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα των ρευμάτων διαρροής, τα χαρακτηριστικά των ηλεκτρικών πεδίων και το imprint, μπορούν να επηρεαστούν από το υλικό του μεταλλικού ηλεκτροδίου και από τη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και διηλεκτρικού στρώματος (Jeon et al. 2014, W. Y. Park 2010). Η διαφορά των έργων εξόδου των ηλεκτροδίων, ως γνωστόν, μπορεί να έχει ένα αποτύπωμα (imprint) στο διηλεκτρικό πυκνωτή ή σε τρανζίστορ μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού (M. Pešić et al. 2016). Το ηλεκτρόδιο μπορεί να επιδράσει και στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του διηλεκτρικού στρώματος (Schroeder et al. 2009, Weinreich et al. 2009, 2013).

Το κάτω ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσεται το διηλεκτρικό φιλμ. Το διηλεκτρικό στρώμα αποκτά κρυσταλλική μορφή πάνω στο κάτω ηλεκτρόδιο, μετά από διαδοχικές ανοπτήσεις. Έτσι, το κάτω ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως στρώμα για πυρηνοποίηση. Οι παράμετροι του πλέγματος του κάτω ηλεκτροδίου μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη του φιλμ που εναποτίθεται.

Το πάνω ηλεκτρόδιο και η τεχνική εναπόθεσης επιδρούν επίσης στις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες του φιλμ (Park et al. 2019b). Το πάνω ηλεκτρόδιο εναποτίθεται σε ήδη υπάρχοντα διηλεκτρικά στρώματα. Σε αντίθεση με το κάτω ηλεκτρόδιο, το πάνω ηλεκτρόδιο δεν επηρεάζει τον τρόπο ανάπτυξης του διηλεκτρικού στρώματος. Ωστόσο, οι συνθήκες εναπόθεσης του πάνω ηλεκτροδίου επηρεάζουν το διηλεκτρικό στρώμα, το κάτω ηλεκτρόδιο και το ίδιο το πάνω ηλεκτρόδιο. Μέχρι τώρα νιτρίδια μετάλλων (TiN, TaN) έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδια για σιδηροηλεκτρικά φιλμ τύπου φθορίτη. Για ηλεκτρόδια από ημιαγωγό, τα ντομπαραρισμένα φιλμ από HfO₂ δείχνουν

σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά παρόμοια σε σχέση με τη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, όταν ο σχηματισμός του διεπιφανειακού στρώματος είναι επαρκώς συμπιεσμένος (Park et al. 2019b).

Κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, μηχανική τάση μπορεί να εφαρμοστεί στο HZO φιλμ, το οποίο βρίσκεται μεταξύ του πάνω και του κάτω ηλεκτροδίου. Έχει βρεθεί ερευνητικά ότι το είδος του ηλεκτροδίου επηρεάζει τον προσανατολισμό και το μέγεθος των κρυσταλλικών περιοχών των HZO φιλμ. Μέσω της εφαρμογής μηχανικής τάσης στο HZO φιλμ, σταθεροποιείται η ορθορομβική φάση, δηλ. η σιδηροηλεκτρική φάση. Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι απαιτείται η παρουσία ενός πάνω TiN ηλεκτροδίου με πάχος τουλάχιστον 90nm για την επίτευξη μεγάλου $2P_r$. Με αύξηση του πάχους του ηλεκτροδίου, αυξάνει το ποσοστό της ορθορομβικής φάσης. Για τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης, πραγματοποιείται κατεργασία της ανόπτησης μετά την εναπόθεση του πάνω ηλεκτροδίου. Ο πυκνωτής με δυο TiN ηλεκτρόδια έχει αναφερθεί ότι ως η καλύτερη δομή για απόκτηση μεγάλης σιδηροηλεκτρικής πόλωσης (Park et al. 2019b). Τα TiN ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φράγμος ενάντια στη διάχυση του υδρογόνου, το οποίο διαχέεται λόγω forming gas annealing.

Τα ηλεκτρόδια TiN είναι τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια για σιδηροηλεκτρικό φιλμ με βάση το HfO_2 (Hoffmann et al. 2015). Έχει αναφερθεί ότι το ηλεκτρόδιο TiN (capping layer) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μηχανικός περιορισμός, απαραίτητος για να εμποδίσει την επέκταση του όγκου και την εμφάνιση της μοναδιαίας κυψελίδας της μονοκλινικής φάσης. Με τη μηχανική συμπίεση του φιλμ εμποδίζεται η εμφάνιση της μη σιδηροηλεκτρικής φάσης (Böscke et al. 2011). Ο μηχανισμός περιορισμού του φιλμ από το ηλεκτρόδιο είναι μέσω του περιορισμού της διάχυσης των ιόντων στην επιφάνεια του φιλμ κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, η οποία θα ήταν απαραίτητη για το σχηματισμό της m-φάσης. Η παρουσία του TiN αποδείχθηκε πειραματικά απαραίτητη για τη βελτίωση της σιδηροηλεκτρικής συμπεριφοράς του φιλμ, όταν το ηλεκτρόδιο TiN είχε τοποθετηθεί, πριν γίνει η κρυστάλλωση του φιλμ με τη διαδικασία της ανόπτησης.

Κατά τη διαδικασία ανόπτησης παράγεται υδρογόνο, το οποίο ενσωματώνεται στο φιλμ και υποβαθμίζει τις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητές του. Πάντως το HZO επηρεάζεται λιγότερο από το φαινόμενο αυτό σε σχέση με άλλα υλικά (Park et al. 2013). Σε κάθε περίπτωση, το ηλεκτρόδιο TiN μπορεί να λειτουργήσει ως φράγμα κατά της ενσωμάτωσης του υδρογόνου. Συνολικά, τα ηλεκτρόδια TiN και πιθανά TaN βελτιώνουν τις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες των φιλμ με βάση το HfO_2 , ιδιαίτερα όταν η κρυστάλλωση πραγματοποιείται στις θερμοκρασίες 800-1000°C. (Sang et al. 2015, Hoffmann et al. 2015).

Συμπερασματικά, τα φιλμ με βάση το HfO_2 , τα οποία έχουν πάνω και κάτω ηλεκτρόδια από TiN, εμφανίζονται ως οι καταλληλότερες δομές για εφαρμογές, καθώς το TiN λειτουργεί ως φράγμα στην ενσωμάτωση υδρογόνου, λόγω της συμβατότητάς του με το πυρίτιο και λόγω του ότι είναι οικονομικά συμφέρον.

Χρήση Γερμανίου ως υπόστρωμα (κάτω ηλεκτρόδιο):

Το Ge σχηματίζει καθαρές, αιχμηρές επιφάνειες σε ατομική κλίμακα (Dimoulas et al. 2005). Η καθαρή επιφάνεια είναι απόρροια της εύκολης διάσπασης του οξειδίου GeO_x , το οποίο βρίσκεται στη διεπιφάνεια, σε μεσαίες θερμοκρασίες ανόπτησης. Επομένως, η διεπιφάνεια είναι κρυσταλλική δίχως οξείδιο. Το τελευταίο χαρακτηριστικό

συμβάλλει στη βελτίωση της διηλεκτρικής αντοχής και στο εύρος του παράθυρου μνήμης των FeFETs (Ni et al. 2018). Το Ge είναι ημιαγωγός μικρού χάσματος. Κατά συνέπεια, διαθέτει πλήθος ελεύθερων φορέων, οι οποίοι μπορούν να εξουδετερώσουν τα φορτία πόλωσης και να σταθεροποιήσουν τις περιοχές που είναι σιδηροηλεκτρικές με MFS δομές. Ο μικρός συντελεστής θερμικής διαστολής του Ge (Goh & Jeon 2018) και η μεγάλη διαφορά του από το συντελεστή θερμικής διαστολής του $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ οδηγούν στη δημιουργία μεγάλης παραμένουσας παραμόρφωσης. Αυτή η διατμητική παραμόρφωση συμπιέζει τη μονοκλινική ή την τετραγωνική φάση και ευνοεί τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης. Συγκεκριμένα, η αιτία της μετάβασης από μια μη σιδηροηλεκτρική τετραγωνική φάση σε μια σιδηροηλεκτρική ορθορομβική φάση αποδίδεται στην επιμήκυνση του c-άξονα της τετραγωνικής φάσης λόγω της μεγάλης επίπεδης διατμητικής παραμόρφωσης (Park et al. 2014, Kim et al. 2017). Το Ge ως υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές όπως Ge FinFETs με σιδηροηλεκτρικές πύλες $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ για NCFET (Su et al. 2017), για Y-doped HfO_2 και $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ σε Ge για FTJs (Goh & Jeon 2018).

4.2.3 Επίδραση του πάχους του φιλμ στις ιδιότητες του σιδηροηλεκτρικού – επιφανειακή/διεπιφανειακή ενέργεια

Όλες οι πειραματικές μετρήσεις (π.χ. Batra 2018) έχουν δείξει ότι η εμφάνιση σιδηροηλεκτρισμού σε οξειδία του Hf-Zr περιορίζεται σε λεπτά υμένια (είτε επιταξιακά, είτε πολυκρυσταλλικά), τα οποία εμφανίζουν μεγάλο λόγο επιφάνειας (και διεπιφάνειας) – όγκου. Επίσης, οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει μονοτονική μείωση της αυθόρμητης πόλωσης με την αύξηση του πάχους του υμενίου (π.χ. Reyes-Lillo et al. 2014, Yurchuk 2015), ενώ υπάρχει μία κρίσιμη τιμή για το πάχος του υμενίου (~20nm) πάνω από την οποία εξαφανίζεται η σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά (Park et al. 2015). Αυτή η συμπεριφορά φαίνεται ότι οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού της μονοκλινικής φάσης με την αύξηση του πάχους του υμενίου (ή του grain size). Π.χ. σύμφωνα με τη Yurchuk (2015) τα μεγαλύτερα σε πάχος φιλμ κρυσταλλώνονται κατά την εναπόθεση, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού της μονοκλινικής φάσης. Αυτό παρατηρήθηκε και από τους Park et al. για φιλμ με πάχη 5.5-25nm.

Γενικά, η θερμοδυναμική σταθερότητα της ο-φάσης επηρεάζεται από την επιφανειακή/διεπιφανειακή ενέργεια. Η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλικών περιοχών μπορεί να σταθεροποιήσει τη μετασταθή ορθορομβική φάση, της οποίας η επιφανειακή ενέργεια και η ενέργεια των συνόρων των κρυσταλλικών περιοχών είναι μικρότερη (μέσω της αύξησης της επιφάνειας των συνόρων των κρυσταλλικών περιοχών) από την ενέργεια της m-φάσης σε θερμοκρασία δωματίου (Kim et al. 2016). Επομένως, η επίδραση της επιφανειακής/διεπιφανειακής ενέργειας στις ηλεκτρικές ιδιότητες και στις δομικές ιδιότητες του σιδηροηλεκτρικού τύπου φθορίτη θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, ιδίως στην περίπτωση του HZO.

Ωστόσο, η σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης σε μικρά πάχη υμενίων δεν είναι μόνο αποτέλεσμα της επίδρασης της συνεισφοράς της επιφανειακής ενέργειας, αλλά οφείλεται και στη συνέργεια άλλων παραγόντων. Για παράδειγμα με την αύξηση του πάχους του σιδηροηλεκτρικού, μειώνεται η συγκέντρωση του αριθμού των «κενών» ατόμων του οξυγόνου και η σχετική ελεύθερη ενέργεια της ορθορομβικής και

τετραγωνικής φάσης αυξάνεται σε σχέση με την ελεύθερη ενέργεια της m-φάσης (Park et al. 2019).

4.2.4 Θερμοκρασία ανόπτησης

Η θερμοκρασία ανόπτησης επηρεάζει επίσης τη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του HfO_2 . Όπως φαίνεται από τις in situ XRD (X-ray Diffraction) μετρήσεις, το aspect ratio και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας RTP (Rapid Thermal Processing) (Park et al. 2018). Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας και με κατάλληλο ντομπάρισμα το ποσοστό της ο-φάσης αυξάνει. Ωστόσο, με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης αυξάνει επίσης ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που απουσιάζουν (ατέλειες). Έτσι η διηλεκτρική αντοχή μειώνεται, λόγω της απομάκρυνσης ατόμων οξυγόνου από το διεπιφανειακό στρώμα, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταλλικών ιόντων με άτομα οξυγόνου (TiN scavenging) (Park et al. 2019). Συνεπώς, με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης αυξάνεται το ποσοστό της ορθορομβικής φάσης και μειώνεται το διεπιφανειακό στρώμα μεταξύ υποστρώματος και οξειδίου και το αντίστροφο, άρα υπάρχει μια σχέση ισορροπίας μεταξύ τους. Άρα η εύρεση της βέλτιστης δυνατής θερμοκρασίας είναι κρίσιμη για τα σιδηροηλεκτρικά ντομπαρασμένα λεπτά HfO_2 φιλμ (Kim et al. 2018, Park et al. 2019).

Οι συνθήκες κατεργασίας με θέρμανση επηρεάζουν το βαθμό κρυσταλλικότητας του στρώματος του σιδηροηλεκτρικού και άρα το βαθμό της σιδηροηλεκτρικής συμπεριφοράς του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης (Yurchuk 2015). Η παραμένουσα πόλωση εμφανίζει αύξηση με αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας με θέρμανση, ενώ η ένταση του πεδίου αποπόλωσης είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τις συνθήκες της κατεργασίας με θέρμανση.

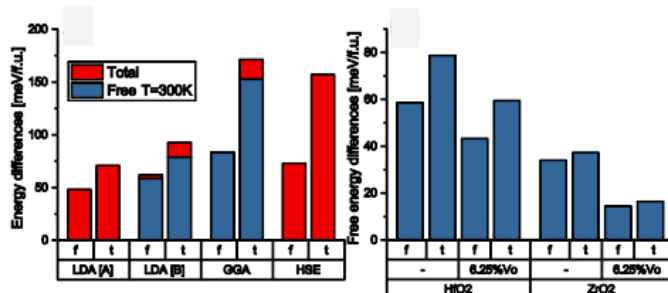
Με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης αυξάνονται τα ρεύματα διαρροής τα οποία επηρεάζουν την αξιοπιστία των μετρήσεων σε σιδηροηλεκτρικά που λειτουργούν ως μνήμες. Σημειώνουμε εδώ ότι αντίθετα η κρυσταλλικότητα μειώνει τα ρεύματα διαρροής σε φιλμ HfO_2 , ενώ τα σύνορα μεταξύ των κρυσταλλικών περιοχών (grain boundaries) λειτουργούν ως δρόμοι με υψηλά ρεύματα σε κρυσταλλικά φιλμ.

4.3 Μελέτη των μνημών με βάση το Hf-Υπολογιστική-Θεωρητική προσέγγιση

Μελέτη της συμπεριφοράς μνημών με Hf χρησιμοποιώντας Density Functional Theory

Με χρήση της Density Functional theory (DFT) μπορεί να μελετηθεί η σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Σύμφωνα με υπολογισμούς της συνολικής ενέργειας, η δεύτερη πιο σταθερή φάση είναι η Pca2₁ με ενέργεια 60meV/f.u., ακολουθούμενη από την τετραγωνική φάση με 95 meV/f.u. Σημαντική σχέση για τη σταθερότητα της φάσης είναι η έκφραση της ελεύθερης ενέργειας $F=U-TS$, όπου $U=U_o+U_{zero}$ και U_o είναι η ολική ενέργεια και U_{zero} είναι η ταλάντωση γύρω από τη βασική στάθμη, T είναι η θερμοκρασία και S είναι η δονητική εντροπία. Μπορεί να αποδειχθεί ότι η ελεύθερη ενέργεια της τετραγωνικής φάσης λόγω της δονητικής εντροπίας μειώνεται με τη θερμοκρασία, και συνεπώς, θα πρέπει να κυριαρχεί κάτω από συνθήκες ανόπτησης. Για οξείδια του Zr, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ σιδηροηλεκτρικής και τετραγωνικής φάσης γίνεται πολύ μικρή και η ελεύθερη ενέργεια ελαχιστοποιείται. Για το $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ HfO_2 και ZrO_2 μπορούν να εκτιμηθούν με γραμμική παρεμβολή. Το ZrO_2 μπορεί να θεωρηθεί

ως σταθεροποιητής της σιδηροηλεκτρικής φάσης, αν και με μια ανταγωνιστική τετραγωνική φάση. Το $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ είναι ένα παράδειγμα υλικού για σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης με dopant. Ωστόσο, η μελέτη της σταθεροποίησης της σιδηροηλεκτρικής φάσης με dopant δεν έχει γίνει συστηματικά. Ένας λόγος είναι ότι η σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης φαίνεται να είναι εφικτή μόνο σε ένα συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων. Η εισαγωγή διαφόρων dopants συνοδεύεται από το σχηματισμό των κενών οξυγόνου για να γίνει η εξουδετέρωση του φορτίου και έτσι απαιτούνται περισσότεροι υπολογισμοί για την εύρεση του κατάλληλου σχηματισμού. Πιθανά, η εξουδετέρωση του φορτίου σε ντομπαρισμένα σιδηροηλεκτρικά με Hf από κενά οξυγόνου να απαιτείται για την αποφυγή ρευμάτων διαρροής. Σε αντίθεση με τα πειράματα, οι υπολογισμοί της ολικής ή της ελεύθερης ενέργειας δεν εξηγούν πλήρως τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης. Θεωρείται ότι η επιφανειακή ή η διεπιφανειακή ενέργεια των πολυκρυστάλλων εξηγεί τη διαφορά μεταξύ πειράματος και θεωρίας. Τόσο άτομα οξυγόνου που εξουδετερώνουν τα dopants όσο και άτομα οξυγόνου που δεν τα εξουδετερώνουν μπορούν να συμβάλλουν στη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης, αρκεί να έχουν μικρή συγκέντρωση (Pešić 2017).



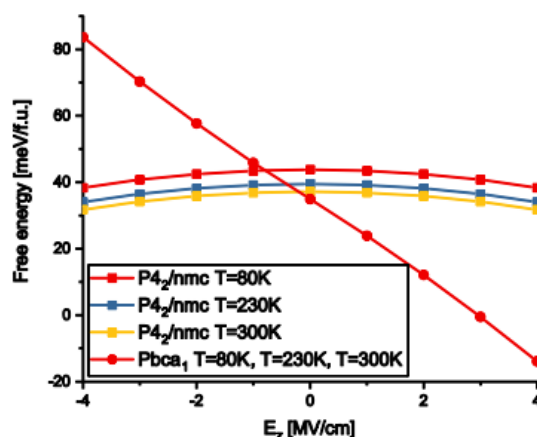
Σχήμα 14(a) Οι διαφορές της συνολικής και της ελεύθερης ενέργειας της σιδηροηλεκτρικής και της τετραγωνικής φάσης του HfO_2 σε σχέση με τη μονοκλινική φάση για διαφορετικές DFT μεθόδους **(b)** Η επίδραση της ελεύθερης ενέργειας του ZrO_2 και των HfO_2 όπως και η επίδραση του 6% κενών οξυγόνου στην ελεύθερη ενέργεια (Pešić et al. 2017).

Αλλαγές φάσεων σε binary oxides

Μια αλλαγή φάσεων είναι ανεπιθύμητη στην περίπτωση χρήσης του οξειδίου (π.χ. HZO) ως μνήμη. Για κάθε φάση ϕ η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$F_{\phi} = U_{\phi} - TS_{\phi} + \Omega_{0,\phi} D_{\phi} E_{\phi} + \Omega_{0,\phi} \sigma_{ij,\phi} S_{ji,\phi} + \Gamma_{\phi} \quad (4.3.1)$$

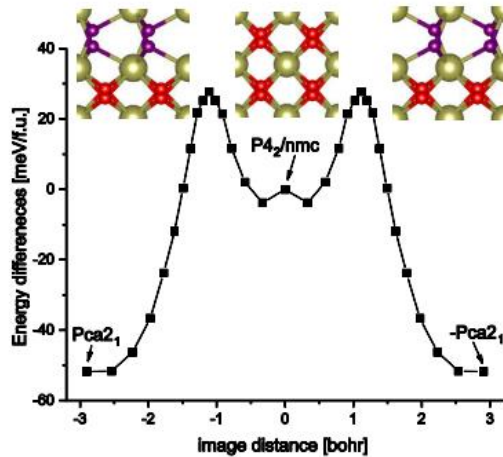
όπου $\Omega_{0,\phi}$ αντιστοιχεί στον όγκο μιας μονάδας της φάσης, E_{ϕ} είναι το ηλεκτρικό πεδίο, D είναι η διηλεκτρική μετατόπιση, S είναι η δονητική εντροπία (vibrational entropy), σ_{ij} και s_{ij} είναι ο τανυστής τάσης και παραμόρφωσης αντίστοιχα, και Γ_{ϕ} η συνεισφορά της επιφανειακής ενέργειας.



Σχήμα 15 Η ελεύθερη ενέργεια σε συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου E_z στην κατεύθυνση της πόλωσης και της θερμοκρασίας για την τετραγωνική και τη σιδηροηλεκτρική φάση του ZrO_2 σε σχέση με τη μονοκλινική φάση (Pešić et al. 2017).

Στο σχήμα 15 φαίνεται η εξάρτηση του όρου $U_{\phi,zero}-TS_{\phi}$ της (4.4.1) από το ηλεκτρικό πεδίο στην κατεύθυνση της πόλωσης, για διάφορες θερμοκρασίες, σύμφωνα με μια μοντελοποίηση της συμπεριφοράς της σιδηροηλεκτρικής μνήμης από τους Pešić et al. (2017). Παρατηρούμε ότι, με μείωση της θερμοκρασίας κατά 150K, αυξάνεται η ενέργεια της τετραγωνικής φάσης κατά 4meV/f.u.. Άρα, με μείωση της θερμοκρασίας, επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης, στα σύνορα της τετραγωνικής φάσης με τη σιδηροηλεκτρική. Ο όρος $\Omega_o DE$ αφορά στην επίδραση του πεδίου στην ελεύθερη ενέργεια. Για ισχύ πεδίου 1 MV/cm, η τιμή του $\Omega_o DE$ είναι 10meV/f.u.. Ο τελευταίος όρος Γ_{ϕ} της εξίσωσης είναι η επιφανειακή/διεπιφανειακή ενέργεια, η οποία διαφέρει ανάμεσα στις κρυσταλλικές περιοχές διαφορετικού μεγέθους. Ο προτελευταίος όρος της εξίσωσης είναι η ενέργεια λόγω τάσης ή παραμόρφωσης. Η απαιτούμενη τάση εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά που πρέπει να προσπεραστεί, η οποία αλλάζει για διαφορετικές DFT μεθόδους. Στο σχήμα 16 δίνονται τα αποτελέσματα υπολογισμών DFT για τον τρόπο μετάβασης από τη σιδηροηλεκτρική -μέσω της τετραγωνικής φάσης- στην αρνητική σιδηροηλεκτρική φάση. Αν και η τάση ή η παραμόρφωση παίζουν κάποιο ρόλο στη σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης στα οξείδια του Hf και το Zr, και άλλα φαινόμενα μπορούν να εξηγήσουν αυτή την αλλαγή φάσης. Έως τώρα, η μελέτη του προβλήματος της αλλαγής φάσης γινόταν με βάση το μοντέλο της ελεύθερης ενέργειας, δηλ. από θερμοδυναμική σκοπιά. Για μεγάλα ενεργειακά φράγματα, τα οποία πρέπει να προσπεραστούν, για να γίνει η μετάβαση σε άλλη φάση, πρέπει να συμπεριληφθούν κινητικά φαινόμενα.

Η αλλαγή πόλωσης είναι μια ειδική περίπτωση αλλαγής φάσης, με τη τετραγωνική φάση να βρίσκεται ανάμεσα στις δυο πολικότητες της σιδηροηλεκτρικής φάσης (σχ. 16).



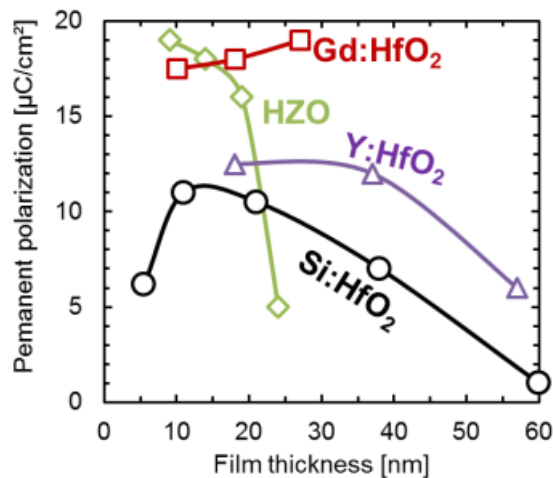
Σχήμα 16. Υπολογισμοί DFT του τρόπου μετάβασης από τη σιδηροηλεκτρική μέσω της τετραγωνικής φάσης στην αρνητική σιδηροηλεκτρική φάση. Οι ενεργειακές διαφορές παράγονται με pseudopotentials με τη χρήση της μεθόδου String. Η απόσταση μεταξύ των δυο φάσεων υπολογίζεται ως η διαφορά της νόρμας Frobenius όλων των συντεταγμένων (Pešić et al. 2017).

Σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης

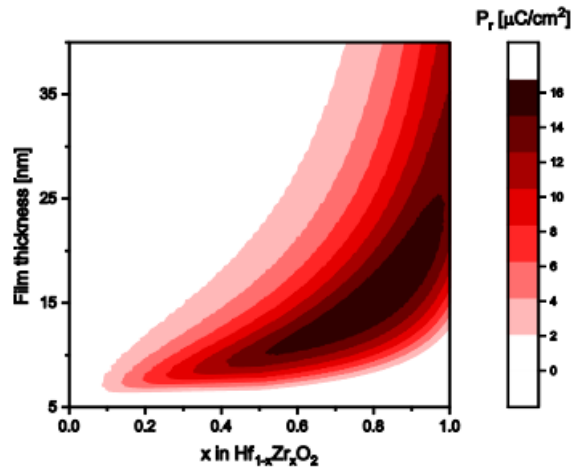
Το μοντέλο της επιφανειακής ενέργειας ή της διεπιφανειακής ενέργειας ορίζει την ενεργειακή συνεισφορά της κάθε κρυσταλλογραφικής φάσης των κρυσταλλικών περιοχών μέσω της σχέσης (Materlik et al. 2015):

$$\Gamma_{\varphi} = \frac{\text{surface area}}{\text{volume}} \gamma_{\varphi} = \left(\frac{2}{t} + \frac{2}{r} \right) \gamma_{\varphi} \quad (4.3.2)$$

όπου r είναι η ακτίνα των κυλινδρικών κρυσταλλικών περιοχών και το $h=t$ είναι το πάχος του φιλμ. Σύμφωνα με το μοντέλο, μικρό t ευνοεί τη σιδηροηλεκτρική φάση, όπως έχει παρατηρηθεί πειραματικά (π.χ. για το $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ η σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά έχει μελετηθεί πειραματικά σε ένα διάστημα τιμών για το πάχος του φιλμ και έχει βρεθεί ότι για την επίτευξη σιδηροηλεκτρικής συμπεριφοράς το πάχος δεν πρέπει να ξεπερνά τα 25nm, βλ. τη πράσινη καμπύλη στο σχήμα 17). Με βάση αυτό το μοντέλο η Γ_{φ} είναι επίσης γραμμικά εξαρτημένη από το x (συγκέντρωση του Zr). Ανάλογα με τη συγκέντρωση Zr στο μίγμα Hf-Zr, εμφανίζεται ένα παράθυρο τιμών του πάχους για σταθερή σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά (σχήμα 18). Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται στα $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ για να περιγράψει την εξάρτηση από το πάχος της σιδηροηλεκτρικής φάσης (Künneht et al. 2017).



Σχήμα 17 Η εξάρτηση της P_r από το πάχος για ντοπαρισμένα HfO_2 φιλμ (Pešić et al. 2017).



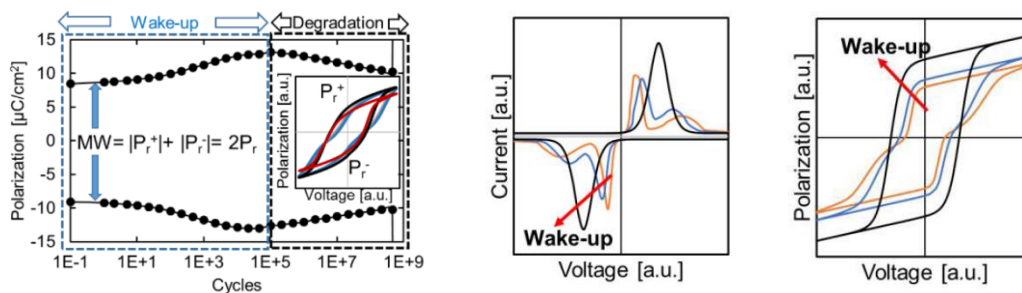
Σχήμα 18 Παραμένουσα πόλωση σε $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ σαν συνάρτηση του x και του πάχους του φιλμ t σύμφωνα με το μοντέλο των Materlik et al. (2015).

4.4 Καταπόνηση μνημών - Οι φυσικοί μηχανισμοί πίσω από τους διαδοχικούς κύκλους των σιδηροηλεκτρικών μνημών

Οι μνήμες Ferroelectric Capacitors (FeCap) υποφέρουν από περιορισμένη αντοχή. Στα FeCap, συνήθως η κατάρρευση επέρχεται πριν το κλείσιμο του παραθύρου μνήμης. Για να βρεθεί η αιτία της αλλαγής του παραθύρου της μνήμης, καθώς και η αιτία της εξασθένησης της μνήμης, πρέπει πρώτα να γίνει κατανοητή η εξέλιξη του field cycling. Το field cycling μπορεί να διαχωριστεί σε δυο στάδια διακριτής διάρκειας: το **wake-up** και το **fatigue**. Το wake-up αφορά στην αύξηση της παραμένουσας πόλωσης P_r , η οποία αντιστοιχεί στο άνοιγμα του βρόχου υστέρησης με την επανάληψη των κύκλων. Το fatigue αντιστοιχεί στη μείωση της παραμένουσας πόλωσης, μετά από την επανάληψη κάποιων κύκλων, με συνέπεια το κλείσιμο του παραθύρου μνήμης λόγω μηχανισμών καταπόνησης.

4.4.1 Wake-up

Το αρχικό στάδιο του χρόνου ζωής των σιδηροηλεκτρικών πυκνωτών χαρακτηρίζεται από διπλές κορυφές στο διάγραμμα του μεταβατικού ρεύματος-τάσης. Μέσω ολοκλήρωσης, προκύπτει ο αιχμηρός (pinched) βρόχος υστέρησης με τη μορφή διαγράμματος πόλωσης-τάσης. Με τους επαναλαμβανόμενους κύκλους, γίνεται συγχώνευση των διπλών κορυφών και άνοιγμα του αιχμηρού βρόχου υστέρησης. Περαιτέρω κύκλοι με εφαρμογή τάσης στο υλικό οδηγούν σε διεύρυνση των κορυφών του ρεύματος και κατά συνέπεια σε μείωση της παραμένουσας πόλωσης και επακόλουθη αύξηση της τιμής των ρευμάτων διαρροής (βλ. σχήμα 19).



Σχήμα 19. Αριστερά. Η παραμένουσα πόλωση συναρτήσει των κύκλων, όπου φαίνονται οι περιοχές *wakeup* (αύξηση του P_r) και *degradation* (μείωση του P_r). Δεξιά. Διαγράμματα I-V και P-V που δείχνουν το φαινόμενο *wakeup* (Pešić et al. 2017).

Οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι επηρεάζονται από παράγοντες, όπως η δημιουργία μιας περιοχής με TiO_x λόγω του ότι το ηλεκτρόδιο TiN «τραβάει» οξυγόνο από το HfO_2 , αλλά και μιας περιοχής TiO_xN_y , λόγω διάχυσης των ατόμων αζώτου αλλά και από μια παρασιτική περιοχή τετραγωνικής φάσης στο HfO_2 .

Στην ουσία, το *wake-up effect* οφείλεται σε σταδιακή μείωση του *built-in bias* πεδίου. Το παραπάνω γεγονός μπορεί να αποδοθεί σε ανακατανομή των κενών οξυγόνου, τα οποία μπορούν να αλλάξουν την κατάσταση φόρτισης, σε μερική ή ολική αλλαγή φάσης και σε αλλαγή της *k*-τιμής μέσα στο στρώμα (Pešić et al. 2016). Για να μελετηθεί η επίδραση και η δυναμική της εφαρμογής επαναλαμβανόμενων κύκλων στο υλικό καθώς και η επίδραση στην ανακατανομή των φορτίων (κυρίως σε *built-in* πεδία), μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κινητικό μοντέλο Monte Carlo. Θεωρείται ότι στη διεπιφάνεια του σιδηροηλεκτρικού με τα ηλεκτρόδια δημιουργείται ένα χαμηλού *k* στρώμα με πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα ατελειών. Αυτές οι περιοχές TiO_x πάχους 1nm συνοδεύονται από μια περιοχή πάχους 0. 5-3nm από HfO_2 με υψηλότερο *k* λόγω της παρουσίας της τετραγωνικής φάσης. Συνεπώς, η υπέρθεση της χαμηλότερης διηλεκτρικής σταθεράς και η παγίδευση ηλεκτρονίων στις διεπιφανειακές ατέλειες οδηγεί σε τοπική μείωση/αύξηση του πεδίου, το οποίο επηρεάζει την πόλωση του σιδηροηλεκτρικού στρώματος. Οι περιοχές με διαφορετική κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου (*different biased regions*) και τα *built-in* πεδία δημιουργούνται από μεγαλύτερη πυκνότητα των ατελειών στις διεπιφανειακές περιοχές. Το *built-in bias* πεδίο μειώνεται επειδή τα κενά οξυγόνου ανακατανέμονται ομοιόμορφα μέσα στις κρυσταλλικές περιοχές, ενώ και η επανασύνδεση των κενών οξυγόνου με τα ενδιάμεσα άτομα μπορεί να γίνει παράλληλα με τη διαδικασία της διάχυσης. Πέραν της πιο ομοιόμορφης κατανομής του πεδίου λόγω της διάχυσης των κενών οξυγόνου, η κίνηση των ιόντων μπορεί και αυτή να προκαλέσει την αλλαγή φάσης. Έχει διαπιστωθεί (Hoffmann et al. 2015) ότι οι προσμείξεις σταθεροποιούν την ορθορομβική φάση μειώνοντας την ενέργεια σχηματισμού της ορθορομβικής φάσης έναντι της μονοκλινικής φάσης. Η επίδραση του *wake-up* ενισχύεται και από τη μείωση του πάχους του παθητικού στρώματος στη διεπιφάνεια σιδηροηλεκτρικού ηλεκτροδίου (Tagantsev et al. 1995). Η μετάβαση από τη μονοκλινική στην ορθορομβική φάση αυξάνει την τιμή του *k*. Λόγω αυτού, η επίδραση των μηχανισμών μεταφοράς του ρεύματος διαρροής λόγω του πεδίου μειώνεται και το ρεύμα που περνάει μέσα από τον όγκο των κρυσταλλικών περιοχών δε μπορεί να αυξηθεί. Τα ρεύματα διαρροής μπορούν, συνεπώς, μόνο μέσω των ορίων των κρυσταλλικών περιοχών να μεταφερθούν και έτσι με την επίδραση του *wake-up* το ρεύμα παραμένει σταθερό. Οι ατέλειες στη διεπιφάνεια σιδηροηλεκτρικού ηλεκτροδίου είναι ατέλειες οξυγόνου, οι οποίες αλλάζουν το τοπικό πεδίο στις διεπιφανειακές περιοχές με τετραγωνική φάση και υψηλότερο *k*. Με κατάλληλο μοντέλο για τα ρεύματα και το βρόχο υστέρησης (Preisach model) προκύπτουν οι διπλές κορυφές για τα ρεύματα και ο διευρυμένος βρόχος υστέρησης. Η συγχώνευση των κορυφών και το άνοιγμα του βρόχου υστέρησης οφείλονται σε τροποποιήσεις που σχετίζονται με την αφαίρεση φορτίων από τη διεπιφάνεια και μειώνεται έτσι η αλληλεπίδραση με τις σιδηροηλεκτρικές περιοχές (*domain depinning*), με την αλλαγή του *k* λόγω αλλαγής φάσης και με την αναστροφή της πόλωσης στη διεπιφάνεια και σε κρυσταλλικές περιοχές στις οποίες δε γινόταν η αναστροφή της πόλωσης. Με τους παραπάνω τρόπους εξηγείται η συμπεριφορά του υλικού και τα πειραματικά αποτελέσματα για το *wake-up effect* (Pešić et al. 2016b).

4.4.2 Fatigue

Όπως προαναφέρθηκε, μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους εφαρμογής τάσης στο υλικό, το παράθυρο μνήμης του σιδηροηλεκτρικού μειώνεται σταδιακά. Μπορεί να γίνει κατανοητό ότι η σχέση μεταξύ της αύξησης της συγκέντρωσης των ατελειών και της φθοράς της μνήμης είναι άμεση. Έχει βρεθεί ότι ταχύτερη δημιουργία των κενών οξυγόνου επιτυγχάνεται στη διεπιφάνεια TiO_x κοντά στα ηλεκτρόδια. Αυτές οι περιοχές στη διεπιφάνεια χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο k και περισσότερες ατέλειες, με συνέπεια η φθορά της μνήμης να είναι μεγαλύτερη και ο ρυθμός διάσπασης των δεσμών ταχύτερος. Η δημιουργία ατελειών και η παγίδευση φορτίων επηρεάζουν την κατανομή του πεδίου κατά μήκος της συσκευής. Στη διεπιφάνεια, το πεδίο αυξάνει, ενώ μειώνεται μέσα στο εσωτερικό του σιδηροηλεκτρικού. Λόγω αυτού, το πεδίο στο στρώμα του σιδηροηλεκτρικού μειώνεται, το οποίο οδηγεί σε μειωμένο αριθμό των σιδηροηλεκτρικών περιοχών που αντιστρέφονται εάν το συνεκτικό πεδίο κάποιων σιδηροηλεκτρικών περιοχών δε φτάσει την τιμή που απαιτείται για αναστροφή. Επιπλέον, η παγίδευση των φορτίων δημιουργεί δίπολα τα οποία εμποδίζουν την αναστροφή της πόλωσης σε σιδηροηλεκτρικές περιοχές, το οποίο οδηγεί σε μερική ή ολική ακινητοποίηση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (domain pinning). Συνεπώς, τα φορτία που έχουν παγιδευτεί, θωρακίζουν το πεδίο στο εσωτερικό του υλικού και δε το αφήνουν να επηρεαστεί από το εξωτερικό πεδίο, ενώ εξουδετερώνουν το φορτίο στις σιδηροηλεκτρικές περιοχές που έχει αντιστρέψει την κατεύθυνσή του (Pešić, et al. 2016c). Λόγω των επαναλαμβανόμενων κύκλων, πρέπει να αναφερθεί ότι δε λαμβάνει χώρα μόνο η διάχυση των κενών οξυγόνου, αλλά και η δημιουργία των κενών οξυγόνου μέσα στις σιδηροηλεκτρικές περιοχές. Μέσα από τις περιοχές των ατελειών διέρχονται ρεύματα διαρροής πέραν των ρευμάτων που διέρχονται από τα όρια των κρυσταλλικών περιοχών. Με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει και ο βαθμός φθοράς της μνήμης του υλικού. Με αύξηση της χρονικής απόστασης μεταξύ δυο ελέγχων της αντοχής του υλικού (endurance test), η παραμένουσα πόλωση αυξάνει καθώς περισσότερες ατέλειες δεν παγιδεύουν φορτία πλέον και η ακινητοποίηση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών λόγω των προηγουμένως παγιδευμένων φορτίων δε γίνεται πλέον (domain de-pinning), με συνέπεια την ανάκτηση της κατάστασης πόλωσης.

Συμπερασματικά, δυο φάσεις διακρίνονται στη διάρκεια ζωής ενός πυκνωτή, το wake-up και το fatigue. Ο μηχανισμός που εξηγεί το wake-up είναι η διάχυση/ολίσθηση φορτίου και υλικού λόγω εναλλασσόμενων κύκλων εφαρμογής πεδίου καθώς και οι δομικές αλλαγές του υλικού (t-o και m-o αλλαγή φάσης). Για την καταπόνηση του υλικού (fatigue) και τη φθορά της μνήμης του σιδηροηλεκτρικού υπεύθυνος είναι ο μηχανισμός δημιουργίας νέων ατελειών (κενών οξυγόνου) και η είσοδος φορτίων, που αλλάζουν τις ιδιότητες αναστροφής πόλωσης του υλικού και προκαλούν ακινητοποίηση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (domain pinning) καθώς και μείωση της παραμένουσας πόλωσης.

4.5 Συνεκτικό πεδίο

Το βασικό χαρακτηριστικό ενός σιδηροηλεκτρικού είναι η ικανότητα του να αντιστρέφει την πόλωση επαναλαμβανόμενα μέσω της εφαρμογής επαρκώς μεγάλου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, όπως φαίνεται και από το βρόχο υστέρησης.

Η απόκριση του υλικού στο εξωτερικό πεδίο μπορεί να διακριθεί στην εσωτερική (intrinsic) και στην εξωτερική (extrinsic) απόκριση. Η εσωτερική απόκριση προέρχεται αποκλειστικά από το πλέγμα του υλικού και αφορά υλικό μονοαξονικό (uniaxial), μιας σιδηροηλεκτρικής περιοχής και μιας φάσης. Η εξωτερική απόκριση είναι η απόκριση που προέρχεται από τη συνεισφορά της κίνησης των τοιχωμάτων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών και από αλλαγές στη φάση (που θα αναπτυχθούν πιο κάτω).

Η τιμή του λεγόμενου εσωτερικού συνεκτικού πεδίου (intrinsic coercive field) συνδέεται με τη συλλογική αναστροφή της πόλωσης, μια συνέπεια της αστάθειας της μακροσκοπικής πόλωσης σε αντίθετη κατεύθυνση ηλεκτρικό πεδίο. Το εσωτερικό συνεκτικό πεδίο που προβλέπεται από τη θεωρία Landau-Ginzburg-Devonshire είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το παρατηρούμενο «εξωτερικό» συνεκτικό πεδίο σε πραγματικά πολυκρυσταλλικά δείγματα (Fridkin & Ducharme 2001)

Η χαμηλή τιμή του εξωτερικού συνεκτικού ηλεκτρικού πεδίου σε σιδηροηλεκτρικά φιλμ και κρυστάλλους προκαλείται από τη δημιουργία πυρήνων με αντίθετη πόλωση, που αναπτύσσονται και αλληλοεπικαλύπτονται με κίνηση των σιδηροηλεκτρικών τοιχωμάτων. Η δημιουργία των πυρήνων μπορεί να γίνει σε σταθερές θέσεις των ατελειών στον κρύσταλλο ή λόγω ενός μη σιδηροηλεκτρικού επιφανειακού στρώματος. Συνεπώς, για να εξηγηθούν οι διαφορές θεωρίας-πειράματος, όσον αφορά στη μέτρηση του συνεκτικού πεδίου, πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν στα θεωρητικά μοντέλα οι μηχανισμοί της δημιουργίας των πυρήνων και η δυναμική των τοιχωμάτων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών.

Τα όρια των κρυσταλλικών περιοχών μπορούν να κινηθούν με εφαρμογή μιας εξωτερικής διέγερσης. Τα σιδηροηλεκτρικά τοιχώματα 180 μοιρών είναι ευαίσθητα στην εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου και η κίνηση τους αντιστοιχεί σε εξωτερική απόκριση. Επίσης, τα όρια των σιδηροελαστικών περιοχών θα ανταποκριθούν στην εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων, όπως η παραμόρφωση. Η ανταπόκριση των ορίων των σιδηροελαστικών περιοχών στην εξωτερική διέγερση είναι εξωτερική απόκριση. Οι τρόποι με τους οποίους μειώνεται η εξωτερική απόκριση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών είναι μέσω συγκεκριμένων μηχανισμών (Ihlefeld 2019). Πρώτον, οι σιδηροηλεκτρικές σιδηροελαστικές (ferroelastic) περιοχές περιορίζονται από τη μηχανική τάση του υποστρώματος και κατά συνέπεια η συνεισφορά τους στην εξωτερική απόκριση του υλικού είναι περιορισμένη. Οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές συνεισφέρουν λιγότερο στην εξωτερική απόκριση του υλικού, λόγω της δράσης των συνόρων των κρυσταλλικών περιοχών (grain boundaries). Συγκεκριμένα τα σύνορα των κρυσταλλικών περιοχών επηρεάζουν τα τοπικά ελαστικά και ηλεκτρικά πεδία και, συνεπώς, εμποδίζουν την κίνηση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Αυτό συμβαίνει, επειδή τα σύνορα των κρυσταλλικών περιοχών έλκουν το τοίχωμα των σιδηροηλεκτρικών περιοχών και λειτουργούν ως κέντρα ακινητοποίησης των τοιχωμάτων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Rodriguez et al. 2008). Επίσης, χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής του φιλμ μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία περισσότερων ατελειών στον κρύσταλλο. Κατά συνέπεια, η εξωτερική απόκριση του υλικού είναι μειωμένη. Ακόμη, η χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής μπορεί να μειώσει το μέγεθος των κρυσταλλικών περιοχών και να αυξήσει το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνουν τα όρια των κρυσταλλικών περιοχών. Τα σύνορα των κρυσταλλικών περιοχών έχουν μεγαλύτερο αριθμό ατελειών και έχουν χαμηλότερες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς από ό,τι το bulk υλικό και κατά συνέπεια εξασθενίζουν τη

διηλεκτρική απόκριση. Οι διεπιφάνειες με τα ηλεκτρόδια και το υπόστρωμα, που διαθέτουν διαφορετικές ιδιότητες από το bulk υλικό, μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις και να συμβάλλουν στις ιδιότητες του λεπτού φιλμ. Οι επιδράσεις της διεπιφάνειας, όπως οι συνθήκες για τη δημιουργία δεσμών και οι συνοριακές συνθήκες στη διεπιφάνεια, μπορούν αλλάζουν την απόκριση του υλικού. Ιδιαίτερα, η εξουδετέρωση της αυθόρμητης πόλωσης από φορτία στα ηλεκτρόδια (charge screening) είναι ιδιαίτερα σημαντική για λεπτά φιλμ και η έλλειψή της επηρεάζει τις ιδιότητες του φιλμ και την απόκρισή του (Ihlefeld 2019).

Θεωρητικός υπολογισμός του εσωτερικού συνεκτικού πεδίου

Το πεδίο αποπόλωσης είναι P_s/ϵ_0 στο σιδηροηλεκτρικό φιλμ, όπου P_s είναι η αυθόρμητη πόλωση, ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά κατά μήκος της διεύθυνσης της αυθόρμητης πόλωσης και ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά στο κενό. Για να υπερνικηθεί το πεδίο αποπόλωσης, πρέπει να εφαρμοστεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο αντιστρέφει την πόλωση (Fridkin & Ducharme 2001). Η πυκνότητα ενέργειας λόγω της αυθόρμητης πόλωσης ισούται με

$$u_P = (1/2)P_s^2 / \epsilon_0. \quad (4.5.1)$$

Το εξωτερικό πεδίο συνεισφέρει στην πυκνότητα ενέργειας κατά

$$u_E = \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}_s = -EP_s \quad (4.5.2)$$

(το αρνητικό πρόσημο προκύπτει από το ότι το εξωτερικό πεδίο και η αυθόρμητη πόλωση είναι αντίρροπα). Θεωρώντας ότι $u_E \sim u_P$, από τις 4.5.1 και 4.5.2 προκύπτει ότι το συνεκτικό πεδίο προσεγγιστικά έχει τιμή

$$E_C = \frac{1}{2} \frac{P_s}{\epsilon_0} \quad (4.5.3)$$

Το συνεκτικό πεδίο για συνεχή αλλαγή φάσης πρώτης τάξης μπορεί να υπολογιστεί από τη φαινομενολογία του Landau-Ginzburg (LG1) με ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας

$$G = G_0 + (1/2)\alpha P^2 + (1/4)\beta P^4 + (1/6)\gamma P^6 - PE \quad (4.5.4)$$

όπου $\alpha = (T - T_C) / (\epsilon_0 C)$ με T_C τη θερμοκρασία Curie και C τη σταθερά Curie, το $\beta < 0$ και $\gamma > 0$. Με κατάλληλους υπολογισμούς προκύπτει ότι

$$E_C = \frac{3\sqrt{3}}{25\sqrt{5}} \frac{P_s}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{6}t\right) \quad (4.5.5)$$

όπου $t = 4\alpha\gamma/\beta^2$. Σε αυτήν την περίπτωση, το εσωτερικό συνεκτικό πεδίο κοντά στη θερμοκρασία Curie T_C είναι το 1/10 του πεδίου αποπόλωσης.

Η σιδηροηλεκτρική μετάβαση δεύτερης τάξης του Landau-Ginzburg προβλέπει ελεύθερη ενέργεια

$$G = G_0 + (1/2)\alpha P^2 + (1/4)\beta P^4 - PE \quad (4.5.6)$$

όπου $\alpha = (T - T_0) / (\epsilon_0 C)$ και $\beta > 0$. Με κατάλληλους υπολογισμούς προκύπτει ότι

$$E_c = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{P_s}{\epsilon\epsilon_0} \quad (4.5.7)$$

Ένα άλλο μοντέλο, το οποίο οδηγεί σε σχέση για το συνεκτικό πεδίο είναι αυτό του Ising, το οποίο εφαρμόστηκε από το Devonshire στα σιδηροηλεκτρικά. Έτσι, προέκυψε το μοντέλο του Ising-Devonshire. Σύμφωνα με αυτό, ηλεκτρικά δίπολα με διπολική ροπή p_0 μπορούν να σχηματίσουν μια collective ordered state (Fridkin & Ducharme 2001). Το two-level (spin-1/2) Ising-Devonshire μοντέλο περιγράφει ένα μονοαξονικό σιδηροηλεκτρικό που υφίσταται αλλαγή φάσης order-disorder με παράμετρο τάξης $S = P_s/P_{s0}$, όπου P_s είναι η αυθόρμητη πόλωση και $P_{s0} = N p_0$. Το συνεκτικό πεδίο κοντά στο T_c που προκύπτει από το μοντέλο αυτό ταυτίζεται με την (4.5.7).

Οι τιμές των συνεκτικών πεδίων κοντά στη θερμοκρασία Curie T_c , όπως προκύπτουν από τα τρία θεωρητικά μοντέλα μέσου πεδίου κυμαίνονται μεταξύ 10-20% του πεδίου αποπόλωσης, λίγο χαμηλότερα από το 50% του πεδίου αποπόλωσης που δίνει η (4.5.3) όπως προβλέπεται από βασικές θεωρήσεις της ενέργειας. Συνεπώς, η ύπαρξη και η τιμή του συνεκτικού πεδίου δεν εξαρτάται από τη φύση της σιδηροηλεκτρικής μετάβασης, αν δηλ. είναι πρώτης ή δεύτερης τάξης, displacive ή order-disorder, από μόνιμα ή επαγόμενα δίπολα.

Συνεκτικό πεδίο και πάχος του σιδηροηλεκτρικού

Το συνεκτικό πεδίο είναι κινηματική ποσότητα και καθορίζεται από πολλές περίπλοκες διαδικασίες (δημιουργία πυρήνων, ανάπτυξη και κατανομή των σιδηροηλεκτρικών περιοχών).

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι το συνεκτικό πεδίο ακολουθεί τον νόμο $d^{-2/3}$, όπου d το πάχος του φιλμ, με ισχύ για 5 τάξεις μεγέθους μέχρι ~ 1 nm (π.χ. Dawber et al. 2003). Οι Chandra et al. (2004) ακολούθησαν μια στατιστική προσέγγιση για την διερεύνηση της σχέσης E_c -πάχους, χρησιμοποιώντας μια τροποποίηση του μοντέλου KAI (Chandra et al. 2004) για μη ομοιογενή δημιουργία πυρήνων σε περιορισμένη γεωμετρία. Με το μοντέλο αυτό κατάφεραν να αναπαράξουν επιτυχώς το πειραματικό scaling law μεταξύ συνεκτικού πεδίου και πάχους $\sim d^{-2/3}$. Με βάση αυτό το μοντέλο, ο ρυθμός δημιουργίας των σιδηροηλεκτρικών περιοχών ανά μονάδα επιφάνειας συνδέεται μέσω εκθετικής συνάρτησης με το συνεκτικό πεδίο $N(E) \sim E^a$. Με δεδομένο ότι οι περιοχές που δεν μετασχηματίζονται περιγράφονται από τη σχέση $U(E, d) \sim \exp[-N(\frac{Ad}{v_f})]$, όπου v_f η ταχύτητα του ήχου και με βάση τη σχέση $U(E, d)|_{E_c} \sim 1/2$, προκύπτει

ότι $E_c^a d \sim 1$, άρα $E_c \sim d^{-\frac{1}{a}}$. Έχει βρεθεί και πειραματικά ότι η σχέση του συνεκτικού πεδίου για $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ με το πάχος ακολουθεί το νόμο $E_c \sim d^{-2/3}$, ακόμα και για πάχη $d < 5$ nm (Lyu et al. 2019).

Επίδραση των ατελειών στο συνεκτικό πεδίο (E_c)

Ο σχηματισμός των σιδηροηλεκτρικών περιοχών μπορεί να γίνει στην περιοχή των ατελειών στον κρύσταλλο ή λόγω ενός παθητικού επιφανειακού στρώματος. Οι μηχανισμοί του σχηματισμού των σιδηροηλεκτρικών περιοχών και η δυναμική της κίνησης των τοιχωμάτων των περιοχών μπορούν εξηγήσουν τις διαφορές μεταξύ των θεωρητικών και πολύ χαμηλότερων πειραματικών τιμών του συνεκτικού πεδίου. Η επίτευξη των υψηλών θεωρητικών τιμών του συνεκτικού πεδίου δεν μπορεί να επιτευχθεί λόγω της ύπαρξης των ατελειών ή λόγω της αλληλεπίδρασης των ατελειών

με τα σύνορα των τοιχωμάτων (domain wall pinning). Άλλοι τρόποι με τους οποίους μπορούν να επιτευχθούν οι θεωρητικές τιμές του συνεκτικού πεδίου είναι η δημιουργία σωματιδίων πολύ μικρών διαστάσεων ή ενός λεπτού φιλμ για να περιοριστεί ο σχηματισμός των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Άλλοι δυνατοί μηχανισμοί είναι η επίδραση των φορτίων χώρου δίπλα στα ηλεκτρόδια, η απομάκρυνση του παθητικού στρώματος και η αλληλεπίδραση των ατελειών με τα τοιχώματα των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (domain wall pinning).

4.6 Πεδίο αποπόλωσης

Από τις εξισώσεις του Maxwell υπολογίζεται η σχέση του πεδίου αποπόλωσης E_d με την κατανομή της πόλωσης :

$$\text{curl}\mathbf{E}=0, \text{div}\mathbf{D}=\text{div}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) =0 \quad (4.6.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση γράφεται στην περίπτωση του φιλμ με μια μόνο σιδηροηλεκτρική περιοχή :

$$\frac{\partial E_d}{\partial z} = -4\pi \frac{\partial P}{\partial z} \quad (4.6.2)$$

η οποία, όταν ολοκληρωθεί, δίνει :

$$E_d(L^-) - E_d(z) = -4\pi[P(L^-) - P(z)] \quad (4.6.3)$$

Οι συνοριακές συνθήκες μεταξύ σιδηροηλεκτρικού και μετάλλου επιβάλλουν ότι :

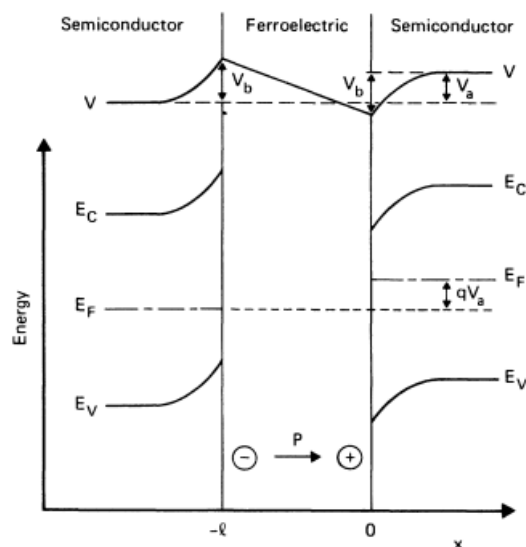
$$\vec{D} \cdot \vec{n}|_{\text{metal}} - \vec{D} \cdot \vec{n}|_{\text{ferroelectric}} = 4\pi\sigma \quad (4.6.4)$$

Επειδή το $\vec{D}=0$ στο μέταλλο, έχουμε ότι :

$$E_d(L^-) + 4\pi P(L^-) = -4\pi\sigma \quad (4.6.5)$$

και, επομένως,

$$E_d(z) = 4\pi[P(z) + \sigma] \quad (4.6.6)$$



Σχήμα 20 Η κατανομή του δυναμικού V σε δομή σιδηροηλεκτρικού-ημιαγωγού (Batra et al. 1973)

Άρα, το πεδίο στο σιδηροηλεκτρικό είναι (για $\sigma=\rho_0$):

$$E_f = 4\pi(\rho_0 - P) \quad (4.6.7)$$

όπου ρ_0 είναι το φορτίο ανά μονάδα εμβαδού σε κάθε ηλεκτρόδιο. Επειδή το πεδίο είναι ομοιόμορφο χωρικά, από το παραπάνω σχήμα προκύπτει άμεσα ότι:

$$E_f l = V_a - 2V_b \quad (4.6.8)$$

Το πεδίο E_f μπορεί να υπολογιστεί αν η κάμψη των ζωνών V_b είναι γνωστή. Μια αρνητική τιμή του E_f μπορεί να οδηγήσει σε πεδίο αποπόλωσης, όπως φαίνεται και παραπάνω.

Η πυκνότητα φορτίου μπορεί να γραφεί σα το άθροισμα των συνεισφορών από κινούμενους φορείς και ιονισμένες προσμείξεις :

$$\rho(x) = q (p(x) - n(x) + N_D - N_A) \quad (4.6.9)$$

και μέσω της εξίσωσης Poisson:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad (4.6.10)$$

Επομένως, προκύπτει ότι, για $N_D = n_i = N_A$ οι ελεύθεροι φορείς :

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{4\pi q}{\epsilon} [n(x) - n_i - p(x) + n_i] \quad (4.6.11)$$

όπου n_i είναι η εσωτερική πυκνότητα φορτίου και n, p είναι οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα. Δεδομένου ότι, $V_b \gg kT/q$ και επομένως το $p(x)$ μπορεί να αγνοηθεί για συσσώρευση ηλεκτρονίων και το $n(x)$ μπορεί να αγνοηθεί για συσσώρευση οπών, και με βάση τη στατιστική Boltzmann,

$$n(x) = n_i e^{qV/kT} \quad (4.6.12)$$

προκύπτει μια εξίσωση για την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στα ηλεκτρόδια η λύση της οποίας είναι (Bloomfield et al. 1971):

$$E_e(x) = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho_0 \left(1 + \frac{x}{2d}\right)^{-1}, \quad x \geq 0 \quad (4.6.13)$$

όπου $d = \epsilon kT / 4\pi q \rho_0$. Η πυκνότητα των φορέων στα ηλεκτρόδια για τη συσσώρευση είναι :

$$n(x) = n_R \left(1 + \frac{x}{2d}\right)^{-2}, \quad x \geq 0 \quad (4.6.14)$$

όπου $n_R = \rho_0 / 2qd$ είναι η πυκνότητα φορτίου στη διεπιφάνεια. Για $\rho_0 = 1 \mu C / cm^2$ σε θερμοκρασία δωματίου $n_R \sim 2 \times 10^{20} / cm^3$ και $d \sim 1.5 \text{ \AA}$. Η κάμψη των ζωνών δίνεται από :

$$V_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n_R}{n_i(T)} \right) = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{2\pi\rho_0^2}{\epsilon n_i(T) kT} \right) \quad (4.6.15)$$

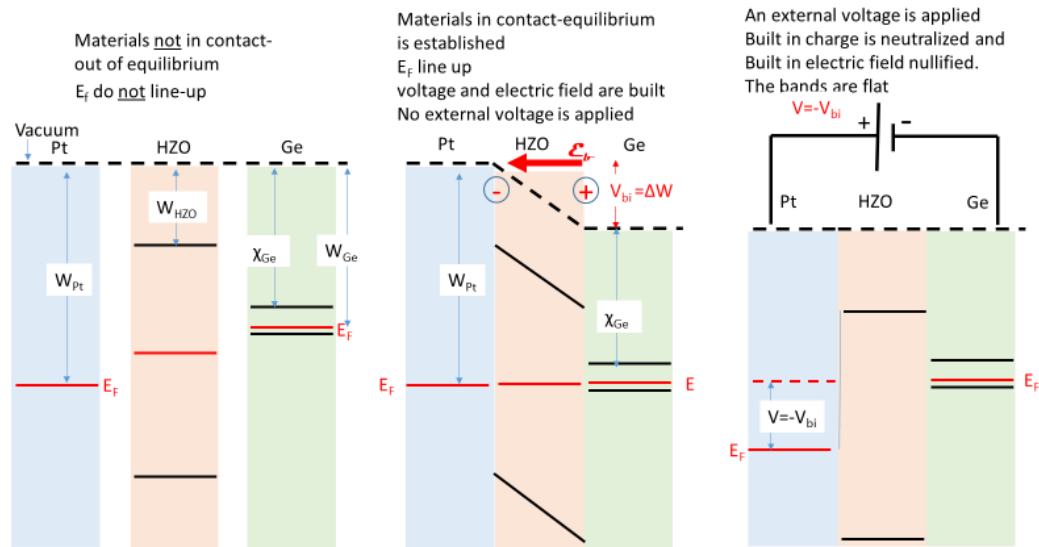
Η εσωτερική συγκέντρωση των φορέων $n_i(T)$ ενός ημιαγωγού συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα E_g με τη σχέση :

$$n_i(T) = N_o e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (4.6.16)$$

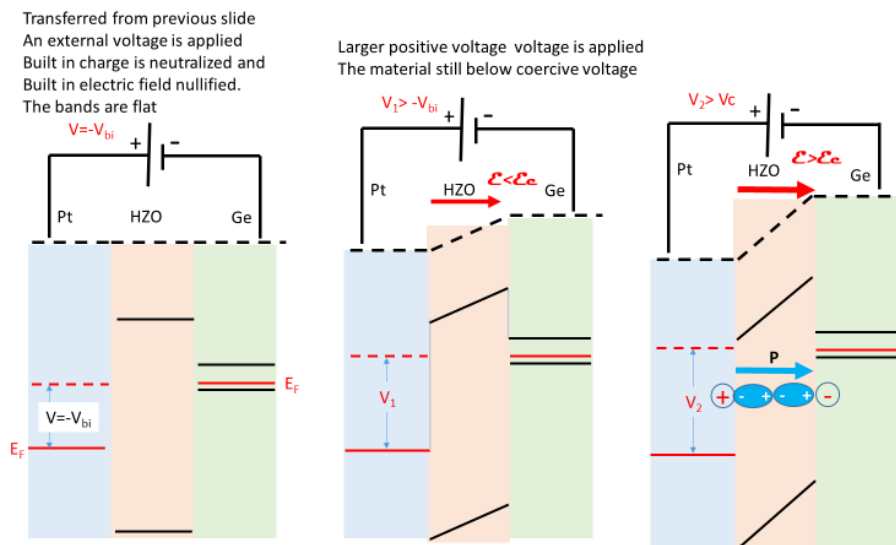
όπου N_o είναι η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων η οποία είναι ίση για τη ζώνη σθένους και για τη ζώνη αγωγιμότητας.

Το πεδίο στο σιδηροηλεκτρικό δίνεται παρακάτω :

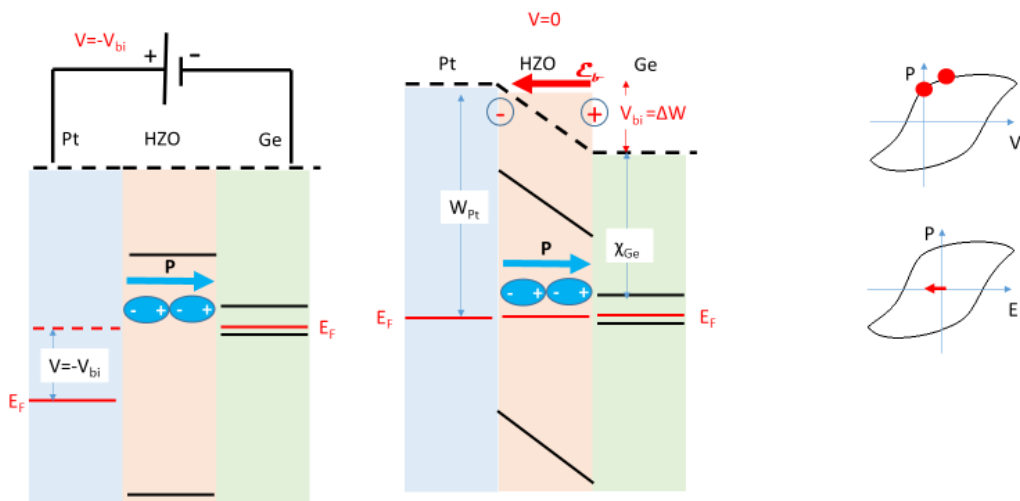
$$E_f = \frac{V_a}{l} - \frac{2kT}{ql} \ln \left(\frac{2\pi\rho_0^2}{\epsilon n_i kT} \right) \quad (4.6.17)$$



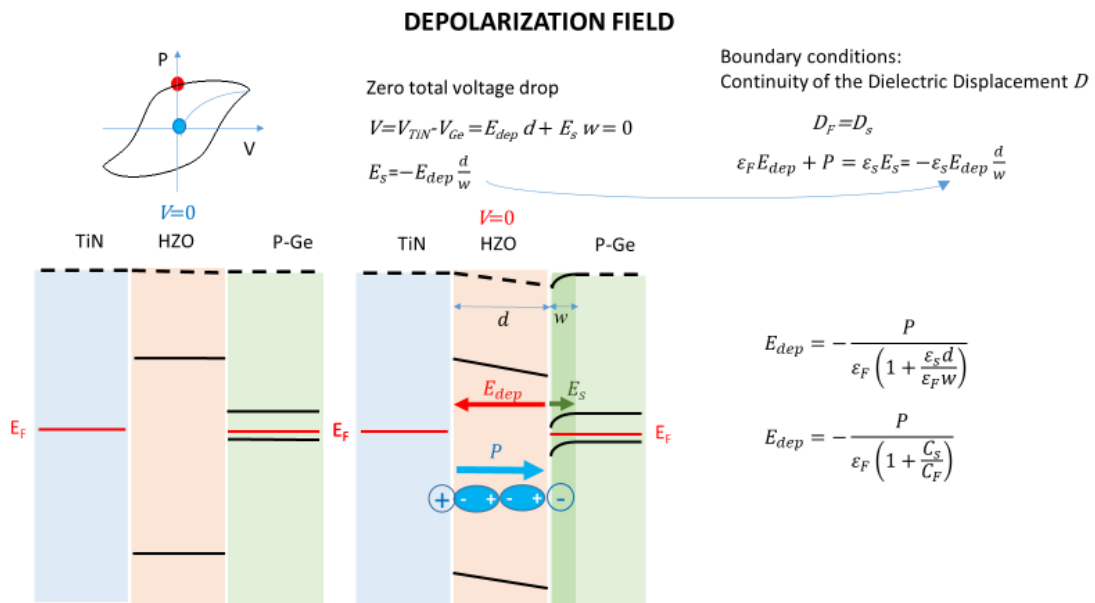
Σχήμα 21α Τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών πριν το HZO έρθει σε επαφή με τα ηλεκτρόδια, αφού έρθει σε επαφή με τα ηλεκτρόδια και όταν εφαρμοστεί εξωτερική τάση



Σχήμα 21β Τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών με εφαρμογή θετικής τάσης κάτω από το συνεκτικό πεδίο και πάνω από το συνεκτικό πεδίο

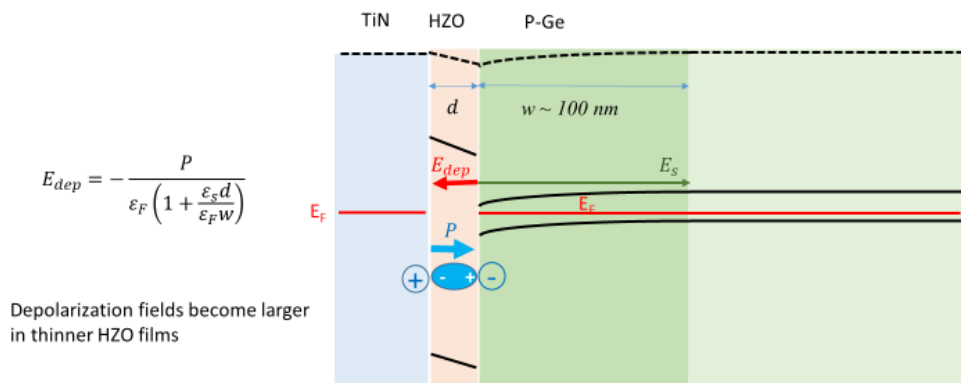


Σχήμα 22 Τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών για αρνητικό V και για μηδενική τιμή

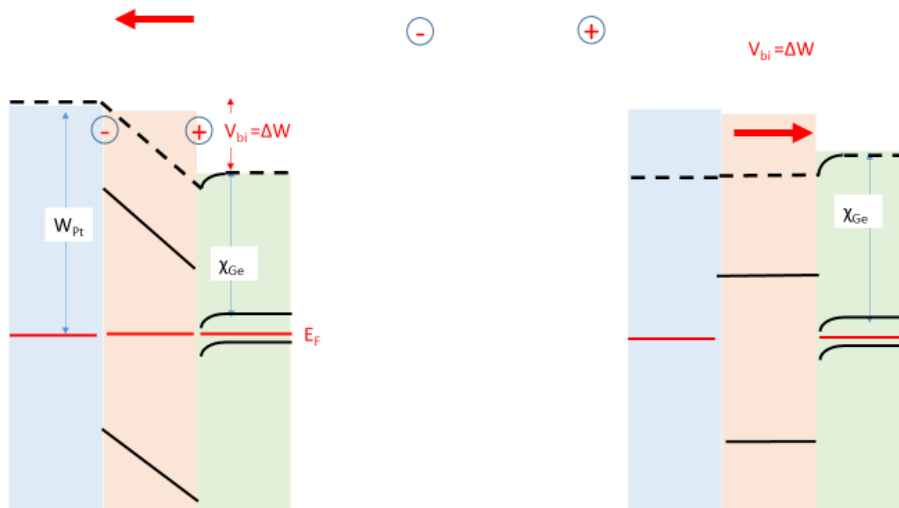


Σχήμα 23 Τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών για $V=0$ και υπολογισμός του πεδίου αποπόλωσης

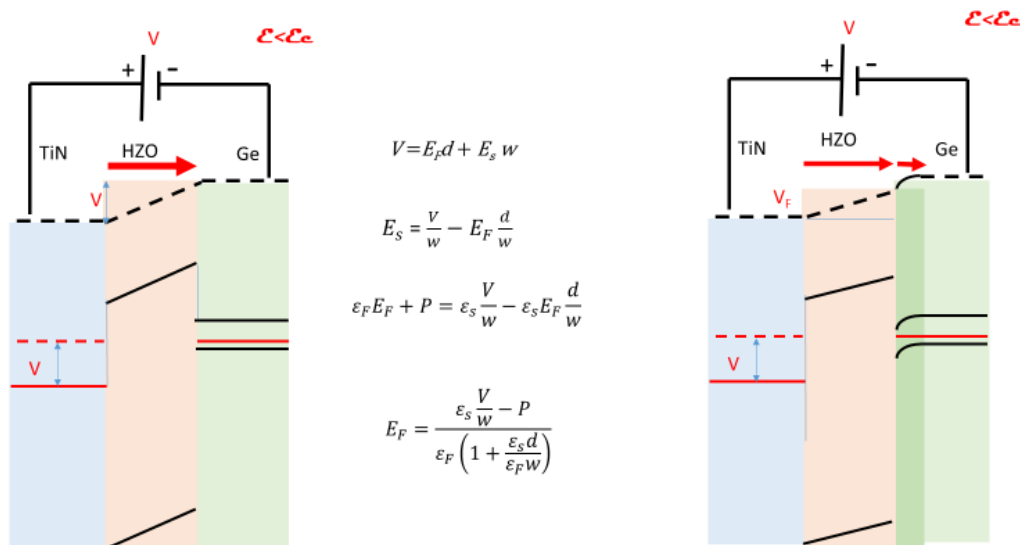
THE BAND DIAGRAM DRAWN ON SCALE



Σχήμα 24 Τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών σε μικρότερη κλίμακα



Σχήμα 25 Τα διαγράμματα ζωνών για $V=0$ και $V_{bi}=\Delta W$ σε μικρότερη κλίμακα



Σχήμα 26 Τα διαγράμματα ζωνών για $V > 0$ και $V < V_c$ και το πεδίο του σιδηροηλεκτρικού σε κανονική και σε μικρότερη κλίμακα

Η εξάρτηση της χωρητικότητας από τη θερμοκρασία

Το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης για μια διεπαφή p^+-n ή n^+-p είναι :

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \psi_{bi}}{qN}} \quad (4.6.18)$$

όπου το N είναι N_D ή N είναι το N_A ανάλογα με το αν $N_A \gg N_D$ ή αντιστρόφως. Το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης περιέχει ένα όρο $\psi_{bi} - \frac{2\kappa T}{q}$ αν ληφθούν υπ'όψιν οι ουρές από την κατανομή των δυο φορέων πλειονότητας κοντά στις άκρες της περιοχής απογύμνωσης. Κάθε άκρη συνεισφέρει ένα διορθωτικό παράγοντα $\kappa T/q$. Η περιοχή απογύμνωσης, για μια διεπαφή p^+-n ή n^+-p , έχει πλάτος :

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN} \left(\psi_{bi} - \frac{2\kappa T}{q}\right)} \quad (4.6.19)$$

Επιπλέον, αν εφαρμοστεί μια επιπλέον τάση στη διεπαφή, η συνολική αλλαγή στο ηλεκτροστατικό δυναμικό κατά μήκος της διεπαφής δίνεται από το $\left(\psi_{bi} - \frac{2\kappa T}{q}\right)$

όπου το V είναι θετικό για ορθή τάση και αρνητικό για ανάστροφη τάση.

Αντικαθιστώντας $(\psi_{bi} - V)$ στη θέση του ψ_{bi} στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης σε συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης.

Η χωρητικότητα της περιοχής απογύμνωσης

Η χωρητικότητα της περιοχής απογύμνωσης ανά μονάδα επιφανείας ορίζεται ως $C_D = dQ_D/dV = \varepsilon_s / W_D$ όπου dQ_D είναι το διαφορικό του φορτίου απογύμνωσης σε κάθε πλευρά της διεπαφής ως προς το διαφορικό της εφαρμοζόμενης τάσης dV .

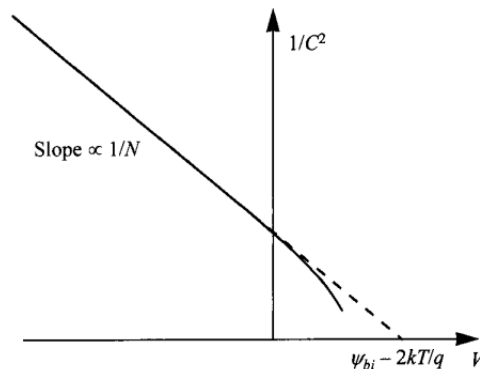
Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας δίνεται από :

$$C_D = \frac{\varepsilon_s}{w_D} = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s N}{2}} \left(\psi_{bi} - V - \frac{2\kappa T}{q}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.6.20)$$

όπου V είναι θετική/αρνητική τάση για ορθή/ανάστροφη τάση. Με αναδιάταξη της παραπάνω εξίσωσης οδηγούμαστε στην παρακάτω σχέση :

$$\frac{1}{C_D^2} = \frac{2}{q\varepsilon_s N} \left(\psi_{bi} - V - \frac{2\kappa T}{q}\right) \quad (4.6.21)$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = -\frac{2}{q\epsilon_s N} \quad (4.6.22)$$



Σχήμα 27 Διάγραμμα του $1/C^2$ με το V δίνει το built-in δυναμικό και την πυκνότητα N του doping

Τοπικό ηλεκτρικό πεδίο

Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι αποτέλεσμα της υπέρθεσης των ηλεκτρικών πεδίων που παράγονται από τις διαφορετικές πηγές και είναι ανομοιογενές. Σε ένα σιδηροηλεκτρικό πυκνωτή το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο $E_{loc}(r, t)$ καθορίζεται από το άθροισμα :

- του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου $E_{ex}(r)$, που παράγεται από την τάση που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια
- του πεδίου αποπόλωσης $E_{dep}(r, t)$, που παράγεται από τα επιφανειακά φορτία σαν αποτέλεσμα της χωρικής ανομοιογένειας της αυθόρμητης πόλωσης
- του εξωτερικού πεδίου (external screening field) που προέρχεται από την ανακατανομή των φορτίων στα ηλεκτρόδια
- από ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του υλικού (bulk screening field) $E_b(r, t)$

$$E_{loc}(r, t) = -[E_{dep}(r, t) - E_{scr}(t) + E_b(r, t)] = -[E_{rd}(r, t) + E_b(r, t)] > E_{th} \quad (4.6.23)$$

Εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο

Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εξαρτάται από το σχήμα των ηλεκτροδίων. Στην άκρη των ηλεκτροδίων εμφανίζονται απειρισμοί του ηλεκτρικού πεδίου που οδηγούν σε επικράτηση του σχηματισμού περιοχών στο σύνορο των ηλεκτροδίων. Επομένως, η έναρξη της διαδικασίας αναστροφής της πόλωσης στο πεδίο κατωφλίου καθορίζεται από τους απειρισμούς του πεδίου στην άκρη των ηλεκτροδίων. Η πραγματική τιμή του ηλεκτρικού πεδίου κατωφλίου είναι απαραίτητα υψηλότερη από την υποθετική τιμή του πηλίκου της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού προς το πάχος του δείγματος.

Πεδίο αποπόλωσης

Σε ένα ελεύθερο σιδηροηλεκτρικό υλικό τα επιφανειακά φορτία που επάγονται στις επιφάνειες του σιδηροηλεκτρικού υλικού, μετά από εφαρμογή πόλωσης στο υλικό, δημιουργούν ένα πεδίο, το πεδίο αποπόλωσης. Σε ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό, το οποίο βρίσκεται μεταξύ δυο μεταλλικών ηλεκτροδίων μπορεί να εμφανιστεί πεδίο αποπόλωσης υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Αν τα μεταλλικά ηλεκτρόδια είναι τέλειοι αγωγοί, τότε τα ελεύθερα φορτία μέσα στο μέταλλο συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια μετάλλου και σιδηροηλεκτρικού, όπου και εξουδετερώνουν πλήρως τα φορτία της πόλωσης, με συνέπεια το πεδίο αποπόλωσης να μηδενίζεται. Αν τα μεταλλικά ηλεκτρόδια δεν είναι τέλειοι αγωγοί, τότε τα φορτία, που συσσωρεύονται κοντά στη

διεπιφάνεια μετάλλου-σιδηροηλεκτρικού προκαλούν κάμψη των ζωνών και άρα εμφάνιση του πεδίου αποπόλωσης. Πιο συγκεκριμένα, τα φορτία από τα ηλεκτρόδια συγκεντρώνονται σε πεπερασμένη απόσταση από τη διεπιφάνεια. Το πεδίο από τη διεπιφάνεια του σιδηροηλεκτρικού διεισδύει στα μεταλλικά ηλεκτρόδια και προκαλεί κάμψη των ζωνών ή πτώση τάσης στα ηλεκτρόδια. Αυτή η πτώση τάσης δημιουργεί πεδίο αποπόλωσης στο σιδηροηλεκτρικό. Το πεδίο αποπόλωσης, σε συνθήκες βραχυκυκλώματος, είναι το άθροισμα των κάμψεων των ζωνών στα ηλεκτρόδια διαιρεμένο με το μήκος του σιδηροηλεκτρικού. Το πεδίο αποπόλωσης προκύπτει λόγω ελλιπούς εξουδετέρωσης των φορτίων πόλωσης από τα ελεύθερα φορτία του μεταλλικού ηλεκτροδίου και λαμβάνει μεγάλες τιμές για μικρός πάχος του φιλμ (Batra et al. 1973).

External screening

Η εξωτερική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με φορτία πόλωσης στη διεπιφάνεια σε σιδηροηλεκτρικό πυκνωτή προκαλείται από ρεύμα σε εξωτερικό κύκλωμα (external screening). Η γρήγορη εξωτερική αλληλεπίδραση των φορτίων πόλωσης με τα ηλεκτρόνια των ηλεκτροδίων (fast external screening) ποτέ δεν αντισταθμίζει το E_{dep} πλήρως λόγω της ύπαρξης εσωτερικού διηλεκτρικού στρώματος. Για σιδηροηλεκτρικό πυκνωτή πάχους d το παραμένον πεδίο αποπόλωσης στο εσωτερικό του παραμένει στη περιοχή του, στραμμένο από τη μια περιοχή στην άλλη περιοχή, ακόμη και μετά από πλήρη εξωτερική αλληλεπίδραση των φορτίων του διηλεκτρικού στρώματος με τα φορτία πόλωσης λόγω της ύπαρξης του διηλεκτρικού στρώματος πάχους L και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_L :

$$E_{rd} = E_{dep} - E_{scr} = (2L/d) (P_s / (\epsilon_{LEo})) \quad (4.6.24)$$

όπου P_s είναι η παραμένουσα πόλωση.

Bulk screening

Ο μόνος τρόπος για να αντισταθμιστεί το E_{rd} . Οι τρεις μηχανισμοί για την αλληλεπίδραση φορτίων με φορτία πόλωσης είναι οι παρακάτω (bulk screening) : ανακατανομή των φορτίων χώρου, επαναπροσανατολισμός των διπόλων μεταξύ ατελειών και είσοδος φορέων από τα ηλεκτρόδια μέσα από το διηλεκτρικό κενό.

Λιόρθωση σε λεπτό φιλμ λόγω του πεδίου αποπόλωσης

Εμπειρικά το συνεκτικό πεδίο που χρειάζεται για αναστροφή της πόλωσης σε ένα σιδηροηλεκτρικό αυξάνει με την ελάττωση του πάχους του φιλμ. Θεωρητικά, υποτίθεται ότι δεν υπάρχουν καθόλου εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία στο σιδηροηλεκτρικό δείγμα έτσι ώστε τα συνεκτικά πεδία μέσα και έξω από το φιλμ να είναι ταυτόσημα. Αυτό λειτουργεί με αυτόν τον τρόπο σε ένα εξιδανικευμένο σιδηροηλεκτρικό πυκνωτή όπου οι πλάκες του πυκνωτή είναι τέλειοι αγωγοί. Επομένως, το φορτίο παραμένει σε ένα επίπεδο αμελητέου πάχους στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-πυκνωτή, αντισταθμίζοντας την αυθόρμητη πόλωση P_s στο σιδηροηλεκτρικό φιλμ. Παρ' όλα αυτά, στην πραγματικότητα το φορτίο κατανέμεται σε μια μικρή αλλά πεπερασμένη περιοχή στο μέταλλο. Λόγω της ελλιπούς αντιστάθμισης του φορτίου, τα φορτία δεν εξουδετερώνουν πλήρως τα δίπολα του σιδηροηλεκτρικού. Για ένα βραχυκυκλωμένο σύστημα σιδηροηλεκτρικού-πυκνωτή η χωρική κατανομή του φορτίου οδηγεί σε πτώση τάσης στα μεταλλικά ηλεκτρόδια και ένα αντισταθμιστικό δυναμικό αποπόλωσης κατά μήκος του φιλμ είναι απαραίτητο για να επιβεβαιωθεί ότι όλη η κατασκευή είναι ισοδυναμική. Επομένως, υπάρχει ένα

συσχετιζόμενο πεπερασμένο πεδίο αποπόλωσης κατά μήκος του φιλμ, το οποίο επηρεάζει τη διαδικασία αναστροφής. Από τη στιγμή που το δυναμικό στα πραγματικά ηλεκτρόδια προκύπτει από την επαγόμενη πυκνότητα φορτίων, θα είναι ανάλογη με την αυθόρμητη πόλωση. Σε πολλά συστήματα η αυθόρμητη πόλωση P_s είναι ανάλογη με το πάχος. Σε αυτήν την περίπτωση το πεδίο αποπόλωσης θα εξαρτάται αντιστρόφως από το πάχος και θα αυξάνει σε σπουδαιότητα σε φιλμ με μειούμενο πάχος.

Σιδηροηλεκτρικά-Αντισιδηροηλεκτρικά υλικά

Θεωρητική προσέγγιση και σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα

Το $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω και της συμπεριφοράς του ως κυρίως διηλεκτρικού ($x \sim 0$, HfO_2), ως σιδηροηλεκτρικού ($x \sim 0.5$), ως αντισιδηροηλεκτρικού ($x \sim 0.8$), ως διηλεκτρικού με μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά ($x \sim 1$, ZrO_2), των οποίων η συμπεριφορά εξαρτάται και από το πάχος (Park et al. 2018b). Οι Materlik et al (2015) μελέτησαν δυο μηχανισμούς για τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης -o στο υλικό αυτό. Ο πρώτος αφορούσε στην επίδραση της παραμόρφωσης, η οποία αποδείχθηκε ότι δεν είναι κύριος μηχανισμός για τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης, καθώς η πόλωση είναι κάθετη στο επίπεδο παραμόρφωσης. Ο δεύτερος μηχανισμός που προτάθηκε αφορούσε στη συνεισφορά της επιφανειακής ενέργειας στην ελεύθερη ενέργεια Helmholtz. Βρέθηκε, μέσω υπολογισμών, η ολική ενέργεια, η εντροπία, η τάση ή η παραμόρφωση, και έγινε κάποια φαινομενολογική προσέγγιση για την επιφανειακή ενέργεια. Μέσω αυτού του μοντέλου, βρέθηκε ότι επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης σε ένα παράθυρο γύρω στα 10nm σε θερμοκρασία δωματίου, απουσία παραμόρφωσης. Επίσης, πρότειναν ότι η bulk ενέργεια και η επιφανειακή ενέργεια για την -o φάση βρίσκονται μεταξύ της -t φάσης και της -m φάσης. Μέσω ενός τροποποιημένου μοντέλου για την επιφανειακή ενέργεια προτάθηκε ότι

$$G_{\text{grain}} = G_{\text{bulk}} + \frac{2\pi r^2 \gamma_{if} + 2\pi t \gamma_{gb}}{\pi r^2 t} \quad (4.6.25)$$

όπου G_{grain} είναι η ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου της κρυσταλλικής περιοχής, G_{bulk} είναι η ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου του ανόθευτου υλικού, γ_f είναι η διεπιφανειακή ενέργεια και γ_{gb} είναι η ενέργεια των συνόρων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Park et al. 2017). Ένα άλλο βασικό στοιχείο είναι ότι η εξέλιξη των φάσεων -o, -t, -m, σε συνάρτηση με το πάχος και την περιεκτικότητα σε Zr και Hf προέρχεται από δεδομένα για το μέγεθος των κρυσταλλικών περιοχών και από τιμές για την ενέργεια των ορίων των κρυσταλλικών περιοχών. Συνεπώς, οι μετασταθείς φάσεις ή μη σταθερές φάσεις οφείλονται σε συνεισφορά ενέργειας των ορίων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών ή στη διεπιφανειακή ενέργεια των μετασταθών φάσεων -o και -t (σιδηροηλεκτρικών και αντισιδηροηλεκτρικών περιοχών). Άρα, έπρεπε να αλλάξει η υπόθεση ότι υπάρχει μόνο η επιφανειακή ενέργεια, ταυτιζόμενη με τη διεπιφανειακή ενέργεια και την ενέργεια των συνόρων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Η ενέργεια των συνόρων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών υποτέθηκε ότι είναι το 1/3 της επιφανειακής ενέργειας. Με βάση αυτό το μοντέλο προκύπτει θεωρητικά ότι η σταθερή φάση σε (RT) είναι η -m φάση και για $x \sim 0.5$ εμφανίζει σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Επειδή σιδηροηλεκτρική φάση είναι η -o φάση, προέκυψε το συμπέρασμα ότι κρυσταλλικοί πυρήνες στην -o φάση της τάξης των 2nm αποκτούν την κρυσταλλική τους μορφή, μετά από κατάλληλη ανόπτηση (RTA), στους 500-650°C. Μετά από σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με τη θεωρία, βρέθηκε ότι, για δείγματα $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ με πάχος από 9.2 nm έως και 29.2nm και x από 0 έως 1, η θεωρητικά αναμενόμενη βέλτιστη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά εμφανίζεται για $x \sim 0.7$, ενώ πειραματικά βρέθηκε ότι η βέλτιστη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά

παρουσιάζεται για $x \sim 0.5$. Επειδή δεν εξηγείται η συμπίεση της -o φάσης με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο, θεωρείται ότι η σταθερότητα των φάσεων αποδίδεται σε άλλους παράγοντες (ένας από αυτούς προτάθηκε ότι είναι η θερμοκρασία). Συνεπώς, υποτέθηκε ότι η θερμοδυναμικά σταθερή φάση επηρεάζεται από την κρυστάλλωση των περιοχών που προέρχονται από τους αρχικούς κρυσταλλικούς πυρήνες. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την εξέλιξη των φάσεων είναι το ενεργειακό φράγμα για τη μετάβαση σε άλλες φάσεις. Το συμπέρασμα από μια ανάλυση για την εξέλιξη των φάσεων είναι ότι η -t μπορεί να μετατραπεί πολύ δύσκολα σε -m φάση, λόγω του υψηλού ενεργειακού φράγματος για τη μετάβαση από την -t φάση στην -m, ενώ η μετάβαση από την -t στην -o φάση μπορεί να γίνει ευκολότερα κατά τη ψύξη σε χαμηλότερη θερμοκρασία (RT) λόγω αμελητέου ενεργειακού φράγματος για αυτή τη μετάβαση από την -t στην -o φάση και λόγω σταθερότητας της -o φάσης σε RT. Από την ανάλυση για την εξέλιξη των φάσεων με βάση τη μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλικών περιοχών σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Zr και τη θερμοκρασία προέκυψε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας ή του x, το εμβαδόν της περιοχής της σταθερής t-φάσης αυξάνει, λόγω της εντροπίας και της επίδρασης της διεπιφανειακής ενέργειας και της ενέργειας των ορίων των κρυσταλλικών περιοχών αντίστοιχα. Επίσης, βρέθηκε θεωρητικά και πειραματικά ότι η m- φάση σταθεροποιείται με αύξηση της ακτίνας των κρυσταλλικών περιοχών για δεδομένη θερμοκρασία. Ωστόσο, προκύπτουν και διαφωνίες μεταξύ θεωρίας και πειράματος σε σχέση με την εξέλιξη των φάσεων στο $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Μια από αυτές αφορά στην m-φάση. Σύμφωνα με αυτήν, η m-φάση θα πρέπει θεωρητικά να είναι η μόνη που υπάρχει σχεδόν αποκλειστικά σε RT και με αύξηση της θερμοκρασίας θα πρέπει να μειώνεται το ποσοστό της. Πειραματικά, όμως, η -m φάση είναι περιορισμένη σε ποσοστό για χαμηλό RTA και η -o φάση είναι κυρίαρχη, ενώ η -m φάση είναι κυρίαρχη σε υψηλότερα RTA (Park et al. 2018).

Άλλοι παράγοντες, εκτός από την διεπιφανειακή ενέργεια και την ενέργεια των ορίων των κρυσταλλικών περιοχών, μπορούν να επηρεάσουν την ελεύθερη ενέργεια κάθε φάσης. Παρακάτω δίνονται ορισμένες υποθέσεις που θα μπορούσαν να εξηγούν τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης.

Η σταθεροποίηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης υποστηρίχθηκε ότι μπορεί να γίνει σε συγκεκριμένο εύρος πάχους του φιλμ συνδεδεμένο με την υψηλή επιφανειακή ενέργεια των κρυσταλλικών περιοχών και από συγκεκριμένο αριθμό κενών οξυγόνου. (Hoffmann et al. 2015). Θεωρητικά, η παρουσία των κενών οξυγόνου μειώνει την ελεύθερη ενέργεια της t-φάσης σε σχέση με την -o και -m φάση. Με αύξηση του RTA, ο αριθμός των κενών οξυγόνου λόγω του TiN ηλεκτροδίου, το οποίο τραβάει οξυγόνα από το φιλμ, αυξάνεται και μειώνει την ενέργεια της t-φάσης, συνεπώς θα έπρεπε να ευνοείται η -t φάση, κάτι που δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά. Συνεπώς, η επίδραση των κενών οξυγόνου δε μπορούν να εξηγήσουν τις σχετικές ποσότητες της κάθε φάσης.

Η τάση στο φιλμ έχει, επίσης, προταθεί ότι μειώνει το ποσοστό της m-φάσης, όταν υψηλότερη τιμή διατμητικής τάσης εφαρμόζεται στο φιλμ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. (Shiraishi et al. 2016). Άρα, μετά από RTA σε υψηλή θερμοκρασία αναμένεται χαμηλότερο ποσοστό της μονοκλινικής φάσης, κάτι που, με βάση την ανάλυση από τα πειραματικά δεδομένα, δεν επιβεβαιώθηκε. Άρα, η επίδραση της τάσης δε μπορεί να εξηγήσει τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η επίδραση της διάχυσης των Ti και N από τα ηλεκτρόδια δεν μπορεί επίσης να εξηγήσει το σχηματισμό της m-φάσης. Αν και έχει αποδειχθεί ότι το N σταθεροποιεί τις -o και -t φάσεις (Xu et al. 2016), το Ti δεν σταθεροποιεί την -t φάση, αλλά περιορίζει την ενέργεια της -t φάσης έναντι της ενέργειας της -m φάσης (Cunningham, 2014). Άρα αυξημένη ποσότητα της m-φάσης δε μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη διάχυση των Ti και N.

Ως προς την εξέλιξη των φάσεων στο $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ και στο $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$, θα μπορούσε να εφαρμοστεί ένα κινητικό μοντέλο για να εξηγήσει την εμφάνιση της σιδηροηλεκτρικής o-φάσης στο πρώτο και την εμφάνιση της αντισιδηροηλεκτρικής t-φάσης στο δεύτερο. Με βάση αυτό, το ενεργειακό φράγμα για την ενεργοποίηση της μετάβασης φάσης από την t- στην m- φάση είναι υψηλό ($\sim 300\text{meV f. u.}^{-1}$), ενώ το ενεργειακό φράγμα για τη μετάβαση φάσης από την t-φάση στην o-φάση είναι χαμηλό (30 meV f. u.^{-1} , Park et al. 2017b). Το θερμοδυναμικό μοντέλο που στηρίζεται στην ολική ενέργεια και τη διεπιφανειακή ενέργεια/ενέργεια των ορίων των κρυσταλλικών περιοχών υπέδειξε ότι η m-φάση είναι πάντοτε η πιο σταθερή φάση στις περισσότερες RTA θερμοκρασίες και για τα περισσότερα μεγέθη των κρυσταλλικών περιοχών. Ωστόσο στην πράξη φαίνεται ότι μικροί κρυσταλλικοί πυρήνες της τάξης των 2 nm έχουν τη δομή της t-φάσης, η οποία θα λειτουργήσει ως πηγή για την κρυστάλλωση όλου του φιλμ κατά το RTP σε δομή της t-φάσης. Όσον αφορά στην t-φάση, με βάση το κινητικό μοντέλο, σε εξαιρετικά υψηλή RTA θερμοκρασία, η μετάβαση της σε -m φάση ενισχύεται κινητικά, ενώ η σταθερότητα της m-φάσης μειώνεται θερμοδυναμικά σε μεγάλες θερμοκρασίες. Λόγω αυτών των δυο παραγόντων, ευνοείται η αύξηση της m-φάσης με αύξηση της RTA θερμοκρασίας. Η o-φάση φαίνεται ότι είναι η κυρίαρχη φάση μετά το RTA, επειδή το ενεργειακό φράγμα πέφτει κατά τη ψύξη στους 250-300°C. Το ενεργειακό φράγμα πέφτει, λόγω των μικρών διαφορών μεταξύ της δομής στην -t φάση και στην -o φάση. Η m-φάση, που δημιουργείται κατά τη μετατροπή της t-φάσης σε m-φάση σε μεγάλες θερμοκρασίες, δε μετατρέπεται σε -o φάση κατά τη ψύξη, επειδή έχει γίνει η σταθερή φάση. Για την περίπτωση του $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$, η θερμοδυναμική σταθερότητα της m-φάσης μειώνεται, ενώ η σταθερότητα της t-φάσης αυξάνεται. Ωστόσο, με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο η m-φάση εξακολουθεί να είναι η πιο σταθερή, με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς, για μεγάλο εύρος των RTA θερμοκρασιών. Έτσι, το κινητικό μοντέλο θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να εξηγήσει τον περιορισμό της m-φάσης. Επιπλέον, η -t φάση, στην περίπτωση ενός φιλμ με $x\sim 0.3$, μεταβαίνει στην -o φάση σε μια θερμοκρασία κατά 100°C χαμηλότερη από ό, τι στην περίπτωση του $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Λόγω αυτού του γεγονότος, κινητικά η μετάβαση από τη μια φάση στην άλλη περιορίζεται. Σε σχέση με το bulk $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$, το λεπτό φιλμ $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ έχει όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας μικρότερο κατά 2.7% σε σχέση με τον όγκο του bulk υλικού. Αυτή η μείωση του όγκου μειώνει την ελεύθερη ενέργεια της t-φάσης σε σχέση με την ενέργεια της o-φάσης, συμπιέζοντας το ρυθμό μετάβασης από την t- στην o- φάση. Στο $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ η παρουσία της o-φάσης σε μεγαλύτερες RTA θερμοκρασίες εξηγείται με ένα μηχανισμό. Σε αυτό το υλικό, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι 2.7% μικρότερος από τον όγκο του bulk υλικού. Με αύξηση της θερμοκρασίας RTA, αυτή η διαφορά όγκου μειώνεται, με συνέπεια η μείωση της ενέργειας στο φιλμ για την t-φάση να μη γίνεται με τον ίδιο ρυθμό και άρα η μετάβαση στην o-φάση πιθανά αυξάνεται. Ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης από την -t στην -o φάση γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό με αυξανόμενο το μέγεθος της κρυσταλλικής περιοχής, οι αυξημένοι παράμετροι του πλέγματος του φιλμ, λόγω μεγαλύτερης RTA θερμοκρασίας, μετατοπίζουν τη θερμοκρασία μετάβασης από τη μια φάση στην άλλη σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Συνεπώς, κατά τη ψύξη του φιλμ

μετά το RTA, η θερμοκρασία μετάβασης από την t- στην o- φάση είναι μεγαλύτερη, οπότε αυξάνεται (λόγω κινητικών παραγόντων) το ποσοστό της o- φάσης.

Συμπερασματικά, το συνδυασμένο θερμοδυναμικό μοντέλο με το κινητικό μοντέλο μπορούν να εξηγήσουν επαρκώς τα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία δεν εξηγούνται από το θερμοδυναμικό μοντέλο αποκλειστικά. Μετά το RTA και τη ψύξη η τελική φάση μπορεί να εξαρτάται από παράγοντες, όπως και ο ρυθμός ψύξης.

Μηχανισμοί μείωσης της πόλωσης που αντιστρέφεται

Η πόλωση που αντιστρέφεται με εφαρμογή εξωτερικού πεδίου μπορεί να μειωθεί κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων κύκλων εφαρμογής πεδίου. Οι αλλαγές κατά την αναστροφή της πόλωσης επηρεάζουν τη διατήρηση της πόλωσης και γίνονται είτε μέσω της αλληλεπίδρασης των κινούμενων φορτισμένων ατελειών με τα σιδηροηλεκτρικά τοιχώματα (domain wall pinning), καθώς αυτά τα φορτία έχουν παγιδευτεί στα σύνορα των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Warren et al. 1995, Dimos et al. 1994), είτε μέσω της παρεμπόδισης της ανάπτυξης των σιδηροηλεκτρικών περιοχών αντίθετης πόλωσης (Tagantsev et al. 2001, Dawber and Scott 2000). Δυο είναι οι βασικοί μηχανισμοί που παρεμποδίζουν την αναστροφή της πόλωσης. Ο πρώτος είναι οι ατέλειες λόγω απουσίας οξυγόνων, οι οποίες ανακατανέμονται παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και τελικά βρίσκονται στη διεπιφάνεια σιδηροηλεκτρικού-ηλεκτροδίου προκαλώντας ακινητοποίηση των συνόρων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Dawber and Scott 2000). Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά σε ελεύθερα φορτία, τα οποία εισρέουν στο σιδηροηλεκτρικό από τα ηλεκτρόδια. Οι ατέλειες αυτές μπορούν να εμποδίσουν την αναστροφή της πόλωσης, επειδή συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στα όρια των σιδηροηλεκτρικών περιοχών (Du et al. 1998). Συνολικά η απώλεια της πόλωσης μπορεί να οφείλεται σε πεδία αποπόλωσης (Mehta 1973), σε εσωτερικά πεδία (built-in bias field) και σε εισροή φορτίων από τα ηλεκτρόδια (Takahashi et al. 2001). Το πεδίο αποπόλωσης προκύπτει λόγω της εμφάνισης ζώνης απογύμνωσης στη διεπιφάνεια σιδηροηλεκτρικού-ηλεκτροδίου, λόγω χαμηλής συγκέντρωσης των φορέων (Mehta 1973), ή λόγω ενός διηλεκτρικού στρώματος χαμηλού κ στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και σιδηροηλεκτρικού (Tagantsev et al. 1995). Σχετικά με τα εσωτερικά πεδία που αναφέρθηκαν, αυτά μπορούν να εμφανιστούν εάν διατηρηθεί μια κατάσταση πόλωσης μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους εφαρμογής του εξωτερικού πεδίου. Τα εσωτερικά πεδία δημιουργούνται λόγω ανακατανομής φορτίων στο σιδηροηλεκτρικό ή λόγω φορτίων που προέρχονται από τα ηλεκτρόδια, τα οποία περνούν μέσα από το διεπιφανειακό στρώμα ηλεκτροδίου-σιδηροηλεκτρικού (imprint effect) (Setter et al. 2006, Dimos et al. 1997). Χαρακτηριστικό του imprint effect είναι η μετατόπιση του βρόχου υστέρησης κατά μήκος του άξονα των E . Συγκεκριμένα το imprint effect μέσω των εσωτερικών πεδίων σταθεροποιεί μια κατάσταση πόλωσης έναντι της αντίθετης κατάστασης πόλωσης.

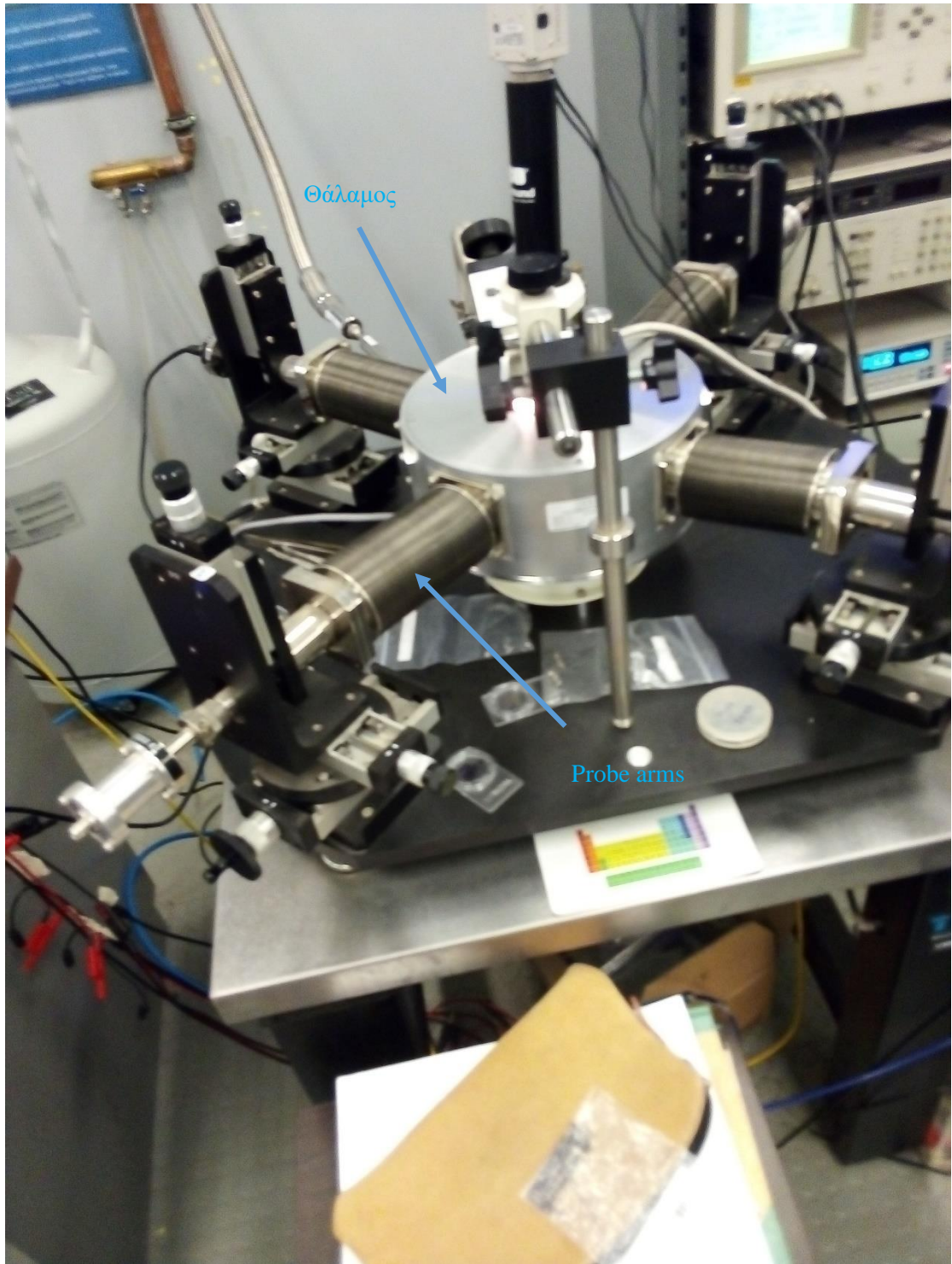
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε έναν θάλαμο (probe stage) Janis Research Model ST-500 (βλ. σχήμα 28). Το δείγμα έχει κατασκευαστεί με Molecular Beam Epitaxy (MBE).

Οι πειραματικοί σταθμοί (probe stations) Janis Research Model ST-500 είναι συνεχούς ροής που μπορούν να φτάσουν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Είναι συστήματα σταθερής και χαμηλής δόνησης και επιτρέπουν τον έλεγχο του δείγματος υπό την παρουσία μικροσκοπίου (micromanipulated probe systems).

Το σύστημα επιτρέπει τη λειτουργία σε θερμοκρασίες από ~3K έως και ~475K και με την παρουσία μαγνητικού δακτυλίου από ~3K έως και ~350K.

Το σύστημα είναι εφοδιασμένο με μια πλάκα ως βάση (base plate) πάνω στην οποία τοποθετείται το σύστημα του πειραματικού σταθμού (micromanipulated probe station) και ο κρυοστάτης ST-500. Το σύστημα αποτελείται από ένα θάλαμο κενού με τέσσερις ή και παραπάνω θύρες εισόδου για τα εξαρτήματα που εισάγουν τις ακίδες (probe arms) και διαθέτει ένα καθαρό παράθυρο πάνω από το θάλαμο. Ο κρυοστάτης συνεχούς ροής ST-500 αποτελείται από μια ψυχρή κεφαλή με μια βάση για το δείγμα και μια ασπίδα για την προστασία από τη θερμική ακτινοβολία. Το δείγμα τοποθετείται στον υποδοχέα (sample holder). Ο χώρος στον οποίο τοποθετείται το δείγμα (sample mounting stage) επιτρέπει τον έλεγχο της θερμοκρασίας μέσω ενός συστήματος που περιλαμβάνει ένα αισθητήρα θερμοκρασίας και ένα θερμαντικό σώμα (heater). Επίσης, το σύστημα διαθέτει μια γραμμή για τη μεταφορά υγρού ηλίου (He) και αζώτου (N₂) και είναι εξοπλισμένο με μια βαλβίδα για τον έλεγχο της ροής του κρυογενικού αερίου, το οποίο χρησιμοποιείται για τη ψύξη του δείγματος. Η γραμμή αυτή είναι υψηλής απόδοσης και πολύ ελαστική. Επειδή το σύστημα εξασφαλίζει θερμοκρασιακή σταθερότητα, χωρίς να απαιτείται ώθηση του αερίου για τη ψύξη του δείγματος, ο κρυοστάτης εξασφαλίζει συνεχή ροή προς το στήριγμα του δείγματος.



Σχήμα 28. Η πειραματική διάταξη.

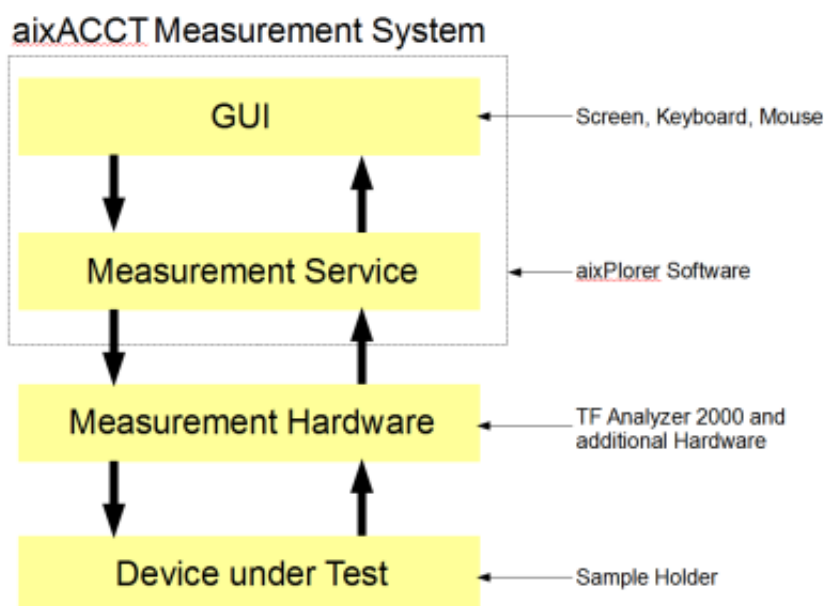
Δυναμικές μετρήσεις P-E πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του aixAcct συστήματος TF Analyzer 1000.

Το σιδηροηλεκτρικό TF Analyzer 1000 περιλαμβάνει μια γεννήτρια (built-in function generator), μια αναλογική πλάκα εισόδου και ένα ενισχυτή εικονικής γείωσης με ευρύ φάσμα συχνοτήτων (wide bandwidth virtual ground amplifier) με μονάδα οδήγησης (driving unit). Το σύστημα προσφέρει μετρήσεις υστέρησης με εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz μέχρι 1000 Hz ανάλογα με την τάση διέγερσης για φανταστική γείωση. Η εφαρμοζόμενη τάση μπορεί να είναι στο διάστημα των $\pm 400V$.

Το σύστημα ελέγχου του TF Analyzer είναι σχεδιασμένο ώστε να επιτρέπει διάφορες μετρήσεις για το σιδηροηλεκτρικό υλικό για τον καθορισμό των κύριων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του. Οι μετρήσεις που περιλαμβάνονται στον TF Analyser 1000 είναι:

- Μετρήσεις υστέρησης (hysteresis measurement)
- Μετρήσεις αντοχής (fatigue measurement)
- Μετρήσεις ανάκτησης (retention measurement)
- Μετρήσεις αποτύπωσης (imprint measurement)
- Μετρήσεις ρευμάτων διαρροής (leakage current measurement)

Το σύστημα μετρήσεων aixACCT (Σχήμα 29) περιλαμβάνει το measurement hardware, το measurement service (software) και το γραφικό περιβάλλον του χρήστη Graphic Unit Interface – GUI, το οποίο εξασφαλίζει εύκολη πρόσβαση σε όλες τις λειτουργίες του συστήματος.

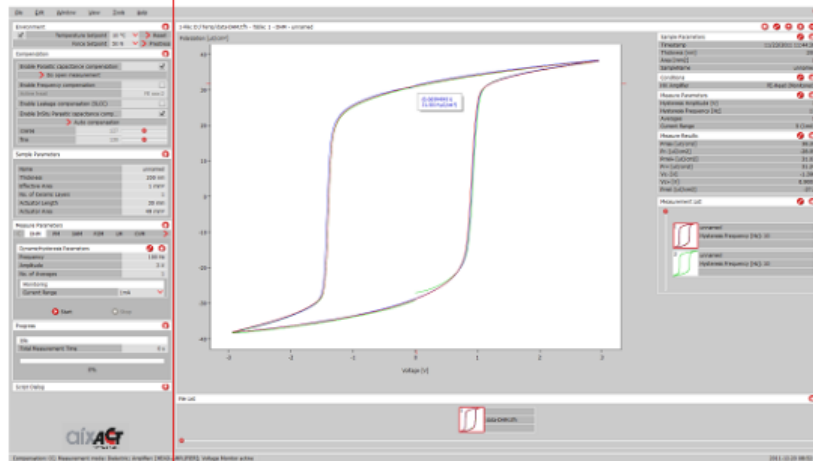


Σχήμα 29 Το aixACCT σύστημα μέτρησης (Manual aixPlover Software Version 3.0.43.0M1 for TF Analyzer 1000)

Το πρόγραμμα aixPlover χρησιμοποιείται για την παραγωγή του σήματος διέγερσης και για τη λήψη, επεξεργασία, αποθήκευση και έλεγχο των δεδομένων μέτρησης. Το GUI απεικονίζει τα αποτελέσματα της μέτρησης, όπως φαίνεται παρακάτω:

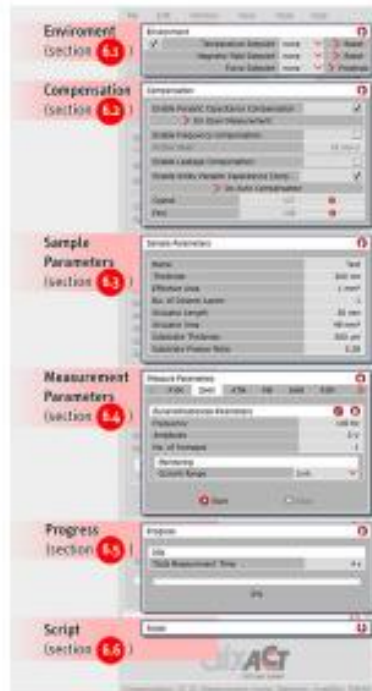
Input Parameters

Data Visualization



Σχήμα 30. Το κύριο παραθύρου του προγράμματος aixPlover (Manual aixPloverSoftware Version3.0.43.0M1 forTFAnalyzer1000)

Οι “input parameters” περιέχουν όλες τις παραμέτρους, που σχετίζονται με το περιβάλλον, το δείγμα και τις μετρήσεις καθώς και με άλλες μεθόδους. Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης αποτυπώνεται στην πλευρά του Data Visualisation με τη μορφή ενός γραφήματος και με την παρουσία άλλων παραμέτρων (γραφικά και αριθμητικά αποτελέσματα της μέτρησης). Συνεπώς το κύριο γράφημα παρέχει μια εικόνα της ποιότητας του υλικού (Manual aixPlover Software Version3. 0. 43. 0M1 forTFAnalyzer1000)



Σχήμα 31 Παράμετροι που εισάγονται στο aixPlover Software (Manual aixPloverSoftware Version3.0.43.0M1 forTFAnalyzer1000)

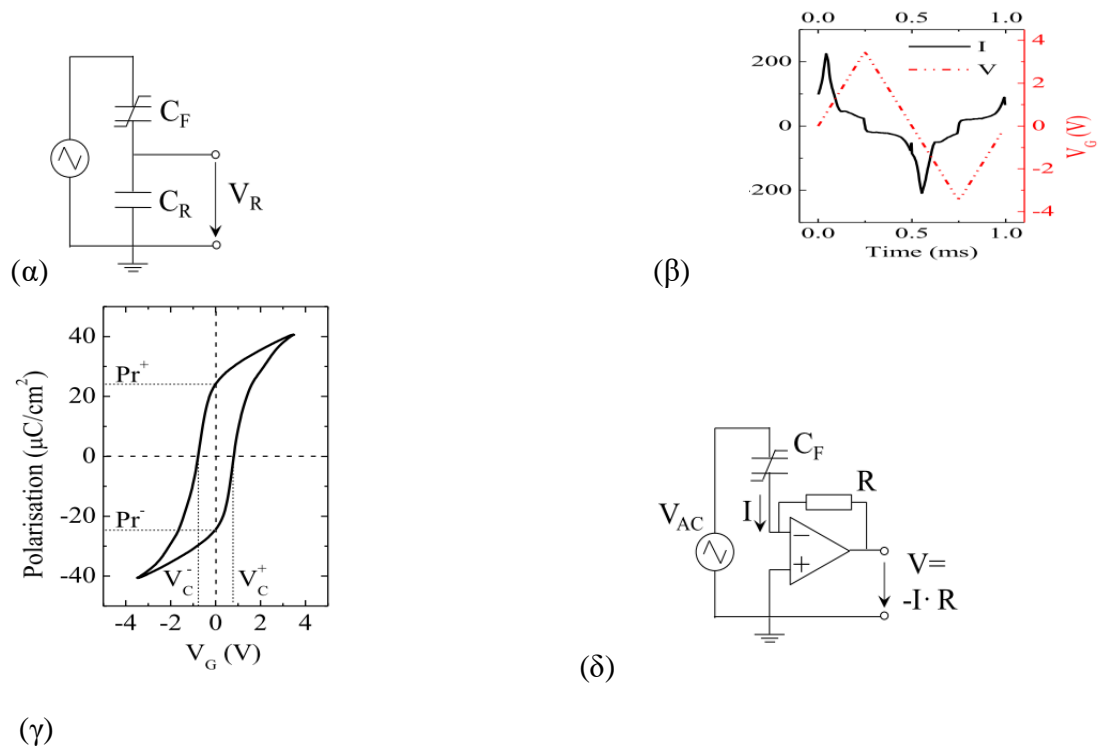
Μετρήσεις πόλωσης-τάσης

Μετρήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων των σιδηροηλεκτρικών υλικών, όπως η παραμένουσα πόλωση (P_R) και η ένταση του συνεκτικού πεδίου (E_c). Το συνολικό φορτίο του σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή ελέγχεται ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης. Με βάση το κύκλωμα Sawyer-Tower (1930) ένας σιδηροηλεκτρικός πυκνωτής (C_F) και ένας πυκνωτής αναφοράς (C_R) συνδέονται σε σειρά με μια τριγωνική πηγή τάσης AC. Τα φορτία πόλωσης σε κάθε πυκνωτή είναι ανάλογα με την πτώση τάσης στον πυκνωτή αναφοράς (V_R) και σχεδιάζεται για όλη τη συνολικά εφαρμοζόμενη τάση, δίνοντας το βρόχο υστέρησης. Το φορτίο πόλωσης υπολογίζεται ως $P = C_R \cdot V_R/A_F$, όπου το A_F είναι η επιφάνεια του σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή.

Η παρασιτική χωρητικότητα του φορτίου και η παρασιτική πτώση τάσης στον πυκνωτή αναφοράς αποτελούν μειονεκτήματα του κυκλώματος Sawyer-Tower, που επηρεάζουν τις μετρήσεις. Η υστέρηση μπορεί να οφείλεται σε διάφορα πειραματικά σφάλματα, όπως η επιφανειακή πόλωση, τα φαινόμενα παγίδευσης και από-παγίδευσης σε ηλεκτρόδια Schottky με συνέπεια την αλλαγή του βρόχου υστέρησης σε χαμηλές συχνότητες (Pintilie and Alexe 2005) ή ρεύματα διαρροής (Lines and Grass, 1977). Για να είναι βέβαιο ότι μελετάται η σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού, η απόκριση του ρεύματος θα πρέπει να είναι συναρτήσει της εφαρμοζόμενης (AC) τάσης. Σε περίπτωση ενός σιδηροηλεκτρικού δείγματος δυο χαρακτηριστικές κορυφές στο ρεύμα, που αντιστοιχούν στην αναστροφή των περιοχών στις τάσεις του συνεκτικού πεδίου (όχι στη μέγιστη τάση), θα εμφανιστούν όπως φαίνεται στο Σχήμα 32β. Η ολοκλήρωση των μεταβατικών ρευμάτων στο χρόνο μέτρησης παρέχει τις τιμές πόλωσης. Από αυτές προκύπτουν οι χαρακτηριστικές της πόλωσης, αν σχεδιαστούν σε σχέση με την τάση διέγερσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 32. Οι τιμές της παραμένουσας πόλωσης (P_R) και της συνεκτικής τάσης (V_c) μπορούν να βρεθούν από το σημείο τομής των καμπύλων με τους άξονες της πόλωσης και της τάσης. Αν τα μέγιστα των ρευμάτων συμπίπτουν με τα μέγιστα του σήματος διέγερσης, τα ρεύματα διαρροής εξηγούν πειραματικά τη συμπεριφορά υστέρησης. Το κύκλωμα της εικονικής γείωσης αποτελεί μια προσέγγιση με βάση το ρεύμα (Σχήμα 32δ) που χρησιμοποιείται για μετρήσεις πόλωσης. Η απόκριση του ρεύματος ενός σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή που εκτίθεται σε εναλλασσόμενη τάση ελέγχεται με τη χρήση μιας αντίστασης τοποθετημένης πάνω από ένα τελεστικό ενισχυτή. Η μη αναστρέφουσα είσοδος συνδεεται στο έδαφος. Το σήμα από τον σιδηροηλεκτρικό πυκνωτή κατευθύνεται στην αναστρέφουσα είσοδο, η οποία αυτόματα συνδέεται με την έξοδο μέσω μιας αντίστασης τροφοδοσίας (R). Για να μην υπάρχει διαφορά στις τάσεις εισόδου, η τάση εξόδου προσαρμόζεται έτσι ώστε να εισάγονται στην είσοδο τάσεις με ίδια τιμή. Επειδή η τάση στην αναστρέφουσα είσοδο πρέπει να συνδεθεί με τη γείωση και επειδή οι δυο εισοδοί του τελεστικού ενισχυτή έχουν μηδενική διαφορά ιδανικά στις τάσεις εισόδου, τότε θα προκύψει ότι η τάση στην έξοδο του τελεστικού ενισχυτή λόγω ανατροφοδότησης από την αντίσταση έχει τιμή $V = -I \cdot R$. Στο κύκλωμα της εικονικής γείωσης τα παρασιτικά φαινόμενα, λόγω χωρητικότητας στα καλώδια και λόγω απωλειών στις τάσεις, τα οποία μπορούν να εντοπιστούν στο κύκλωμα Sawyer-Tower, εξαλείφονται. Όπως έχει αναφερθεί, για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων πόλωσης-τάσης χρησιμοποιήθηκε ο αίχACCT TF Analyzer 1000 με εφαρμογή της προσέγγισης της εικονικής γείωσης.

Όλες οι μετρήσεις της πόλωσης πραγματοποιήθηκαν σε συχνότητες 1kHz, αν και κάποιες δοκιμές έγιναν μπορεί να γίνουν και σε άλλες συχνότητες. Η σειρά των πειραματικών δοκιμών που έγιναν περιλαμβάνουν τέσσερις τριγωνικούς παλμούς, οι οποίοι εφαρμόζονται διαδοχικά με χρονική καθυστέρηση 1s. Με αυτόν τον τρόπο

μπορούν να εξαχθούν όχι μόνον τιμές της δυναμικής παραμένουσας πόλωσης (P_R) σε μηδενική τιμή τάσης, αλλά και ‘χαλαρωμένες’ τιμές της παραμένουσας πόλωσης.

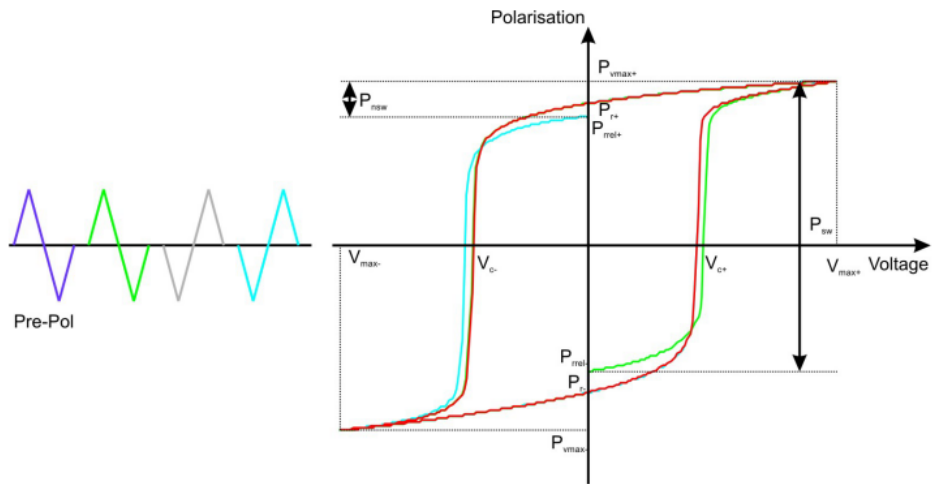


Σχήμα 32. α. Κύκλωμα Sawyer-Tower (Yurchuk 2015). β. Μεταβολή της απόκρισης του ρεύματος με εφαρμογή τριγωνικής τάσης ως σήμα διέγερσης. γ. Καμπύλη τάσης-πόλωση. δ. Κύκλωμα εικονικής γείωσης

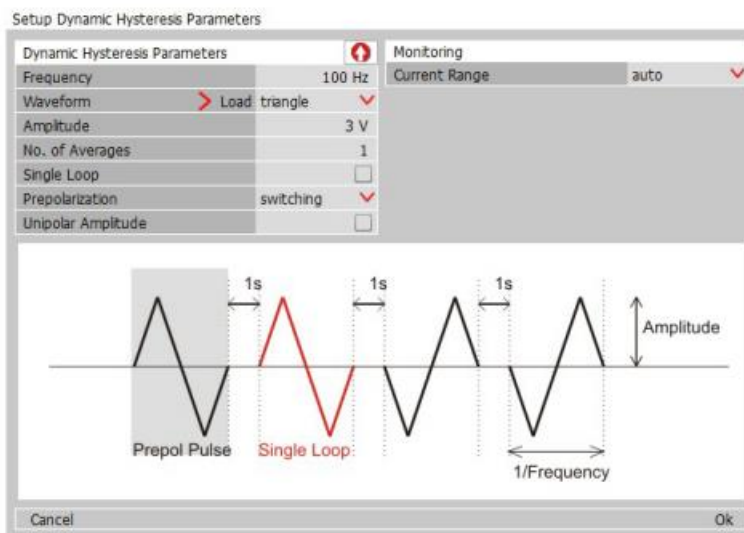
Διαδικασία μέτρησης και τυπικές μετρήσεις

Για την καταγραφή ενός βρόχου υστέρησης, ένα τριγωνικό σήμα συνήθως παράγεται. Θα εφαρμοστεί ένας παλμός αρχικής πόλωσης και τρεις διπολικόι παλμοί διέγερσης. Κάθε σήμα θα ακολουθείται από ένα χρόνο χαλάρωσης 1s. Ο παλμός αρχικής πόλωσης και ο δεύτερος παλμός του σήματος διέγερσης δημιουργούν μια καθορισμένη κατάσταση πόλωσης. Η κατάσταση αρχικής πόλωσης έχει αρνητική παραμένουσα πόλωση. Ο δεύτερος παλμός τελειώνει στη θετική κατάσταση της παραμένουσας πόλωσης (relaxed remanent polarization).

Ο βρόχος υστέρησης που αντιστοιχεί σε διπολικό σήμα διέγερσης δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 33 Γράφημα P-V από DHM μέτρηση με αρχική πόλωση (Manual aixPloverSoftware Version3.0.43.0M1 forTFAnalyzer1000).



Σχήμα 34 Περισσότεροι και πιο εξειδικευμένοι παράμετροι για την DHM μέτρηση με το σήμα διέγερσης (Manual aixPloverSoftware Version3.0.43.0M1 forTFAnalyzer1000)

Για την καταγραφή του βρόχου υστέρησης ο πρώτος παλμός του πρώτου σήματος ξεκινάει από την αρνητική παραμένουσα πόλωση (P_{r-rel-}) και μετατρέπεται σε θετική πόλωση κορεσμού (P_{max+}). Όταν η τάση μηδενιστεί, η πόλωση φτάνει στη θετική παραμένουσα πόλωση (P_{r+}). Μετά, φτάνει στην αρνητική τάση κορεσμού (P_{max-}) και καταλήγει στην παραμένουσα κατάσταση πόλωσης (P_{r-}). Το P_{r-} δεν ταυτίζεται κανονικά με αρχικό σημείο P_{r-rel-} εξαιτίας της απώλειας πόλωσης με το χρόνο. Το τρίτο σήμα ξεκινάει από τη θετική παραμένουσα κατάσταση πόλωσης (P_{r-rel+}) κατευθύνεται στην αρνητική παραμένουσα πόλωση (P_{r-}). Μετά, το δείγμα οδηγείται στη θετική μέγιστη πόλωση (P_{max+}) και καταλήγει στη θετική παραμένουσα κατάσταση πόλωσης (P_{r+}), όταν η τάση μηδενιστεί. Ο κλειστός βρόχος υστέρησης (κόκκινη καμπύλη) υπολογίζεται από το δεύτερο μισό του πρώτου βρόχου υστέρησης (πράσινη καμπύλη) και από το δεύτερο μισό του τρίτου βρόχου υστέρησης (μπλε καμπύλη). Με το DHM

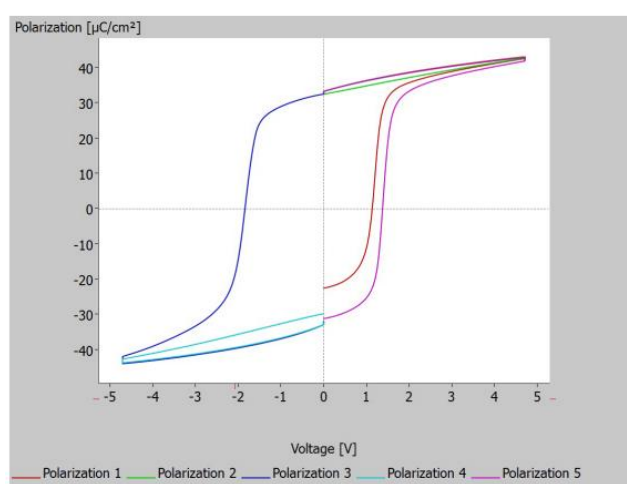
μπορούν να ρυθμιστούν παράμετροι όπως η συχνότητα και το πλάτος του σήματος, αλλά και το είδος της κυματομορφής ή μπορεί και να ρυθμιστεί η προηγούμενη κατάσταση πόλωσης.

Μέτρηση ρεύματος διαρροής - Leakage Current Measurement (LM)

Με το LM πραγματοποιείται μια μέτρηση του I συναρτήσει του V στο δείγμα, που βοηθάει στην ανίχνευση ρευμάτων διαρροής στο δείγμα. (Τα ρεύματα διαρροής επηρεάζουν τη μορφή του βρόχου υστέρησης, ιδιαίτερα σε υψηλές τάσεις και χαμηλές συχνότητες). Για τον καθορισμό της επίδρασης του ρεύματος στην πόλωση χρησιμοποιείται κυματομορφή ορθογωνικού βήματος. Γενικά το πραγματικό πλάτος του βήματος της τάσης είναι τουλάχιστον όσο η διάρκεια του παλμού. Με την επιλογή αυτο, το σύστημα εφαρμόζει αυτόματα τη σωστή κλίμακα στο ρεύμα. Από το χρήστη μπορούν να ρυθμιστούν παράμετροι, όπως το βήμα στη τάση, η διάρκεια του βήματος (η ελάχιστη διάρκεια βήματος είναι 2s) και η μέγιστη τάση αλλά και η κατάσταση πόλωσης.

Μέθοδος PUND

Η τεχνική του PUND χρησιμοποιεί μια παλμική μέτρηση για την αποτύπωση των χαρακτηριστικών της πόλωσης. Αντί για ένα συνεχές σήμα διέγερσης εφαρμόζεται στο δείγμα μια σειρά από σύντομους παλμούς τετραγωνικής μορφής. Συγκεκριμένα, εφαρμόζονται δυο θετικοί και δυο αρνητικοί διαδοχικοί παλμοί. Το λογισμικό υπολογίζει τις καμπύλες $P(V)$ και χαρακτηριστικές τιμές του δείγματος. Ο χρόνος ανόδου των χρησιμοποιούμενων παλμών μπορεί να προσαρμοσθεί. Το πλάτος και η συχνότητα των σημάτων διέγερσης μπορεί να αλλάξει, καθώς επίσης και η πολικότητα των παλμών που εφαρμόζονται για σάρωση, αλλά και των παλμών για την πόλωση του υλικού. Η διαδοχική σειρά με την οποία εφαρμόζονται οι παλμοί αποτυπώνεται στο βρόχο υστέρησης με τις χρωματισμένες γραμμές που συνθέτουν το τελικό σχήμα (σχ. 35).



Σχήμα 35 Τυπικό γράφημα PM (pulsed measurement)

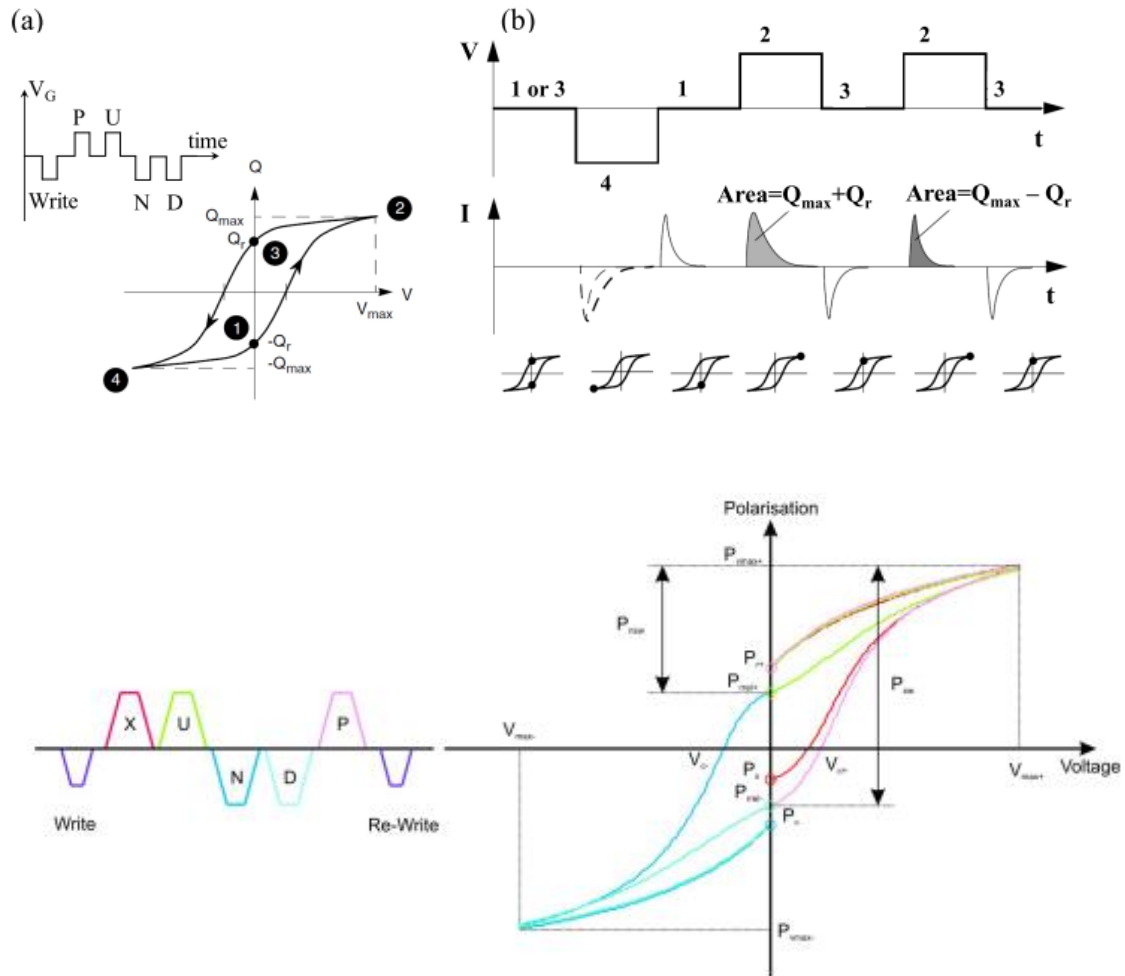
Μέσω της μέτρησης PUND, μπορούν να αναγνωριστούν σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες αναστροφής, όπως οι σταθερές του χρόνου αναστροφής σε διαφορετικές τάσεις λειτουργίας. Στην περίπτωση του DHM και άλλων μετρήσεων, στις οποίες εφαρμόζεται συνεχές σήμα διέγερσης, η συμπεριφορά αναστροφής είναι διαφορετική σε σχέση με τις μετρήσεις στις οποίες εφαρμόζεται παλμικό σήμα διέγερσης. Ως αποτέλεσμα αυτού, οι τάσεις αναστροφής που απαιτούνται κατά την παλμική λειτουργία είναι συνήθως υψηλότερες από αυτές που απαιτούνται για την αναστροφή της πόλωσης (coercive voltages) στους βρόχους υστέρησης για την πόλωση.

Η μέτρηση PUND περιλαμβάνει πέντε διαδοχικούς παλμούς, ο ένας εκ των οποίων είναι ο αρνητικός παλμός εγγραφής για τη δημιουργία της αρχικής κατάστασης πόλωσης και ακολουθείται από δυο αρνητικούς και δυο θετικούς παλμούς (Positive switching Up non-switching Negative Switching Down non-switching pulses). Ο πρώτος παλμός εγγραφής είναι αρνητικός και πολώνει το υλικό προς μια κατεύθυνση. Ο πρώτος θετικός παλμός αντιστρέφει την πόλωση και προκαλεί ρεύματα αναστροφής λόγω πόλωσης, ενώ ο δεύτερος θετικός παλμός δεν προκαλεί ρεύματα λόγω αναστροφής της πόλωσης. Οι παλμοί 3 και 4 πολώνουν αρνητικά το υλικό. Οι παλμοί 2 και 4 δε συνοδεύονται από ρεύματα λόγω αναστροφής της πόλωσης, ωστόσο εμφανίζεται ρεύμα λόγω φόρτισης και αποφόρτισης και κάποιες φορές μπορεί να εμφανιστούν ρεύματα διαρροής (Florent 2015).

Κατά την εφαρμογή ενός τραίνου παλμών η απόκριση του ρεύματος μετατόπισης καταγράφεται και υπολογίζεται η ποσότητα του φορτίου πόλωσης από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη. Κατά τον πρώτο θετικό παλμό το ρεύμα που μετράται περιλαμβάνει τόσο το ρεύμα που αντιστρέφεται όσο και το ρεύμα που δεν αντιστρέφεται. Κατά το δεύτερο θετικό παλμό, η απόκριση είναι μόνο μη αντιστρέψιμη. Η αφαίρεση της απόκρισης των ρευμάτων δίνει το καθαρά σιδηροηλεκτρικό κομμάτι που αντιστρέφεται, ενώ επιπλέον συνεισφορές από την πόλωση, από τα ρεύματα διαρροής και από την παγίδευση φορτίου δεν λαμβάνονται υπ' όψιν. Η διαφορά στο ολοκλήρωμα του ρεύματος με τον χρόνο μεταξύ switching και non-switching παλμούς δίνει το διπλάσιο του remanent polarization

Μέσω της μέτρησης PUND γίνεται καλύτερη προσομοίωση της λειτουργίας του πυκνωτή ως μνήμης, εφόσον σε πραγματικές συνθήκες οι μνήμες εκτίθενται συχνά υψηλές συχνότητες.

Τελικά, το πιο σημαντικό κομμάτι της PUND μέτρησης είναι η μη χρήση της παραδοσιακής επονομαζόμενης Sawyer-Tower παραμένουσα πόλωσης, αλλά παλμική παραμένουσα πόλωση με διαδοχικές μεταβατικές πολώσεις και πολώσεις που ανακτώνται (Yurchuk 2015).



Σχήμα 36 Η μεθοδολογία της PUND μέτρησης (a) Η υστέρηση της παλμικής πόλωσης ενός σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή (Electrical Characterisation of Ferroelectric Field Effect Transistors based on Ferroelectric HfO₂ Thin Films Dipl. -Ing. Ekaterina Yurchuk) Πάνω αριστερά φαίνεται η τυπική σειρά εφαρμογής των παλμών της PUND μέτρησης (b) Ακολουθία παλμών εφαρμόζεται στην πύλη για τη μέτρηση του θετικού τμήματος του βρόχου υστέρησης, της απόκρισης των ρευμάτων μετατόπισης και των καταστάσεων πόλωσης

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Το διηλεκτρικό υλικό HfO₂ έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια και έχει μπει σε βιομηχανική παραγωγή από το 2007 σαν διηλεκτρικό πύλης των τρανζίστορ τεχνολογίας CMOS. Το HfO₂ έχει βρεθεί ότι είναι σιδηροηλεκτρικό, όταν κρυσταλλωθεί στη μη κεντροσυμμετρική ορθορομβική δομή. Η κραμματοποίηση του με Zr και με άλλες προσμείξεις σταθεροποιεί τη σιδηροηλεκτρική φάση. Τα πολυκρυσταλλικά υμένια Zr_xHf_{1-x}O₂ αναπτύσσονται με τη μέθοδο της εναπόθεσης με μοριακές δέσμες με την υποβοήθηση από πλάσμα ατομικού οξυγόνου. Αφού κατασκευασθούν μικροπυκνωτές και μετρηθεί ο βρόχος υστέρησης, θα μετρηθεί και η ηλεκτρική του αντοχή τους κατά την επαναλαμβανόμενη λειτουργία. Απώτερος στόχος είναι να κατανοηθούν οι μηχανισμοί που οδηγούν στην αστοχία των διατάξεων μετά

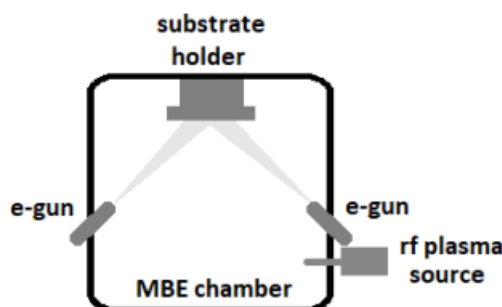
από ένα ορισμένο αριθμό κύκλων λειτουργίας και να μεταβληθούν κατάλληλα οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη του υλικού ώστε να βελτιωθεί η ηλεκτρική του αντοχή. Σε χαμηλή θερμοκρασία η μονοκλινική φάση είναι η πιο σταθερή φάση. Σε υψηλή θερμοκρασία με προσμείξεις (doping) σταθεροποιείται η τετραγωνική φάση (Park et al 2017). Η τετραγωνική φάση με αύξηση του όγκου οδηγεί στη μονοκλινική φάση. Ένα στρώμα κάλυψης (συνήθως TiN) σε συνδυασμό με ψύξη καταπιέζει τη μονοκλινική και σταθεροποιεί την ορθορομβική φάση (Park et al 2015). Το Ge, το οποίο είναι p-τύπου, παρουσιάζει μεγαλύτερη διαφορά συντελεστών θερμικής διαστολής Ge-HZO (το Ge έχει μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής)(Zacharaki et al. 2019). Το Ge συστέλλεται πιο αργά καθώς ψύχεται με αποτέλεσμα να ασκούνται εφελκυστικές τάσεις στο HZO και να σταθεροποιούν την ορθορομβική φάση. Οι διεπιφάνειες HZO/Ge είναι καθαρές καθώς το (Hf)GeO_x δεν είναι σταθερό και διασπάται εύκολα σε σχετικά χαμηλές T (σε αντίθεση με το SiO_x). Στο Si δημιουργείται ένα ενδιάμεσο στρώμα που εμποδίζει τη θωράκιση των φορτίων πόλωσης (αλληλεπίδραση φορτίων πόλωσης με τα ηλεκτρόνια). Τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια δεν επιτρέπουν τη στροφή του διπόλου και αλλάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Συνεπώς, το Ge, λόγω του μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής, αλλά και επειδή έχει μεγάλο αριθμό ελεύθερων φορέων (λόγω του μικρού ενεργειακού χάσματος) συμπεριφέρεται ως μέταλλο και βοηθάει στην σταθεροποίηση της πόλωσης (Zacharaki et al. 2019). Για την παρασκευή MFS πυκνωτών ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα: η εξάχνωση Hf και Zr από δυο κανόνια ηλεκτρονίων παρουσία ατομικού οξυγόνου από πηγή πλάσματος (πιο δραστικό από μοριακό οξυγόνο) στους 225°C σε θάλαμο υψηλού κενού. Στη συνέχεια η εξάχνωση Ti παρουσία ατομικού N σε RT (Rapid Thermal) και γρήγορη θερμική ανόπτηση (RTA) στους 750°C για 20sec. Ακολούθως γίνεται εναπόθεση Ti/Pt επαφών με μάσκα ή οπτική λιθογραφία. Έπειτα, εμβαπίζεται σε διάλυμα NH₄OH/H₂O₂ για εγχάραξη του Ti/Pt και την δημιουργία διόδων MFS.

Διαδικασία της κατασκευής του δείγματος

Τα δείγματα κατασκευάστηκαν με την μέθοδο της επίταξης με μοριακές δέσμες (MBE-molecular beam epitaxy) αφορά σε μια πειραματική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων λεπτών φιλμ διάφορων κβαντικών υλικών. Η τεχνική του MBE θεωρείται, ανάμεσα σε πολλές άλλες τεχνικές ανάπτυξης λεπτών φιλμ, μια από τις καθαρότερες, αλλά και μια από τις τεχνικά πιο απαιτητικές. Αυτό συμβαίνει επειδή πραγματοποιείται σε συνθήκες εξαιρετικά υψηλού κενού (<https://capricorn.bc.edu/wp/zeljkoiclab/research/molecular-beam-epitaxy-mbe/>).

■ Πειραματική διάταξη παρασκευής λεπτών υμενίων με τη μέθοδο MBE

Γενικά, η πειραματική διάταξη για το MBE περιλαμβάνει δυο ή περισσότερες Knudsen κυψέλες διάχυσης (Knudsen effusion cell), τοποθετημένες στο κάτω μέρος ενός UHV θαλάμου και ευθυγραμμισμένες προς το κέντρο του θαλάμου. Στο κέντρο του θαλάμου είναι τοποθετημένος ένας υποδοχέας με το υπόστρωμα. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη περιλαμβάνει ένα θάλαμο του MBE, δυο κανόνια ηλεκτρονίων, μια πηγή πλάσματος για παραγωγή ατομικού οξυγόνου και έναν υποδοχέα με το υπόστρωμα (Zacharaki et al, Phd report presentation).



Σχήμα 37 Θάλαμος του MBE (Zacharaki 2019)

■ Διαδικασία παρασκευής MFS πυκνωτών

Τα MBE χρησιμοποιούν ισχυρά εντοπισμένες δέσμες μορίων ή ατόμων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη του φιλμ σε κρυσταλλικό υπόστρωμα (Arthur 2002). Γενικά, για την παραγωγή του φιλμ χρησιμοποιούνται όχι ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως $\sim 120^\circ\text{C}$ έτσι ώστε το υμένιο HZO να παραχθεί αρχικά σε άμορφη κατάσταση. Η ενέργεια των μοριακών δεσμών, είναι αρκετή για τη διάχυση των ατόμων που φτάνουν στο υπόστρωμα σε όλο το πλέγμα του υλικού. Λόγω του εξαιρετικά μεγάλου κενού εμποδίζεται η είσοδος ανεπιθύμητων ατόμων-προσμίξεων στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια του φιλμ (Arthur 2002). Τα άτομα ή μόρια των δεσμών, χωρίς σχεδόν καθόλου ενδιάμεσες συγκρούσεις, φθάνουν στο υπόστρωμα ή καταλήγουν στα τοιχώματα του θαλάμου, όπου συμπυκνώνονται και μπορούν να αφαιρεθούν αποτελεσματικά. (Arthur 2002). Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας παρασκευής HZO περιλαμβάνει τον καθαρισμό της επιφάνειας του υποστρώματος Ge. Πιο συγκεκριμένα, έγινε ανόπτηση στο p-type Ge στους 500°C για 30min σε κενό για να γίνει η επιφάνεια καθαρή από προσμείξεις C και O. Κατά τη διαδικασία παρασκευής Hf και Zr εξαχνώνονται υπό την παρουσία ατομικού οξυγόνου από την πηγή πλάσματος (πιο δραστικό από το μοριακό οξυγόνο μερικής πίεσης $6 \cdot 10^{-7}\text{Torr}$) ισχύος 350W από τα δυο κανόνια ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία 225°C μέσα στο θάλαμο υψηλού κενού. Με αυτή τη διαδικασία παράγεται το υμένιο του $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ πάχους 9-16nm. Στη συνέχεια γίνεται εξάχνωση του Ti παρουσία ατομικού N σε RT με ρυθμό 0.2 A/s για να σχηματισθεί το πάνω μεταλλικό ηλεκτρόδιο TiN. Εν συνεχεία τα δείγματα υποβάλλονται σε γρήγορη θερμική ανόπτηση (RTA) στους 750°C για 20sec με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 150°C/s ακολουθούμενο από γρήγορη ψύξη (Zacharaki 2019). Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί επέρχεται η κρυσταλλωση του αρχικά άμορφου HZO, στην ορθορομβική σιδηροηλεκτρική φάση. Στη συνέχεια, γίνεται εναπόθεση Ti/Pt μεταλλικών επαφών με μάσκα ή με οπτική λιθογραφία, παράγοντας dots $300\mu\text{m}$ και $50\mu\text{m}$ αντίστοιχα. Τέλος, με διάλυμα $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ γίνεται εγχάραξη του TiN, για να ολοκληρωθεί η κατασκευή του σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή Ge MFS (Zacharaki 2019). Η τελική στοιχειομετρία και σύνθεση του φιλμ εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την επιφανειακή ατομική δομή του υποστρώματος, καθώς και από την αναλογία της ροής των στοιχείων που φτάνουν στο υπόστρωμα (<https://capricorn.bc.edu/wp/zeljkoiclabb/research/molecular-beam-epitaxy-mbe/>).

■ Χαρακτηριστικά του MBE

Το ενδιαφέρον για το MBE απορρέει από ορισμένα χαρακτηριστικά του. Πρώτον, το MBE εξασφαλίζει, λόγω του εξαιρετικά υψηλού κενού, τη δημιουργία ενός φιλμ

καθαρού σε μεγάλο βαθμό από προσμείξεις. Επιπλέον, ο μοριακός χαρακτήρας των δεσμών που προέρχονται από τις πηγές επιτρέπει τη χρήση κλειστρών, με τη βοήθεια των οποίων μπορεί να γίνει έλεγχος της σύνθεσης του φιλμ και αλλαγή της σύνθεσης σε πολύ μικρό χρόνο. Επίσης, η χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης του υλικού με το MBE οδηγεί σε ελάττωση της διάχυσης είτε των ατόμων που είναι συστατικά του φιλμ είτε των προσμείξεων, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στη δημιουργία ακαριαία προφίλ για τη σύνθεση του φιλμ και για τις προσμείξεις. Ακόμα, το MBE επιτρέπει τον έλεγχο παραμέτρων, όπως η στοιχειομετρία της επιφάνειας, η δημιουργία σύνθετων υλικών και ο ρυθμός ανάπτυξης του υλικού σε πραγματικό χρόνο και in-situ με τρόπο πολύ περισσότερο γνωστό και πολύ καλύτερο σε σχέση με άλλες τεχνικές. Πέραν των παραπάνω χαρακτηριστικών της μεθόδου αυτής, άλλα χαρακτηριστικά που συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον για αξιοποίησή της είναι ότι ελέγχεται κινητικά και όχι θερμοδυναμικά, η απλότητα που χαρακτηρίζει τις επιφανειακές αντιδράσεις και η δυνατότητα πρόβλεψης των γνωστών κινητικών διαδικασιών. Συνολικά, όλα τα παραπάνω στοιχεία συντείνουν ώστε εκείνος που αξιοποιεί αυτή τη μέθοδο να μπορεί να σχεδιάσει και να παραγάγει φιλμ σύνθετα και πολλών στρωμάτων με καθορισμένη σύνθεση και ελεγχόμενο το επίπεδο και το είδος της πρόσμειξης (Frigeri et al. 2011).

7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

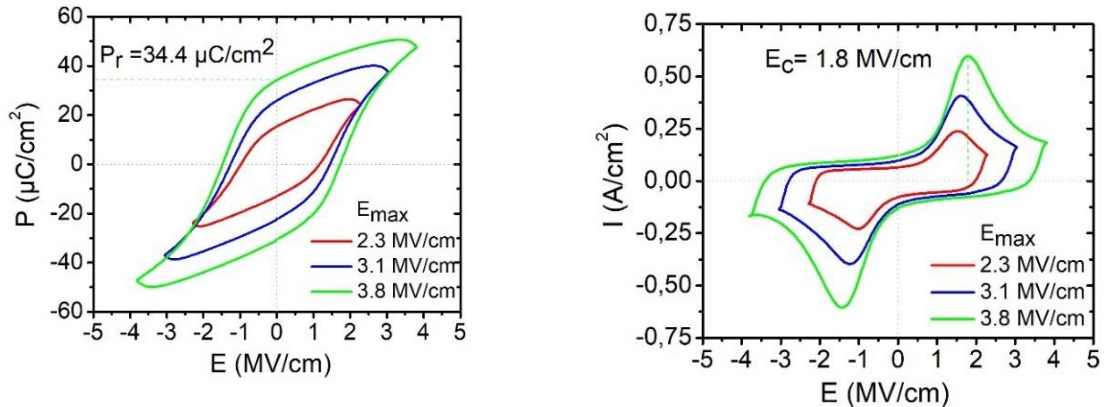
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με τη χρήση της κατάλληλης πειραματικής διάταξης και ακολουθώντας συγκεκριμένα βήματα, παρασκευάστηκαν τα δείγματα με τους πυκνωτές σε κατάλληλο υπόστρωμα μέσω του MBE και στη συνέχεια έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις στο σύστημα μέτρησης και καταγραφής των σιδηροηλεκτρικών ιδιοτήτων που αναλύθηκε εκτενώς παραπάνω. Μετρήσεις, όπως του βρόχου υστέρησης και των ρευμάτων διαρροής με ή χωρίς wake-up και μετρήσεις καταπόνησης του υλικού (fatigue measurement) πραγματοποιούνται με τη βοήθεια της PUND μεθόδου. Στη συνέχεια, γίνεται επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τη μορφή Ge/HZO/TiN, ή Ge/HZO/Pt (dots), πάχη από 6nm ως 16nm και συγκέντρωση Zr $x=0.55-0.64$. Σε κάθε διάγραμμα αναφέρεται το χρησιμοποιούμενο δείγμα.

7.1 Μετρήσεις σε δείγματα με σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά

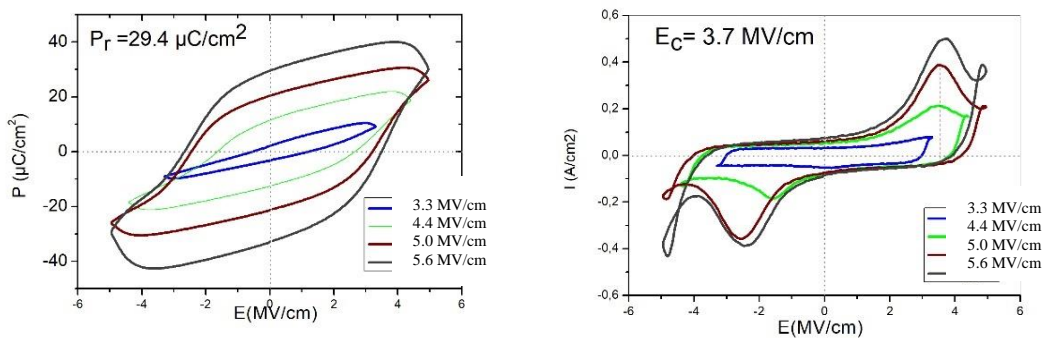
Επίδραση της μέγιστης τιμής του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου στη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά.

Στο σχήμα 38 δίνονται οι βρόχοι υστέρησης και τα ρεύματα μετατόπισης για το δείγμα MBE2174 για διαφορετικές μέγιστες τιμές του E_{max} του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου.



Σχήμα 38 Δείγμα MBE2174 (Ge/HZO/TiN) $t = 13\text{nm}$, $x=0.55$ *Αριστερά:* Βρόχος υστέρησης – DHM για διαφορετικές τιμές του μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου. *Δεξιά:* Ρεύματα μετατόπισης για διαφορετικές τιμές μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου.

Στο σχήμα 39 φαίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για το δείγμα MBE2188.



Σχήμα 39 Δείγμα MBE2188 (Ge/HZO/TiN) $t = 9\text{nm}$ *Αριστερά:* Βρόχος υστέρησης – DHM για διαφορετικές τιμές του μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου. *Δεξιά:* Ρεύματα μετατόπισης για διαφορετικές τιμές μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις της πόλωσης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, παρατηρούμε ότι σχηματίζεται ένας βρόχος υστέρησης, χαρακτηριστικός ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού (βλ. κεφ. 3). Είναι εμφανές ότι το σχήμα του του βρόχου διαφέρει ανάλογα με **το πλάτος του σήματος των παλμών εισόδου** (π.χ. Damjanovic 1998).

Δύο σημαντικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν για να χαρακτηρίσουμε τη σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του δείγματος είναι η τιμή της παραμένουσας πόλωσης P_R και του συνεκτικού πεδίου E_C . Η P_R προκύπτει από τη τιμή της πόλωσης για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο, ενώ η αυθόρμητη πόλωση P_S υπολογίζεται από το σημείο τομής της επέκτασης του γραμμικού κομματιού του βρόχου που προκύπτει μετά την ευθυγράμμιση όλων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών του υλικού με τον άξονα της πόλωσης. Το συνεκτικό πεδίο E_C μπορεί να προσδιοριστεί από την τομή του βρόχου υστέρησης με τον οριζόντιο άξονα του ηλεκτρικού πεδίου, ή καλύτερα από το διάγραμμα του ρεύματος μετατόπισης με το πεδίο (βλ. επεξήγηση στην επόμενη παράγραφο).

Βρόχοι υστέρησης

Στα σχήματα 38 και 39 (αριστερά διαγράμματα) παρατηρούμε ότι η παραμένουσα πόλωση και το συνεκτικό πεδίο αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Αυτό οφείλεται στο ότι οι διάφορες σιδηροηλεκτρικές περιοχές μέσα στο φιλμ εμφανίζουν διαφορές στη τιμή του πεδίου που απαιτείται για την αναστροφή της πόλωσης. Έτσι, με την αύξηση του εξωτερικού πεδίου, όλο και περισσότερες περιοχές ευθυγραμμίζονται, άρα αυξάνεται το P_R . Ταυτόχρονα, όμως, αυτές ακριβώς οι επιπλέον περιοχές είχαν μεγαλύτερο E_C , με αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού E_C .

Επίσης, στη πρώτη περίπτωση οι βρόχοι είναι αρκετά συμμετρικοί $|+E_C| = |-E_C|$ και $|+P_R| = |-P_R|$, που σημαίνει ότι είναι σχεδόν ιδανικοί, ενώ στη δεύτερη περίπτωση οι βρόχοι είναι λιγότερο ιδανικοί (μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ $|+E_C|$ και $|-E_C|$). Για τη μεγαλύτερη τιμή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου (στα 3.8 MV/cm) για το πρώτο δείγμα $P_R = 34.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ και $E_C = 1.8 \text{MV}/\text{cm}$. Για το δεύτερο δείγμα (σχ. 39) οι αντίστοιχες τιμές είναι $P_R = 29.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ και $E_C = 3.7 \text{MV}/\text{cm}$ (στα 5.6 MV/cm).

Η μεγαλύτερη τιμή στο E_C για το δεύτερο δείγμα μπορεί να ερμηνευθεί ως συνέπεια του μεγαλύτερου εξωτερικού πεδίου.

Τα ρεύματα μετατόπισης

Γνωρίζουμε ότι στην επιφάνεια και ανάμεσα από τις πλάκες ενός πυκνωτή αναπτύσσεται ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στην επιφάνεια των πλακών, έχει την ίδια τιμή σε όλη την επιφάνεια των πλακών του πυκνωτή και μηδενίζεται έξω από αυτές. Η ροή του ηλεκτρικού πεδίου μέσα από τον πυκνωτή είναι Q/ϵ_0 (νόμος του Gauss). Επειδή το φορτίο στον πυκνωτή αλλάζει με το χρόνο προσθέτουμε τον όρο $i = \epsilon_0 \frac{dQ}{dt}$ στο νόμο του Ampere, δηλαδή προσθέτουμε στον όρο του ρεύματος που διέρχεται από αγωγό και το ρεύμα μετατόπισης. Συνεπώς, το ρεύμα μετατόπισης οφείλεται στο ρυθμό μεταβολής του πεδίου ενώ, το ρεύμα αγωγής οφείλεται στη ροή των φορτίων (Griffiths 2015).

Έχοντας πραγματοποιήσει μετρήσεις του ρεύματος συναρτήσεως του ηλεκτρικού πεδίου, προέκυψαν οι γραφικές παραστάσεις που εμφανίζονται στα δεξιά στα σχήματα 38 και 39. Στο σχήμα 38, από τη γραφική παράσταση της πυκνότητας του ρεύματος μετατόπισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου πεδίου, παρατηρούμε την εμφάνιση δυο κορυφών εκατέρωθεν του κατακόρυφου άξονα. Η εμφάνιση των κορυφών, αφού δεν συσσωρεύεται φορτίο στη διεπιφάνεια σιδηροηλεκτρικού και ηλεκτροδίου, οφείλεται σε αλλαγή στην πόλωση P , η οποία υποδεικνύει ότι έχει γίνει αναστροφή της πόλωσης (Yurchuk 2015). Από τις θέσεις των κορυφών μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του συνεκτικού πεδίου, που απαιτείται για αναστροφή της πόλωσης. Το συνεκτικό πεδίο υπολογίζεται για $E_{\max} = 2.3 \text{MV}/\text{cm}$ ότι είναι 1.4-1.5 MV/cm. Για $E_{\max} = 3.1 \text{MV}/\text{cm}$, το συνεκτικό πεδίο είναι 1.8-1.9 MV/cm και για $E_{\max} = 3.8 \text{MV}/\text{cm}$, το συνεκτικό πεδίο είναι στα 2-2.1 MV/cm. Παρατηρούμε ότι οι δυο κορυφές δεν είναι ακριβώς συμμετρικές, αλλά διαφέρουν κατά 0.4-0.5 MV/cm, που οφείλεται στη διαφορά των έργων εξόδου των ηλεκτροδίων. Παρατηρούμε ότι για $E_{\max} = 2.3 \text{MV}/\text{cm}$ τα ρεύματα μετατόπισης υπολογίζονται στα 0.25 A/cm², για $E_{\max} = 3.1 \text{MV}/\text{cm}$ τα ρεύματα μετατόπισης υπολογίζονται σε 0.40 A/cm² και για $E_{\max} = 3.8 \text{MV}/\text{cm}$ τα ρεύματα μετατόπισης υπολογίζονται στα 0.63-0.64 A/cm². Συνεπώς, με αύξηση της τιμής του πεδίου που εφαρμόζεται, περισσότερα δίπολα συμμετέχουν στην αναστροφή

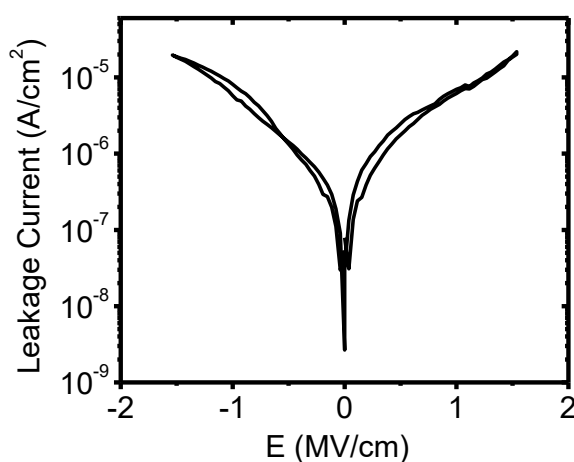
της πόλωσης, καθώς περισσότερες σιδηροηλεκτρικές περιοχές αντιστρέφουν την πόλωσή τους, με συνέπεια να αυξάνονται και τα ρεύματα μετατόπισης.

Στο δεύτερο δείγμα (σχ. 39 δεξιά) λόγω υψηλότερων τιμών του εξωτερικού πεδίου εμφανίζονται αυξημένα ρεύματα διαρροής («διπλώματα» στις καμπύλες του ρεύματος μετατόπισης με το πεδίο), και οι τιμές του ρεύματος μετατόπισης για παρόμοιες τιμές εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου είναι χαμηλότερες από το πρώτο δείγμα (σχ. 38). Το συνεκτικό πεδίο είναι μεγαλύτερο, όπως προαναφέρθηκε.

Μέτρηση ρευμάτων διαρροής

Οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου σε λεπτά διηλεκτρικά φιλμ ελέγχουν τα ρεύματα διαρροής, κάτι που είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη μνημών ψηλής ποιότητας.

Το παρακάτω διάγραμμα είναι ένα τυπικό διάγραμμα της μεταβολής των ρευμάτων διαρροής με το E.



Σχήμα 40 Χαρακτηριστική συμπεριφορά ρευμάτων διαρροής στα FE δείγματά μας.

Αν και η βασική απόκριση ενός σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή σε εφαρμοζόμενη τάση εντοπίζεται στην αλλαγή της πόλωσης, ρεύματα διαρροής μέσα από το φιλμ του σιδηροηλεκτρικού μπορεί να αποκτήσουν αξιοσημείωτες τιμές λόγω μεγάλης τιμής του ηλεκτρικού πεδίου ακόμα και για μικρές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης και λόγω της πεπερασμένης αντίστασης του υλικού (Bonì et al. 2015). Στην περίπτωση των πολυκρυσταλλικών φιλμ ή των φιλμ με ατέλειες, η τιμή των ρευμάτων διαρροής εξαρτάται από τη στοιχειομετρία, τη θερμοκρασία εναπόθεσης, από τη θερμοκρασία ανόπτησης, από το υλικό των ηλεκτροδίων και από τη μικροδομή. Τα ρεύματα διαρροής μπορούν να εξηγηθούν με τη χρήση διαφορετικών μοντέλων μεταφοράς. Αν η αγωγή των φορτίων στο σιδηροηλεκτρικό φιλμ εξαρτάται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες της διεπαφής ηλεκτροδίου-σιδηροηλεκτρικού, τότε οι μηχανισμοί για τα ρεύματα διαρροής είναι η θερμιονική εκπομπή, thermionic field emission, το φαινόμενο σήραγγας, ενώ οι μηχανισμοί αγωγής ρεύματος, οι οποίοι εξαρτώνται από τις ιδιότητες του υλικού, ονομάζονται bulk-limited, όπως η εκπομπή Pool-Frenkel, hopping, ωμικά ρεύματα που επηρεάζονται από τα φορτία χώρου). Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου συγκεκριμένα σε $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ λεπτά φιλμ έχει μελετηθεί με στόχο την εξήγηση της παρουσίας των ρευμάτων διαρροής σε τέτοια λεπτά σιδηροηλεκτρικά φιλμ. Η αγωγή του ρεύματος οφείλεται στις ιδιότητες μεταφοράς των ρευμάτων διαρροής. Η περιγραφή τους γίνεται με το φαινόμενο σήραγγας υποβοηθούμενη από εκπομπή φωνονίου (Islamov et al. 2017). Συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση πειραματικών

αποτελεσμάτων για τη μέτρηση των χαρακτηριστικών των I-V διαγραμμάτων με υπολογιστικές προσομοιώσεις για τις ατέλειες λόγω απουσίας οξυγόνων σε $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ λεπτά φιλμ (Islamov et al. 2017). Πρώτα συμπεραίνεται ότι οι παγίδες είναι οι ατέλειες λόγω απουσίας ατόμων οξυγόνου, επειδή οι ενεργειακές τιμές των παγίδων είναι οι ίδιες στο HfO_2 και στο ZrO_2 . Επιπλέον, από προσομοιώσεις για την ηλεκτρική δομή του HZO εξάγεται ότι οι ατέλειες λόγω απουσίας ατόμων οξυγόνου (oxygen vacancies), που έχουν παγιδεύσει ηλεκτρόνια ή οπές, έχουν μειωμένη ενέργεια σε σχέση με τις ουδέτερες ατέλειες οξυγόνου (Islamov et al. 2017). Αυτό σημαίνει ότι τα oxygen vacancies δρουν σαν παγίδες των ηλεκτρονίων ή οπών, που συμμετέχουν στη μεταφορά φορτίου.

Μετρήσεις των ρευμάτων διαρροής έγιναν σε διάφορα δείγματα, και περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

Μετρήσεις καταπόνησης (Fatigue Measurements FM) και wake-up effect

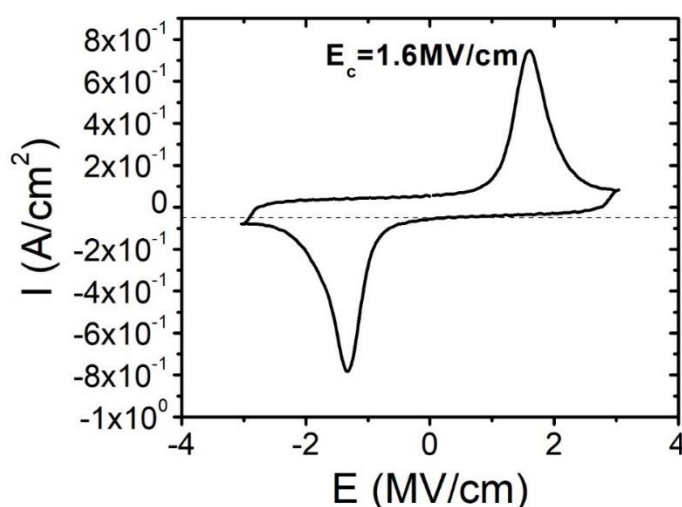
Η μέτρηση της καταπόνησης του υλικού (fatigue measurement-FM) επιτρέπει τη διερεύνηση των επιπτώσεων της αναστροφής της μόνιμης πόλωσης στην παραμένουσα πόλωση. Με την εφαρμογή συμμετρικών τετραγωνικών παλμών εναλλασσόμενης πολικότητας προσομοιάζεται η αναστροφή της πόλωσης. Η μέτρηση της παραμένουσας αναστρέψιμης πόλωσης γίνεται εφικτή μετά την παρεμβολή διακοπτόμενων σημάτων (fatigue signals) και την πραγματοποίηση των P-V μετρήσεων. Η διερεύνηση του πως επιδρά το πλάτος και η συχνότητα του τετραγωνικού σήματος διέγερσης μπορεί να οδηγήσει σε ωφέλιμα συμπεράσματα για τους μηχανισμούς της καταπόνησης του υλικού αλλά και για την ίδια την αντοχή του. Η μέτρηση της καταπόνησης του υλικού επιτρέπει την πραγματοποίηση πολλών επιμέρους διακριτών μετρήσεων ενδιάμεσως των κύκλων της καταπόνησης του υλικού, όπως το DHM, LM, PM και άλλες. Η συχνότητα της μέτρησης (stress frequency), ανάλογα με την τιμή της, μπορεί να επηρεάσει έντονα τον αριθμό των παλμών αναστροφής που μπορεί να δεχτεί ένα υλικό πριν αρχίσει να καταρρέει.

Η κατάρρευση στο σιδηροηλεκτρικό υλικό συνδέεται με τη θέρμανση των ατόμων, τα οποία κινούνται κατά την αναστροφή της πόλωσης, συνέπεια της διάσπασης των δεσμών. Σε χαμηλές συχνότητες το σιδηροηλεκτρικό υλικό περιέχει άτομα, τα οποία κινούνται κατά τη διάρκεια του κύκλου, και ως αποτέλεσμα η πιθανότητα διάσπασης των δεσμών αυξάνει. Ωστόσο, η κατάρρευση του υλικού μπορεί να επέλθει γρηγορότερα με αύξηση της πόλωσης, καθώς το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του σιδηροηλεκτρικού μπορεί να οδηγήσει, κατά τη διάρκεια της αναστροφής της πόλωσης, σε επιτάχυνση της κατάρρευσης του υλικού. Για την απόκτηση μιας καλύτερης εικόνας σχετικά με τη μείωση της παραμένουσας πόλωσης, χρησιμοποιήθηκαν βρόχοι υστέρησης και ρεύματα μετατόπισης συναρτήσεως της τάσης προς ανάλυση και σε διάφορα επίπεδα επανάληψης των κύκλων. Μια μετατόπιση στο βρόχο υστέρησης κατά την εκτέλεση της επανάληψης, τυπικό για τα φαινόμενα της καταπόνησης, συνδέεται με αλλαγές στην ένταση και τη θέση των κορυφών, στις οποίες γίνεται η αναστροφή. Η παραπάνω παρατήρηση αφορά στις επιδράσεις της εφαρμογής διαδοχικών κύκλων. Λόγω αυτού του γεγονότος, ο αριθμός των σιδηροηλεκτρικών περιοχών που απαιτούν ισχυρά πεδία για αναστροφή αυξάνουν σε βάρος των περιοχών που απαιτούσαν αρχικά μικρότερης έντασης πεδία.

Δείγμα MBE 2319, x=0.58, RTA 550C+750°C

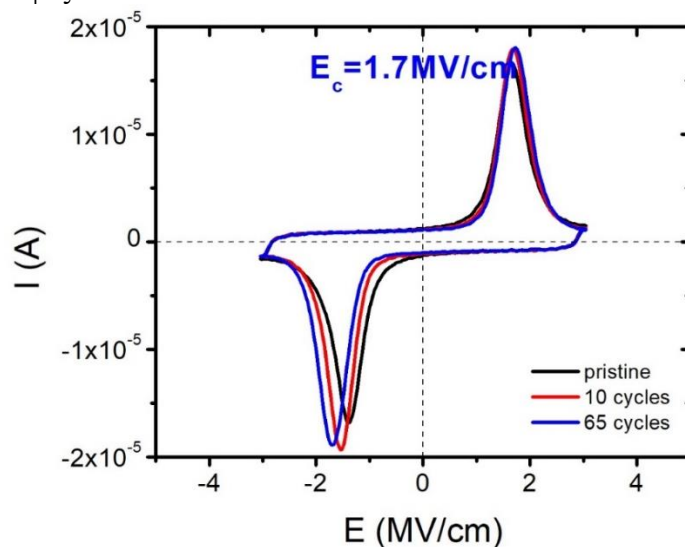
Στα επόμενα θα παρουσιαστούν οι μετρήσεις καταπόνησης και wake-up για το δείγμα MBE 2319-RTA το οποίο όπως αναφέρεται πιο κάτω παρουσιάζει σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά όταν έχουν προηγηθεί δυο ανοπτήσεις στους 550 και 750°. Με την πρώτη ανοπτηση σχηματίζεται η τετραγωνική φάση και με τη δεύτερη μετατρέπεται η τετραγωνική σε ορθορομβική φάση (Park et al 2019). Το δείγμα αυτό αναλύθηκε ως προς το wake up effect. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 4.4.1, το wake-up effect συμβαίνει μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους εφαρμογής τάσης και αποτυπώνεται με την αύξηση της παραμένουσας πόλωσης στο βρόχο υστέρησης και με συγχώνευση των κορυφών στα διαγράμματα των ρευμάτων μετατόπισης σε συνάρτηση με την τάση (Park et al 2018). Το wake-up αποδίδεται, μεταξύ άλλων παραγόντων (βλ.4.4.1) στη διάχυση και ανακατανομή των κενών οξυγόνου μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους. Άρα, το wake-up είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από το χρόνο. Έχει αναφερθεί (Starschich et al 2016, Starschich et al 2017) ότι το πλάτος του παλμού (και όχι ο αριθμός των κύκλων αναστροφής της πόλωσης) προκαλεί το wake-up. Ακόμα, το wake-up είναι πιο ασθενές σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανοπτησης, επειδή με μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανοπτησης γίνεται πιο ομοιόμορφη ανακατανομή των κενών οξυγόνου στο φιλμ (Park et al 2019). Στο δείγμα MBE 2319 RTA 550°C 750°C η παραμένουσα πόλωση είναι μικρότερη από ό,τι στο δείγμα MBE 2319 RTA 750°C και αυτό συμβαίνει ίσως επειδή με τις δυο ανοπτήσεις η ανακατανομή των κενών οξυγόνου είναι πιο ομοιόμορφη και άρα η επίδραση του wake-up μικρότερη από ό,τι είναι στην περίπτωση του MBE 2319 RTA 750°C.

Το δείγμα MBE 2319-RTA 550°C+750°C από τις μετρήσεις DHM μπορεί να πετύχει στρέψη των διπόλων του μέχρι τα 6V, στα οποία παρουσιάζει κατάρρευση. Τα ρεύματα διαρροής είναι της τάξης των 10^{-2} και 10^{-4} A/cm². Από τις FM μετρήσεις προκύπτει ότι το υλικό καταρρέει μετά από 10^3 με 10^4 κύκλους μετρήσεων. Η FM μέτρηση έγινε με συχνότητα μέτρησης στα 100Hz και με 8 σημεία ανά δεκάδα στη λογαριθμική κλίμακα και με όριο στους κύκλους στους 10^6 . Σε ορισμένα τετράγωνα του δείγματος αυτού έγιναν και PUND μετρήσεις. Τα χαρακτηριστικά αυτής της μέτρησης είναι η τριγωνική μορφή του παλμού, το πλάτος της τάσης στα 4V, ο χρόνος καθυστέρησης στα 1s και το πλάτος του χρόνου ανόδου στα 1ms.



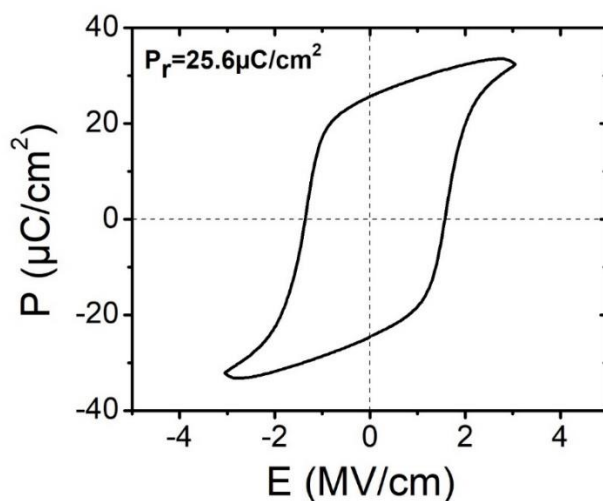
Σχήμα 41 Ρεύματα μετατόπισης για το δείγμα MBE 2319-RTA 550C 750C χωρίς wake up (pristine)

Παρατηρούμε ότι τα ρεύματα μετατόπισης εμφανίζουν κορυφές στα σημεία του άξονα στα οποία γίνεται η στρέψη των διπόλων με εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και τα οποία είναι το συνεκτικό πεδίο εκατέρωθεν του άξονα. Η τιμή των ρευμάτων μετατόπισης είναι $7.4 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ και του συνεκτικού πεδίου 1.6 MV/cm . Παρατηρούμε ότι η στρέψη γίνεται καλά και τα ρεύματα μετατόπισης έχουν ευδιάκριτες κορυφές.



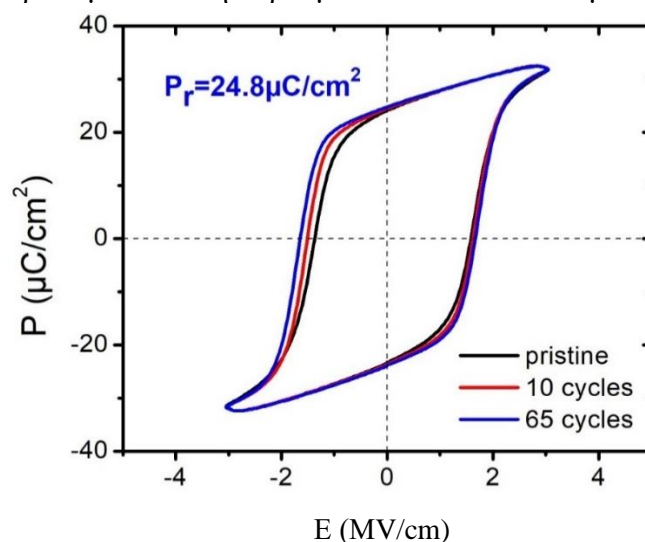
Σχήμα 42 Ρεύματα μετατόπισης χωρίς και με την επίδραση του wake-up (MBE 2319-RTA 550C+750°C)

Παρατηρούμε ότι, μετά το wake-up effect και την επανάληψη πολλών κύκλων για την αύξηση της παραμένουσας πόλωσης, η τιμή των ρευμάτων μετατόπισης αυξάνει μέχρι τους πρώτους 10 κύκλους και μέχρι τους 65 έχει μειωθεί ελάχιστα η τιμή των ρευμάτων μετατόπισης, τα οποία έχουν σχεδόν διατηρήσει την τιμή τους. Στους 65 κύκλους έχει μετατοπιστεί η τιμή του συνεκτικού πεδίου σε μεγαλύτερη τιμή, δηλαδή για να γίνει η στρέψη, απαιτείται μεγαλύτερη τιμή του συνεκτικού πεδίου. Η τιμή του συνεκτικού πεδίου είναι $E_c = 1.7 \text{ MV/cm}$.



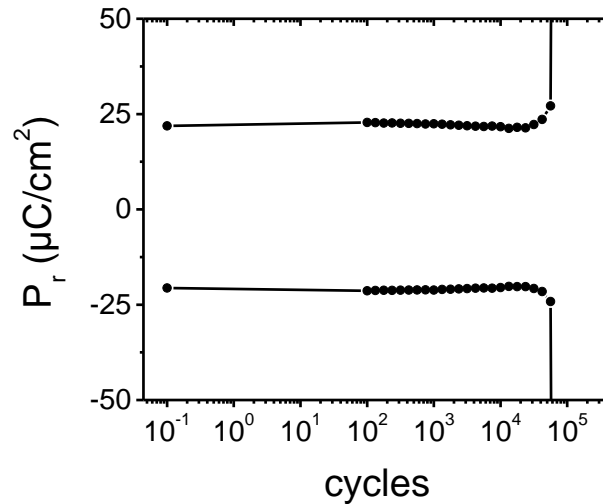
Σχήμα 43 Βρόχος υστέρησης χωρίς wake up effect (MBE 2319-RTA 550C+750°C)

Από το βρόχο υστέρησης μπορούμε να εντοπίσουμε ότι το συνεκτικό πεδίο έχει τιμή γύρω στο $E_c=1.7-1.8$ MV/cm. Η παραμένουσα πόλωση είναι γύρω στα $25.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ο βρόχος υστέρησης μοιάζει να έχει σχηματιστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι συμμετρικός (σχεδόν ιδανικός). Η απώληξη του βρόχου υστέρησης δείχνει ότι το υλικό είναι σιδηροηλεκτρικό με πόλωση κορεσμού P_{sat} πάνω από $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$.



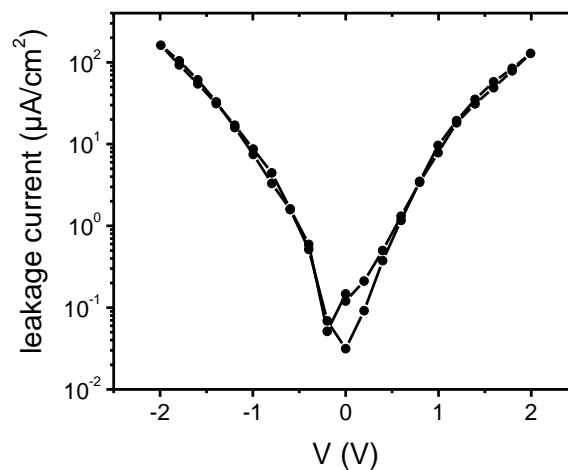
Σχήμα 44 Βρόχος υστέρησης με την επίδραση του wake-up (MBE 2319-RTA 550C+750°C)

Μετά το wake-up effect παρατηρούμε ότι μετά από 10 κύκλους έχει μεγαλώσει ο βρόχος υστέρησης ενώ μετά από 65 κύκλους έχει αποκτήσει μια μορφή με μετατοπισμένες τις γραμμές του βρόχου υστέρησης. Η παραμένουσα πόλωση είναι $P_r=24.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ και η P_{sat} είναι πάνω από $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Μετά από 65 κύκλους έχει αποκτήσει τιμή το συνεκτικό πεδίο $E_c=1.7-1.8$ MV/cm. Στους 10 κύκλους η κατάσταση είναι σχεδόν η ίδια με τους 65 κύκλους, ενώ στο σιδηροηλεκτρικό υλικό χωρίς το wake-up δεν παρατηρείται η μετατόπιση στην τάση στα αρνητικά του άξονα που παρατηρείται περίπτωση των 10 και 65 κύκλων (Zhou et al 2013). Οι αλλαγές που παρατηρούνται τόσο στην περίπτωση του βρόχου υστέρησης, ο οποίος φαίνεται να ανοίγει, όσο και στην περίπτωση των ρευμάτων μετατόπισης, οι κορυφές των οποίων έχουν μετατοπιστεί και ίσως συγχωνευθεί, οφείλονται στην μετακίνηση των φορτίων που είχαν παγιδευτεί στη διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτροδίου με συνέπεια να μη γίνεται ακινητοποίηση των σιδηροηλεκτρικών τοιχωμάτων από τα φορτία της διεπιφάνειας (domain de-pinning) και στην τροποποίηση της τιμής του k (σχετική επιτρεπτότητα ή διηλεκτρική σταθερά) των κρυσταλλικών περιοχών ώστε αυτά να υφίστανται αλλαγή φάσης (Pešić et al. 2016a).



Σχήμα 45 Μέτρηση FM για το δείγμα MBE 2319-RTA 550C+750°C

Από τη μέτρηση FM παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της ηλεκτρικής καταπόνησης αρχίζει από τους 10^4 και ολοκληρώνεται στους $5.5-6 \cdot 10^4$ κύκλους, όταν το υλικό καταρρέει, ενώ το $E_{max} \sim 3.2 \text{ MV/cm}$. Για $E_{max} = 3.1 \text{ MV/cm}$ έχει αναφερθεί ότι το υλικό καταρρέει στους 1000 κύκλους, ενώ για $E_{max} = 2.3 \text{ MV/cm}$ το υλικό καταρρέει σε 10^5 κύκλους, δηλ. σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το MFS καταρρέει σε 10^3-10^5 κύκλους (Zacharaki et al. 2019).



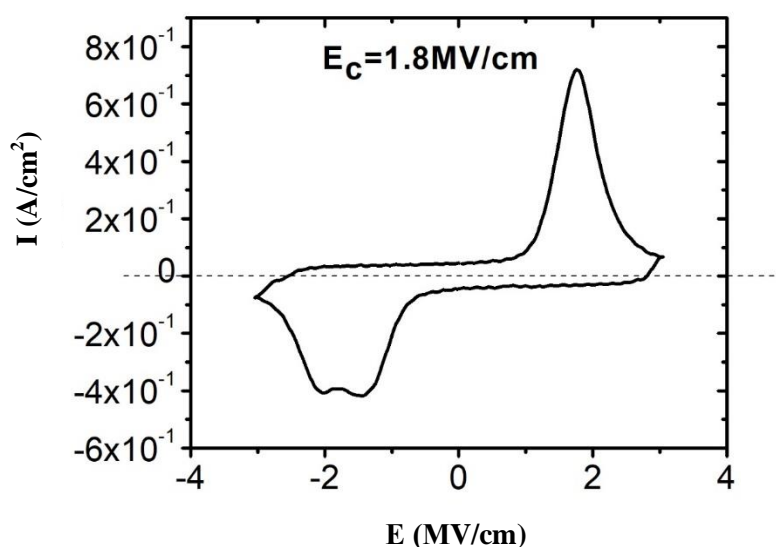
Σχήμα 46 Μέτρηση ρευμάτων διαρροής μετά από FM (MBE 2319-RTA 550C+750°C)

Τα ρεύματα διαρροής μετά τη μέτρηση FM βρέθηκε ότι είναι της τάξης των $10^2 \mu\text{A/cm}^2$ και πάνω σε τάσεις 2V. Άρα, τα μεγάλα ρεύματα διαρροής δείχνουν ότι το υλικό παύει να είναι σιδηροηλεκτρικό.

Δείγμα MBE 2320 RTA 750 (x~0.61)

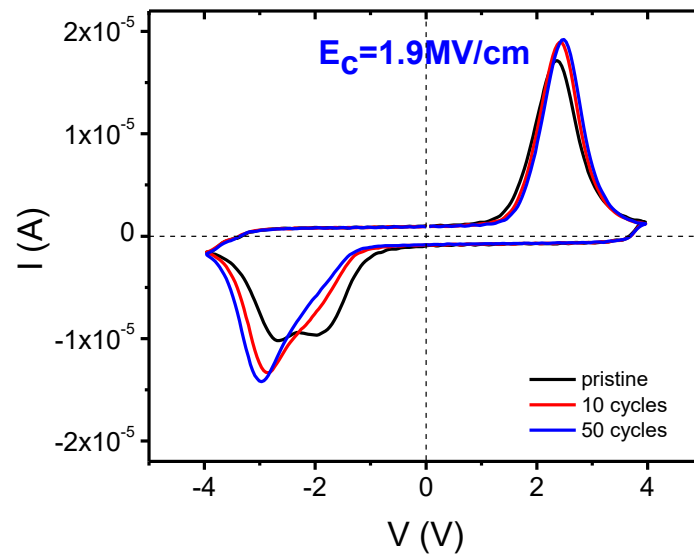
Το MBE 2320-RTA 750 δε πετυχαίνει με τον ίδιο τρόπο, όπως το MBE 2319-RTA 550°C 750°C, τη στρέψη των διπόλων και παρουσιάζει μικρότερη παραμένουσα

πόλωση. Όσον αφορά στα ρεύματα διαρροής είναι της τάξης των 10^{-2} έως της τάξης των 10^{-5} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ για τάση 2V. Για Si:HfO₂ τα ρεύματα διαρροής για RTA 800°C είναι σε 1.5MV/cm (2V για 13nm) της τάξης των $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Yurchuk 2015). Οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στη διαφορετική σύνθεση των δυο υλικών και στα διαφορετικά RTA. Από τα FM προέκυψαν μετρήσεις με αντοχή, πριν την κατάρρευση, της τάξης των 10^4 αλλά και 10^5 κύκλων, οι οποίες είναι αναμενόμενες για MFS δομές (Zacharaki et al. 2019). Για τις PUND μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν παλμοί τριγωνικής μορφής με πλάτος τάσης στα 4V, χρόνο καθυστέρησης το 1s και πλάτος του χρόνου ανόδου στα 1ms. Για την FM, χρησιμοποιήθηκε ως συχνότητα της μέτρησης τα 100 Hz με πλάτος του παλμού τα 3V και συχνότητα της DHM στα 10kHz, με όριο στη μέτρηση τους 10^6 κύκλους.



Σχήμα 47 Μέτρηση ρευμάτων μετατόπισης (MBE 2320_RT A 750)

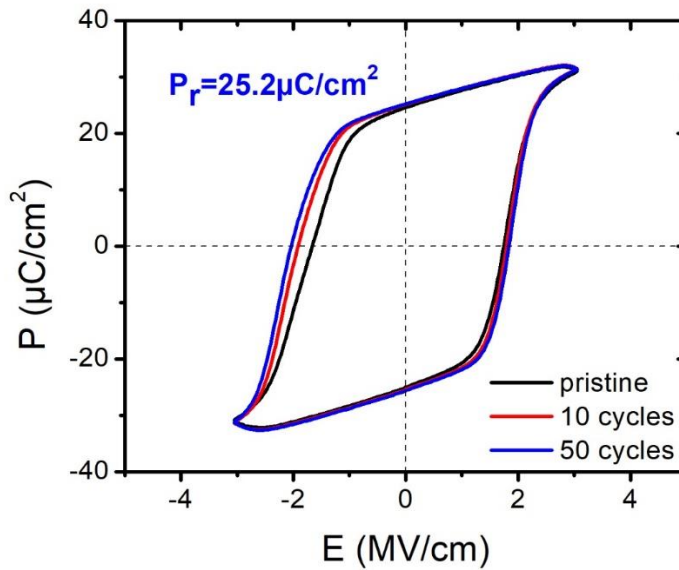
Παρατηρούμε ότι τα ρεύματα μετατόπισης στα 3V που γίνεται η μέτρηση των δοκιμών καταπόνησης του υλικού (endurance tests) οι κορυφές φαίνονται διπλές και είναι οριακές λόγω μεγαλύτερου συνεκτικού πεδίου, ενώ στο p-τύπου οι κορυφές φτάνουν καλά λόγω μικρότερου συνεκτικού πεδίου. Η τιμή του ρεύματος μπορεί να είναι $7.2-7.3 \times 10^{-1}$ A/cm^2 και $-4.1 - -4.2$ A/cm^2 για συνεκτικό πεδίο γύρω στα 2 MV/cm και πάνω από τα 2 MV/cm για τα αρνητικά του άξονα. Η διαφορά μεταξύ των τιμών των ρευμάτων στα θετικά και στα αρνητικά του άξονα μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι με την εφαρμογή της θετικής τάσης η αναστροφή της πόλωσης γίνεται από περισσότερες σιδηροηλεκτρικές περιοχές, οπότε και τα ρεύματα μετατόπισης είναι μεγαλύτερα για εφαρμογή θετικής τάσης από ότι για αρνητική τάση.



Σχήμα 48 Μέτρηση ρευμάτων μετατόπισης με και χωρίς wake-up (MBE 2320_RTAs 750)

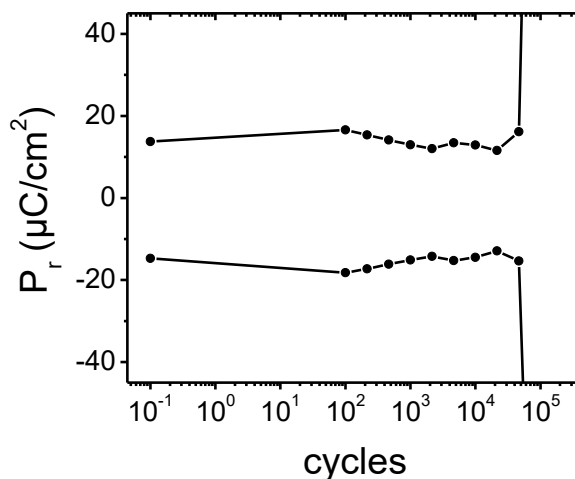
Παρατηρούμε ότι τα ρεύματα μετατόπισης στα θετικά του άξονα παρουσιάζουν καλά σχηματισμένες κορυφές με τιμές της τάξης $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ στα θετικά του άξονα. Μετά από 50 κύκλους η κορυφή στα θετικά του άξονα είναι σχεδόν η ίδια σε σχέση με την κορυφή των 10 κύκλων, ελάχιστα μεγαλύτερης έντασης και μετατοπισμένη προς τα θετικά κατά ελάχιστα σε σχέση με τους 10 κύκλους. Στα αρνητικά του άξονα παρατηρούμε ότι στους 10 κύκλους οι κορυφές δε σχηματίζονται καλά λόγω μικρότερου συνεκτικού πεδίου ενώ μετά τους 50 κύκλους οι κορυφές σχηματίζονται καλύτερα λόγω μεγαλύτερου συνεκτικού πεδίου. Η τιμή του ρεύματος είναι γύρω στα $1.3\text{-}1.4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (στα αρνητικά του άξονα) στους 10 κύκλους ενώ για τα ρεύματα στους 50 κύκλους η τιμή τους είναι στα $1.4\text{-}1.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (στα αρνητικά του άξονα).

Η τιμή του συνεκτικού πεδίου είναι στα $1.8\text{-}1.9 \text{ MV/cm}$ και η παραμένουσα πόλωση είναι στα $P_f = 24.7 \mu\text{C/cm}^2$. Οι βρόχοι υστέρησης είναι σχηματισμένοι με τέτοιο τρόπο, ώστε να αναδεικνύεται ότι το υλικό είναι σιδηροηλεκτρικό. Η πόλωση κορεσμού P_{sat} είναι πάνω από $30 \mu\text{C/cm}^2$.



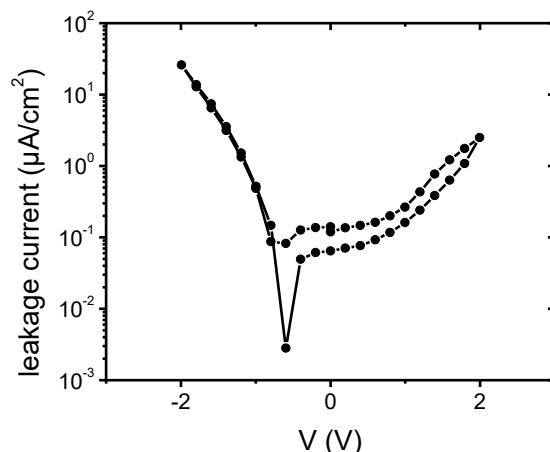
Σχήμα 49 Μέτρηση βρόχου υστέρησης με και χωρίς wake-up (MBE 2320_RTA 750)

Από το διάγραμμα του βρόχου υστέρησης παρατηρούμε ότι για το υλικό, χωρίς αυτό να έχει υποστεί το wake-up effect, ο βρόχος υστέρησης είναι πιο περιορισμένος και η μορφή του βρόχου υστέρησης είναι τέτοια ώστε να μην έχει ανοίξει ο βρόχος υστέρησης αρκετά. Μετά από 10 κύκλους στα δεξιά του άξονα η καμπύλη είναι σχεδόν η ίδια με την καμπύλη χωρίς αυτούς, ενώ στα αριστερά του άξονα η καμπύλη είναι μεγαλύτερες οι διαφορές και το συνεκτικό πεδίο έχει μεγαλύτερη τιμή. Μετά από 50 κύκλους, η καμπύλη έχει διευρυνθεί ελάχιστα προς τα δεξιά, ενώ προς τα αριστερά η καμπύλη έχει μετατοπιστεί αρκετά περισσότερο. Το συνεκτικό πεδίο στα δεξιά είναι στα 1.9MV/cm περίπου για κάθε καμπύλη, ενώ στα αριστερά η καμπύλη είναι γύρω στα 1.9MV/cm και γύρω στα 2MV/cm για την καμπύλη των 10 κύκλων και πάνω από 2MV/cm για την καμπύλη των 50 κύκλων.



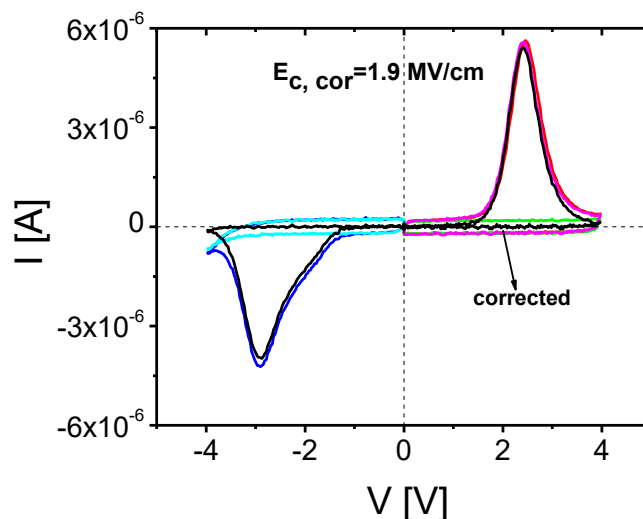
Σχήμα 50 Μέτρηση FM (MBE 2320_RTA 750)

Παρατηρούμε ότι, από τις μετρήσεις ηλεκτρικής καταπόνησης του υλικού, η καταπόνηση του υλικού αρχίζει από τους 10^2 κύκλους και ολοκληρώνεται στους $5 \cdot 10^4$ κύκλους.



Σχήμα 51 Μέτρηση ρευμάτων διαρροής μετά την FM μέτρηση (MBE 2320_RT A 750)

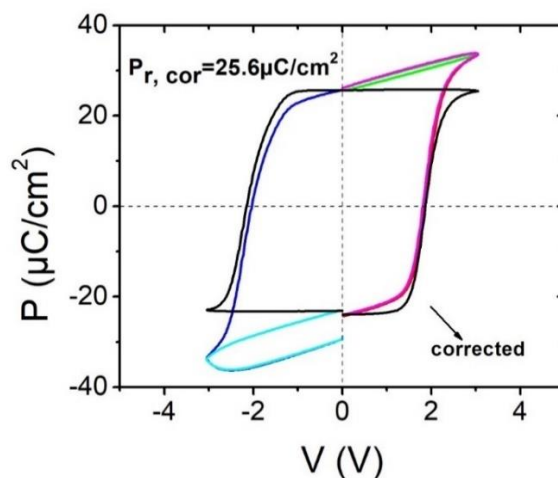
Από το διάγραμμα των ρευμάτων διαρροής με την τάση, παρατηρούμε ότι τα ρεύματα διαρροής έχουν σε τάσεις 2V τιμές ρευμάτων $3 \times 10^1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Σχήμα 52 Τα ρεύματα μετατόπισης μετά από διόρθωση (παρόμοιο με Zacharaki et al. 2019)

Τα δεδομένα των σχημάτων 52 και 53 (Zacharaki et al) αντιστοιχούν σε μετρήσεις PUND (βλ. κεφ. 5 σχετικά με τη μέθοδο PUND). Τα ρεύματα μετατόπισης αντιστοιχούν σε κομμάτια στο βρόχο υστέρησης. Το μωβ κομμάτι αντιστοιχεί στον παλμό αναστροφής (switching pulse) και κινείται από τα αρνητικά στα θετικά πολωμένα κομμάτια του άξονα της πόλωσης. Από το μωβ αφαιρείς το πράσινο κομμάτι του διαγράμματος και παραμένει το μαύρο κομμάτι, το διορθωμένο (corrected). Το πράσινο κομμάτι αντιστοιχεί στα παρασιτικά φορτία και προέρχεται από εκ νέου εφαρμογή θετικού παλμού, που είναι παλμός μη αντιστρέψιμος (non-switching). Τα παρασιτικά φορτία οφείλονται είτε σε διαρροή είτε σε παρουσία μονοκλινικής φάσης. Το σκούρο μπλε αντιστοιχεί σε αρνητικό παλμό που προκαλεί αντιστροφή (switching pulse) (Zacharaki et al 2019). Μετά την εφαρμογή αυτού, ακολουθεί ο non-switching παλμός, που είναι το γαλάζιο ανοιχτό. Αυτό αντιστοιχεί στα παρασιτικά φορτία και, με αφαίρεση αυτού του κομματιού, παραμένει το διορθωμένο κομμάτι που αντιστοιχεί

στο καθαρά σιδηροηλεκτρικό. Το E_c είναι 1.9 MV/cm και οι τιμές των ρευμάτων είναι $-2.6 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ για τα αρνητικά του άξονα και παρόμοια τιμή για τα θετικά του άξονα.



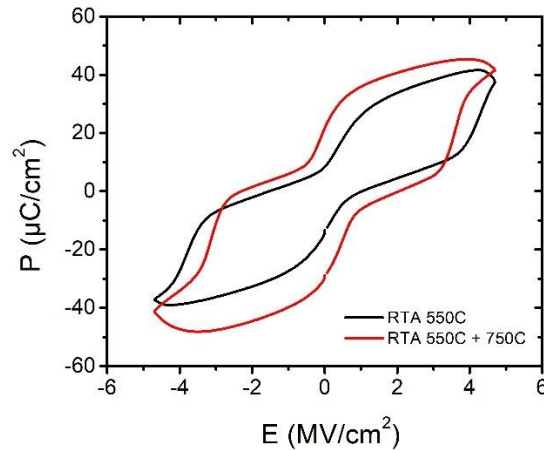
Σχήμα 53 Ο βρόχος υστέρησης μετά από διόρθωση (MBE 2320_RTA 750)

Το διορθωμένο κομμάτι του βρόχου υστέρησης, έπειτα από την αφαίρεση του κομματιού που αφορά στα παρασιτικά φορτία, παρουσιάζει $P_{r,cor} = 25.6 \mu\text{C/cm}^2$. Το μώβ κομμάτι του βρόχου αφορά στο switching pulse (παλμός αντιστροφής πόλωσης), το πράσινο κομμάτι αφορά στα παρασιτικά φορτία, και αντιστοιχεί στον παλμό που δεν αντιστρέφει τη πόλωση (non-switching pulse), κατά τον οποίο εφαρμόζεται θετική τάση εκ νέου (Zacharaki et al. 2019). Με την εφαρμογή της αρνητικής τάσης (switching pulse) μετακινούμαστε κατά μήκος του σκούρου μπλε κομματιού του βρόχου υστέρησης από το θετικά πολωμένο στο αρνητικά πολωμένο τμήμα του άξονα και καταλήγουμε στον άξονα με μηδενική πόλωση. Με νέα εφαρμογή της τάσης και αφαίρεση του παλμού (non-switching pulse), προκύπτει το γαλάζιο κομμάτι, που αντιστοιχεί στα παρασιτικά φορτία. Με την κατάλληλη διόρθωση προκύπτει η καμπύλη σε μαύρο χρώμα, που είναι ο βρόχος υστέρησης του σιδηροηλεκτρικού μετά την αφαίρεση των παρασιτικών φορτίων (Zacharaki et al 2019).

7.2 Μετρήσεις σε δείγματα με Αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά

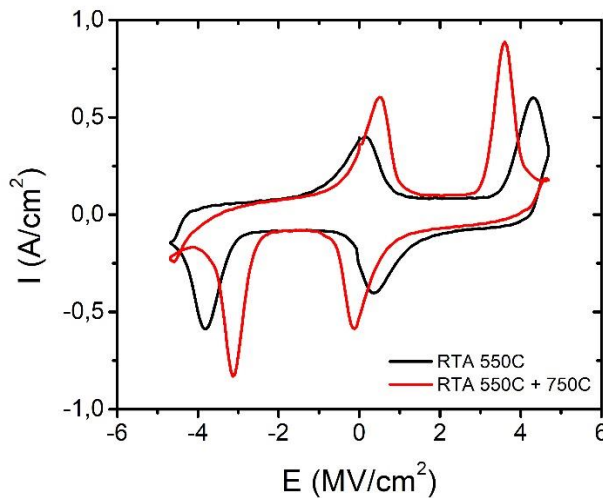
Δείγμα MBE 2308:p-Ge/HZO/TiN (x~0.57)

Το δείγμα αυτό έχει μικρό πάχος, 5.7nm. Στο σχήμα 54 δίνεται ο βρόχος υστέρησης του δείγματος, που υποδεικνύει αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Η παραμένουσα πόλωση είναι $P_r = 21.2 \mu\text{C/cm}^2$ και $-30.2 \mu\text{C/cm}^2$ για την αρνητική πόλωση, για τη περίπτωση RTA 550+750° C.



Σχήμα 54 Βρόχος υστέρησης για το δείγμα MBE 2308: $p\text{-Ge}/\text{HfZrO}_2/\text{TiN}$ ($x\sim 0.57$) πάχος 5.7nm με σαφή αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Πρώτο RTA στους 550°C, δεύτερο RTA στους 750° C.

Στο διάγραμμα 55 δίνεται το διάγραμμα των ρευμάτων μετατόπισης του δείγματος συναρτήσει του πεδίου E. Το συνεκτικό πεδίο παίρνει τιμές +3.6, -3.8 MV/cm για RTA στους 550°C, και +4.3, -3.1 MV/cm με δεύτερο RTA στους 750°C, δηλ. στη περίπτωση αυτή ο βρόχος εμφανίζει μία ασυμμετρία ως προς τη θετική και αρνητική πόλωση.



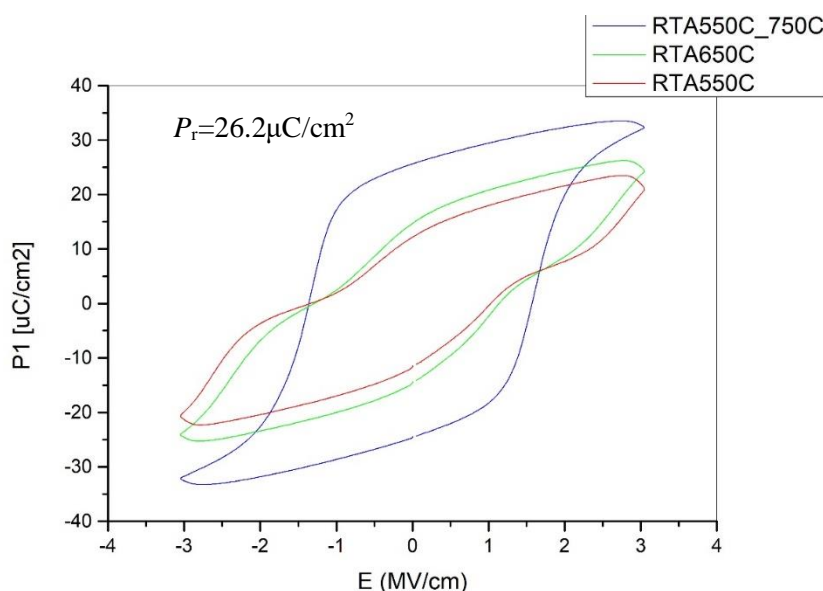
Σχήμα 55 Ρεύματα μετατόπισης για το δείγμα MBE 2308: $p\text{-Ge}/\text{HfZrO}_2/\text{TiN}$ ($x\sim 0.57$) πάχος 5.7nm με σαφή αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Πρώτο RTA στους 550°C, δεύτερο RTA στους 750° C.

Στο σχήμα 55 φαίνεται η αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά του δείγματος που παρατίθεται και η οποία φέρει ομοιότητες με τη συμπεριφορά του υλικού σε άλλη μελέτη (Yi et al 2019). Η προέλευση αυτής της συμπεριφοράς T δεδομένα (Park et al 2017,) υποδεικνυαν ότι η αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά οφείλεται στην τετραγωνική φάση του HZO.Σ, όμως, άλλα δεδομένα, οι Park et al. (2015) αναφέρουν ότι η τετραγωνική φάση φαίνεται ότι δεν είναι πολική φάση (non-polar) και προκύπτει από μετάβαση φάσης μεταξύ ορθορομβικής και τετραγωνικής φάσης παρουσία ηλεκτρικού πεδίου (Boescke et al 2011). Έτσι εικάζεται ότι αυτό που παρουσιάζεται στο σχήμα 54 είναι ένας αδυνατισμένος ή συμπιεσμένος (pinched) βρόχος υστέρησης που εμφανίζεται σε φιλμ κάτω των 10nm και οφείλεται σε ένα φιλμ με κυρίαρχη την τετραγωνική φάση ή σε μεγάλα ρεύματα αποπόλωσης (Lomenzo 2016). Φαίνεται ότι

με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης μειώνεται η συμπίεση (pinching) στο βρόχο υστέρησης, όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα από άλλη μελέτη (Lomenzo 2016). Η αύξηση στην τιμή του συνεκτικού πεδίου με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης είναι απόρροια πιθανά της αύξησης της μονοκλινικής φάσης, η οποία αναπτύσσεται πάνω από την τετραγωνική ή από την ορθορομβική (Park et al 2013). Συνεπώς, το πάχος του φιλμ σχετίζεται με την αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά, αφού στα 6nm επιβεβαιώνεται από το Lomenzo (2016) η αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά λόγω εμφάνισης της τετραγωνικής φάσης, λόγω της μικρότερης επιφανειακής ενέργειας της t-φάσης έναντι της o-φάσης (Park et al. 2015).

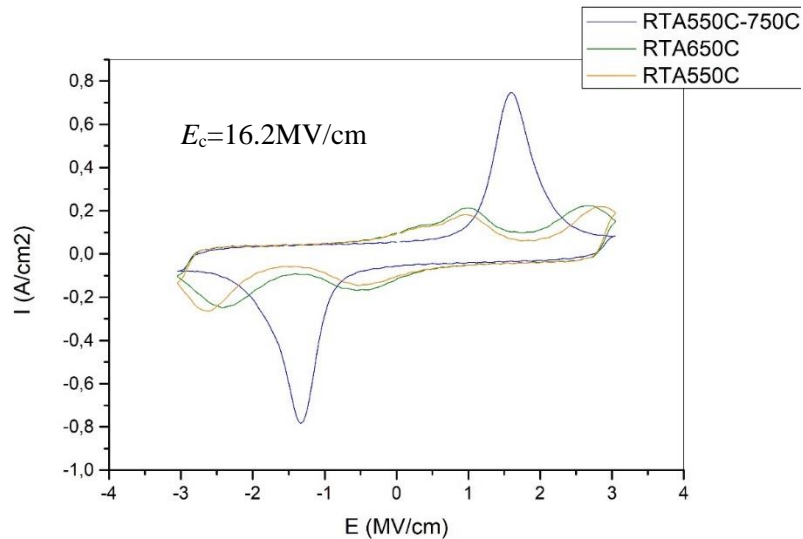
Δείγμα MBE 2319 (p-Ge/HZO/TiNdots, 13nm, x=0.55)

Στο σχήμα 56 δίνεται ο βρόχος υστέρησης για διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης RTA (Rapid Thermal Annealing) για το δείγμα MBE 2319. Παρατηρούμε ότι, όταν το δείγμα έχει υποστεί δυο διαδοχικές ανοπτήσεις (550 και 750° C), το υλικό παρουσιάζει σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Για υλικό που έχει υποστεί ανόπτηση στους 650°C, ή 550°C το υλικό μοιάζει να είναι αντισιδηροηλεκτρικό. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από το Lomenzo (2016).



Σχήμα 56 Βρόχος υστέρησης για διαφορετικά RTA

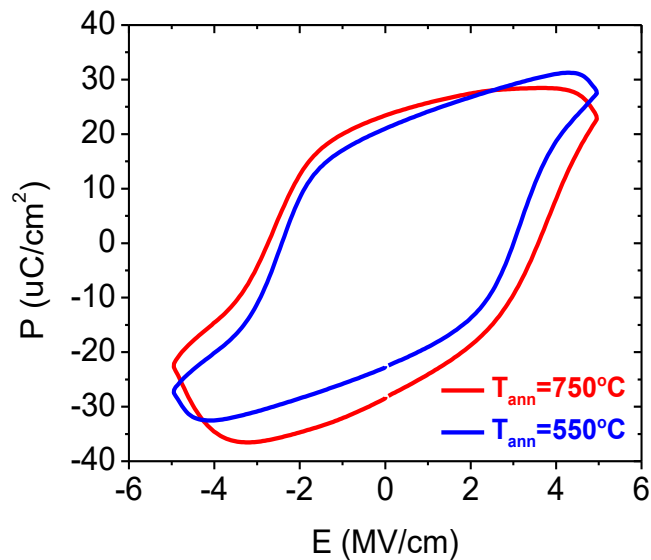
Στο σχήμα 57 δίνεται η εξάρτηση των ρευμάτων μετατόπισης από την τάση. Τα αντισιδηροηλεκτρικά υλικά φαίνεται να έχουν τέσσερις κορυφές, δυο στα θετικά του άξονα και δυο στα αρνητικά του άξονα (όπως αναφέρεται και από τους Lyu et al 2019). Όταν η ανόπτηση του φιλμ γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, οι σταθερές του πλέγματος αυξάνονται με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης από τη μία φάση στην άλλη. Επομένως κατά την ψύξη μετά από το RTA, το ενεργειακό φράγμα μετάβασης από την t στην o φάση μπορεί να ξεπεραστεί λόγω της ψηλότερης θερμοκρασίας, επομένως αυξάνεται το ποσοστό της o-φάσης (Park et al. 2018b). Σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες RTA εμφανίζεται η μονοκλινική φάση, λόγω κινητικών παραγόντων, καθώς μετατρέπεται η τετραγωνική φάση σε μονοκλινική φάση.



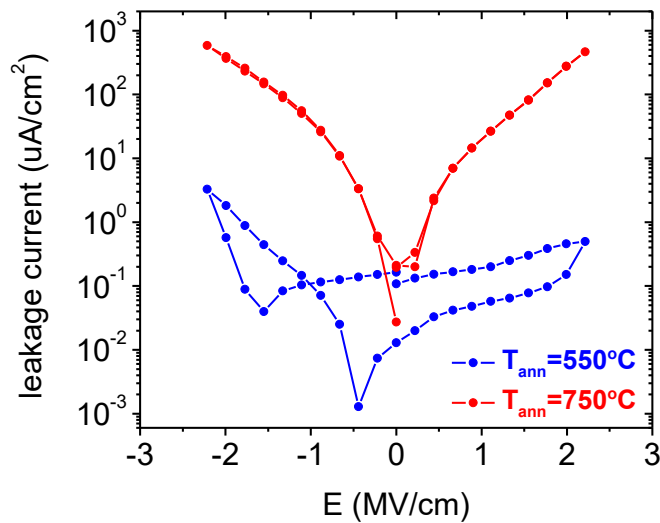
Σχήμα 57 Ρεύματα μετατόπισης για διαφορετικά RTA

Δείγμα MBE 2188AB(Ge/HZO/TiN, t=9nm, x~0.64)

Το δείγμα MBE 2188AB (Ge/HZO/TiN, t=9nm, x~0.64) έχει συγκέντρωση Zr κοντά στο όριο στο οποίο αναμένουμε σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Έχει επιπλέον αρκετά μικρό πάχος. Θα περιμέναμε αντισιδηροηλεκτρική συμπεριφορά, σύμφωνα με όσα είδαμε στα προηγούμενα δείγματα. Ωστόσο αυτό δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται ο βρόχος υστέρησης και τα ρεύματα διαρροής για τις δυο θερμοκρασίες ανόπτησης 550°C και 750°C. Παρατηρούμε ότι το υλικό εμφανίζει σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά, παρ' όλο που ο βρόχος δεν εμφανίζει καθαρές αιχμές και έχει μεγάλο εμβαδόν. Η παραμένουσα πόλωση είναι λίγο μεγαλύτερη για $T_{ann}=750^{\circ}C$.

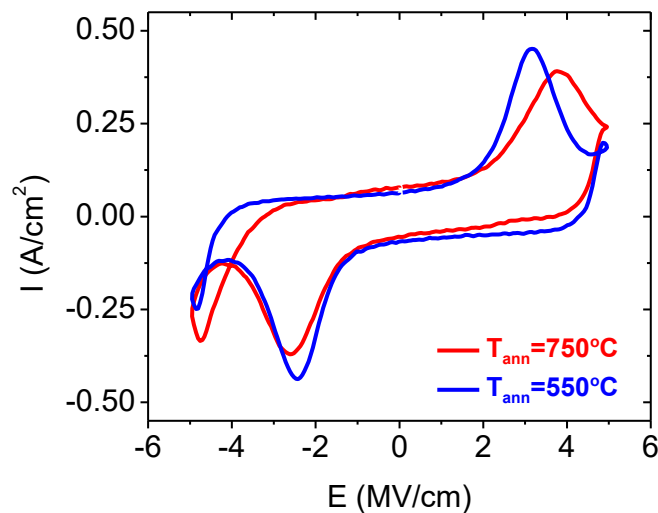


Σχήμα 58: Βρόχος υστέρησης για δυο διαφορετικά RTA



Σχήμα 59: Ρεύματα διαρροής για δυο διαφορετικά RTA

Τα ρεύμα διαρροής είναι μεγαλύτερο για θερμοκρασία ανόπτησης στους 750°C .



Σχήμα 60: Ρεύματα μετατόπισης για δυο διαφορετικά RTA

Το διάγραμμα των ρευμάτων μετατόπισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου δείχνει ότι το υλικό είναι σιδηροηλεκτρικό, αλλά φαίνεται από το «δίπλωμα» στην καμπύλη ότι έχει μεγάλα ρεύματα διαρροής.

Η συμπεριφορά αυτού του δείγματος δεν ήταν όπως περιμέναμε, και χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση. Πιθανόν να έχουν παίξει ρόλο η διάρκεια της ανόπτησης, ή κάποιος άλλος παράγοντας κατά την παρασκευή του δείγματος.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Έχει βρεθεί πρόσφατα ότι το HfO_2 είναι σιδηροηλεκτρικό όταν αποκτήσει την κρυσταλλική μη κεντροσυμμετρική ορθορομβική δομή. Οι μνήμες με βάση το HfO_2 εμφανίζουν πλεονεκτήματα έναντι άλλων, όπως η συμβατότητα με τη CMOS τεχνολογία και η σταθερότητα των σιδηροηλεκτρικών ιδιοτήτων σε πάχη από 5-30 nm. Αν γίνει κραματοποίηση του με Zr και με άλλες προσμίξεις, σταθεροποιείται η σιδηροηλεκτρική φάση, η οποία είναι η ορθορομβική δομή. Μέσω της μελέτης της συμπεριφοράς του $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, επιβεβαιώθηκε ο σιδηροηλεκτρικός χαρακτήρας του και εξετάστηκαν οι προοπτικές του ως μη πτητικής μνήμης, καθώς είναι γνωστή η συμβατότητα των HfO_2 και ZrO_2 με τη τεχνολογία πυριτίου. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι πολυκρυσταλλικά υμένα $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Η διαδικασία της παρασκευής των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνει τη χρήση της εναπόθεσης με μοριακές δέσμες (MBE) παρουσία πλάσματος ατομικού οξυγόνου.

Αφού έγινε η κατασκευή μικροπυκνωτών, οι οποίοι αποτελούνται από υπόστρωμα Ge, από το $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ και από το πάνω ηλεκτρόδιο TiN ή Pt (Ge/HZO/TiN ή Ge/HZO/Pt) με πάχη από 6nm-16nm και συγκέντρωση του Zr από 0.55 έως 0.64, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του βρόχου υστέρησης, των ρευμάτων διαρροής του δείγματος καθώς και των ρευμάτων μετατόπισης αλλά και της ηλεκτρικής αντοχής τους κατά την επαναλαμβανόμενη λειτουργία μετά από διαδοχικούς κύκλους. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα δείγματα επέδειξαν σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά με παραμένουσα πόλωση από 25-34.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ και συνεκτικό πεδίο μεταξύ 1.8 και 3.8 MV/cm. Η μεγαλύτερη τιμή παραμένουσας πόλωσης επιτεύχθηκε για το δείγμα πάχους 13nm με $x=0.55$ (σε συμφωνία με άλλα πειράματα που δείχνουν ότι για x από 0.3 έως και 0.5 τα φιλμ του $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ εμφανίζουν σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά). Αντι-σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά εμφανίστηκε στο δείγμα με το μικρότερο πάχος (<6nm) και σε δείγμα μεγαλύτερου πάχους (13nm) που υπέστη κατεργασία ανόπτησης στους 550°C ή στους 650°C.

Μελετήθηκε επίσης το wake up effect και η καταπόνηση (fatigue), που είναι τα δυο βασικά στάδια «ζωής» του υλικού. Κατά τη wake-up φάση φαίνεται να αυξάνει το E_c κατά ένα μικρό ποσοστό (5-6%). Π.χ. για δείγμα που έχει υποστεί RTA στους 750°C με $x\sim 0.58$ έχει E_c της τάξης των 1.8MV/cm χωρίς wake-up και E_c της τάξης των 1.9MV/cm με wake-up. Η παραμένουσα πόλωση αυξάνεται με το wake-up και φτάνει τα 25.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Η καταπόνηση συνέβη μετά από σε 5×10^4 κύκλους και τα ρεύματα διαρροής είναι της τάξης των $3 \times 10^1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ στα 2V. Μετά από μέτρηση PUND, το E_c βρέθηκε ότι είναι της τάξης των 1.9MV/cm και η παραμένουσα πόλωση είναι 25.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Η συμπεριφορά κατά το πρώτο στάδιο (wakeup) είναι το άνοιγμα του αιχμηρού βρόχου υστέρησης και η συγχώνευση των διπλών κορυφών στα διαγράμματα των ρευμάτων μετατόπισης συναρτήσει της τάσης. Στο δεύτερο στάδιο η καταπόνηση του υλικού εκφράζεται μέσω της μείωσης της παραμένουσας πόλωσης και μέσω της αύξησης των ρευμάτων διαρροής.

Το wake-up φαίνεται ότι οφείλεται κυρίως στην ανακατανομή υπαρχόντων ατελειών (παρά στη δημιουργία νέων). Επίσης η διάχυση των vacancies είναι η κύρια αιτία της αλλαγής φάσης και συνεπώς της αύξησης της παραμένουσας πόλωσης. Η φθορά της μνήμης του σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή οφείλεται σε δημιουργία ατελειών (κενών οξυγόνου) και στην είσοδο φορτίων, τα οποία τροποποιούν τις ιδιότητες αναστροφής της πόλωσης του υλικού και δημιουργούν ακινητοποίηση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών και μείωση της παραμένουσας πόλωσης.

Παρουσιάστηκαν, επίσης, τα γενικά χαρακτηριστικά του συνεκτικού πεδίου και εξηγήθηκαν οι διαφορές θεωρίας-πειράματος. Έγιναν τα διαγράμματα των ζωνών της νανοδομής Ge/HZO/Pt για όλες τις πιθανές τιμές της τάσης σε μεγάλη και μικρή κλίμακα. Βρέθηκαν οι σχέσεις του πεδίου αποπόλωσης συναρτήσει του πάχους του σιδηροηλεκτρικού και η αύξηση του σε λεπτότερα φιλμ, αλλά και σχέση για το πεδίο στο εσωτερικό του σιδηροηλεκτρικού. Άλλες φάσεις, πέραν της ορθορομβικής (πολικής, μετασταθούς και μη κεντροσυμμετρικής) φάσης, είναι η τετραγωνική (μη πολική), η κυβική (μη πολική) και η μονοκλινική φάση.

Έγινε επίσης μελέτη μερικών από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης, όπως το εφαρμοζόμενο πεδίο, το πάχος του φιλμ και το RTA. Βρέθηκε ότι οι αυξανόμενες τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου αυξάνουν την παραμένουσα πόλωση και τα ρεύματα μετατόπισης. Σε θερμοκρασία δωματίου παρόλο που η πιο σταθερή φάση είναι η μονοκλινική, σταθεροποιείται η ορθορομβική φάση χάρη κυρίως σε κινητικούς παράγοντες. Η επιφανειακή ενέργεια είναι μικρότερη για μικρότερα πάχη για την ορθορομβική φάση ($t=9-13\text{nm}$), λόγω της αύξησης της επιφάνειας των συνόρων των κρυσταλλικών περιοχών. Σε μικρότερα ακόμα πάχη ($t<6\text{nm}$) η επιφανειακή ενέργεια της τετραγωνικής φάσης είναι μικρότερη έναντι της ορθορομβικής φάσης και έτσι η συμπεριφορά είναι αντισιδηροηλεκτρική. Η μηχανική τάση από το Ge σταθεροποιεί την ορθορομβική φάση, συμπιέζοντας την ανάπτυξη της τετραγωνικής και της μονοκλινικής φάσης. Ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που λείπουν μειώνεται σε μεγαλύτερα πάχη, με συνέπεια η ελεύθερη ενέργεια της ορθορομβικής φάσης να αυξάνεται σε σχέση με αυτή της μονοκλινικής φάσης. Με αύξηση του RTA αυξάνεται το ποσοστό της ορθορομβικής φάσης, λόγω κινητικών παραγόντων, ενώ σε μικρότερες RTA ευνοείται η ανάπτυξη της τετραγωνικής φάσης και σε μεγαλύτερα RTA αναπτύσσεται το ποσοστό της μονοκλινικής φάσης.

Γενικότερα, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής φάσης δεν είναι μόνο όσοι παράγοντες προβλέπονται από το θερμοδυναμικό μοντέλο αλλά και οι παράγοντες που προβλέπονται από τα κινητικά φαινόμενα, όπως τα ενεργειακά φράγματα για τη μετάβαση από τη μια φάση στην άλλη, ενώ πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και η κλασσική θεωρία πυρηνοποίησης για την εξέλιξη των φάσεων. Περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να οδηγήσει σε διασάφηση του πεδίου της εξέλιξης των φάσεων. Θα μπορούσαν να γίνουν μελέτες για τον έλεγχο της επίδρασης των κινητικών παραγόντων σε συνδυασμό με τους θερμοδυναμικούς παράγοντες με στόχο την εύρεση της συνολικής δράσης όλων των παραμέτρων που καθορίζουν την εμφάνιση της σιδηροηλεκτρικής φάσης. Άλλες μελέτες θα μπορούσαν να ελέγξουν πως οι παράμετροι της παραγωγής των δειγμάτων, όπως ο ρυθμός ψύξης, επηρεάζουν τις τελικές φάσεις στο υλικό. Ακόμα, έρευνες θα μπορούσαν να αφορούν στην παραγωγή πολύ λεπτών φιλμ για τη μείωση των ρευμάτων διαρροής και μείωση του κόστους, ενώ θα μπορούσε να ελεγχθεί και η δυνατότητα εφαρμογής των σιδηροηλεκτρικών αρνητικής χωρητικότητας. Επιπλέον, θα μπορούσαν να ελεγχθούν οι δυνατότητες των σιδηροηλεκτρικών σε εφαρμογές όπως FTJs (ferroelectric tunnel junctions), σε electrocaloric coolers, σε pyroelectric energy harvesters, σε steep slope devices, καθώς και σε νέας γενιάς σιδηροηλεκτρικές μνήμες (FRAM). Τα αντισιδηροηλεκτρικά υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μετά από περαιτέρω έρευνες όπως electrostatic supercapacitors, electrocaloric coolers, pyroelectric energy harvesters, IR sensors for thermal imaging.

Πίνακας 2: Περιληπτική παρουσίαση μετρήσεων

Δείγμα	P_r μC/cm ²	E_c MV/cm	x	Fe/antiFe
MBE 2174 13nm RTA 750°C (20s)	34.4	1.8	0.55	Fe
MBE 2320 (n ⁺ -Ge) 13nm RTA 750°C	25	1.8	0.61	Fe
MBE 2319 RTA 650° C 13nm	14.8	2.6 1.0	0.58	antiFe
MBE 2319 (1 st) RTA 550° C 13nm	12.0	1.0 2.8	0.58	antiFe
+ (2 nd) RTA 750° C	25.3		25.3	Fe
MBE 2188AB p-Ge/HZO/TiN RTA 550°C, 750°C 9nm	33.0 26.0	3.2 3.8	0.64	Fe
MBE 2308 p-Ge/HZO/TiN RTA 550°C RTA 550+750°C 5.7nm	21.2	3.6	0.57	antiFe

Βιβλιογραφία

Anderson P.V., 1960, in “Physics of Dielectrics” M. Izd.Akad. Nauk. SSSR

Arthur J. R., 2002, *Molecular beam epitaxy. Surface Science*, 500 (1-3), 189–217

Batra I. P., Wurfel P., and Silverman B. D., 1973, *Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films*, Phys. Rev. B 8, 3257

Batra, Rohit, 2018, *Computational Study on Ferroelectricity in Hafnia and Other Binary Oxides*, PhD Thesis University of Connecticut Graduate School.

Bloomfield P. E. , Lefkowitz I. , & Aronoff A. D., 1971, *Electric Field Distributions in Dielectrics, with Special Emphasis on Near-Surface Regions in Ferroelectrics*, Physical Review B, 4 (3), 974–987

Boni A.G., Chirila C., Hriba L., Pintilie I., Pintili L., 2015, *Study of the leakage current in epitaxial ferroelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ layer with SrRuO₃ bottom electrode and different metals as top contacts*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 10, No. 4, October – December 2015, p. 1257 - 1265 E.

Böscke T. S., Müller J., Bräuhaus D., Schröder U., and Böttger U., 2011, *Ferroelectricity in hafnium oxide thin films*, Appl. Phys. Lett. 99, 102903.

Buck D. A. , 1952, *Ferroelectrics for Digital Information Storage and Switching*, Report R-212, MIT.

Busch G., 1938, *Neue Seignette-Elektrika*, Helv. Phys. Acta 11, 269-298.

Busch G. and Scherrer P., 1935, *Eine neue Seignetteelektrische Substanz*, Naturwiss. 23, 737.

Chandra P. , M. Dawber, P. B. Littlewood & J. F. Scott, 2004, *Scaling of the Coercive Field with Thickness in Thin-Film Ferroelectrics*, Ferroelectrics, 313:1, 7-13

Cheema, S.S., Kwon, D., Shanker, N. et al. 2020, *Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon* Nature, 580, 478-482

Cochran, W., 1959, *Crystal stability and the theory of ferroelectricity*, Phys. Rev. Len. 3:412-14.

Cross, L.E. & Newnham R.E. 1987, in *Ceramics and Civilization*, Volume 111. Huh-Technology Ceramics-Past, Present, and Future Copyright 1987 by The American Ceramic Society. Inc.

Cunningham D., 2014, *A First-Principles Examination of Dopants in HfO₂*, Honors Scholar Theses, 359, University of Connecticut, 2014, http://opencommons.uconn.edu/rhonors_theses/359.

Curie J. and Curie P., 1880, *Développement par pression de l'électricité polaire dans des cristaux hémédriques à faces inclinées*, Compt. rend. 91, 294-295, 383-387..

Damjanovic D. , 1998, *Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics*. Reports on Progress in Physics. 61.

Dawber M. and Scott J. F., 2000 “A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films,” Applied Physics Letters, vol. 76, no. 8, p. 1060

- Dawber M., Chandra P., Littlewood P. B., and Scott J. F., 2003, *J. Phys. Cond. Matt.* 15, L393.
- Debye P. , 1912, *Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren (Vorläufige Mitteilung, Physik. Zeitschr. XIII, 97-100, 1912,*
- Devonshire A.F., 1949, *Phil. Mag.* 40, 1040
- Devonshire A.F., 1951, *Phil. Mag.* 42, 1065
- Dimos D., W. L. Warren, M. B. Sinclair, B. A. Tuttle, and R. W. Schwartz, “Photoinduced hysteresis changes and optical storage in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films and ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 7, p. 4305, 1994.
- Dimos D., W. L. Warren, and H. N. Al-Shareef, “Degradation mechanisms and reliability issues for ferroelectric thin films,” in *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*, edited by R. Ramesh, Boston, Dordrecht, London: Kluwer academic publishers, 1997, pp. 199–219.
- Dimoulas A. , Mavrou G., Vellianitis G., Evangelou E., and Boukos N., 2005, *HfO₂ high-κ gate dielectrics on Ge (100) by atomic oxygen beam deposition*, *Appl. Phys. Lett.* 86, 032908.
- Du X. and Chen I.-W., 1998, *Fatigue of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ferroelectric thin films*, *J. Appl. Phys.* 83, 7789
- Fridkin, V. M. and Ducharme S., 2001, *General Features of the Intrinsic Ferroelectric Coercive Field*, *Physics of the Solid State*, Vol. 43, No. 7, 2001, pp. 1320–1324.
- Frigeri, P., Seravalli, L., Trevisi, G., & Franchi, S., 2011, *Molecular Beam Epitaxy: An Overview*, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 480–522
- Floratos P., A. Goulas , *Martensitic Transformation Analysis and Transformation Toughness on Zirconia (ZrO₂) Ceramics” diploma thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, Volos, Greece.*
[http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/MartensiticTransformationAnalysisandTransformationToughnessonZirconia\(ZrO₂\)Ceramics..pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/MartensiticTransformationAnalysisandTransformationToughnessonZirconia(ZrO2)Ceramics..pdf)
- Florent K., 2015, *Ferroelectric HfO₂ for Emerging Ferroelectric Semiconductor Devices*, Thesis. Rochester Institute of Technology. Accessed from
<https://scholarworks.rit.edu/theses/8889>
- D. J.Griffiths Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης 2015
- Goh Y. and S. Jeon, 2018, *The effect of the bottom electrode on ferroelectric tunnel junctions based on CMOS-compatible HfO₂*, *Nanotechnology* 29, 335201
- Gong N. , X. Sun¹, H. Jiang, K. S. Chang-Liao, Q. Xia, and T. P. Ma, 2018, *Nucleation limited switching (NLS) model for HfO₂-based metal-ferroelectric-metal (MFM) capacitors: Switching kinetics and retention characteristics*, *Appl. Phys. Lett.* 112, 262903.
- Hock O., L. , 2004, PhD Thesis, *Landau theory of ferroelectric thin films and superlattices*, Univ. Sains Malaysia.

Hoffmann M., U. Schroeder, T. Schenk, T. Shimizu, H. Funakubo, O. Sakata, D. Pohl, M. Drescher, C. Adelman, R. Materlik, A. Kersch, T. Mikolajick, *Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide*, J. Appl. Phys. 118 (2015) 071006)

Hoffmann, M., Pešić, M., Chatterjee, K., Khan, A.I., Salahuddin, S., Slesazeck, S., Schroeder, U. and Mikolajick, T., 2016, Direct Observation of Negative Capacitance in Polycrystalline Ferroelectric HfO₂ . Adv. Funct. Mater., 26: 8643-8649.

Hu, Z.-N. and Lo, V., 2006, *Thickness Dependence of the Coercive Field in Ferroelectric Thin Films*, International Journal of Modern Physics B. 20. 3223-3231.

Islamov D. R. , A. G. Chernikova, M. G. Kozodaev, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, O. M. Orlov, and A. V. Markeev, 2017, *Leakage Currents Mechanism in Thin Films of Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂*, ECS Transactions, 75 (32) 123-129.

Ihlefeld J. F., 2019, *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, edited by Uwe Schroeder, Cheol Seong Hwang, Hiroshi Funakubo Fundamentals of Ferroelectric and Piezoelectric Properties.

Jeon W., S. Yoo, H. K. Kim, W. Lee, C. H. An, M. J. Chung, C. J. Cho, S. K. Kim, C. S. Hwang, 2014, *Evaluating the top electrode material for achieving an equivalent oxide thickness smaller than 0.4nm from an Al-doped TiO₂ film*, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 21632 – 21637.

Jerry M., P.-Y. Chen, J. Zhang, P. Sharma, K. Ni, S. Yu, and S. Datta, 2017, IEEE International Electron Devices Meeting, p. 139 18H

Johnson B. and Jones J. L. , 2019, *Structures, Phase Equilibria and Properties of HfO₂*, chapter 2 in *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, edited by U. Schroeder, C.-S. Hwang, H. Funakubo.

Kim K. D., M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, et al., 2016, *Ferroelectricity in undoped-HfO₂ thin films induced by deposition temperature control during atomic layer deposition*, J. Mater. Chem. C, 4, 6864-6872

Kim S. J., D. Narayan, J.-G. Lee, J. Mohan, J. S. Lee, J. Lee, H. S. Kim, Y.-C. Byun, A. T. Lucero, C. D. Young, S. R. Summerfelt, T. San, L. Colombo, and J. Kim, Appl. Phys. Lett. 111, 242901 (2017)

Kim S.J. , J. Mohan, S. Summerfelt, J. K Kim, Si Joon & Mohan, Jaidah & Summerfelt, Scott and Kim, Jiyoung, 2018, *Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films: A Review of Recent Advances*. JOM 10.1007/s11837-018-3140-5.

Kittel C. 1951, *Theory of Antiferroelectric Crystals*, Phys. Rev. 82, 729

Küneth, C., et al., 2017 *Modeling ferroelectric film properties and size effects from tetragonal interlayer in Hf_{1-x}Zr_xO₂ grains*. J. Appl. Phys. 121(20), 205304.

Langevin P., *Procédé et appareils d'émission et de réception des ondes élastiques sous-marines à l'aide des propriétés piézoélectriques du quartz*. Brevet d'Invention No. 505,703. Demandé le 17 septembre 1918. Délivré le 14 mai 1920 7.

- Lines M. E. and Grass A. M., 1977, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press.
- Littlewood P.B., 2002, *Physics of ferroelectrics*, Lecture notes, University of Cambridge.
- Ferroelectric and Anti-Ferroelectric Hafnium Zirconium Oxide: Scaling Limit, Switching Speed and Record High Polarization Density X. Lyu , M. Si, X. Sun, M. A. Capano, H. Wang, and P. D. Ye, 2019 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers
- Lomenzo P. 2016 FERROELECTRIC AND ANTIFERROELECTRIC PROPERTIES OF HfO₂-BASED THIN FILMS Dissertation
- Lyu J., I. Fina, R. Solanas, J. Fontcuberta, and F. Sánchez, 2019, *Growth Window of Ferroelectric Epitaxial Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films*, ACS Applied Electronic Materials 2019 1 (2), 220-228
- Lucker, A. , 2009, PhD Thesis, *Sol Gel derived ferroelectric thin films for voltage tunable applications*, Cranfield University, UK
- Materlik R., Künnecht C., and Kersch A., 2015, *The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model*, Journal of Applied Physics, 117 (13), p. 134109
- Mccash K., 2014, PhD Thesis, "The Soft Mode Driven Dynamics of Ferroelectric Perovskites at the Nanoscale: an Atomistic Study", University of South Florida.
- Mccullough J. D. and Trueblood A. K. N., 1959 The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂), *Acta Crystallogr.*, 12.
- Mehta R., 1973, *Depolarization fields in thin ferroelectric films*, Journal of Applied Physics, vol. 44, no. 8, p. 3379, 1973
- Mikolajick T., Schroeder U. and Slesazek S., "Hafnium oxide based ferroelectric devices for memories and beyond," *2018 International Symposium on VLSI Technology, Systems and Application (VLSI-TSA)*, Hsinchu, 2018, pp. 1-2
- Moore G. E. , 1998, *Cramming more components onto integrated circuits*, Proceedings of the IEEE, vol. 86, no. 1, p. 82
- Mulaosmanovic, E. Chicca, M. Bertele, T. Mikolajick, and S. Slesazek, 2018, *Nanoscale* 10, 21755
- Mueller H., 1940, Properties of Rochelle Salt. *Phys. Rev.* 58, 565
- Ni K., P. Sharma, J. Zhang, M. Jerry, J. A. Smith, K. Tapily, R. Clark, S. Mahapatra, and S. Datta, 2018, *Critical Role of Interlayer in Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂Ferroelectric FET Nonvolatile Memory Performance*, IEEE Trans. Electron Devices 65, 2461.
- Nicholson A.M., Piezophony. U.S. Patent 1, 495, 429. Filed April 10, 1918. Patentd May 27, 1924.

Nicholson A.M., Generating and Transmitting electric Currents , U.S. Patent 2, 212, 845. Filed April 10, 1918. Patented August 27, 1940 6.

O'Connor E., M. Halter, F. Eltes, M. Sousa, A. Kellock, S. Abel, and J. Fompeyrine, 2018, *APL Mater.* 6, 121103

Orihara, H. , et al. : A theory of DE hysteresis loop based on the Avrami model. *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (3), 1031–1035 (1994)

Park M.H., H. Joon Kim, Y. Jin Kim, W. Lee, T. Moon, and C.S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 102, 242905 2013

Park M. H., Ph.D thesis, Seoul National University (Seoul, Korea), Feb. 2014

Park M.H., Young Hwan Lee, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Johannes Müller , Alfred Kersch, Uwe Schroeder, Thomas Mikolajick and Cheol Seong Hwang, 2015, *Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO₂ -Based Films* *Adv. Mater.*, 27(11), 1811-1831

Park, M. H., Kim, H. J. & Kim, Y. J. & Lee, W. & Kim, H. & Hwang, Ch., 2013, *Effect of forming gas annealing on the ferroelectric properties of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films with and without Pt electrodes*, *Applied Physics Letters*. 102. 10.1063/1.4798265

Park, M.H., Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Young Hwan Lee, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, and Cheol Seong Hwang, 2015, *Study on the size effect in Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films thinner than 8 nm before and after wake-up field cycling*, *Appl. Phys. Lett.* 107, 192907

Park, M. H., et al., 2017, *Surface and grain boundary energy as the key enabler to ferroelectricity in nanoscale hafnia-zirconia: comparison of model and experiment*, *Nanoscale*, 2017 ,9 , 9973-9986

Park, M.H. et al. 2017b, *Understanding the formation of the metastable ferroelectric phase in hafnia-zirconia solid solution thin films*, *Nanoscale*, 10(2), DOI: 10.1039/C7NR06342C

Park M.H., Chung C.-C., Schenk T., Richter C., Opsomer K. et al., 2018, *Effect of Annealing Ferroelectric HfO₂ Thin Films: In Situ, High Temperature X-Ray Diffraction*, *Adv. Electr. Mater.*, 4 (7)

Park M.H., Y. H. Lee, H. J. Kim, et al., 2018b, *Understanding the formation of the metastable ferroelectric phase in hafnia-zirconia solid solution thin films* *Nanoscale*, 2018, 10, 716

Park M.H., T.Schenk, C. S. Hwang, U. Schroeder, 2019b, *Chapter 8 - Impact of Electrodes on the Ferroelectric Properties*, in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, Woodhead Publishing, Editor(s): Uwe Schroeder, Cheol Seong Hwang, Hiroshi Funakubo Pages 341-364.

Park M.H., Schenk, T., Starschich, S., Fancher, C., et al.. Chapter 3.5 - *Effect of Surface/Interface Energy and Stress on the Ferroelectric Properties*. United States: N. p., 2019. Web.

- Park W. Y., G. H. Kim, J. Y. Seok, K. M. Kim, S. J. Song, M. H. Lee, C. S. Hwang, A. , 2010, *Pt/TiO₂/Ti Schottky-type selection diode for alleviating the sneak current in resistance switching memory arrays*, *Nanotechnology* 21, 195201
- Park, M. H., Lee, Y. H., Mikolajick, T., Schroeder, U., & Hwang, C. S. (2018). *Review and perspective on ferroelectric HfO₂-based thin films for memory applications*. *MRS Communications*, 1–14.
- Park M.H., T. Schenk, U. Schroeder, 2019, *Dopants in Atomic Layer Deposited HfO₂ Thin Films*, in book: *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties*
- Park M.H., H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, and C. S. Hwang, 2014, *Appl. Phys. Lett.* 104, 072901
- Park, M. H., Y. H. Lee and C. S. Hwang, 2019, *Review and perspective on ferroelectric HfO₂-based thin films for memory applications*, *Nanoscale*, 11, 19477
- Pešić, M., Fengler, F.P.G., Larcher, L., Padovani, A., Schenk, T., Grimley, E.D., Sang, X., LeBeau, J.M., Slesazek, S., Schroeder, U. and Mikolajick, T., 2016a, *Physical Mechanisms behind the Field-Cycling Behavior of HfO₂-Based Ferroelectric Capacitors*. *Adv. Funct. Mater.*, 26: 4601-4612.
- Pešic M., M. Hoffmann, C. Richter, T. Mikolajick, U. Schroeder, 2016b, *Nonvolatile random access memory and energy storage based on antiferroelectric like hysteresis in ZrO₂*, *Adv. Funct. Mater.* 26, 7486 – 7494
- Pešić, M., Slesazek, S., Schenk, T., Schroeder, U. and Mikolajick, T. (2016c), *Impact of charge trapping on the ferroelectric switching behavior of doped HfO₂*, *Phys. Status Solidi A*, 213: 270-273.
- Pešic M., C. Künne, M., Hoffmann, H. Mulaosmanovic, S. Müller et al., 2017, *A computational study of hafnia-based ferroelectric memories: from ab initio via physical modeling to circuit models of ferroelectric device*, *Journal of Computational Electronics*, Issue 4/2017
- Pintilie, L., and Alexe, M., 2005, *Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems*, *Applied Physics Letters*, 87, 112903
- Prall K., 2007, *Scaling non-volatile memory below 30nm*, in *Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop*, 22nd IEEE, 2007, pp. 5–10
- Πίσσης Π., Ράπτης Κ., 2003, Σημειώσεις «Κεραμικά-Διηλεκτρικά», ΕΜΠ
- Reyes-Lillo S.E., Garrity K.F., Rabe K.M. (2014), *Phys. Rev. B, Condens. Matter Mater. Phys.* 90(14):1–5
- Rodriguez B. J., Y. H. Chu, R. Ramesh, and S. V. Kalinin, 2008, *Ferroelectric domain wall pinning at a bicrystal grain boundary in bismuth ferrite*, *Appl. Phys. Lett.* 93, 142901
- Sang X., E. D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, and J. M. LeBeau, 2015 *On the structural origins of ferroelectricity in HfO₂ thin films*, *Applied Physics Letters* 106, 162905.

Sawyer, C. B. , & Tower, C. H., 1930, *Rochelle Salt as a Dielectric*, Physical Review, 35 (3), 269–273.

Schroeder U., W. Weinreich, E. Erben, J. Mueller, L. Wilde, J. Heitmann, R. Agaiby, D. Zhou, G. Jegert, A. Kersch, 2009, *Detailed correlation of electrical and breakdown characteristics to the structural properties of ALD grown HfO₂ - and ZrO₂ -based capacitor dielectrics*, ECS Trans. 25 (2009) 357 – 366

Schrödinger E., 1912, Aus sen Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-Naturw. Klasse; Bd. CXXI, Abt. Iia, November 1912. Studien über Kinetik der Dielektrika, dem Schmelzpunkt, Pyro-und Piezoelektrizität.

Sheng-Han Yi, Bo-Ting Lin, Tzu-Yao Hsu, Jay Shieh, Miin-Jang, 2019, *Modulation of ferroelectricity and antiferroelectricity of nanoscale ZrO₂ thin films using ultrathin interfacial layers*, Journal of the European Ceramic Society, 39, 4038–4045

Setter N., D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications*, Journal of Applied Physics, vol. 100, no. 5, p. 051606, 2006.

Shiraishi T., K. Katayama, T. Yokouchi, T. Shimizu, T. Oikawa, O. Sakata, H. Uchida, T. Kiguchi and H. Funakubo, 2016, *Impact of mechanical stress on ferroelectricity in (Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ thin films*, Appl. Phys. Lett. , 2016, 108, 262904

Slater J.C., *Theory of the Transition of KH₂PO₄*, J. Chem. Phys. 9, 16-33 (1941).

S. Starschich, S. Menzel, and U. Böttger: Evidence for oxygen vacancies movement during wake-up in ferroelectric hafnium oxide. Appl. Phys. Lett. 108, 032903 (2016).

S. Starschich, S. Menzel, and U. Böttger: *Pulse wake-up and breakdown investigation of ferroelectric yttrium doped HfO₂*. J. Appl. Phys. 121, 154102 (2017).

Steulmann G., Z. Phys. 77, 114-116 (1932). Die Dielektrizitätskonstante einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden.

Stolichnov I., A. Tagantsev, and N. Setter, 2003, Crossover between nucleation-controlled kinetics and domain wall motion kinetics of polarization reversal in ferroelectric films Appl. Phys. Lett. 83, 3362

Stolichnov, I., Malin, L. & Colla, E. & Tagantsev, A. & Setter, N. , 2005, Microscopic Aspects of the Region-by-Region Polarization Reversal Kinetics of Polycrystalline Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Films. Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT. 86. 10.1063/1.1845573

Su C.-J., Y.-T. Tang, Y.-C. Tsou, P.-J. Sung, F.-J. Hou, C.-J. Wang, et al. 2017, in Symposium on VLSI Technology (2017), p. T152.

Sze S. M. and K. N. Kwok, Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

Tagantsev A. K., M. Landivar, E. Colla, and N. Setter, 1995, Journal of Applied Physics 78, 2623

Tagantsev, A.K., I. Stolichnov, E. L. Colla, and N. Setter, 2001, "Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 3, p. 1387, 2001.

Tagantsev, A. K., Stolichnov, I. , Setter, N. , Cross, J. S. , & Tsukada, M. (2002). *Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films. Physical Review B*, 66 (21).

Takahashi M. , H. Sugiyama, T. Nakaiso, K. Kodama, M. Noda, and M. Okuyama, 2001, *Analyses and improvement of retention time of memorized state of Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor structure for Ferroelectric Gate FET memory*, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 4B, pp. 2923–2927, 2001.

Thurnaurer H. and J. Deaderick, 1941, U.S. Patent 2,429,588, Oct. 21, 1947, filed Oct. 2

Tian X., L. Xu, S. Shibayama, T. Nishimura, T. Yajima, S. Migita, and A. Toriumi, in *IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA (2017), Vol. 816

Tian X., L. Xu, S. Shibayama, T. Nishimura, T. Yajima, S. Migita, and A. Toriumi, in *IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA (2017), Vol. 816

Valasek, J. , 1920, *Phys. Rev.* 15, 537 "Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt"

Warren W. L., D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, R. W. Schwartz, P. J. Clews, and D. C. McIntyre, "Polarization suppression in $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 12, p. 6695, 1995.

Weinreich W., R. Reiche, M. Lemberger, G. Jegert, J. Mueller, L. Wilde, S. Teichert, J. Heitmann, E. Erben, L. Oberbeck, U. Schroeder, A. J. Bauer, H. Ryssel, 2009, *Impact of interface variations on $J - V$ and $C - V$ polarity asymmetry of MIM capacitors with amorphous and crystalline $Zr(1 - x)AlxO_2$ films*, *Microelectron. Eng* 86 (2009) 1826

Weinreich W., T. Tauchnitz, P. Polakowski, M. Drescher, S. Riedel, J. Sundqvist, K. Seidel, M. Shirazi, S. D. Elliott, S. Ohsiek, E. Erben, B. Trui, 2013, *TEMAZ/O 3 atomiclayer deposition process with doubled growth rate and optimized interface properties in metal – insulator – metal capacitors*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31 (2013) 01A123.

Wul B. and J.M. Goldman, *C.R. Acad. Sci. URSS* 51 21 (1946)

Xu L., T. Nishimura, S. Shibayama, T. Yajima, S. Migita and A. Toriumi, 2016, *Appl. Phys. Express*, 2016, 9, 091501

Yamauchi K. and P. Barone, 2014, *Electronic ferroelectricity induced by charge and orbital orderings*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 26, Number 10

Yurchuk E., 2015, *Electrical Characterisation of Ferroelectric Field Effect Transistors based on Ferroelectric HfO 2 Thin Films* Dipl. -Ing.

Zacharaki C., P. Tsipas, S. Chaitoglou, S. Fragkos, M. Axiotis, A. Lagoyiannis, R. Negrea, L. Pintilie, and A. Dimoulas, 2019, *Very large remanent polarization in ferroelectric Hf1-xZrxO2*

grown on Ge substrates by plasma assisted atomic oxygen deposition, Appl. Phys. Lett. 114, 112901.

Zhou Dayu, Jin Xu, Qing Li, Yan Guan, Fei Cao, Xianlin Dong, Johannes Muller, Tony Schenk and Uwe Schroeder *Wake-up effects in Si-doped hafnium oxide ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **103**, 192904 (2013)

