



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol.53, No.6, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.6.330>

플루오라이트 구조 강유전체 박막의 분극 반전 동역학 리뷰

김세현^{1,†}, 박근형^{2,†}, 이은빈^{2,†}, 유근택^{2,†}, 이동현², 양건², 박주용², 박민혁^{2,*}

¹부산대학교 산학협력단 기술사업부

²부산대학교 재료공학부

A Brief Review on Polarization Switching Kinetics in Fluorite-structured Ferroelectrics

Se Hyun Kim^{1,†}, Keun Hyeong Park^{2,†}, Eun Been Lee^{2,†}, Geun Taek Yu^{2,†}, Dong Hyun Lee²,
Kun Yang², Ju Yong Park², and Min Hyuk Park^{2,*}

¹Technology Licensing Office, Institute for Research & Industry Cooperation, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro-63-beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea

²School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro-63-beon-gil,
Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea

(Received 16 December, 2020 ; revised 24 December, 2020 ; accepted 30 December, 2020)

Abstract

Since the original report on ferroelectricity in Si-doped HfO₂ in 2011, fluorite-structured ferroelectrics have attracted increasing interest due to their scalability, established deposition techniques including atomic layer deposition, and compatibility with the complementary-metal-oxide-semiconductor technology. Especially, the emerging fluorite-structured ferroelectrics are considered promising for the next-generation semiconductor devices such as storage class memories, memory-logic hybrid devices, and neuromorphic computing devices. For achieving the practical semiconductor devices, understanding polarization switching kinetics in fluorite-structured ferroelectrics is an urgent task. To understand the polarization switching kinetics and domain dynamics in this emerging ferroelectric materials, various classical models such as Kolmogorov-Avrami-Ishibashi model, nucleation limited switching model, inhomogeneous field mechanism model, and Du-Chen model have been applied to the fluorite-structured ferroelectrics. However, the polarization switching kinetics of fluorite-structured ferroelectrics are reported to be strongly affected by various nonideal factors such as nanoscale polymorphism, strong effect of defects such as oxygen vacancies and residual impurities, and polycrystallinity with a weak texture. Moreover, some important parameters for polarization switching kinetics and domain dynamics including activation field, domain wall velocity, and switching time distribution have been reported quantitatively different from conventional ferroelectrics such as perovskite-structured ferroelectrics. In this focused review, therefore, the polarization switching kinetics of fluorite-structured ferroelectrics are comprehensively reviewed based on the available literature.

Keywords : ferroelectric, polarization switching kinetics, domain dynamics, hafnia, semiconductor devices

[†]These authors equally contributed to this work.

*Corresponding Author: Min Hyuk Park
School of Materials Science and Engineering,
Pusan National University

Tel: +82-51-510-2997; Fax: +82-51-514-4457

E-mail: minhyukpark@pusan.ac.kr

1. 서 론

2011년 처음 발견된 HfO_2 및 ZrO_2 기반의 플루오라이트 구조 강유전체는 Si 기반 반도체 기술과 높은 적합성을 가지며[1, 2], 원자층 증착(ALD) 공정을 통해 미세공정에 적용하기도 용이하여 차세대 컴퓨팅 소자용 강유전체로 큰 관심을 얻고 있다[2-4]. 특유의 비휘발성을 활용하여 고집적도로 정보를 저장하며 플래시메모리 등의 storage memory 보다 빠른 속도를 가지는 storage class memory, 스위치와 정보저장의 역할을 동시에 할 수 있는 특성을 활용한 logic-in-memory 소자, 뇌를 모방한 차세대 뉴로모픽 컴퓨팅 구현을 위한 인공 뉴런 및 시냅스 소자 등을 대표적인 예로 들 수 있다[8-10]. HfO_2 , ZrO_2 등의 플루오라이트 구조 산화물은 현재 양산되는 반도체 제품에 metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor (MOSFET) 및 dynamic random access memory (DRAM)의 cell capacitor 등으로 이미 활용되는 물질이며, 이미 원자층증착법을 비롯한 최적화된 공정이 확보되어 있다. 플루오라이트 구조 강유전체를 활용한 단위 반도체 소자로는 MOSFET과 유사한 구조를 가지며 gate oxide 자리에 강유전체를 활용한 ferroelectric field-effect transistor (FeFET)와 수 nm 이하의 얇은 두께의 강유전체를 활용하여 분극에 의해 제어되는 tunneling conductance를 활용한 ferroelectric tunnel junction (FTJ) 등의 소자가 현재 활발히 연구되고 있다.

2020년 Cheema 등의 연구에 따르면 hafnia-zirconia 고용체 박막의 경우 약 1 nm의 두께의 초박막에서도 강한 강유전성을 보일 수 있었고, 기존 강유전체에서 두께가 감소할 때 강유전성이 열화되는 일반적인 size effect와 반대로 두께가 얇아질 때 강유전성이 강화되는 inverse size effect가 나타날 수 있음이 Si 기판 위에서 확인되었다[11]. 또한, Lee 등의 computer simulation 기반의 연구에 따르면 플루오라이트 구조 강유전체는 기존 강유전체와 달리 인접한 유닛 셀의 분극 사이의 interaction이 매우 약해 이론상 유닛셀 한층 두께의 스위칭이 가능할 수 있어 초고집적도의 정보 저장이 가능한 것으로 제안되기도 하였다[12]. Lee 등의 연구 결과에 따르면 플루오라이트 구조 강유전체는 perovskite 구조 강유전체와 달리 분극 반전에 큰 에너지가 요구되어 전위 축적 및 부분 반전 상태를 안정하게 유지할 수 있을 것으로 기대되고 있다[5-7]. 이러한 장점을 기반으로 FTJ과 FeFET 소자들을 뉴로모픽 컴퓨팅에 적용한 다양한 연구들이 진행되고 있다[8-10].

플루오라이트 구조 강유전체를 활용한 다양한 차세대 반도체 소자 중 고 에너지 효율로 기존의 폰노이만 컴퓨팅 시스템의 한계를 극복하기 위해서는 생물체의 신경망을 모방한 뉴로모픽 컴퓨팅 소자 또한, 앞서 언급된 장점들을 기반으로 활발히 연구되고 있다. 강유전체 물질을 뉴런과 시냅스 소자에 적용하기 위해서는 도메인 역학과 분극 반전의 메커니즘을 정확하게 규명하고, 이를 조절할 수 있어야 하나, 플루오라이트 구조 강유전체의 도메인 역학과 분극 반전 메커니즘에 대한 근본적인 이해는 부족한 상황이다. 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전은 나노 크기의 입자와 복잡한 내부 입자 다형성으로 인해 기존의 강유전체와 다를 것으로 예상된다. 더욱이, 최근 Park 등에 의해 제안된 바와 같이 ALD 또는 급속 열처리 공정(RTP) 중에 형성되는 잔류 불순물과 결정립 경계를 포함한 다양한 결함은 도메인 역학에 영향을 미칠 것으로 예상된다[13]. 이러한 관점에서, 본 리뷰는 HfO_2 또는 ZrO_2 를 기반으로 하는 새로운 플루오라이트 구조 강유전체에 대한 도메인 역학 및 분극 반전 동역학을 포괄적으로 검토하고자 한다.

2. 도메인 역학과 분극 반전 동역학

2.1 도메인 역학의 고전 이론

외부 전계 인가 상태에서 강유전체의 분극 반전 메커니즘은 강유전성 분야의 중요한 화두 중 하나이다. 강유전체를 소자에 적용할 때, 분극 반전 메커니즘은 소자의 동작특성에 결정적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 분극의 반전 과정을 설명하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔으며, 이 메커니즘들은 도메인의 핵생성과 성장을 포함한다. 기존 분극 상태에서 반대 방향으로의 도메인 성장은, 분극 방향이 반대인 도메인의 벽이 기존 상태의 도메인 쪽으로 이동한다고 여겨질 수 있다. 그러므로 분극 반전 동역학을 이해하는데 있어 도메인 벽의 이동속도에 대한 이해가 중요하다. 분극 반전 시간(τ) 과 전계 (E)의 관계는 실험적으로 입증된 Merz's law에 의해 표현될 수 있으며, 그 관계는 다음과 같다[14].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{E}\right) \quad (1)$$

위 식에 따라, 분극 반전 시간(및 도메인 벽 속도)은 인가된 전계에 대하여 표현될 수 있다. 여기서 E_a 는 활성화 전계이며 이는 온도에 따라 변화하는 강유

전체의 특성이다. 식 (1)에 따라 분극 반전 시간은 활성화 전계에 비례하며, 강유전체가 큰 활성화 전계를 가질수록 동일한 외부 인가 전계에서 분극 반전 시간이 길어짐을 알 수 있다. 또한, 외부 인가 전계가 증가함에 따라 분극 반전 시간은 짧아짐을 예상할 수 있다.

지금까지 논의한 Merz's law는 강유전체 분극 반전 시간에 영향을 미치는 인자를 결정할 수 있지만, 전체적인 분극 반전 과정을 설명하기에 충분하지 않다. 강유전체에 임계 전계(E_c)이상의 외부 전계가 가해질 때, 반대 방향의 분극 상태를 가진 여러 개의 도메인 핵들이 생성되고 각 도메인 벽들이 이동함에 따라 성장할 것이다. 반전된 도메인들이 성장하면서, 서로 다른 도메인들 간의 병합이 발생하고, 이 때의, 분극 반전 메커니즘은 Merz's law로 설명되지 않는다. 따라서, 분극 반전 동역학을 통합적으로 설명하기 위한 추가적인 이론이 필요하다.

2.2 플루오라이트 다결정 박막의 분극 반전 동역학

Merz's law를 토대로 만들어진 Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) 모델은 분극 반전 동역학 설명을 위해 가장 폭 넓게 사용되는 모델이다. 간단하고 효과적인 이 모델은 Kolmogorov와 Avrami가 상변태에 따른 핵생성과 성장 메커니즘 설명을 위해 만든 모델을 기반으로 Ishibashi가 제안하였다[15-17]. KAI 모델에선 외부 전계 인가 시, 분극이 반전된 도메인이 확률적이면서 순간적으로 생성된다고 가정한다. 이는 KAI 모델이 분극 반전 시간들의 분포를 고려하지 않음을 뜻한다. KAI 모델에서 핵은 다른 분극 반전 도메인을 만나기 전까지 일정한 속도로 성장함을 가정하며, 이는 인가한 전계에 따라 결정된다. 그 결과, 분극 반전 시간은 반전된 도메인의 핵생성 시간보다 도메인 벽의 이동에 의해 지배된다. KAI 모델에서 분극 반전 정도($\Delta P(t)$)는 주어진 시간에 대해 반전된 도메인의 비율로 나타나며, 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta P(t) = 2P_s[1 - \exp\{-(t/\tau)^n\}] \quad (2)$$

이는 Avrami 식에서 시간에 따른 결정의 상변태 정도와 비슷한 양상을 보인다[17]. P_s , τ , n 은 각각 자발 분극, 분극 반전 시간, 차원 상수이다. 식 (2)의 간단한 형태에도 불구하고 KAI 모델은 단결정 벌크와 박막과 같은 공간적 불균질성으로부터 자유로운 재료들의 분극 반전 동역학을 잘 묘사한다고 보고되었다[18-23].

그러나 다결정 강유전체의 경우 다양한 요인에 의해 공간적으로 불균질성을 가져, 보다 복잡한 거동을 보이게 되며, 이러한 공간적인 불균질성에 대한 추가적인 고려 없이, KAI 모델을 통한 분극 반전 메커니즘을 표현하기는 어렵다. 이 차이를 설명하기 위해 Tagantsev 등은 Nucleation-Limited Switching(NLS) 모델을 새롭게 제시하였다[24]. NLS 모델에서, 분극 반전 속도는 도메인 벽의 성장이 불순물이나 결정립계 등과 같은 다양한 결함으로 유발되는 공간적인 불균질함에 의해 피닝이 일어나 성장할 수 있는 범위가 제한되어 도메인의 성장보다는 핵생성에 소요되는 시간이 전체 반전 속도를 율속 시킨다고 가정한다. 또한, 단일 도메인 성장만을 고려하는 경우, NLS 모델과 KAI 모델이 식 (1)을 따라 같게 묘사될 수 있으나, 다중 도메인의 분극 반전을 고려하는 경우, NLS 모델은 앞서 언급한 다양한 요소들에 의한 공간적 불균질성으로 각 도메인의 핵생성 시간은 차이를 보이게 되며 이는 분포함수를 통해 나타내어진다. 일반적으로, 로그 스케일로 표현되는 핵생성에 의한 분극 반전 시간의 분포는 Lorentzian 분포를 따르는 것으로 알려져 있다[22]. 따라서, 일정한 외부 전계가 인가될 때, NLS 모델에서 시간에 따른 분극 반전 ($\Delta P(t)$) 은 개별 도메인의 핵생성에 의한 분극 반전 시간의 Lorentzian 분포를 고려해 아래 식과 같이 표현된다[24].

$$\Delta P(t) = 2P_s \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \exp\{-(t/\tau)^n\}] F(\log \tau) d(\log \tau) \quad (3)$$

식 (3)에서 $F(\log(\tau))$ 는, 로그 스케일에서 분극 반전 시간의 분포 함수이며, Jo 등은 분포함수가 다음과 같이 Lorentzian 분포 형태로 표현될 수 있다고 제안하였다[22].

$$F(\log \tau) = \frac{A}{\pi} \left[\frac{w}{(\log \tau - \log \tau_1)^2 + w^2} \right] \quad (4)$$

여기서, A , w , $\log \tau_1$ 는 각각 정규화 상수, 분포의 반가폭, 분포의 중앙값을 뜻 한다.

원자층 증착 (ALD) 공정을 통해 증착된 Si이 도핑된 HfO_2 박막의 분극 반전 또한 NLS 모델을 통해 묘사될 수 있음이 S. Mueller와 그의 공동 연구자들을 통해 처음 보고된 이후, 다양한 연구원들에 의해 NLS 모델을 기반으로한 도핑된 HfO_2 강유전체 박막의 분극 반전에 대한 연구들이 진행되어 왔다[6, 7, 26, 27]. 일반적으로, ALD를 통해 제작된

플루오라이트 구조의 강유전성 박막은 잔류 불순물들과 결정립 경계 등 불균질성을 야기할 수 있는 다양한 종류의 결함을 포함할 수 있다. 따라서 다른 다결정질 강유전성 박막들과 같이 플루오라이트 구조의 다결정질 강유전성 박막에 또한 NLS 모델을 적용시킬 수 있을 것이다.

Lee 등은 결함에 의해 나타나는 분극 반전 동역학과 반전 시간의 분포에 대한 영향을 ALD를 통해 증착한 TiN/Si:HfO₂(8 nm)/TiN 구조 커패시터를 통해 연구하였다[26]. 그림 1(a)와 (b)는 $\Delta P(t)/2P_s$ 값을 각각의 전기적 펄스를 인가한 시간(τ)의 로그 스케일에 대해 보여준다. 이 때 Si이 도핑된 HfO₂ 박막의 분극을 반전시키기 위해 인가한 전기적 펄스

의 높이는 0.7~3.0 V의 다양한 전압에서 평가되었다. 그림 1(a)는 미세하게 pinched 형태의 P-E curve를 보이는 pristine 상태에서의 측정 결과이며, 그림 1(b)는 10,000 cycles의 분극 스위칭 후의 woken-up 상태에서 측정한 결과이다. 분극 반전에 대한 전기적 펄스의 높이와 너비에 대한 영향만을 확인하기 위해서, Si이 도핑된 HfO₂ 강유전성 박막에 사다리꼴 형태의 펄스를 -3 V 높이로 625 μ s 동안 인가하여, 측정 펄스를 인가하기 전에 분극 상태를 한쪽 방향으로 pre-poled 시켰다. ALD로 증착된 플루오라이트 구조의 강유전성 박막에서 대부분의 경우, pristine 상태에서 P_s 값은 최적화되어 있지 않아서 충분한 높이와 너비를 가지는 펄스 사이클을 인가

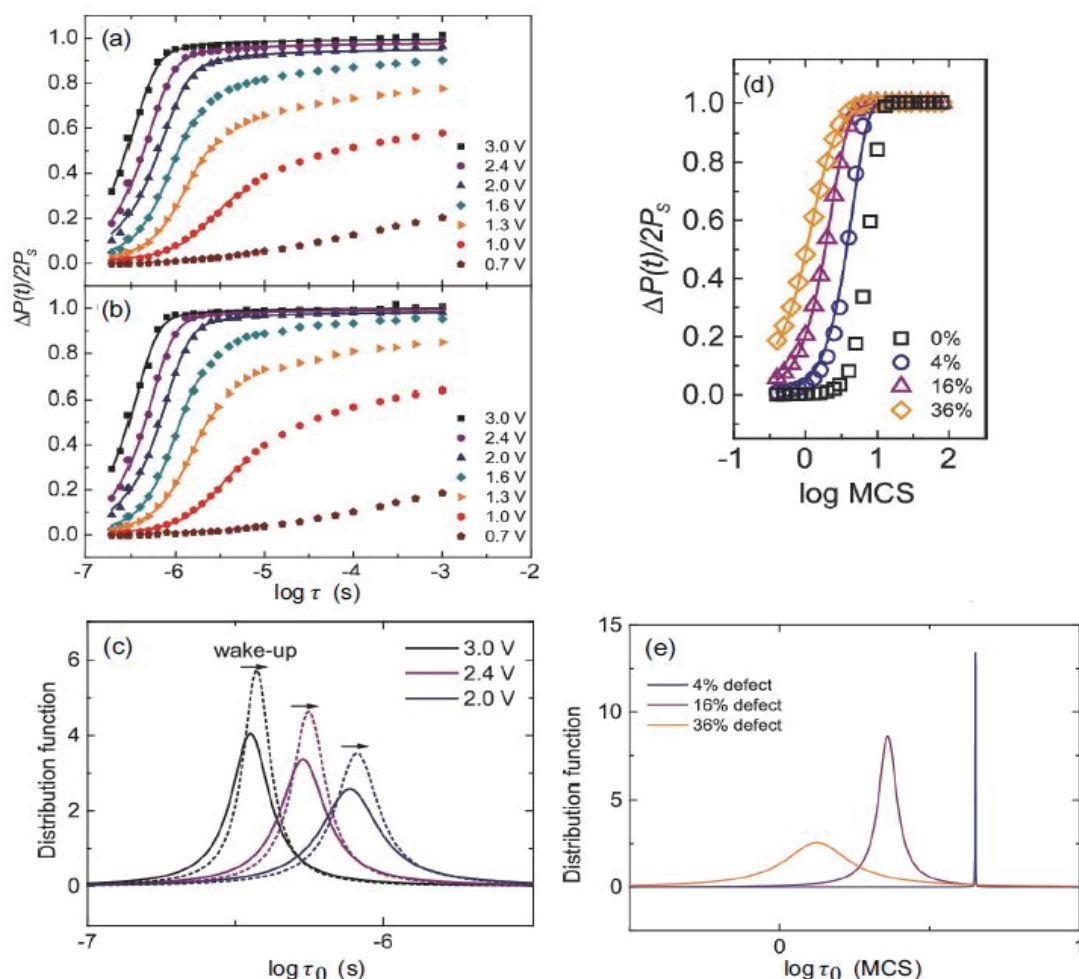


Fig. 1. Time-dependent switched polarization [$\Delta P(t)$] as a function of the external voltage (V_{ext}) at room temperature for (a) pristine and (b) woken-up. (c) Solid lines and dashed lines correspond to Lorentzian distributions of the fitting functions for pristine and woken-up cells, respectively. (d) Monte Carlo step (MCS) dependence of ferroelectric polarization switching as a function of the defect ratio under an external field $E=9.0$ (a.u.). (e) Lorentzian distributions of fitting functions for 4% (solid navy line), 16% (solid purple line), and 36% (solid orange line) defect ratios, respectively. Reproduced from [26] with permission. Copyright 2018, American Chemical Society.

함에 따라 P_s 값이 증가되는 현상을 보이게 된다. 이런 현상을 “wake-up 효과” 라고 한다[28]. P_s 값이 사이클 횟수에 따라 변화를 보이기 때문에 반도체 소자의 동작에 신뢰성 문제를 야기할 수 있어, 플루오라이드 구조의 강유전체에서 wake-up 효과는 중요한 연구 분야 중 하나가 되었다. 특히, 반도체 장치에서 신뢰성은 실용적인 적용에 있어서 핵심적인 문제이다.

그림 1(a)와 (b)에서, 측정된 $\Delta P(t)/2P_s$ 값들을 (점으로 표시) 반전 시간의 Lorentzian 분포를 가정한 NLS 모델 (식 (3))을 기반으로 fitting한 결과를 보여준다. 그림 1(c)는 그림 1(a)와 (b)의 2.0, 2.4 및 3.0 V를 인가했을 때의 fitting을 통해 추출된 Si 도핑된 HfO_2 박막의 로그 반전 시간의 분포를 보여준다. 실선은 pristine 상태이고 점선은 woken-up 상태이다 [26]. 그림 1(c)에서 $\log \tau$ 의 Lorentzian 분포에서의 반가폭(식 (4)의 w)이 wake-up 전계 사이클링 이후에 감소한 것은 식 (4)의 w 가 wake-up 전계 사이클링 동안 감소한다는 것을 알려준다. 반면에 로그 반전 시간의 중간 값인 $\log \tau_1$ 은 wake-up 전계 사이클링 동안 증가한다.

이에 Lee 등은 분극 반전 동역학에서 결합들의 역할을 더 명확히 이해하기 위해 Monte Carlo 시뮬레이션을 사용하여 다양한 결합 농도에 따른 분극 반전 동역학을 조사하였다[26]. 재료 내 임의 농도의 결합들이 무작위로 분포하며, 결합들은 외부의 전기장에 의해 이동하지 않는다고 가정하였다 [27-29]. 그림 1(d)-(e)들은 Monte Carlo 시뮬레이션의 결과들이다. 여기서, 결합이 0%인 박막은 이상적인 에피텍셜 박막으로 고려될 수 있다. 그림 1(d)에서 박막의 결합 농도가 4%, 16% 그리고 36% 일 때 step에 따른 $\Delta P(t)/2P_s$ 값을 시뮬레이션한 결과를 보여준다. 여기서 MCS는 Monte Carlo step을 의미하며, step number는 정성적으로 실험에서의 반전 시간과 동일하게 고려될 수 있다. 시뮬레이션 된 값들은 식 (3), (4)에 따른 NLS 실선을 따르지만 0% 일 때는 예외적으로 KAI 모델을 통해 더 잘 묘사될 수 있다. 그림 1(e)에서 $\log \tau$ 의 분포는 박막이 더 많은 결합들을 포함할 수록 반전 시간의 분포가 더 넓어지는 것을 보여주며, 이로 인해 일정한 전기장 아래에서 시간에 의존하는 반전 분극이 ($\Delta P(t)$) 지수 함수적으로 변한다는 것을 보여준다. 이것은 또한 박막이 균일해지면 분포는 좁아지고 이상적인 KAI 모델과 일치하는 델타 함수처럼 변한다는 것을 의미한다. 그러므로 다결정질 박막의 결합들은 핵생성-제한 반전을 일으키는 이유 중 하나가 된다.

Lee 등에 의해 진행된 또다른 실험에서는 [6] 하나의 강유전성 쌍극자를 다른 상태로 바꾸는데 필요한 에너지를 first-principle 계산을 통해 이론적으로 계산하였다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 HfO_2 의 계산된 에너지는 1.3 eV이고, PTO의 0.77 eV보다 훨씬 높은 값이다. 하나의 쌍극자를 반대의 상태로

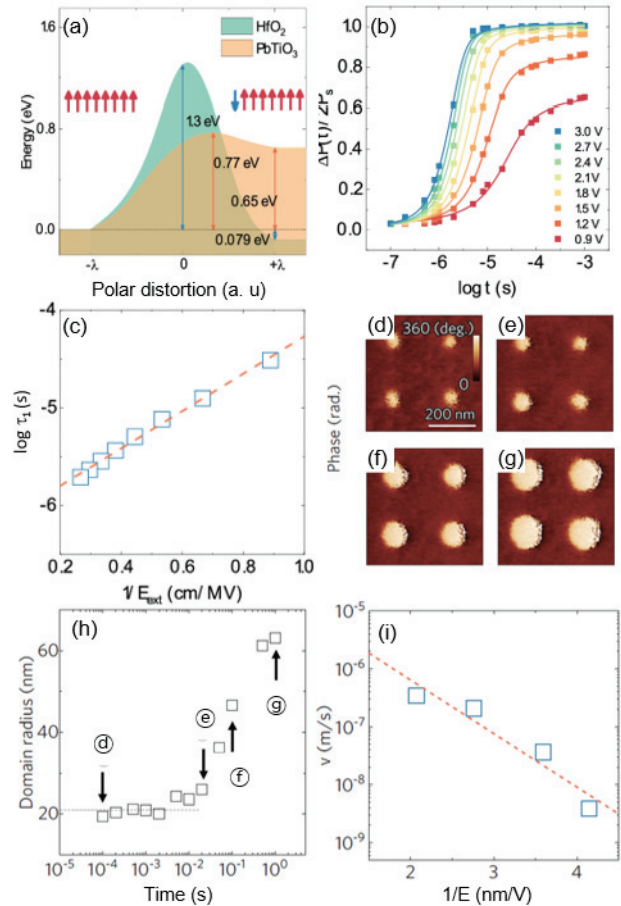


Fig. 2. (a) Energy landscapes of HfO_2 and PbTiO_3 for a single dipole flip. (b) Time and voltage dependence of the switched polarization $\Delta P(t)$ measured at room temperature. The solid lines represent the fitting results using the NLS model, considering the Lorentzian distribution of the characteristic switching time for ferroelectric nucleation. (c) External voltage dependence of the characteristic switching time. (d-g) PFM phase images after positive poling with a pulse height of 6 V and widths of 100 μs , 20 ms, 100 ms, and 1 s, respectively. Before the measurement, the sample was poled with a negative bias of -6 V. (h) Voltage pulse width dependence of the equivalent domain radius for the switched region. The dashed gray line represents the minimum domain size resolution (~ 20 nm). (i) Electric field dependence of the domain wall velocity. Reproduced from [6][6] with permission. Copyright 2019, American Chemical Society.

만드는데 필요한 높은 에너지 장벽의 높이 때문에 기존의 강유전체보다 플루오라이트 구조의 강유전체의 부분적으로 반전된 상태는 더 안정할 것이며, 분극의 반전 속도는 느릴 것이다. 따라서, 식 (1)에 따라 플루오라이트 구조의 강유전체는 더 높은 활성화 전계를 가질 것으로 예측될 수 있다. Lee 등은 Si이 도핑된 10 nm 두께의 다결정질 HfO₂ 박막에서 부분적으로 반전된 분극의 거동을 NLS 모델을 통해 분석하고, Merz's law를 통해 활성화 전계를 추출하였다. 그림 2(b)는 $\Delta P(t)/2P_s$ 값의 로그 반전 시간과 0.9 V에서 3 V의 다양한 펄스 높이에 따른 변화를 보여준다. 박막은 측정 펄스를 인가하기 전에 125 μ s의 3 V의 전압으로 pre-poled 되었다. 측정된 $\Delta P(t)/2P_s$ 값들은 점으로 표시되었으며, 식 (3) NLS 모델을 통해 그림 2(b)의 실선으로 fitting 되었다. Fitting을 통해 추출한 $\log \tau$ 과 인가한 전계의 관계를 나타내면 그림 2(b)와 같이 표현되며, 식 (1)을 이용하여 얻은 활성화 전계는 1.9 MV/cm이다. 이 값은 기존의 페로브스카이트 물질들보다 2~6배 정도 더 높은 값으로, 앞선 시뮬레이션을 통해 예측한 경향과 일치함을 알 수 있다[21-23].

또한, 기판에 수평한 방향으로 도메인 벽이 성장할 때의 거동을 확인하기 위해 PFM을 통해 반전된 분극의 영역을 확인하고, Merz's law를 통해 활성화 에너지를 계산하였다. 그림 2(d)-(g)들은 활성화 전계와 외부의 전기장에 의해 결정되는 도메인 벽의 속도를 확인하기 위해 음으로 pre-poled된 영역에 6 V의 전압 펄스를 100 μ s, 20 ms, 100 ms와 1 s 동안 인가한 후 얻은 기판에 수직 방향의 local PFM 상의 그림이다. 그림 2(h)는 인가된 펄스 길이와 PFM 그림으로 측정된 도메인 반경의 변화를 보여준다. 그림 2(h)의 점선은 측정할 수 있는 최소값의 제한을 의미한다. 가해진 전기장은 $E=(V*a)/(r*d)$ 를 이용한 first-order의 근사치로 계산하였다. V, a, r, d는 각각 가해진 전압, 팁의 반경, 도메인의 반경, 박막의 두께이다. 계산된 전기장의 함수에 대한 도메인 벽의 속도는 그림 2(i)에 나타나 있다. 이 값은 기존 강유전체들의 일반적인 값들에 비해 4 order 정도 느린 것으로 나타났다[30-32]. 또한, 플루오라이트 기반 강유전체의 E_c값이 페로브스카이트 구조 기반 강유전체에 비해 더 높은 것을 감안하더라도 2 order 정도가 낮은 값으로 보고되었다. 전계에 대한 $v (=1/\tau)$ 를 식 (1)을 통해 측정된 활성화 전계는 9.3 MV/cm로 나타났다[6]. 이 활성화 전계는 도메인 장벽의 propagation에 대한 활성화 전계로 식 1을 통해 계산된 활성화 전계에 비해 더 작은 값을 가진다.

Hyun 등은 다결정 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막의 분극 반전 동역학에 대한 또 다른 메커니즘을 제시하였다[27]. 그들은 회로에 필연적으로 존재하는 기생 성분들이 전극의 저항에 영향을 끼칠 수 있고, 공간의 불균질성은 불균일한 전계 분포를 일으킬 수 있다고 주장하였다. 이에 따라, 그들은 불가피하게 존재하게 되는 성분들을 고려한 등가 회로와 Zhukov 등에 의해 제안된 inhomogeneous field mechanism(IFM)을 기반으로 한 분극 반전 모델을 제시하였다[33]. 그림 3(a)는 Hyun 등에 의해 진행된 연구에서 고려한 기생 요소가 포함된 회로 모델이다[27]. 그림 3(a)의 R_s는 전극 저항, 프로브와 전극과의 접촉 저항, 분석기의 내부 저항과 같은 다양한 저항을 고려한 저항이다. 기생 커패시턴스 C_p는 강유전성 박막의 비강유전상과 회로 성분의 커패시턴스로부터 기인한다. R_s에 흐르는 전류 i_R는 R_s와 C_p에 영향을 주는 다양한 회로 매개변수들의 시간 의존성 변화에 의해 영향받을 것이라고 생각되어진다.

전압이 강유전성 커패시터를 포함하는 측정 회로에 인가되었을 때, C_p는 가장 먼저 충전될 것으로 예측될 수 있다. 이는 유전체의 충전 과정이 일반적으로 강유전체의 분극 반전 과정보다 빠르기 때문이다. V₀의 전압이 인가되었을 때, 유전체의 충전 전류 i_p는 다음과 같이 수식화 할 수 있다[34].

$$i_R = i_p = \frac{V_0 - V_F}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s C_p}\right) \quad (5)$$

강유전체의 분극이 반전되기 시작하면, 강유전성 커패시터를 흐르는 전류 i_f는 다음과 같이 계산된다.

$$i_f = A \frac{dP(t, V_F)}{dt} \quad (6)$$

식 (6)에서, A는 강유전성 커패시터의 면적이고, 이에 따라 R_s를 흐르는 전류 i_R은 Kirchoff's law에 의해 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$i_R = i_p + i_f = \frac{V_0 - V_F}{R_s} = C_p \frac{dV_F}{dt} + A \frac{dP(t, V_F)}{dt} \quad (7)$$

IFM모델에 따르면, 강유전성 커패시터에 작용하는 국부적 전기장 E는 공간적인 불균질성으로 인해 거시적 전기장 E_F와 동일하지 않음을 알 수 있다. 결과적으로 공간적인 불균질성은 식 (1)에 나타난 Merz's law를 따르는 반전 시간 τ 의 분포를 야기할

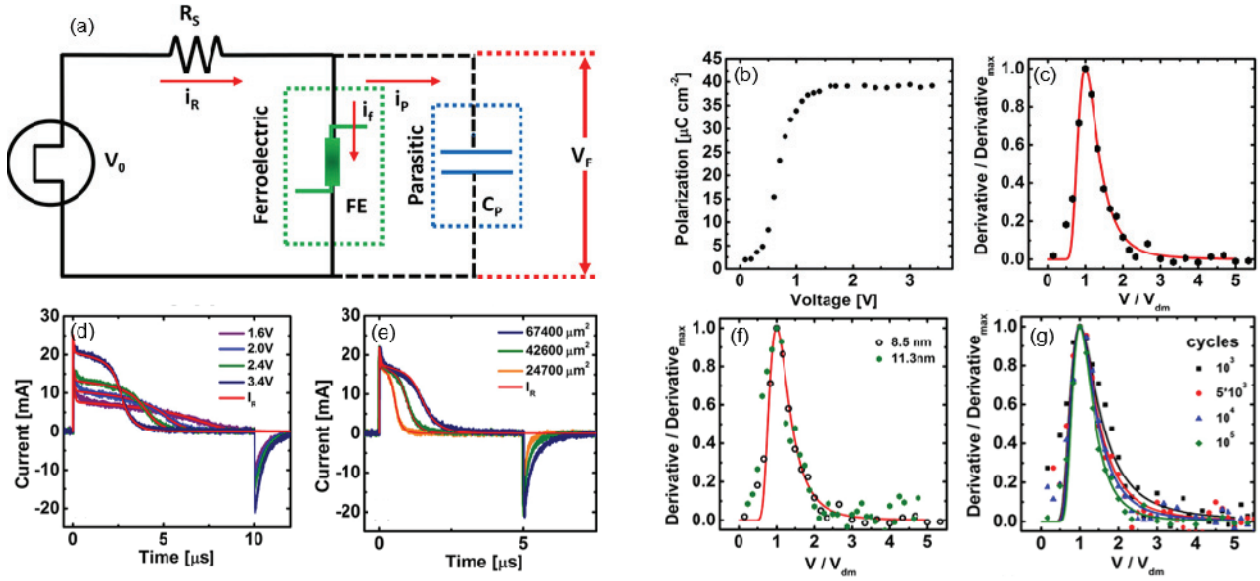


Fig. 3. (a) Schematic diagram of the composed testing circuit for pulse measurement with a nonlinear switching element (dotted green box) and a parasitic capacitance element (dotted blue box). (b) Voltage dependence of polarization reversal of the 8.5 nm thick HZO film with an electrode area of $102\,300\ \mu\text{m}^2$. (c) Normalized derivative of polarization reversal as a function of normalized voltage and fitted curve based on the IFM model (red line). (d) Switching current with various applied voltages and simulated curve based on equation 7 (red lines). (e) Switching current of the 8.9 nm-thick film with various electrode area under 3.56 V (4 MV/cm) and simulated curve based on equation 7 (red lines). (f) Normalized derivative of polarization reversal as a function of normalized voltage in 8.5 nm-thick (black circle) and 11.3 nm-thick (green dot) HZO and fitted curve based on IFM model (red line). (g) Normalized derivative of polarization reversal as a function of normalized voltage in 8.5 nm-thick HZO with various wakeup cycle numbers. Reproduced from [27] with permission. Copyright 2018, American Chemical Society.

수 있을 것으로 예측되어진다. 따라서, 전기장의 확률 분포 E/E_F 는 Gaussian 분포를 따른다고 가정하면 분극 반전 $\Delta P(E_F, t)$ 는 다음과 같이 결정될 수 있다.

$$\Delta P(E_F, t) = P_s \operatorname{erfc} \left[\frac{E_a}{\sigma \sqrt{2}} \frac{E_F \ln(1/\tau_0) - 1}{E_F} \right] \quad (8)$$

식 (8)에서 σ 는 E/E_F 의 표준 편차이다. 그림 3(b)는 $102,300\ \mu\text{m}^2$ 면적의 전극에서 8.5 nm 두께 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 박막에 10 μs 동안 인가되는 전압에 따른 분극 반전 $\Delta P(V, t)$ 을 나타낸다. 그림 3(c)는 전압에 대한 정규화된 분극 반전의 미분값($\partial \Delta P / \partial V_F$) 분포를 V/V_{dm} 의 함수로 나타내었는데, V_{dm} 은 분극 반전의 미분 값이 최고치가 될 때의 전압을 의미한다. IFM 모델에 따르면, 분극 반전 $\Delta P(E_F, t)$ 의 분포는 다음의 식으로 근사될 수 있다.

$$\frac{\partial \Delta P(V, t) / \partial V}{\partial \Delta P(V, t) / \partial V_{max}} = \frac{1}{\xi^2} \exp \left[1 - \frac{1}{\xi^2} - \gamma \frac{(1-\xi)^2}{\xi^2} \right] \quad (9)$$

식 (9)에서 ξ 는 V/V_{dm} 을 나타내고 $\gamma = 2/(\sqrt{1+8\sigma^2} - 1)$

이므로 σ 를 계산할 수 있다. C_p 는 시간에 따라 방전 전류를 적분함으로써 얻어질 수 있고, R_s 는 지수함수적으로 감소하는 방전 전류를 통해 추정된 RC 회로의 시정수를 통해 도출해낼 수 있다. 마지막으로, 그림 3(d)의 반전 전류는 식 (8)의 E_a , τ_0 값을 식 (7)에 대입하여 예측할 수 있다. 결과적으로 $E_a = 8.94\ \text{MV/cm}$, $t_0 = 10^{-10}\ \text{s}$ 이 나온다. 그림 3(e)를 보게 되면, 전극 면적이 커질수록 반전 시간이 증가함을 알 수 있다. 이는 전극 면적이 커질수록 C_p 값이 커지는 것을 의미하는데, 이는 NLS 모델에서는 확인할 수 없는 요소이다[27]. 또한, Hyun 등은[27] IFM 모델을 기반으로 하여 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 박막의 두께를 8.5 nm, 11 nm로 다르게 하여 분극 반전 거동을 비교하였다. 박막의 두께가 두꺼울수록 표면/결정립계에 에너지 모델에 따라 더 많은 비분극 단사정상의 비율을 가짐을 예측할 수 있다[35-37]. 그러나 그림 3(f)에 나타난 V/V_{dm} 에 대한 $\partial \Delta P / \partial V_F$ 값의 분포는 큰 차이를 보이지 않았다. 이에 대해 Hyun 등은 단사정상의 결정립들과 강유전성 사방정상의 결정립들이 평행하게 존재하기 때문에,[27] 분극 반전에 기여하는 기관에 수직 방향으로의 전계 분포에 단사

Table 1. Kinetic parameters extracted by pulse measurement and fitting with various wakeup cycle number. Reproduced from [27] with permission. Copyright 2018, American Chemical Society

| cycles | $2P_r$ [$\mu\text{C cm}^{-2}$] | σ | R_s [Ω] | C_p [nF] | E_a [MV cm^{-1}] | τ_0 [$\times 10^{-11}\text{s}$] | A [μm^2] |
|-----------------|----------------------------------|----------|--------------------|------------|-------------------------------|--|-------------------------|
| 10^5 | 40 | 0.32 | 135 | 3.77 | 8.94 | 10 | 102 300 |
| 10^4 | 36 | 0.37 | 156 | 3.79 | 9.12 | 11 | 102 000 |
| 5×10^3 | 34 | 0.43 | 151 | 3.94 | 9.41 | 12 | 106 300 |
| 10 | 31.6 | 0.53 | 147 | 4.16 | 9.76 | 14 | 105 300 |

정상 결정립들의 영향은 미미할 것이기 때문이라 설명했다. 그림 3(g)는 wake-up 효과를 확인하기 위해 10^3 , 5×10^3 , 10^4 , 10^5 의 사이클로 내구성 시험을 한 후 분극 반전 분포의 거동을 나타내었다. 결과로부터 얻어낸 매개변수 값들은 표 1에 나타내었다. 표 1의 R_s 값은 전극의 면적이 변화하지 않았기 때문에 사이클 후에도 유사한 값을 보인다. Wake-up 사이클링 과정 동안 나타나는 P_r 의 증가와 ϵ_r 의 감소는 정방정계에서 사방정계로의 전이로 인해 수반된 결과로 보여진다. 게다가 전극에 근접한 계면에 집중 되어있는 대전된 산소 공공들은 사이클링 과정 동안 박막 전체에 균일하게 재분배될 수 있다 [38-42]. 국부적인 전계 분포는 더 좁아질 것이라고 예상가능한데 이는 국부 전계의 분포는 산소 공공 등과 같이 대전된 결함의 분포에 의존하기 때문이다. 또한 전하 주입, 도메인 벽의 풀림, 그리고 계면 영역에서의 국부적 방전이 일어날 수 있다[43]. 국부적인 상전이, 전하 주입 그리고 전하를 띤 결함들의 재분배는 국부적 전기장의 분포를 좁게 만들 수 있어, σ 값은 내구성 시험 동안의 wake-up 사이클링 수가 증가할수록 감소하게 된다. 그러므로, Hyun 등에 의해 수정된 IFM 모델은 신뢰성 있는 다양한 매개변수들을 통해 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전 동역학을 잘 묘사하고 있다고 말할 수 있다[27].

2.3 나노 스케일 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전

일반적으로 강유전체의 핵 생성 과정은 확률적이라고 알려져 있으며, 핵 생성이 분극 반전 과정을 제어할 때 확률적인 분극 반전이 예상된다[15-17, 24, 44]. 앞서 살펴본 경우들과 같이 대면적 소자에서의 강유전체인 경우, 수많은 핵 생성 장소들이 있어 분극 반전은 Lorentzian 분포에 따른 확률적인 반전 시간들이 연속적으로 일어날 것으로 보인다. 즉, 강유전체에서 통계적인 평균으로 나타나는 핵 생성 제한 반전 거동은 나노 스케일의 확률적인 분극 반

전과 달리 결정론적인 거동을 보일 것이라 예상된다. 반면, 각각의 반전 거동을 보이는 결정립과 핵 생성 장소가 소수인 나노 스케일 소자의 경우, 작은 개수의 E_c 로 인해 분극 반전이 불연속적인 확률적 거동을 보인다[7]. 불연속적이고 확률적인 거동은 인공 뉴런에 적용되는 물질의 핵심 특성 중 하나이다. 이는 외부 자극에 의해 뉴런이 임계 전위에 도달했을 때 잠재적인 펄스를 나타내므로, 확률적 거동을 보이는 물질들은 뉴로모픽 컴퓨팅을 위한 비휘발성 메모리(NVM) 접근법을 통해 인공 뉴런을 제작하는데 매우 중요하다[45].

Mulaosmanovic 등은[7] 30 nm의 채널 길이(L_G)와 80 nm의 채널 폭(W)을 갖는 Si이 도핑된 강유전성 HfO_2 게이트 산화물을 포함하는 나노스케일 FeFET의 확률적 거동을 보고했다. Si이 도핑된 HfO_2 를 가지는 FeFET의 도식도는 그림 4(a)에 나타나 있다. 그림 4(b)는 inset 그림의 펄스열을 사용한 I_D - V_G (게이트 전압) 곡선을 보여준다. 펄스열은 높이가 연속적으로 증가하는 양의 쓰기 펄스($V_p > 0$)와 분극 상태를 리셋하는 500 ns의 펄스 폭 (t_{pw})을 가지는 음의 리셋 펄스($V_N = -5$ V)로 구성된다. 이들은 나노스케일 FeFET가 3개의 서로 다른 E_c 를 가진 주상형 결정립을 가지고 있어, 쓰기 펄스 높이를 조절함으로써 I_D - V_G 곡선의 급격한 변화를 일으킨다고 추정했다. 전기적 펄스에 의한 분극 반전에 영향을 미치는 또 다른 중요한 요인은 펄스 폭이다. 이를 확인하기 위한 실험에서 도식화된 펄스열은 그림 4(c)와 같으며, 각 V_p 값에 대한 t_{pw} 영향의 측정은 20회 반복되었다. 그림 4(d)는 V_p 가 2.2~2.8 V일 때 t_{pw} 의 함수로서의 V_T (임계 전압)의 변화를 보여준다. 그림 4(d)에서 보듯이, 유사한 E_c 를 가지는 소수의 결정립으로 구성된 소자에서의 갑작스러운 V_T 변화는 다양한 V_p 값에서의 t_{pw} 를 제어함으로써 확인할 수 있다. 그림 4(e)는 그림 4(d)에 나타난 20회 반복 실험에서 갑작스러운 V_T 변화가 관찰된 반전 시간들의 분포의 표준 편차를 나타낸다. 해당 연구에서 사용된 Si이 도핑된 다결정 HfO_2 박막은 일반적으로 잔류 불순물이나 결정립계 등의 결함을 포함하여

공간적으로 불균질하다. 따라서, Mulaosmanovic 등은 소수의 확률적이고 불연속적인 FeFET의 반전 동역학은 Merz와 Landauer의 접근법과 유사한 Du-Chen 모델에 기초한다고 가정하였다[7]. Du-Chen 모델은 앞서 언급한 NLS 모델과 같이 핵생성 시간에 의해 분극 반전이 지배된다는 개념에 기반하지만, NLS 모델의 통계적인 관점 보다는 고전 핵생성 이론에 기초한 개별 반전 도메인 핵의 임계 크기에 도달하는 속도에 대한 관점으로 분극 반전 동역학과 반전 시간을 설명한다[7]. 생성되는 핵의 임계 수 n 에 대한 평균 핵 생성 대기 시간(τ), 즉 핵 생성 속도의 역수는 다음과 같이 표현할 수 있다[7].

$$\tau_n = \tau_{n0} \exp\left(\frac{\alpha}{k_B T} \cdot \frac{1}{V_{sw}^2}\right) \quad (10)$$

여기서 τ_{n0} 은 최단 핵 생성 시간, α 는 재료의 도메인 속성의 자유 에너지와 관련된 매개변수, k_B 는 볼츠만 상수, V_{sw} 는 반전 전압이다. 생성되는 핵의 임계 수가 n 일 때, 반전되는 핵의 생성 속도는 $\lambda_n = 1/\tau_n$ 이고, 각 핵 생성 간의 시간 경과를 ΔT_i 이다. 반전 과정이 Poisson 과정을 따른다고 가정하였을 때, ΔT_i 의 확률 밀도 함수는 다음과 같이 나타낼 수 있다 [7].

$$p_{\Delta T_i} = \lambda_n e^{-\lambda_n \Delta T_i} \quad (11)$$

여기서 분극 반전에 걸리는 전체 시간은 총 생성된 핵의 수 n 에 대한 핵 생성 간의 경과 시간 ΔT_i 의 합이다[7].

$$t_{sw} = \sum_{i=1}^n \Delta T_i \quad (12)$$

그리고, t_{sw} 의 평균 값과 분산은 각각 식 (13) 및 (14)와 같다[7].

$$\langle t_{sw} \rangle = \frac{n}{\lambda_n} \quad (13)$$

$$\sigma_{t_{sw}}^2 = \frac{n}{\lambda_n^2} \quad (14)$$

그럼 4(d)와 (e)의 결과로부터 식 (13) 및 (14)의 n 과 λ_n 을 구할 수 있으며, Mulaosmanovic 등 연구진

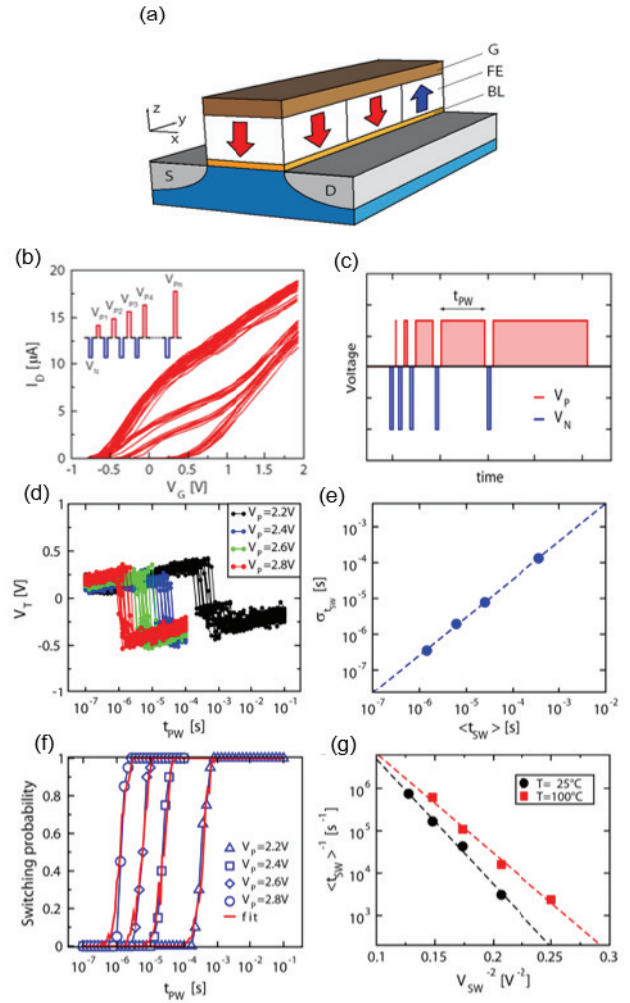


Fig. 4. (a) Schematic illustration of a FeFET structure. (b) I_D - V_G curves read-out after each of the progressively increasing V_P pulses in the inset. (c) Gate voltage waveform with logarithmically increasing pulse width t_{PW} . After each pulse, a fast read out of a transfer curve is carried out. (d) V_T vs t_{PW} graph corresponding to 20 repetitions of procedure in (c) with the gate voltage waveform with logarithmically increasing pulse width t_{PW} shown for four different V_P levels. For $V_P = [2.8, 2.6, 2.4]$ V, the measurement was truncated at $t_{PW} = 100 \mu s$, in order not to stress the device for longer pulse widths. (e) Standard deviation vs mean value of switching time t_{sw} extracted from (d). (f) Fitting of switching probability curves corresponding to four different V_P levels used in (d). (g) Experimental mean switching time t_{sw} vs switching voltage for two different temperatures is in agreement with nucleation dominated switching model. Reproduced from [7] with permission. Copyright 2017, American Chemical Society.

의 실험에서 확인된 n 값은 5였다. n 값을 사용하면, 식 (11)에서 설명한 것처럼 지수적으로 분포하는 ΔT_i 를 합산하여 식 (12)로부터 확률적 분극 반

전에서의 t_{sw} 를 얻을 수 있다. 그림 4(f)는 V_p 값이 2.2~2.8 V일 때의 측정 결과 (open dot으로 표시)에 fitting한 곡선 (빨간 곡선)인 반전 가능성 - t_{pw} curve를 보여준다. 그림 4(g)는 V_{sw} 가 고정되었을 때 온도 증가에 따라 $\langle t_{sw} \rangle^{-1}$ 이 증가하는 관계를 보여주며, 이는 식 (10)과 일치하는 경향성을 나타낸다. 이러한 거동은 강유전성 커패시터의 실험적인 결과와 Du-Chen 모델이 정성적으로 일치한다는 것을 보여준다[47].

3. 결 론

본 리뷰는 새롭게 주목받고 있는 플루오라이트 구조 강유전체의 도메인과 분극 반전 모델에 대한 기존 연구들을 종합적으로 분석하였다. 본 리뷰에서 논의된 다양한 연구 결과들은 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전 동역학을 이해하기 위한 다양한 시도가 있었으며, 이를 통해 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전 메커니즘이 상당 부분 규명되었음을 보여준다. 다수의 연구그룹의 보고와 같이 다결정질 박막에서 일반적으로 관찰되는 NLS 모델을 통하여 스위칭 시간의 산포를 가정함으로써 KAI 모델의 단일 스위칭 시간으로는 설명이 어려운 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전 거동이 성공적으로 모사될 수 있었다. 또한, 박막 내부에 불균일하게 분포하는 local field를 고려하는 IFM 모델 역시 다결정질 HfO_2 박막의 분극 반전 거동을 성공적으로 설명할 수 있었다. 또한, 플루오라이트 구조 강유전체에서 일반적으로 보고되는 wake-up 전후의 분극 반전 거동을 비교함으로써 실제 산소 공공 등 결함들의 공간상 재분배가 분극 반전의 스위칭 시간의 중앙값 및 산포 등의 파라미터에 실제로 영향을 줄 수 있는 것이 확인되었다. NLS 모델에서 스위칭 시간의 산포나 IFM 모델에서 local field의 산포는 플루오라이트 구조 강유전체 박막 내부에 존재하는 다결정질 구조, 도펀트, 불순물, 약한 우선배향성, strain의 불균일성 등의 다양한 요소에 의해 영향을 받을 수 있는 것으로 판단된다. 이와 같은 공간적 불균일성은 대면적에 집적화된 소자의 어레이를 만들었을 때의 소자 특성 산포에 영향을 줄 수 있을 것으로 보이며, 이러한 특성 산포는 주변 회로에 의해 보정하는 방향의 접근이 가능하나 재료공학적인 측면에서 균질한 특성을 가지는 박막을 제작하는 것은 여전히 중요한 과제로 판단된다.

PFM 등을 활용한 도메인 성장 거동을 분석함으로써 기존 강유전체와 달리 플루오라이트 구조 강

유전체는 높은 활성화 전계(E_a)를 가짐을 Merz's law를 통해 확인할 수 있었다. 높은 활성화 전계로 인해 페로브스카이트 구조 강유전체 등의 선행 연구와 비교했을 때 Merz's law에 따른 domain wall 속도가 E_c 의 차이를 감안하더라도 2 order 정도 낮은 것으로 보고되었으며, 이는 반도체 소자로 적용되었을 때에 동작속도 측면에서 문제가 될 가능성이 있다. 실 소자에서의 동작속도는 동작전압을 증가시킴으로 극복할 수 있으나 신뢰성과의 trade-off 관계는 아직 해결되지 못한 상황이다. 한편, 플루오라이트 구조의 강유전체가 가지는 높은 E_a 는 Lee 등에 의하여 computer simulation을 통해 제안되었던 것처럼 분극의 부분 반전 상태를 안정하게 유지할 수 있음을 나타내며 [12], 이는 뉴로모픽 컴퓨팅용 멀티스테이트를 구현하는 시냅스 소자로서 유망한 특성이 될 수 있다.

Mulaosmanovic 등이 FeFET의 스위칭 거동을 분석하여 Du-Chen 모델을 통해 성공적으로 모사할 수 있음을 보였으며, 이 결과를 통하여 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전이 고전적인 핵생성 이론에 외부전계와 강유전체의 분극의 기여를 추가적으로 고려할 때 잘 설명됨을 알 수 있었다[7]. 간단한 고전적 핵생성 이론을 기반으로 한 Du-Chen 모델을 통해서 플루오라이트 구조 강유전체 기반의 FeFET의 program/erase 속도가 기존 강유전체 분극 반전에 대한 고전적 모델보다 높은 외부 전계 의존성을 가지는 것이 수학적 수식으로 확인 가능하였다. Mulaosmanovic 등에 의한 후속 연구를 통하여 입증되었듯이 핵 생성 모델에 의해 지배되는 플루오라이트 구조 강유전체 기반의 FeFET의 스위칭은 뉴로모픽 컴퓨팅 응용을 위한 LIF 거동 기반의 인공 시냅스 소자 및 고신뢰성의 멀티스테이트 구현이 요구되는 인공 뉴런 소자에 활용될 수 있는 독특한 특성들을 구현할 수 있었으며, 이는 차세대 반도체 소자 응용을 위하여 플루오라이트 구조 강유전체가 매우 유망할 수 있음을 잘 보여준다. 그 뿐 아니라 본 리뷰에서 검토된 플루오라이트 구조 강유전체의 분극 반전 동역학에 대한 결과들은 다양한 강유전체 기반 반도체 소자의 특성을 이해하고 향상시키기 위한 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgements

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] Böske T S, Müller J, Bräuhaus D, Schröder U and Böttger U, Ferroelectricity in hafnium oxide thin films, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 102903.
- [2] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Mueller J, Kersch A, Schroeder U and Mikolajick T, Ferroelectricity and antiferroelectricity of doped thin HfO₂-based films, *Adv. Mater.* **27** (2015) 1811-31.
- [3] Park M H, Lee Y H, Mikolajick T, Schroeder U and Hwang C S, Review and perspective on ferroelectric HfO₂-based thin films for memory applications, *MRS Commun.* **8** (2018) 795-808.
- [4] Mikolajick T, Slesazek S, Park M H and Schroeder U, Ferroelectric hafnium oxide for ferroelectric random-access memories and ferroelectric field-effect transistors, *MRS Bull.* **43** (2018) 340-6.
- [5] Lee H-J, Lee M, Lee K, Jo J, Yang H, Kim Y, Chae S C, Waghmare U and Lee J H, Scale-free ferroelectricity induced by flat phonon bands in HfO₂, *Science* **369** (2020) 1343-7.
- [6] Lee K, Lee H J, Lee T Y, Lim H H, Song M S, Yoo H K, Suh D I, Lee J G, Zhu Z, Yoon A, MacDonald M R, Lei X, Park K, Park J, Lee J H and Chae S C, Stable Subloop Behavior in Ferroelectric Si-Doped HfO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 38929-36.
- [7] Mulaosmanovic H, Ocker J, Müller S, Schroeder U, Müller J, Polakowski P, Flachowsky S, van Bentum R, Mikolajick T and Slesazek S, Switching kinetics in nanoscale hafnium oxide based ferroelectric field-effect transistors, *ACS appl. mater. interfaces* **9** (2017) 3792-8.
- [8] Kim M-K and Lee J-S, Ferroelectric analog synaptic transistors, *Nano lett.* **19** (2019) 2044-50.
- [9] Batra R, Huan T D, Rossetti Jr G A and Ramprasad R, Dopants promoting ferroelectricity in Hafnia: Insights from A comprehensive chemical space exploration, *Chem. Mat.* **29** (2017) 9102-9.
- [10] Oh S, Hwang H and Yoo I, Ferroelectric materials for neuromorphic computing, *APL Mater.* **7** (2019) 091109.
- [11] McCarter M R, Serrao C R, Yadav A K, Karbasian G, Hsu C H, Tan A J, Wang L C, Thakare V, Zhang X, Mehta A, Karapetrova E, Chopdekar R V, Shafer P, Arenholz E, Hu C, Proksch R, Ramesh R, Ciston J & Salahuddin S, Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon, *Nature* **580** (2020) 478-482.
- [12] Lee H J, Lee M S, Lee K J, Jo J H, Yang H M, Kim Y Y, Chae S C, Waghmare U, Lee J H, Scale-free ferroelectricity induced by flat phonon bands in HfO₂. *Science* **369** (2020) 1343-1347.
- [13] Park M H, Lee D H, Yang K, Park J-Y, Yu G T, Park H W, Materano M, Mittmann T, Lomenzo P D and Mikolajick T, Review of Defect Chemistry in Fluorite-structure Ferroelectrics for future electronic devices, *J. Mater. Chem. C* (2020) 10526-10550.
- [14] Merz W J, Domain formation and domain wall motions in ferroelectric batio₃ single crystals, *Phys. Rev.* **95** (1954) 690.
- [15] Orihara H, Hashimoto S and Ishibashi Y, A theory of DE hysteresis loop based on the Avrami model, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 1031-5.
- [16] Kolmogorov A N, On the statistical theory of the crystallization of metals, *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser* **1** (1937) 355-9.
- [17] Avrami M, Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212-24.
- [18] Shur V, Rumyantsev E and Makarov S, Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 445-51.
- [19] Shur V Y and Rumyantsev E L, Kinetics of ferroelectric domain structure during switching: Theory and experiment, *Ferroelectrics* **151** (1994) 171-80.
- [20] Shur V Y and Rumyantsev E L, Crystal growth and domain structure evolution, *Ferroelectrics* **142** (1993) 1-7.
- [21] Guo E J, Dörr K and Herklotz A, Strain controlled ferroelectric switching time of BiFeO₃ capacitors, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012)

- 242908.
- [22] Jo J Y, Yang S M, Kim T H, Lee H N, Yoon J G, Park S, Jo Y, Jung M H and Noh T W, Nonlinear dynamics of domain-wall propagation in epitaxial ferroelectric thin films, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 045701.
- [23] So Y W, Kim D J, Noh T W, Yoon J-G and Song T K, Polarization switching kinetics of epitaxial Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 092905.
- [24] Tagantsev A K, Stolichnov I, Setter N, Cross J S and Tsukada M, Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 214109.
- [25] Mueller S, Summerfelt S R, Muller J, Schroeder U and Mikolajick T, Ten-Nanometer Ferroelectric Si:HfO₂ Films for Next-Generation FRAM Capacitors, *IEEE Electron Device Lett.* **33** (2012) 1300-2.
- [26] Lee T Y, Lee K, Lim H H, Song M S, Yang S M, Yoo H K, Suh D I, Zhu Z, Yoon A, MacDonald M R, Lei X, Jeong H Y, Lee D, Park K, Park J and Chae S C, Ferroelectric Polarization-Switching Dynamics and Wake-Up Effect in Si-Doped HfO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 3142-9.
- [27] Hyun S D, Park H W, Kim Y J, Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kwon Y J, Moon T, Kim K D, Lee Y B, Kim B S and Hwang C S, Dispersion in Ferroelectric Switching Performance of Polycrystalline Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 35374-84.
- [28] 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, Physical Mechanisms behind the Field-Cycling Behavior of HfO₂-Based Ferroelectric Capacitors, *Adv. Funct. Mater* **26** (2016) 4601-12.
- [29] Zhou D, Xu J, Li Q, Guan Y, Cao F, Dong X, Müller J, Schenk T and Schröder U, Wake-up effects in Si-doped hafnium oxide ferroelectric thin films, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 192904.
- [30] Chen Y-C, Lin Q and Chu Y, Domain growth dynamics in single-domain-like BiFeO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 122908.
- [31] Son J Y, Park C S, Kim S K and Shin Y H, Writing ferroelectric domain bits on the PbZr_{0.48}Ti_{0.52}O₃ thin film, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 064101.
- [32] Kim Y, Kim W, Choi H, Hong S, Ko H, Lee H and No K, Nanoscale domain growth dynamics of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) thin films, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 012908.
- [33] Zhukov S, Genenko Y A and von Seggern H, Experimental and theoretical investigation on polarization reversal in unfatigued lead-zirconate-titanate ceramic, *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 014106.
- [34] Jiang A Q, Lee H J, Hwang C S and Scott J F, Sub-Picosecond Processes of Ferroelectric Domain Switching from Field and Temperature Experiments, *Adv. Funct. Mater* **22** (2012) 192-9.
- [35] Materlik R, Künneth C and Kersch A, The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model, *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 134109.
- [36] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Schenk T, Lee W, Do Kim K, Fengler F P, Mikolajick T, Schroeder U and Hwang C S, Surface and grain boundary energy as the key enabler of ferroelectricity in nanoscale hafnia-zirconia: a comparison of model and experiment, *Nanoscale* **9** (2017) 9973-86.
- [37] Hyuk Park M, Joon Kim H, Jin Kim Y, Lee W, Moon T and Seong Hwang C, Evolution of phases and ferroelectric properties of thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films according to the thickness and annealing temperature, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 242905.
- [38] Park M H and Hwang C S, Fluorite-structure antiferroelectrics, *Rep Prog Phys* **82** (2019) 124502.
- [39] Park M H, Schenk T, Hoffmann M, Knebel S, Gärtner J, Mikolajick T and Schroeder U, Effect of acceptor doping on phase transitions of HfO₂ thin films for energy-related applications, *Nano Energy* **36** (2017) 381-9.
- [40] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D and Hwang C S, Thin Hf_xZr_{1-x}O₂ films: a new lead-free system for electrostatic supercapacitors with large energy storage density

- and robust thermal stability, *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1400610.
- [41] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Lee Y H, Hyun S D and Hwang C S, Giant Negative Electrocaloric Effects of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films, *Adv. Mater.* **28** (2016) 7956-61.
- [42] Hoffmann M, Schroeder U, Künneth C, Kersch A, Starschich S, Böttger U and Mikolajick T, Ferroelectric phase transitions in nanoscale HfO_2 films enable giant pyroelectric energy conversion and highly efficient supercapacitors, *Nano Energy* **18** (2015) 154-64.
- [43] Lomenzo P D, Slesazek S, Hoffmann M, Mikolajick T, Schroeder U and Max B, Ferroelectric $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ memories: device reliability and depolarization fields. *NVMTS* IEEE (2019) pp 1-8.
- [44] Jo J, Han H, Yoon J-G, Song T, Kim S-H and Noh T, Domain switching kinetics in disordered ferroelectric thin films, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 267602.
- [45] Mulaosmanovic H, Chicca E, Bertele M, Mikolajick T and Slesazek S, Mimicking biological neurons with a nanoscale ferroelectric transistor, *Nanoscale* **10** (2018) 21755-63.
- [46] Landauer R, Electrostatic considerations in BaTiO_3 domain formation during polarization reversal, *J. Appl. Phys.* **28** (1957) 227-34.
- [47] Du X and Chen I-W, Frequency spectra of fatigue of PZT and other ferroelectric thin films, *MRS Online Proceedings Library Archive* **493** (1997) 493.