Experimentelle Untersuchungen zur nichtlinearen Dynamik ferroelektrischer dünner Schichten und Ferroelektrikum/Halbleiter-Schichtstrukturen in schwingungsfähigen Systemen

– Dissertation –

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl. Phys. Kay Barz
(geb.: 19.01.1979 in Halle/Saale)

Gutachter:

- Prof. H. Beige, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle
- Prof. D. Hesse, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
- Prof. H. Kantz, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden

Halle (Saale), den 11.01.2010

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**

2.1 MOS-Kondensatoren 5

2.2 Ferroelektrizität und ferroelektrische dünne Filme 13

2.3 Phasenraum und Torus 17

2.4 Amplituden-Frequenz-Charakteristik 19

3 Experimentelle Methoden und Probenherstellung **25**

3.1 Kapazitäts-Spannungsmessungen 25

3.2 Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik 27

3.3 Ersatzschaltbild des Messplatzes 29

3.4 Herstellung und Aufbau der verwendeten Proben 31

4 Ergebnisse **36**

4.1 Messung nichtlinearer dielektrischer Eigenschaften 36

4.1.1 Triglycinsulfat-Einkristall 37

4.1.2 Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen mit Bleizirkonat-Titanat 42

4.1.3 Erklärung und Modell der Amplituden-Frequenz-Charakteristik an MFM-Strukturen 55

4.1.4 Halbleitereigenschaften und weitere Einflüsse 60

4.1.5 Metall/Oxid/Halbleiter-Strukturen 60

4.1.6 Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen 71

4.1.7 Torusverdopplung und Attraktoren der Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur 77

4.2 Numerische Simulation und Modellanpassung 84

5 Schlussfolgerung und Zusammenfassung **90**

6 Ausblick **96**

7 Literaturverzeichnis **98**

A Anhang **107**

Symbolverzeichnis

C	Kapazität
C_0	in der Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik gemessene Kapazität bei 20 mV (linearer Bezugswert für Normierung)
Q_f	feste Oxidladung
U_{AC}	Tastsignal der LCR Messbrücke
U_{DC}	dem Tastsignal überlagerte Gleichspannung (Bias-Spannung)
U_{ref}, $\hat{U}_{\mathrm{ref}}$	Referenzsignal bzw. Amplitude des Referenzsignals am Lock-In-Verstärker
U_{sig}, $\hat{U}_{\mathrm{sig}}$	Signal bzw. Amplitude des Signals am Lock-In-Verstärker
δQ	differentielle Ladungsänderung bei der Kapazitäts-Spannungsmessung
δU_{AC}	differentielle Spannungsänderung bei der Kapazitäts-Spannungsmessung
θ_{sig}, θ_{ref}	Phasenwinkel des Mess- bzw. Referenzsignals am Lock-In-Verstärker
f_{AC}	Frequenz des Tastsignals der LCR Messbrücke
f_{ref}	Referenzfrequenz des Lock-In-Verstärkers
f_{sig}	vom Lock-In-Verstärker zu erfassende Komponente des Messsignals
B	Bandbreite oder Frequenzabstand einer Resonanzkurve
χ_{Si}	Elektronenaffinität Silizium
C_M	Kapazität des Messkondensators in der Messbeschaltung
D	dielektrische Verschiebung
Δf	Frequenzverschiebung bezogen auf lineare Resonanz
D_{it}	Trapzustandsdichte an der Si/SiO_2-Grenzfläche
E_C	Leitungsbandniveau im Silizium bzw. Koerzitivfeldstärke
$E_F(\mathrm{Si})$	Ferminiveau im Silizium
$E_F(\mathrm{M})$	Ferminiveau Metall
E_i	intrinsisches Energieniveau im Silizium
ϵ	Entwicklungsparameter der Methode der verschiedenen Zeitskalen
ε_0	Vakuumpermittivität $\left(\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\,\frac{\mathrm{As}}{\mathrm{Vm}}\right)$
$\varepsilon_{\mathrm{Si}}$	Permittivität Silizium ($\varepsilon_{\mathrm{Si}} = 11{,}8\,\varepsilon_0$)
$\mathcal{E}_S$	Feldstärke an der SiO_2/Si-Grenzfläche
E_t	Energieniveau einer monoenergetischen Störstelle im Halbleiter
E_V	Valenzbandniveau im Silizium
E_{vak}	Vakuumniveau
$\mathbf{F}(\mathbf{x})$	Funktion der zeitlichen Entwicklung eines Prozesses
$f_{\mathrm{res}}^{\mathrm{lin}}$	Resonanzfrequenz einer als linear angenommenen Frequenzantwort
$\mathbf{x}$	vektorielle zeitabhängige Koordinate zur Beschreibung eines Prozesses

I_V ..... Verschiebungsstrom
I_W ..... Wirkungsvariable einer zyklischen Trajektorie
k_B ..... Boltzmann-Konstante ($k_B = 1{,}38065 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$)
λ_i ..... DEBYE-Länge
n ..... Elektronendichte
N_A ..... Akzeptordichte
N_C ..... effektive Zustandsdichte Leitungsband
N_D ..... Donatordichte
n_i ..... intrinsische Elektronendichte im Silizium
E_t ..... Konzentration monoenergetischer Störstellen im Halbleiter
N_V ..... effektive Zustandsdichte Valenzband
p ..... Löcherdichte
φ ..... Phasenverschiebung zwischen Anregungsignal und Frequenzantwort (U_{RM})
ϕ_B ..... Potential im Siliziuminneren (Bulkpotential)
ϕ_M ..... Austrittsarbeit Metall
ψ_S, ϕ_S ..... Bandverbiegung bzw. Potential an der SiO_2/Si-Grenzfläche
Φ_{Si} ..... Austrittsarbeit Silizium
q ..... Ladung
$\tilde{Q}_{\mathrm{B}}$ ..... Gütefaktor bezogen auf die Breite der linearen Resonanzfrequenz bei 7 mV
q_e ..... Elementarladung ($q_e = 1{,}60218 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$)
$\tilde{Q}_{\mathrm{f}}$ ..... Gütefaktor bezogen auf die Lage Resonanzfrequenz bei 7 mV
Q_{lin} ..... Gütefaktor einer linearen Resonanzkurve
R ..... Rekombinationsrate einer monoenergetischen Störstelle im Halbleiter
ϱ ..... spezifischer elektrischer Widerstand
$\varrho(x)$ ..... Ladungsverteilung zur Lösung der POISSON-Gleichung
σ_S ..... Flächenladungsdichte an der Si/SiO_2-Grenzfläche
σ_n, σ_p ..... Einfangquerschnitte der Störstelle für Elektronen bzw. Löcher
τ_g ..... Generationslebensdauer des Halbleiters
$\tau_{g,\mathrm{RLZ}}$ ..... Generationslebensdauer einer Raumladungszone im Halbleiter
τ_n ..... Rekombinationslebensdauer bei Injektion von Ladungsträgern
τ_r ..... Rekombinationslebensdauer des Halbleiters
θ ..... Winkelvariable einer zyklischen Trajektorie
θ_1, θ_2 ..... lokale Koordinaten auf einer Torusoberfläche
t_S ..... Umschaltzeit eines Ferroelektrikums
U_g ..... Gatespannung, an der Probe anliegende Spannung
U_{Ox} ..... Spannungsabfall in der SiO_2 Schicht des MOS
U_{Pr} ..... Spannung am Probenkondensator im Schwingkreis
U_T ..... Temperaturspannung $U_T = k_B\,T/q_e$
$v_{\mathrm{th,n}}$, $v_{\mathrm{th,p}}$ ... Geschwindigkeit thermischer Bewegung Elektronen bzw. Löcher

1 Einleitung

Bei der analytischen Beschreibung von Vorgängen in Natur, Gesellschaft oder Wirtschaft wird trotz der oftmals sehr komplexen Zusammenhänge auf vereinfachte, linearisierte Näherungen zurückgegriffen. Ein wesentliches Merkmal eines jeden komplexen Systems ist jedoch eine starke Tendenz zu nichtlinearem Verhalten. Wird die Kenngröße einer Einwirkung auf das System nur leicht variiert, kommt es im Allgemeinen zu einer schwachen, zur Einwirkung proportionalen Änderung in der Reaktion. In guter Näherung lässt sich eine solche Proportionalität als linear annehmen und zur weiteren Analyse mittels Differential- und Integralgleichungen verwenden. Eine vollständige Lösung kann dann unter Verwendung des Superpositionsprinzips angegeben werden. Ab einer bestimmten Intensität der Einwirkung kommt es zu Abweichungen vom linear vorhergesagten Verhalten. Es ist daher wichtig, den Gültigkeitsbereich einer als linear angenäherten Proportionalität zu kennen. Durch Korrekturterme höherer Ordnung können nichtlineare Abweichungen formal berücksichtigt werden. Als Konsequenz der Einführung solcher Korrekturen kann jedoch das Superpositionsprinzip zum Aufbau einer vollständigen Lösung nicht mehr angewendet werden. Eine so erzielte genauere Vorhersage der Reaktion verkompliziert den dazu nötigen mathematischen Lösungsaufwand meist erheblich. Dies ist ein Grund für den breiten Einsatz linearisierter Modellsysteme.

Die Auswirkungen einer Nichtlinearität in einem komplexen schwingungsfähigen System sollen in dieser Arbeit untersucht werden. Der Begriff der Komplexität eines Systems steht eng im Zusammenhang mit interessanten Phänomenen der nichtlinearen Dynamik wie Strukturbildung, Selbstähnlichkeit, Bifurkation, Intermittenz und Chaos. Systeme, aufgebaut aus einer hohen Anzahl gleichartiger Komponenten, können solche Phänomene aufweisen, obwohl deren Grundkomponente mitunter sehr einfach strukturiert ist. Erst die Art des Zusammenspiels der Einzelkomponenten ergibt das komplexe Verhalten als sogenannte emergente (lat. auftauchende) Eigenschaft.

In einem ferroelektrischen Kristall wird eine bistabile makroskopische Polarisation kollektiv von den Dipolmomenten der Gitterbausteine hervorgerufen. Die nichtlinearen elektrodynamischen Eigenschaften solcher Kristalle lassen sich mit Hilfe der Methoden der nichtlinearen Dynamik weiter erforschen und auch charakterisieren.[1–9] Bislang bezog sich diese Forschung hauptsächlich auf ferroelektrische Bulk-Materialien (z.B. Triglycinsulfat, Bariumtitanat, Blei-Zirkonat-Titanat, Seignettesalz). Nach den Bestrebungen der letzten Jahre bei der Herstellung ferroelektrischer dünner Filme liegt es nahe, diese Strukturen ebenfalls hinsichtlich

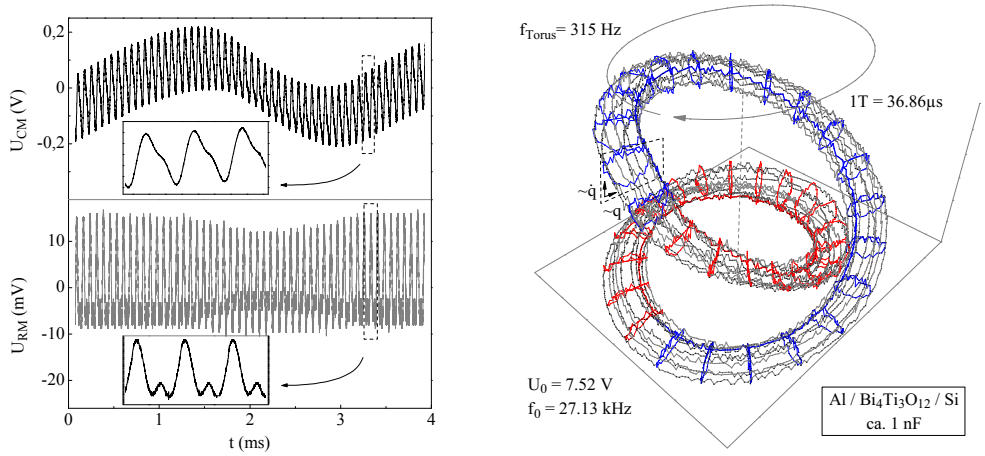


Abb. 1.1: Torusverdopplung beobachtet an einer Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur. Links: Zeitreihen der Signale am Schwingkreis. Rechts: dreidimensionale Darstellung der Zeitreihe mit Hilfe der zyklischen Koordinate der Anregungsperiodendauer. Weitere Erläuterungen dazu sind im Kapitel 2.3 angegeben (U_0... Anregungsspannung, U_{CM} u. U_{RM}... Signal am Messkondensator bzw. -widerstand, T... Periodendauer der Anregung, f_{Torus}... Umlauffrequenz des Torus, q und $\dot{q}$ ladungs- bzw. stromproportionale Koordinate)

ihres nichtlinearen Verhaltens zu untersuchen. Hierbei stellt sich unter anderem die Frage, inwieweit das nichtlineare dynamische Verhalten von Dimensions- und Mikrostruktureffekten beeinflusst wird. Ein Großteil der Forschung auf dem Gebiet der ferroelektrischen dünnen Filme zielt darauf ab, diese Strukturen in der Halbleitertechnik als nichtflüchtige Speicherelemente (FeRAM) nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck existieren mehrere Verfahren, die für die Herstellung von Vorläuferbauelementen für Ferroelektrikum/Halbleiter-Verbindungen eingesetzt werden können. Bei diesen Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen, sowie auch bei den einfacher aufgebauten Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen handelt es sich um Systeme mit hoher Komplexität, da der ferroelektrische Charakter nicht mehr die dominierende Komponente im System ausmacht. Das Ferroelektrikum tritt chemisch, elektrisch und mechanisch in starke Wechselwirkung mit den Grenzflächen oder dem Halbleitersubstrat. Ein Großteil der Probleme, die es für den technischen Einsatz dieser Strukturen zu überwinden gilt, resultiert aus den unerwünschten Veränderungen der Eigenschaften durch ebendiese Wechselwirkung. Sie führen zur Abnahme der remanenten Polarisation, sowohl bei einer hohen Anzahl von Schaltzyklen als auch bei längerer Lagerung (fatigue bzw. retention loss), sowie dem Aufbau statischer, depolarisierender Felder innerhalb der ferroelektrischen Schicht (imprint).[10–14] Aus Sicht der nichtlinearen Dynamik könnte sich daraus jedoch ein neuer experimenteller Zugang zu Phänomenen eröffnen, die sonst vorwiegend theoretisch oder anhand von Simulationsrechnungen behandelt werden.

Bei ersten Untersuchungen des dielektrischen Verhaltens einer Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur als nichtlineare Kapazität in einem Schwingkreis konnte im Antwortsi-

gnal neben einer Periodenverdopplung auch eine Torusverdopplung nachgewiesen werden.[15] In weiteren Untersuchungen konnte chaotisches Verhalten und stochastische Resonanz an Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen beobachtet werden.[16;17] Dies weckte das Interesse an ferroelektrischen dünnen Schichten und Heterostrukturen als Quelle für nichtlineare Phänomene.

Im linken Teil von Abbildung 1.1 ist das gemessene Antwortsignal mit enthaltener Torusverdopplung als Zeitreihe dargestellt. Die Probe befindet sich zu diesen Messungen als Kondensator in einem Serienschwingkreis. Die Signale proportional zur Ladung q und dem Strom $\dot{q}$ werden mit Hilfe eines Messkondensators bzw. -widerstands aufgenommen und ergeben, gegeneinander aufgetragen, den Phasenraum der Schwingung. Dass im Signal eine Torusform vorliegt, zeigt sich erst bei geeigneter Darstellung der Trajektorie. Dazu wird sie als dreidimensionaler Pfad entlang eines Kreises dargestellt wobei ein voller Umlauf der Periodendauer der Anregung entspricht. Dies ist in Abbildung 1.1 rechts gezeigt. Für das Phänomen der Torusverdopplung existieren nur wenige Arbeiten mit experimentellen Beobachtungen.[18;19]

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Untersuchung nichtlinearer Eigenschaften einer Kondensatorprobe im Schwingkreis besteht in der Analyse von Resonanzkurven. Im Unterschied zu den vorher beschriebenen Messungen wird dazu eine sehr viel geringere Intensität der Anregung benötigt. Bei Variation der Anregungsamplitude kommt es zu einer Verformung der Resonanzkurve. Auf diese Weise lässt sich die Art der Nichtlinearität des Probenkondensators charakterisieren. Auch dieser Effekt wird hauptsächlich in theoretischen Arbeiten untersucht.[20–22] In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften von Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen und Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen mit dieser Methode darstellen und charakterisieren lassen. Dabei soll geklärt werden, inwiefern sich die bislang vorliegenden Ergebnisse an Bulk-Materialien von dünnen Schichten und Heterostrukturen unterscheiden. Ein Ziel der Arbeit ist es, die Ursache der Torusverdopplung und anderer nichtlinearer Effekte zu untersuchen. Dabei sollen grundlegende Erkenntnisse zusammengetragen werden, die es in weiteren Untersuchungen ermöglichen sollen, eine genaue Struktur-Eigenschaftsbeziehung für ferroelektrische Dünnschichtstrukturen herzustellen. Dadurch würde der Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften einer Probe, wie z.B. Schichtdicken, Materialkombinationen und Defektdichten und den an ihr zu beobachtenden nichtlinearen Effekten besser verstanden werden. Welche Anforderung an die dafür nötigen Probenserien gestellt werden müssen, soll in dieser Arbeit geklärt werden. Die nötigen experimentellen Voraussetzungen und Analyseverfahren sollen im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und vorgestellt werden.

Im Kapitel 2 werden die wichtigsten Grundzüge der Sachgebiete erläutert, die in der Arbeit verwendet wurden. Zum Verständnis der elektrodynamischen Eigenschaften von

Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen wird dazu zunächst auf einige, diesbezügliche Aspekte der Halbleiterphysik eingegangen. Darüber hinaus werden in diesem Kapitel einige Grundlagen zur Ferroelektrizität und zu ferroelektrischen dünnen Schichten zusammengefasst. Einen dritten Komplex bildet die Theorie der untersuchten nichtlinearen Phänomene. Darin werden die Begriffe der Amplituden-Frequenz-Charakteristik und des Torus erläutert. Im Kapitel 3 werden die verwendeten Messmethoden, sowie die Herstellung und der Aufbau der untersuchten Proben näher beschrieben. Kapitel 4 widmet sich hauptsächlich den Ergebnissen zur Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wird der Zusammenhang mit der beobachteten Torusverdopplung verdeutlicht. Ein numerisches Verfahren zur Simulation von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken wird am Ende des Kapitels vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen wird im Kapitel 5 gegeben. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick auf noch offene Fragestellungen, in dem auch Anregungen zu deren weiterer Untersuchung angeführt werden.

2 Grundlagen

Bei Untersuchungen zu nichtlinearen Effekten, die von einer Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Schichtstruktur (MFS) in einem schwingungsfähigen System verursacht werden, gilt ein besonderes Interesse den Wechselwirkungen zwischen den Feldeffekten im Halbleiter und der ferroelektrischen dünnen Schicht. Die nichtlinearen Effekte zeigen sich sehr deutlich in einem Serienschwingkreis, der die MFS-Struktur als Kondensator enthält, und können so, z.B. durch Messung einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik, untersucht werden. In diesem Kapitel werden die dafür benötigten Grundlagen der Elektrodynamik beider Komponenten einer MFS-Struktur, d.h. Halbleiter und Ferroelektrikum, dargestellt. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass sich die Konzepte der Halbleiterphysik auch auf ferroelektrische dünne Filme erfolgreich anwenden lassen.[23–26] Viele Eigenschaften werden durch Defektstellen im dünnen Film bzw. seinen Grenzflächen beeinflusst. Über die Auswirkungen auf das elektrodynamische Verhalten dieser Störstellen ist jedoch wenig bekannt. Daher wird in diesem Abschnitt verstärkt auf die dazu bestehenden Konzepte des „klassischen“ Halbleiters eingegangen. Dessen dynamisches Verhalten wird von Zeitkonstanten bestimmt, deren Ursprung in diesem Abschnitt erläutert werden soll.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die grundlegenden Aspekte der Ferroelektrizität behandelt. Darin werden auch die Eigenschaften der ferroelektrischen Materialien vorgestellt, die für die Herstellung der hier untersuchten Proben zum Einsatz kamen. Die Dynamik des Schaltens in Ferroelektrika ist ebenfalls von Zeitkonstanten bestimmt, die in diesem Teilabschnitt beschrieben werden.

Eine Besonderheit nichtlinearer schwingungsfähiger Systeme ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Charakteristik des Systems. Der dritte Teil widmet sich diesem Phänomen. Am Beispiel des DUFFINGschen Oszillators wird dazu die Bedeutung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik näher erläutert. Der Begriff des Torus und die Bedeutung einer Torusverdopplung werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels erklärt.

2.1 MOS-Kondensatoren

Die hier beschriebenen Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Schichtstrukturen können als Modifikation herkömmlicher MOS-Kondensatoren (metal/oxid/semiconductor) aufgefasst werden. Demnach ist für das Verständnis von MFS-Kondensatoren unumgänglich, auf

einige Aspekte der MOS-Theorie näher einzugehen. Nach einer allgemeinen Einführung zur Funktionsweise eines MOS-Kondensators sollen in diesem Abschnitt vor allem die Einflüsse von Störstellen auf die Eigenschaften der MOS-Struktur erläutert werden. Auf dieser Grundlage ist es möglich, Besonderheiten im Verhalten von MFS-Kondensatoren gegenüber MOS-Strukturen abzugrenzen.

Die stetig wachsenden Anforderungen an die Integration von Halbleitern in mikroelektronische Bauteile hat notwendigerweise auch das theoretische Verständnis von MOS-Strukturen in den letzten Jahrzehnten immer weiter voran getrieben. Demnach ist es auch nicht verwunderlich, dass die MOS-Theorie bereits sehr umfangreich und speziell auf die Belange der Halbleiterindustrie zugeschnitten ist.[27–30] So werden beispielsweise Messmethoden zur Charakterisierung von MOS-Strukturen auch unter dem Gesichtspunkt einer schnelleren Gütekontrolle optimiert.[31–33] Gemessen am Stand der Entwicklung der MOS-Theorie, ist das elektrodynamische Verhalten von MFS-Strukturen noch quasi unerforscht. Es sei an dieser Stelle betont, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vom Standpunkt der nichtlinearen Dynamik der Ferroelektrika ausgingen. Die Untersuchung nichtlinearer Effekte wie der Amplituden-Frequenz-Charakteristik ist weit davon entfernt, eine zweckmäßige Methode zur Charakterisierung von MOS- oder MFS-Bauelementparametern zu werden. Vielmehr stellen diese Strukturen eine interessante experimentelle Plattform zur Untersuchung nichtlinearer Phänomene dar. Gelänge es jedoch, die in dieser Arbeit vorgestellten nichtlinearen Effekte tatsächlich auf strukturbedingte Eigenschaften zurückzuführen, stünde eine höchst empfindliche und dabei experimentell relativ einfach umzusetzende Untersuchungsmethode zur Verfügung. Außerdem kann so der Notwendigkeit der Einbeziehung nichtlinearer Effekte, deren Auftreten mit den immer kleiner werdenden Strukturgrößen einhergeht, Rechnung getragen werden. Unter den zahlreichen etablierten Methoden zur Bestimmung von MOS-Bauelementparametern finden sich nur wenige, die unter Ausnutzung nichtlinearer Wechselwirkungen oder von Schwingkreisanalysen arbeiten.[34;35] Eine Schwierigkeit besteht in der Auswertung der aus solchen Messverfahren gewonnenen Daten. Dazu muss verstärkt auf den Vergleich mit numerischen Simulationen zurückgegriffen werden, da sich die Grenzen für analytische Betrachtungen bereits bei „einfachen“ realen MOS-Strukturen abzeichnen.

MOS-Kondensatoren bilden die Grundstruktur aller Feldeffekttransistoren. Als eigenständiges Bauelement werden sie vereinzelt in der Hochfrequenz-Schaltungstechnik (100 MHz bis 10 GHz) eingesetzt. Hauptsächlich dienen sie jedoch bei der Entwicklung von Halbleiterbauelementen als Testsystem zur Charakterisierung der Halbleiter- und Oxidmaterialien, zur Optimierung der Herstellungsprozesse oder zur Untersuchung der Güte von Grenzflächen. Durch standardisierte Messverfahren ist es möglich, eine Vielzahl der für den Betrieb von Halbleiterbauelementen wichtigen Bauelementparameter zunächst an einfach und kostengünstig herzustellenden MOS-Strukturen zu gewinnen.

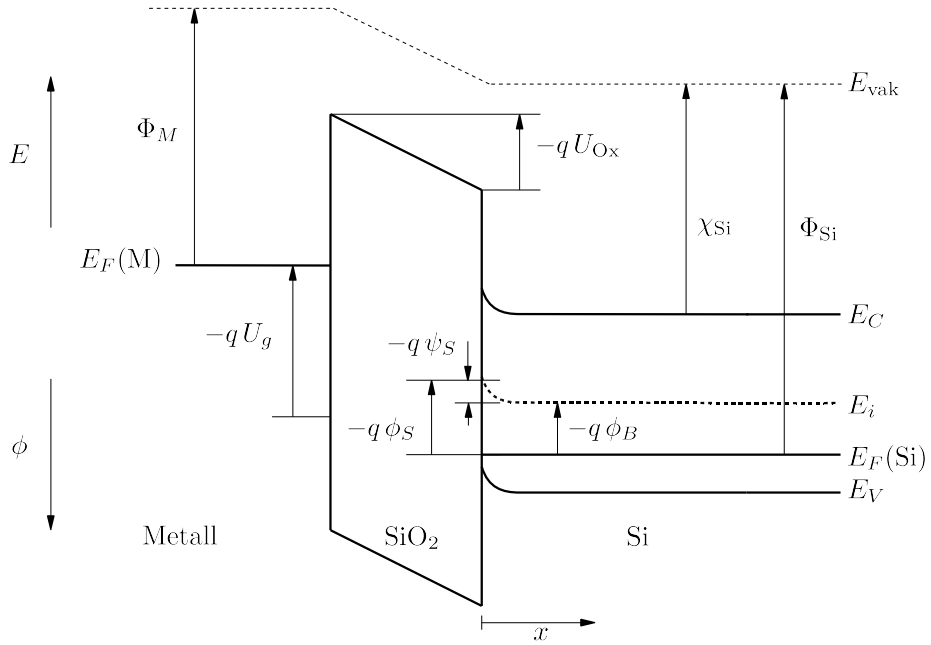


Abb. 2.1: Bandschema eines MOS-Kondensators (p-Si) in Akkumulation. $E_F(\mathrm{M})$ ... Ferminiveau Metall, ϕ_M ... Austrittsarbeit Metall, U_g ... angelegte Spannung, ψ_S und ϕ_S ... Bandverbiegung bzw. Potential an der SiO_2/Si-Grenzfläche, U_{Ox} ... Spannungsabfall SiO_2, ϕ_B ... Potential im Si-Bulk, χ_{Si} ... Elektronenaffinität Si, Φ_{Si} ... Austrittsarbeit Si, E_{vak} ... Vakuumniveau, E_C ... Leitungsbandniveau, E_i ... Intrinsicniveau, $E_F(\mathrm{Si})$ ... Ferminiveau Si, E_V ... Valenzband

Grundlagen idealer MOS-Strukturen

Entscheidend für die Funktionsweise eines MOS-Kondensators ist der Verlauf der Bandkanten im Halbleiter. Die Ortsabhängigkeit von Valenzband, Leitungsband und Intrinsicniveau kann in einem Bänderschema (Abb. 2.1) veranschaulicht werden.

Sind die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband (N_C bzw. N_V) sehr viel größer als die Elektronendichte n bzw. Löcherdichte p, kann die Dichte freier Ladungsträger durch den Abstand des Ferminiveaus vom Niveau der Valenzbandoberkante E_V bzw. der Leitungsbandunterkante E_C bestimmt werden. Aus der Boltzmann-Näherung folgen dann die ortsabhängigen Ladungsträgerdichten:

$$n(x) = N_C \exp\left(-\frac{E_C(x) - E_F}{k_B\,T}\right) \quad \text{bzw.} \quad p(x) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V(x)}{k_B\,T}\right). \quad (2.1)$$

Bezogen auf das Ferminiveau E_F kann durch das ortsabhängige Intrinsicniveau $E_i(x)$ ein Potential $\phi(x) = (E_F - E_i(x))/q_e$ definiert werden. Hierbei bedeutet q_e die Elementarladung. Die positive Richtung der Länge x zeigt von der SiO_2/Si-Grenzfläche ins Silizium hinein. Das Potential im Halbleiterinneren $\phi_B = \phi(\infty)$ kann als Bezugspunkt für die Bandverbiegung $\psi(x) = \phi(x) - \phi_B$ definiert werden. Zusammen mit der Temperaturspannung $U_T = k_B\,T/q_e$

und der Intrinsicdichte n_i können für die Ortsabhängigkeit der Elektronendichte $n(x)$ bzw. der Löcherdichte $p(x)$ die folgenden Beziehungen aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} n(x) &= n_i \exp\left[\frac{\phi(x)}{U_T}\right] = N_D \exp\left[\frac{\psi(x)}{U_T}\right] \quad \text{mit} \quad N_D = n_i \exp\left[\frac{\phi_B}{U_T}\right] \\ p(x) &= n_i \exp\left[-\frac{\phi(x)}{U_T}\right] = N_A \exp\left[-\frac{\psi(x)}{U_T}\right] \quad \text{mit} \quad N_A = n_i \exp\left[-\frac{\phi_B}{U_T}\right]. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die Donatordichte N_D bzw. Akzeptordichte N_A sind durch die Dotierung vorgegeben. Zur Herstellung der in dieser Arbeit charakterisierten MFS Proben ist ausschließlich p-dotiertes Silizium (p-Si) mit einer Akzeptordichte von $N_A = 4{,}5 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ verwendet worden. Die über dem MOS-Kondensator abfallende Spannung ergibt sich aus der Summe der Spannungsabfälle über den einzelnen Bereichen. Die über die Siliziumoxidschicht abfallende Spannung wird mit U_{Ox} bezeichnet. Über der durch die Bandverbiegung hervorgerufenen Raumladungszone im Silizium fällt die Spannung ψ_S ab. Außerdem besteht eine konstante Kontaktspannung, welche durch die Differenz der Austrittsarbeiten von Metall Φ_M und Halbleiter Φ_{Si} bestimmt ist. Demnach beträgt die Gatespannung U_G am MOS-Kondensator:

$$U_G = U_{\mathrm{Ox}} + \psi_S + \frac{\Phi_M - \Phi_{\mathrm{Si}}}{q_e}. \tag{2.3}$$

Die Bandverbiegung ψ_S kann durch Integration der Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) = -\frac{\varrho(x)}{\varepsilon_{\mathrm{Si}}} \qquad \text{mit} \qquad \varrho(x) = q_e\left(p(x) - n(x) + N_D - N_A\right) \tag{2.4}$$

bestimmt werden. Dabei bedeutet $\varepsilon_{\mathrm{Si}}$ die Permittivität von Silizium ($\varepsilon_{\mathrm{Si}} = 11.8\,\varepsilon_0$). Zusammen mit den in (2.2) angegebenen Beziehungen folgt für die Feldstärke $\mathcal{E}_S$ an der SiO_2/Si-Grenzfläche:

$$\mathcal{E}_S = \pm\frac{\sqrt{2}k_BT}{q_e\,\lambda_i}\left[\left(\frac{\phi_B - \phi_S}{U_T}\right)\sinh\frac{\phi_B}{U_T} - \left(\cosh\frac{\phi_B}{U_T} - \cosh\frac{\phi_S}{U_T}\right)\right]^{-1/2}. \tag{2.5}$$

Die Debye-Länge λ_i entspricht der für Silizium charakteristischen Länge eines Potentialabfalls des elektrischen Feldes auf das $1/e$-fache ($\lambda_i = \sqrt{\varepsilon_{\mathrm{Si}}\,U_T/2\,qn_i}$). Mit Hilfe des Gaussschen-Satzes, kann die Feldstärke $\mathcal{E}_S$ zur Bestimmung der Flächenladungsdichte σ_S an der Si/SiO_2-Grenzfläche herangezogen werden ($\sigma_S = \varepsilon_{\mathrm{Si}}\,\mathcal{E}_S$).

Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der Flächenladungsdichte σ_S in Abhängigkeit von der Bandverbiegung $\sigma_S(\psi_S)$. Das Anlegen einer Gatespannung bewirkt eine Änderung der Bandverbiegung ψ_S und ermöglicht es, den MOS-Kondensator in den jeweiligen Zuständen Akkumulation, Verarmung und Inversion bzw. tiefe Verarmung zu betreiben. Die Bezeichnung dieser Betriebszustände bezieht sich dabei auf die Majoritätsladungsträger an der Si/SiO_2-Grenzfläche. Bei einem MOS mit p-Si Substrat führt das Anlegen einer

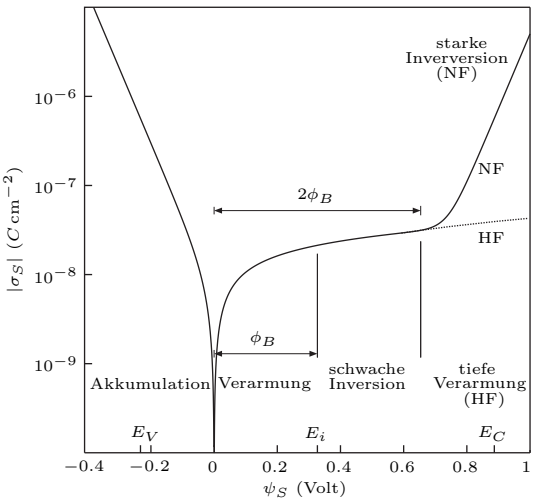


Abb. 2.2: Betrag der Oberflächenladungsdichte $|\sigma_S|$ als Funktion des Oberflächenpotentials ψ_S.

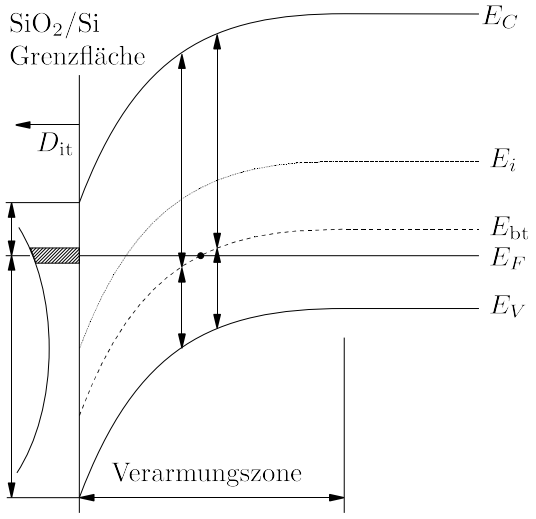


Abb. 2.3: Generation und Rekombination an flachen- und tiefen Störstellen (D_{it} ... Interface-Trapdichte, E_{bt} ... Bulk-Trapniveau).

negativen Spannung am Gate (obere Metallelektrode) zur Anreicherung von Löchern an der Grenzschicht (Akkumulation), während eine positive Spannung diese von der Grenzfläche abstößt und zur Ausprägung einer Verarmungszone führt. Ein weiterer Anstieg der Spannung führt zu einer Inversion der Grenzfläche, d.h. die Elektronendichte übersteigt dort den Wert der Löcherdichte neutraler Bereiche ohne Bandverbiegung. Aus der Kontinuität der Verschiebungsdichten an der Si/SiO_2-Grenzfläche folgt der Spannungsabfall an der Oxidschicht und ergibt, zusammen mit der Kontaktspannung, die Gesamtspannung am Gate. Kontaktspannung und ortsfeste Ladungen, wie sie z.B. durch Verunreinigungen nahe der Grenzschicht entstehen können, bewirken auch ohne Anlegen einer Gatespannung eine statische Bandverbiegung. Die entsprechende Gegenspannung, die erforderlich ist um einen flachen Verlauf der Bänder im gesamten Halbleiter einzustellen heißt Flachbandspannung.

In Abbildung 2.2 wird zwischen dem Verlauf der Flächenladungsdichte für den Fall einer hochfrequenten (HF) und einer niederfrequenten (NF) Variation der Bandverbiegung in einem MOS mit p-Si Substrat unterschieden. Im niederfrequenten Fall (durchgezogene Linie) erfolgt ein Übergang von Verarmung zu Inversion durch Generation von Elektronen. Der umgekehrte Übergang findet durch Rekombination statt. Eine niederfrequente Anregung ist gekennzeichnet durch eine Variation der Gatespannung die sehr viel langsamer abläuft als die Generations- und Rekombinationsprozesse der Minoritätsladungsträger. Ist dies nicht der Fall, kommt es nicht zur Ausbildung einer Inversionsschicht (gepunktete Linie in Abb. 2.2). Eine Erhöhung der Bandverbiegung wird dann nicht durch Inversionsladungen nahe der Si/SiO_2-Grenzfläche gebremst. In diesem Zustand der tiefen Verarmung (deep

depletion) wird die Gateladung ausschließlich durch negativ geladene Akzeptoratome innerhalb der stark verbreiterten Verarmungszone kompensiert.

Lebensdauer von Ladungsträgern und Generations-Rekombinationsprozesse

Für einen Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz: $p\,n = n_i^2 =$ konstant. Eine Abweichung von diesem Gleichgewicht durch Erzeugung oder Vernichtung freier Ladungsträger ist mit Hilfe eines äußeren Einflusses möglich. Da durch die hier vorgestellten Messmethoden die zu untersuchenden Proben nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, sind die durch Generation und Rekombination in das dynamische Verhalten eingebrachten Zeitkonstanten von besonderem Interesse. Ein Nichtgleichgewichtszustand kann z.B. durch Bestrahlung des Halbleiters mit Licht erfolgen oder durch Injektion bzw. Extraktion von Ladungsträgern durch eine Elektrode. Solange diese äußere Anregung besteht, liegt ein stabiler stationärer Zustand mit $p\,n \lessgtr n_i^2$ im Halbleiter vor. Wird die Anregung plötzlich beendet kommt es zu Relaxationsprozessen zurück ins Gleichgewicht. Die Konzentration freier Ladungsträger geht dann durch Annihilation oder Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren zurück auf den Gleichgewichtswert. Als Rekombinationslebensdauer τ_r wird die Zeit bezeichnet, die es dauert bis die Konzentration überschüssiger Ladungsträger durch Rekombination auf das $1/e$-fache (37%) des anfänglichen Wertes im stationären Zustand gesunken ist. Analog dazu lässt sich auch eine Generationslebensdauer τ_g definieren, als die Zeit, in der eine Ladungsträgerkonzentration, die weit unterhalb des Gleichgewichtswertes liegt, auf das e-fache des Wertes im stationären Zustand anwächst.[36] Im vorliegenden Fall eines Silizium-Substrats (indirekte Bandlücke) bei Anregungsspannungen weit unterhalb der Durchbruchspannung (keine Auger-Prozesse, SiO_2-Durchbruchsfeldstärke[37] $\approx 10\,\mathrm{MV/cm}$) ist es legitim, nur die durch indirekte Übergänge hervorgerufenen Rekombinationsprozesse zu betrachten.[38;39] Der dazu inverse Prozess ist die thermische Generation von Elektron-Loch-Paaren.

Beim Anlegen einer Gatespannung an einen MOS-Kondensator stellt sich ein stationärer Zustand der Majoritäts- und Minoritätsladungsträgerdichte durch Generations- und Rekombinationsprozesse ein. Bei der Rekombination wirken die durch Störstellen innerhalb der Bandlücke eingebrachten Energieniveaus als Rekombinationszentren. Für die Rekombinationsrate R einer monoenergetischen Störstelle gilt:

$$R = (pn - n_i^2)\left(\frac{n + n_i\,\exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right)}{\sigma_p\, v_{\mathrm{th,p}}\, N_t} + \frac{p + n_i\,\exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right)}{\sigma_n\, v_{\mathrm{th,n}}\, N_t}\right)^{-1}. \tag{2.6}$$

Das Energieniveau und die Konzentration der Störstelle sind dabei mit E_t bzw. N_t bezeichnet. Es wird zwischen dem Einfangquerschnitt der Störstelle für Elektronen σ_n und Löcher σ_p unterschieden. Die Geschwindigkeit thermischer Bewegungen wird für Elektronen mit

$v_{\mathrm{th,n}}$, für Löcher mit $v_{\mathrm{th,p}}$ bezeichnet. Im Fall der Niedriginjektion ist die durch Generation erzeugte Ladungsträgerdichte sehr viel geringer als die Majoritätsladungsträgerdichte. Für diesen Fall ergibt sich, ausgehend von Gl. (2.6), die Rekombinationslebensdauer τ_n der Überschuss-Minoritätsladungsträger Δn eines p-dotierten Halbleiters aus $\tau_n = \Delta n/R$. Die Gleichgewichtskonzentration freier Löcher p_0 ist für p-Typ Halbleiter sehr viel größer als die der Elektronen n_0. Die Zustandsdichten im Valenz- und Leitungsband sind als gleichgroß angenommen, d.h. $N_V = N_C$ und $E_i = (E_C + E_V)/2$, ebenso die generierte Überschuss-Konzentration der Minoritäts- und Majoritätsladungsträger ($\Delta n = \Delta p$). Die Überschuss-Majoritätsladungsträgerdichte Δp wird von p_0 bereitgestellt. Wegen $p_0 \gg n_0 \gg \Delta n (= \Delta p)$ bewirkt dies keine wesentliche Änderung an p_0. Die Rekombinationslebensdauer der Elektronen im p-Si ist dann gegeben durch:

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{R} = \frac{\exp\left(-\frac{2E_i - E_t - E_F}{k_B T}\right)}{\sigma_p \, v_{\mathrm{th,p}} \, N_t} + \frac{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_t}{k_B T}\right)}{\sigma_n \, v_{\mathrm{th,n}} \, N_t}. \tag{2.7}$$

Für den Fall der Niedriginjektion ist die Rekombinationslebensdauer der Minoritätsträger demnach abhängig vom Energieniveau der Störstelle E_t, der Störstellendichte N_t, den spezifischen Einfangquerschnitten der Störstellen für Löcher und Elektronen (σ_n, σ_p) sowie deren thermischen Geschwindigkeiten ($v_{\mathrm{th,n}}$, $v_{\mathrm{th,p}}$). Außerdem besteht eine Abhängigkeit von der Dotierung des Halbleitersubstrats und von der Temperatur.

Aus Gleichung (2.6) kann auch eine Beziehung für die Rekombinationslebensdauer bei hoher Injektion abgeleitet werden. In diesem Fall übersteigt die generierte Minoritätsträgerkonzentration die Gleichgewichtskonzentration der Majoritätsträger. Es gelten die gleichen Annahmen wie sie bereits bei der Niedriginjektion getroffen wurden, jedoch mit $\Delta n/p_0 \gg 1$. In diesem Fall ist die Rekombinationslebensdauer der Minoritätsträger gegeben durch

$$\tau_n = (\sigma_p \, v_{\mathrm{th,p}} \, N_t)^{-1} + (\sigma_n \, v_{\mathrm{th,n}} \, N_t)^{-1}. \tag{2.8}$$

Es besteht keine Abhängigkeit mehr von der Dotierung des Halbleiters, sondern lediglich von den Eigenschaften der Störstellen. Ein weiterer wichtiger Fall folgt aus Gl. (2.6) unter der Annahme $p = n = 0$. Dies gilt innerhalb der Verarmungszone und liefert die Generationslebensdauer der Raumladungszone $\tau_{g,\mathrm{RLZ}}$, welche ebenfalls unabhängig von der Dotierung und stets größer als die Rekombinationslebensdauer im nicht verarmten Halbleiter τ_r ist, d.h. $\tau_{g,\mathrm{RLZ}} \gg \tau_r$.

In Gl. (2.7) ist lediglich eine monoenergetische Störstelle mit homogener Verteilung betrachtet. In realen MOS-Strukturen liegt jedoch häufig ein Dichteprofil von Störstellen mit über der Bandlücke verteilten Energieniveaus vor. Da Ferroelektrika ebenfalls Halbleitereigenschaften aufweisen können, ist davon auszugehen, dass auch bei ferroelektrischen Dünnschichtstrukturen eine Abhängigkeit der Ladungsträgerlebensdauern von den Eigenschaften eingebrachter Störstellen besteht. Zur Bestimmung von Rekombinations- Gene-

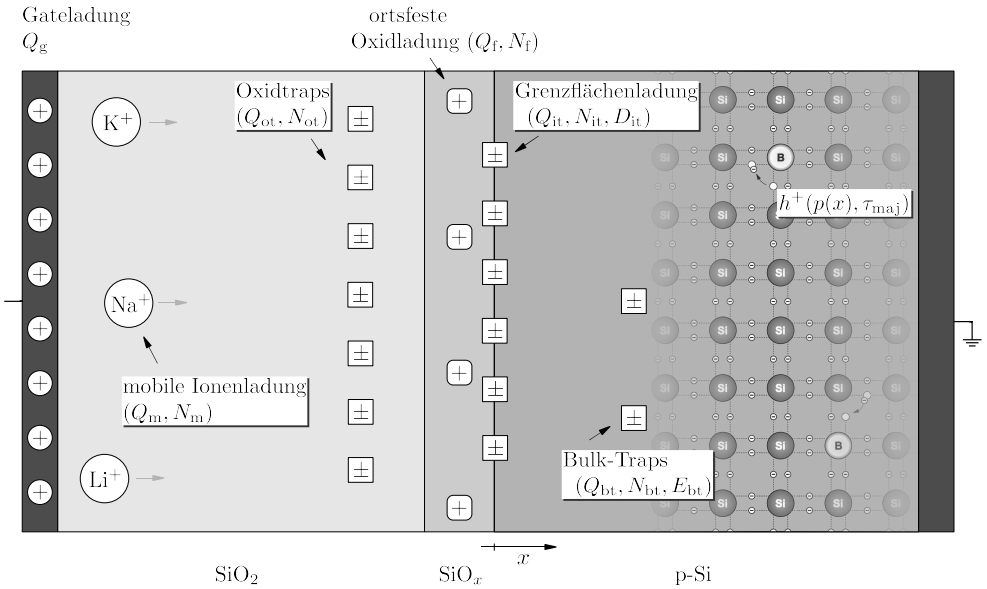


Abb. 2.4: Ladungsverteilung im MOS-Kondensator. Dargestellt ist ein p-Si Substrat im Verarmungszustand mit den nach Deal [44] geltenden Bezeichnungen.

rationslebensdauern an Halbleiterbauelementen sind zahlreiche Messverfahren entwickelt worden.[33;40–42] Eine übliche Vorgehensweise ist dabei die Aufnahme der Transienten von Gateladung, -kapazität oder -strom nach einer abrupten Störung des thermodynamischen Gleichgewichts durch einen Lichtpuls oder eine sprunghafte Änderung der Gatespannung. Typische Zeitkonstanten für die Rekombination liegen bei $\tau_r \approx 300\,\mu s$, die der Generation bei $\tau_g \approx 4\,ms$.[30] Eine vollständige Relaxation durch Generation (d.h. in Richtung Inversion) kann für MOS-Strukturen sehr hoher Güte bis zu mehreren Stunden dauern. Der Einfluss von Störstellen (Bulk- und Interface-Traps) senkt diese Zeit jedoch erheblich. Inwieweit sich diese Ergebnisse auch auf ferroelektrische Dünnschichtstrukturen und deren elektrodynamische Eigenschaften übertragen lassen, ist derzeit noch Gegenstand der Forschung.[23;26;43]

Klassifikation von Störstellen

Unter dem Begriff der Störstelle sind bislang alle umladbaren, nicht-umladbaren, ortsfesten oder mobilen Ladungen zusammengefasst worden. In Abbildung 2.4 ist deren räumliche Verteilung in der MOS-Struktur mit p-Si Substrat schematisch dargestellt. Bei Raumtemperatur sind im Bereich von Flachbandzustand bis zur Akkumulation Löcher die dominierenden Ladungsträger. Der Einfluss von Störstellen kann dabei aufgrund ihrer sehr viel niedrigeren Konzentration vernachlässigt werden. Im Verarmungszustand werden freie Ladungsträger nur durch thermische Generation von Elektron-Loch-Paaren in einem generationsaktiven Bereich am Rand der Verarmungszone erzeugt. Eine dort sitzende

Störstelle kann die Ladungsträger einfangen und nach einer gewissen Zeit wieder emittieren. Sie wird daher auch als Haftstelle (Trap) bezeichnet. Erfolgt die Emission und Absorbtion als Austausch zwischen Valenz- und Leitungsband, wirkt diese Störstelle als Generations-Rekombinationszentrum. Dadurch werden Generations- und Rekombinationsraten in der generationsaktiven Zone erhöht und die entsprechenden Lebensdauern verkürzt.

Bezüglich ihrer Lage in der Bandlücke werden zwei Arten von Störstellen unterschieden. Die Energieniveaus tiefer Traps (deep level traps) liegen weit entfernt von den Bandkanten nahe der Mitte der Bandlücke. Dagegen befinden sich die Energieniveaus flacher Störstellen (shallow impurities) in unmittelbarer Nähe einer Bandkante. Diese Definition erfasst sowohl die zur Dotierung in den Halbleiter eingebrachten Störstellen als auch zusätzliche Akzeptoren und Donatoren niedrigerer Konzentration.

Eine besonders hohe Dichte von Trapzuständen befindet sich direkt an der Si/SiO_2-Grenzfläche. Durch nicht abgeschlossene Si-Bindungen (intrinsische Zustände) oder Fremdatome (extrinsische Zustände) wird ein kontinuierliches Spektrum besetzbarer Zustände mit der Zustandsdichte D_{it} an der Grenzfläche bewirkt. Durch solche Interface-Traps kommt es ebenfalls zu einem mit Zeitkonstanten behafteten Ladungsaustausch zwischen Valenz- und Leitungsband. In Abbildung 2.3 sind die entsprechenden Übergänge von Ladungsträgern an Bulk- und Interface-Traps veranschaulicht. Generation und Rekombination an Traps bestimmen die Reaktionszeit der Minoritätsladungsträger genau dann, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind. Zum Einen darf das Energieniveau des Trapzustands nicht weit von der Fermienergie E_F des Halbleiters liegen. Damit ist gewährleistet, dass durch eine kleine Variation der Bandverbiegung sehr viele Ladungsträger vom Trapzustand eingefangen bzw. emittiert werden können. Zustände weit entfernt von E_F sind entweder fast vollständig besetzt oder unbesetzt und können somit keine wesentliche Änderung der Ladungsbilanz bewirken. Außerdem müssen die Emissions- und Absorbtionsraten für Elektronen und Löcher an einem Trapzustand annähernd gleich sein. Dies gilt lediglich für Bulk-Traps mit Energieniveaus nahe der Mitte der Bandlücke. Beide Voraussetzungen sind daher am besten durch Übergänge von Bulk-Traps am Kreuzungspunkt von Ferminiveau und dem ortsabhängigen Trap-Niveau erfüllt (siehe Abb. 2.3).

2.2 Ferroelektrizität und ferroelektrische dünne Filme

Dielektrische Materialien, die im Gegensatz zu Metallen von elektrischen Feldern durchdrungen werden, sind, je nach Reaktion ihrer polaren Bestandteile auf das äußere Feld, hinsichtlich ihres dielektrischen Verhaltens weiter zu unterscheiden. Im Allgemeinen kommt es beim Einwirken eines elektrischen Feldes auf eine dielektrische Kristallstruktur zu einer Verschiebung der Elektronen und Ionen bezüglich ihrer Positionen im feldfreien Zustand. Dabei wird zwischen Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation unterschie-

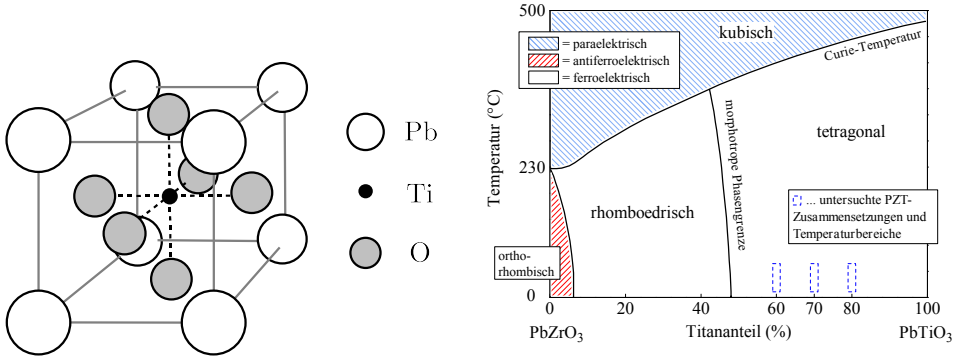


Abb. 2.5: Links: Perowskit-Struktur des Blei-Titanat Kristalls. Im Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) sind einige Ti-Ionen durch Zr-Ionen ersetzt. Rechts: Phasendiagramm von PZT nach Jaffe et al. [45] Die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtstrukturen liegen in der ferroelektrischen Phase vor.

den. Im Falle der Verschiebungspolarisation liegen die Ladungsschwerpunkte im feldfreien Zustand in einem gemeinsamen Punkt im Kristallgitter. Ein äußeres elektrisches Feld verschiebt die Ladungsschwerpunkte gegeneinander und bewirkt so eine Polarisation. Bei der Orientierungspolarisation liegen bereits permanente Dipole in der Kristallstruktur vor. Diese werden durch das Einwirken eines äußeren Feldes weitgehend entlang der Feldlinien ausgerichtet. Entstehen solche Dipole durch mechanische Verformung des Kristalls, liegt ein piezoelektrisches Material vor. Durch Erwärmung des Kristallgitters und der damit einhergehenden Verformung können bei piezoelektrischen Materialien ebenfalls Polarisationsladungen aufgebaut werden. Reagiert die vorhandene Polarisation empfindlich auf Temperaturveränderungen, ist der Kristall außerdem pyroelektrisch. Ein ferroelektrisches Material weist diese beiden Eigenschaften auf, darüber hinaus ist es aber auch möglich durch ein äußeres elektrisches Feld die Polarisationsrichtung umzukehren. Ohne das äußere Feld bleibt ein Großteil der einmal ausgerichteten Polarisation weiter stabil bestehen.

Eine einheitliche Polarisationsrichtung im gesamten Ferroelektrikum würde zu sehr hohen Feldern am Kristall führen. Energetisch günstiger ist die Fragmentierung in Domänen entgegengesetzter Polarisationsrichtung. Diese Domänen beeinflussen das elektrodynamische Verhalten eines ferroelektrischen Kristalls. Beim Umschalten der Polarisation durch ein äußeres Feld, dienen kleinere, leicht umschaltbare Domänen oder nicht umschaltbare Bereiche (z.B. an Defekten „gepinnte“ Domänen), die bereits in der neuen Vorzugsrichtung liegen, als Keim. Ausgehend von diesen Keimen breiten sich die Domänenwände im Kristall aus. Der zeitliche Verlauf dieses Prozesses kann an einem Oszilloskop auf zweierlei Art dargestellt werden. In einer Sawyer-Tower-Schaltung (siehe Abb. 2.6a) wird eine sinus- oder sägezahnförmige Spannung an die Probe angelegt und die ferroelektrische Hysterese gemessen (Abb. 2.6b). Ein Signal proportional zur dielektrischen Verschiebung

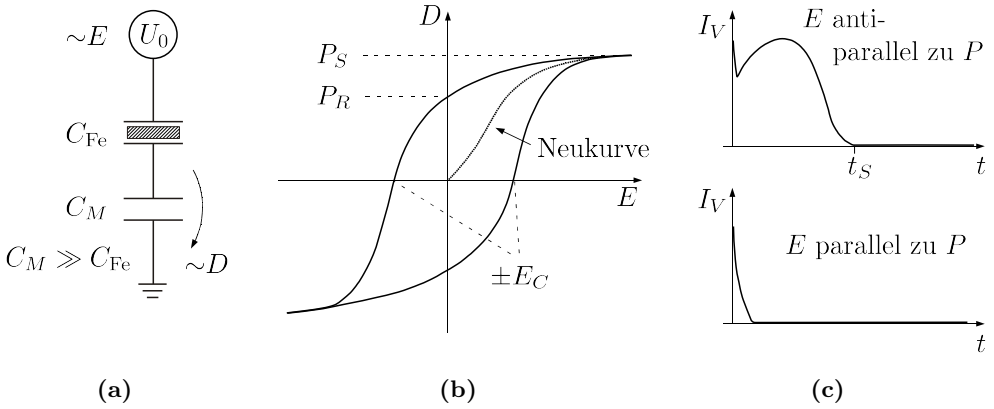


Abb. 2.6: Methoden zur Untersuchung des Schaltverhaltens in Ferroelektrika.[11] (a) SAWYER-TOWER-Schaltung, C_{Fe} ... ferroelektrische Kapazität, C_M Kapazität d. Messkondensators, U_0 ... Gesamtspannung, E ... Feldstärke, D ... dielektrische Verschiebung; (b) ferroelektrische Hysterese, E_C ... Koerzitivfeldstärke, P_S ... Sättigungspolarisation, P_R ... remanente Polarisation; (c) Schaltstrom beim Umpolarisieren, t_S ... Dauer des Schaltvorgangs

D an der Probe, wird über einen, zu ihr in Reihe geschalteten, Messkondensator C_M aufgenommen und in Abhängigkeit zur angelegten Feldstärke ($\sim U_0$) dargestellt. Bei dieser Methode werden aber auch frequenzabhängige Anteile, die durch dielektrische Verluste verursacht werden, mit erfasst. Sind diese Effekte vernachlässigbar oder durch Modifikation der Messbeschaltung kompensiert, wird die Form der Hysterese hauptsächlich von der Umschaltzeit t_S des Ferroelektrikums bestimmt. Um diese Umschaltzeit direkt zu messen, wird der Messkondensator in Abbildung 2.6a durch einen niederohmigen Widerstand ersetzt. Das so gemessene Signal ist proportional zum Verschiebungsstrom I_V an der Probe. Beim Anlegen eines Feldes entgegen der Polarisationsrichtung kann am Oszilloskop der zeitliche Verlauf und die Dauer des Umschaltvorgangs gemessen werden (Abb. 2.6c).

In vielen ferroelektrischen Materialien kann die Schaltzeit t_S durch einen exponentiellen Zusammenhang beschrieben werden:

$$t_S \propto \begin{cases} \exp(\alpha/E), & \text{für } E \approx E_C \\ E^{-n}, & \text{für } E \gg E_C \qquad (n = 1 \ldots 7) \end{cases} , \tag{2.9}$$

wobei die Konstanten α und n sowie die Proportionalitätsfaktoren temperaturabhängig sein können. Das Schaltverhalten kann außerdem noch von der Art der Elektroden, der Beschaffenheit der Kristalloberfläche, der Leitfähigkeit, der Form der Domänen und von Art und Anzahl von Defekten beeinflusst werden.[11]

Eine große Klasse ferroelektrischer Materialien enthält Titanoxid und liegt in der Kris-

tallstruktur von Perowskit ($CaTiO_3$) vor. Im Gegensatz zu den weitaus komplizierter aufgebauten Ferroelektrika vom Ordnungs-/Unordnungstyp (z.B. Triglycinsulfat oder Kaliumdihydrogenphosphat) folgt die Ferroelektrizität bei Perowskiten aus einfachen Verschiebungen der Gitterbausteine gegeneinander (displaziver Typ). In Abbildung 2.5 ist die kubische Perowskitstruktur von Blei-Titanat, einem typischen displaziven Ferroelektrikum, dargestellt. Werden darin einige Titanionen durch Zirkon ersetzt, entsteht Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Je nach Zirkon/Titan-Anteil stellen sich im Kristall unterschiedliche Gitterstrukturen ein, die bei Änderung der Temperatur im Kristall eine Phasenumwandlung durchlaufen. Abbildung 2.5 zeigt das Phasendiagramm von PZT mit den jeweiligen Phasengrenzen. Die in dieser Arbeit untersuchten PZT-Schichten sind darin bezüglich ihrer Zusammensetzung und des in dieser Arbeit verwendeten Temperaturbereiches eingetragen. Die Proben liegen dabei ausschließlich in der tetragonalen Phase vor. Das Erreichen von Phasenübergängen liegt weit außerhalb der Möglichkeiten der in dieser Arbeit eingesetzten messtechnischen Verfahren.

Da sich PZT nicht in Form größerer Kristalle züchten lässt, beziehen sich die meisten Anwendungen auf PZT-Keramiken oder dünne Schichten. Durch größenabhängige Effekte sind die Eigenschaften dünner ferroelektrische Filme verschieden von Bulk-Materialien. Diese Veränderungen betreffen z.B. die Phasenumwandlungstemperatur, die Leitfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit sowie die Dynamik der Umschaltprozesse durch Ausbreitung einer Domänenstruktur.[12] Darüber hinaus kann das Elektroden- und Substratmaterial die Eigenschaften stark beeinflussen.[46] In PZT-Keramiken ist die Polarisation je nach Orientierung der Körner zufällig ausgerichtet. Um eine remanente Polarisation herbeizuführen, muss die Keramik gepolt werden. Bei epitaktischen dünnen Filmen ist dies jedoch nicht nötig, da eine einheitliche Polarisationsrichtung bereits durch die Klemmung am Filmsubstrat bewirkt wird. In dünnen Filmen treten starke mechanische Spannungen in der Filmebene auf. Diese können die Stabilität der ferroelektrischen Phase mit beeinflussen (siehe auch Kapitel 3.4).

Neben PZT wird zur Herstellung ferroelektrischer dünner Schichten häufig auch Bismut-Titanat ($Bi_4Ti_3O_{12}$) verwendet. Die Perowskitstruktur liegt bei diesem Material in einer Schichtfolge mit Bi_2O_2-Zwischenlagen vor. Wegen seiner hohen Curie-Temperatur (675°C), der niedrigen Koerzitivfeldstärke (9 kV/cm) sowie den hohen Werten der spontanen Polarisation (50 $\mu C/cm^2$), galt Bismut-Titanat als prädestiniert für den Einsatz in ferroelektrischen Speicherelementen.[47–49] Als großer Nachteil erwies sich jedoch die schnelle Ermüdung des Materials, bei der Verwendung als Dünnschichtstruktur.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen enthielten epitaktisches und polykristallines Blei-Zirkonat-Titanat. Für die Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen ist polykristallines Bismut-Titanat als Ferroelektrikum verwendet worden.

2.3 Phasenraum und Torus

Die zeitliche Entwicklung eines Prozesses der durch m Variablen bestimmt ist, lässt sich in Form eines Systems aus m gewöhnlichen Differentialgleichungen (erster Ordnung) beschreiben:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) \qquad \text{mit} \quad \mathbf{x} = \{x_1, x_2, \ldots, x_m\} \quad \text{und} \quad \mathbf{F} = \{F_1, F_2, \ldots, F_m\}. \tag{2.10}$$

Eine Funktion $\mathcal{I}(\mathbf{x})$ heißt erstes Integral des Gleichungssystems, wenn gilt:

$$\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \mathbf{x}}\mathbf{F} = F_1 \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial x_1} + \cdots + F_m \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial x_m} = 0. \tag{2.11}$$

Eine geeignete Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Systems ist der Phasenraum, in dem jeder Zustand durch einen Punkt repräsentiert wird. Der Phasenraum ist m-dimensional, seine Koordinaten sind die Variablen des Systems. Am Beispiel des harmonischen Oszillators (eindimensional, konservativ) lautet das Gleichungssystem (2.10) und das erste Integral:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \, x_2 \\ \dot{x}_2 &= -\omega_0^2\, x_1 \end{aligned} \qquad \text{bzw.} \qquad \mathcal{I}(x_1, x_2) = \omega_0^2\, x_1^2 + x_2^2. \tag{2.12}$$

In mechanischen Systemen entsprechen die Variablen x_1 und x_2 der Auslenkung und Geschwindigkeit, in elektrischen Systemen Ladung und Strom. Die Veränderung des Zustands im System wird durch die Bewegung eines Punktes im Phasenraum auf einer Trajektorie gekennzeichnet. Alle von $\mathcal{I}(x_1, x_2) = r$ beschriebenen Ellipsen werden als Mannigfaltigkeit bezeichnet, auf der die im System möglichen Trajektorien liegen. Am Beispiel von Gl. (2.12) ist durch Festlegung eines konstanten Wertes für r der Oszillator vollständig bestimmt. Allgemein gilt, dass sich durch das Auffinden einer Funktion $\mathcal{I}(x_1, \ldots, x_n)$ eine der Gleichungen im Gleichungssystem (2.10) eliminieren und so die Dimension der Mannigfaltigkeit um eins verringern lässt. Beim Beispiel des harmonischen Oszillators verläuft die Trajektorie im zweidimensionalen Phasenraum auf einer Ellipse. Die Bewegung ist zyklisch und lässt sich mittels einer Wirkungsvariable I_W und einer Winkelvariable θ ausdrücken (siehe Abb. 2.7 links). Dabei beschreiben die Punkte (θ, I_W) und $(\theta + 2\,k\,\pi, I_W)$ mit $k = (1, 2, 3\ldots)$ identische Zustände. Die Trajektorie lässt sich somit auf eine eindimensionale Mannigfaltigkeit reduzieren, d.h. eine Strecke die durch bijektive Abbildung aus der Ellipse hervorgeht. Für Systeme mit dreidimensionalem Phasenraum und einer gefundenen Lösung für $\mathcal{I}(x_1, x_2, x_3)$ ist eine solche Abbildung in Form eines Torus möglich. Der Torus beschränkt die möglichen Werte im Phasenraum auf diejenigen auf seiner Oberfläche. Für die Beschreibung einer solchen Trajektorie genügen dann die lokalen Koordinaten (θ_1,θ_2) der Torusoberfläche.

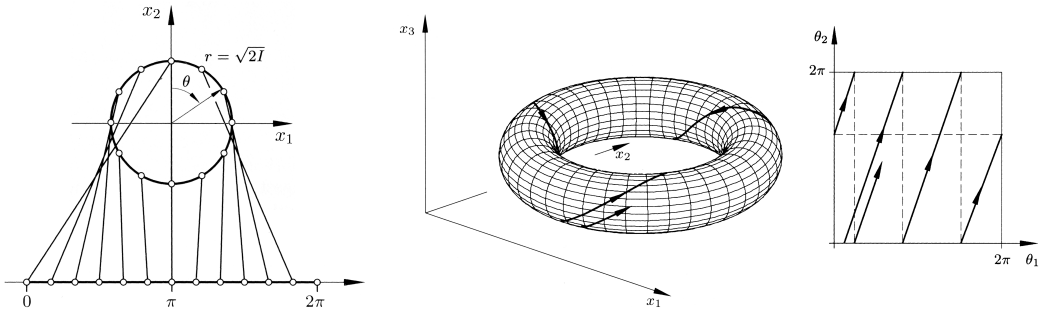


Abb. 2.7: Links: Zweidimensionaler Phasenraum des harmonischen Oszillators und seine Transformation auf eine eindimensionale Mannigfaltigkeit. Rechts: Torus mit nicht geschlossener Trajektorie. (Abbildungen nach Argyris et al., *Die Erforschung des Chaos*[50])

Auf dem in Abbildung 2.7 gezeigten Torus liegt die Trajektorie inkommensurabel auf der Torusoberfläche. Sie beschreibt während einer Periode in der Koordinate θ_1 mehrere Umläufe in der Koordinate θ_2. Die Trajektorie liegt nach einer Umrundung des Torus dicht neben ihrem Ausgangspunkt und entfernt sich in den folgenden θ_1-Perioden weiter davon. Die Anzahl der Umrundungen, die nötig ist, bis die inkommensurable Trajektorie wieder in die Nähe eines willkürlich festgelegten Ausgangspunktes kommt, wird durch das Verhältnis von θ_1 zu θ_2 bestimmt. Nähert sich die Trajektorie einem festgelegten Startpunkt wieder an und überschreitet ihn im darauf folgenden Verlauf, lässt sich die Form des Torus durch einen Querschnitt an einer beliebigen Stelle auf der θ_1-Achse zeigen. Alle entlang dieser Schnittebene liegenden Punkte ergeben im Umlaufsinn der Trajektorie einen geschlossenen Pfad. Durch Wahl eines bestimmten Verhältnisses von θ_1 zu θ_2 würde sich, unter Voraussetzung eines streng periodischen Prozesses, die Inkommensurabilität der Trajektorie auf der Torusoberfläche stets beheben lassen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Zeitreihenanalysen folgt die Koordinate θ_1 jedoch der Periodizität der Anregung und ist dadurch fest vorgegeben. Beim Querschnitt an einem beliebigen Punkt auf der θ_1-Achse (d.h. bei beliebigem Phasenwinkel der Anregungsfrequenz) können auch mehrere, getrennt voneinander liegende, Pfade auftreten. In diesem Fall liegt die Trajektorie ebenfalls auf einer torusförmigen Hyperfläche. Die Anzahl der geschlossenen Pfade, die sich so voneinander abzeichnen, entspricht dann der Vervielfachung des Torus. Zeichnen sich im Querschnitt weitere (stabile) Pfadverläufe ab, kann die Periodizität der Schwingung allgemeiner als (nicht)chaotischer Attraktor bezeichnet werden. Trajektorien, deren Schnittebenen (Poincaré-Schnitte) Gebilde mit gebrochen rationaler (fraktaler) Dimensionalität aufweisen, werden als seltsame nichtchaotische Attraktoren[51] bezeichnet. Eine Torusverdopplung kann in Systemen, die durch diskrete Abbildungsvorschriften (maps) beschrieben werden, auftreten, wenn diese drei oder mehr Freiheitsgrade enthalten. In kontinuierlichen Systemen sind mindestens vier Freiheitsgrade dafür nötig.[52–57]

Mit den Gleichungen (2.7) und (2.9) werden Zeitkonstanten beschrieben, die das elektrodynamische Verhalten von Halbleitern bzw. Ferroelektrika bestimmen. In Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen stehen die Feldeffekte im Halbleitersubstrat und an den Grenzflächen in Wechselwirkung mit denen der Umschaltprozesse im Ferroelektrikum. Daraus resultieren offenbar auch weitere Freiheitsgrade, die ein komplexeres dynamisches Verhalten ermöglichen.

2.4 Amplituden-Frequenz-Charakteristik

Die lineare Theorie des Serienschwingkreises lässt sich formal sehr einfach zu einer nichtlinearen Form, der DUFFINGschen Gleichung, erweitern. Dazu wird die Bewegungsgleichung des gedämpften harmonischen Oszillators durch nichtlineare Terme ergänzt:

$$\kappa \cos(\omega t) = \ddot{x} + \mu\,\dot{x} + \omega_0^2\,x + \alpha_2\,x^2 + \alpha_3\,x^3 + \ldots . \tag{2.13}$$

In dieser Form bedeutet $x = x(t)$ die zeitabhängige Ortskoordinate, κ die Amplitude der harmonischen Anregung und ω deren Frequenz. Die Dämpfung μ und die (lineare) Resonanzfrequenz ω_0 gehen als lineare Koeffizienten in die Bewegungsgleichung ein. Die nichtlinearen Koeffizienten der quadratischen und kubischen Terme sind mit α_2 bzw. α_3 bezeichnet.

Eine Darstellung des Amplituden- und Phasenverlaufs der angeregten Schwingung in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz ω wird als Frequenzantwort bezeichnet. Häufig wird der Verlauf der Amplitude des Antwortsignals bei einer Reihe von Anregungsamplituden betrachtet. Die sich daraus ergebende Schar von Kurven wird Amplituden-Frequenz-Charakteristik genannt. Ein einzelner Amplitudenverlauf kann in Anlehnung an die linearen Schwingungen als Resonanzkurve bezeichnet werden. Streng genommen ist dies für nichtlineare Systeme kein treffender Ausdruck, da z.B. die Extrema des Amplitudenverlaufs nicht bei festen, von der Anregungsintensität unabhängigen Frequenzen, liegen.[58]

Zwei der gebräuchlichsten Näherungsverfahren zur Lösung der Bewegungsgleichung (2.13) sind die Methode der verschiedenen Zeitskalen[20;59] und die der harmonischen Balance[58]. Die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken, die sich aus diesen Methoden ergeben, sollen im Folgenden einander gegenübergestellt werden. Anhand der Lösung nach der Methode der verschiedenen Zeitskalen sollen auch einige grundlegende Eigenschaften des Resonanzcharakters der Näherungslösung verdeutlicht werden. Als Erweiterung dazu bietet sich mit der Methode der harmonischen Balance ein Lösungsverfahren an, mit dem die Frequenzantwort der Hauptresonanz, insbesondere bei komplexeren Bewegungsgleichungen, unter Verwendung von Computeralgebrasystemen angegeben werden kann. Eine kurze Zusammenfassung beider Methoden ist im Anhang (S. 109) angegeben.

Aus der Methode der verschiedenen Zeitskalen folgt für die Bewegungsgleichung (2.13) mit Beschränkung der Nichtlinearität auf quadratische und kubische Terme, die in impliziter Form angegebene Amplituden-Frequenz-Charakteristik:

$$\left[\mu^2 + \left(\sigma - \frac{9\,\alpha_3\,\omega_0^2 - 10\,\alpha_2^2}{24\,\omega_0^3}\,a^2\right)^2\right] a^2 = \frac{\kappa^2}{4\,\omega_0^2} \qquad \text{mit} \qquad \sigma = \frac{\omega - \omega_0}{\epsilon^2}. \tag{2.14}$$

Mit σ ist dabei der Abstand der Anregungsfrequenz ω zur Resonanzfrequenz ω_0 gemeint. Der kleine dimensionslose Parameter ϵ dient bei der Herleitung von Gl. (2.14) als Sortierkriterium. Gleichung (2.14) beschreibt den Verlauf von Resonanzkurven, die sich je nach Wahl der nichtlinearen Parameter α_2 und α_3 verformen. In Abbildung 2.8 sind diese Kurven für verschiedene Werte der Parameter α_3, κ und μ gegenübergestellt. Aus der linken Abbildung geht hervor, wie das Vorzeichen des Koeffizienten der kubischen Nichtlinearität α_3 die Richtung der Resonanzverschiebung bestimmt. Zur Vereinfachung ist der quadratische Term der Nichtlinearität nicht berücksichtigt, d.h. $\alpha_2 = 0$. Da α_2 nur quadratisch in Gleichung (2.14) vorkommt, ist sein Einfluss auf die Verschiebung der Resonanz unabhängig von seinem Vorzeichen. Der Beitrag, den $\alpha_2 \neq 0$ auf die Verschiebung der Resonanzfrequenz ausübt, ist immer in Richtung kleinerer Frequenzen gerichtet. Dominiert die quadratische Nichtlinearität in der Bewegungsgleichung, tritt demnach stets eine weiche nichtlineare Charakteristik, d.h. eine Verschiebung der Resonanz zu niedrigeren Frequenzen, ein. Der Beitrag des Koeffizienten α_3 zur Verschiebung der Resonanzfrequenz ist von dessen Vorzeichen abhängig. Für den Fall $\alpha_3 > 0$ verschiebt sich die Lage der Resonanz mit steigender Anregungsamplitude zu höheren Frequenzen, bei $\alpha_3 < 0$ zu niedrigeren. Theoretisch könnte somit für den Fall $\alpha_3 = \frac{10}{9}\alpha_2^2\omega_0^{-2}$ eine Resonanzkurve auftreten, die trotz zweier enthaltener Nichtlinearitäten keine Abweichung von einer linearen Resonanzkurve aufweist.

Bei einer Messung können bei hinreichend großen Anregungsamplituden Sprungerscheinungen auftreten, da die Resonanzkurven entweder mit auf- oder absteigender Frequenzvariation durchfahren werden. Im Fall einer aufsteigenden Frequenzvariation würde, wie aus dem linken Teil der Abbildung 2.8 hervorgeht, ein Sprung vom Punkt P_1 zu P_2 auftreten. Die dabei übersprungenen Bereiche entsprechen teilweise instabilen Lösungen der Bewegungsgleichung, die in einer Messung nicht auftreten können. Wird die Frequenzvariation in entgegengesetzter Richtung durchgeführt, springt die Amplitude des Antwortsignals vom Wert am Punkt P_3 zu P_4. Für beide Fälle ist der Frequenzbereich stabiler Lösungen unterschiedlich, so dass die stabilen Bereiche einer derart überlappenden Resonanzkurve nur durch die Messung mittels auf- und absteigender Frequenzvariation vollständig erfasst werden können. Sprungerscheinungen führen während der Messung oft zur Zerstörung der Probe, da diese z.B. im Moment eines abrupten Abfalls der Amplitude sehr hohe Energien absorbieren muss. Für gewöhnlich erfolgt der Energieaustausch über Gitterschwingungen,

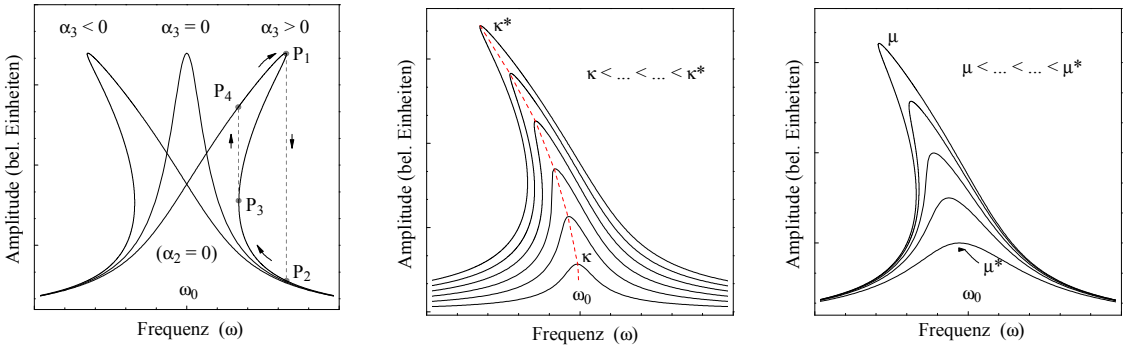


Abb. 2.8: Amplituden-Frequenz-Charakteristik nach Nayfeh und Mook [20]. Links: Einfluss der Nichtlinearität. Mitte: Erhöhung der Intensität der Anregung. Rechts: Einfluss der Dämpfung.

so dass die (ferroelektrische) Probe bei starken Amplitudensprüngen mechanisch oder thermisch zerstört werden kann.

Im mittleren Bild der Abbildung 2.8 ist die typische Form aller in dieser Arbeit gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Schar von Resonanzkurven, die bei verschiedenen Intensitäten der Anregung κ gemessen werden. Je nach Art der im System enthaltenen Nichtlinearität liegen die Punkte der Resonanz entlang einer (rot eingezeichneten) Skelett- oder Backbonekurve. Anhand der Lösung der DUFFING-Gleichung in der Form von (2.14) kann leicht gezeigt werden, dass zwischen der relativen Verschiebung der Resonanzfrequenz σ und der resultierenden Amplitude a ein quadratischer Zusammenhang besteht. Die Resonanzen, d.h. die Maxima von $a(\omega)$ in Gleichung (2.14) liegen bei:

$$2\,a^2\left(\sigma - \frac{9\,\alpha_3\,\omega_0^2 - 10\,\alpha_2^2}{24\,\omega_0}\,a^2\right) = 0. \tag{2.15}$$

Damit lautet die implizite Darstellung der Skelettkurve:

$$\sigma = \frac{9\,\alpha_3\,\omega_0^2 - 10\,\alpha_2^2}{24\,\omega_0}\,a^2. \tag{2.16}$$

Dies eingesetzt in Gl. (2.14) führt auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Anregungsamplitude κ und dem Maximum der Resonanzkurve: $a_{\max} = \kappa/2\mu\omega_0$. Damit ist eine weitreichende Einschränkung für die Anwendung von Gl. (2.14) zur Auswertung experimentell bestimmter Amplituden-Frequenz-Charakteristiken formuliert, da eine lineare Proportionalität zwischen Amplitudenmaxima und Anregungsamplitude vorausgesetzt wird. Bei ferroelektrischen Systemen ist ein linearer Zusammenhang zwischen güteüberhöhter Resonanz und Anregungsamplitude wegen der nichtlinearen Beiträge aus der Dämpfung bzw. den ansteigenden Verlusten beim Einsetzen von Umschaltprozessen, nicht zu erwarten.

Damit wird die Vergleichbarkeit mit dem DUFFING-Modell auf sehr niedrige Anregungsamplituden beschränkt, bei denen auch ein teilweises Umschalten des Ferroelektrikums sicher ausgeschlossen werden kann bzw. nichtlineare Beiträge des Dämpfungsterms vernachlässigt werden können.

In Abbildung 2.8 rechts ist der Einfluss des Dämpfungsparameters μ auf die Form der Amplituden-Frequenz-Charakteristik dargestellt. Bei gleicher Anregungsamplitude bewirkt eine Erhöhung der Dämpfung eine Verbreiterung der Resonanzkurve. Außerdem wird sie entlang der Skelettkurve in Richtung der linearen Resonanzfrequenz verschoben.

Mit Gleichung (2.16) ist die Richtung, in die die Resonanzkurven mit steigender Anregungsamplitude verschoben werden, durch die Wahl der Koeffizienten α_2 und α_3 fest vorgegeben. Ein alternatives Lösungsverfahren[58] für Gl. (2.13), mit dem auch kompliziertere Verläufe der Amplituden-Frequenz-Charakteristik beschrieben werden können, ist im Anhang näher erläutert. Ziel ist es dabei, den bei Messungen oft zu beobachtenden Richtungswechsel bei der Verschiebung der Resonanzfrequenz mit steigender Anregungsamplitude beschreiben zu können. Mit der dazu verwendeten Methode der harmonischen Balance (Fourier-Abgleich) ergibt sich anstelle von Gl. (2.14) ein impliziter Ausdruck der Form:

$$\left[\left(\omega_0^2 + \frac{8\,\alpha_2\,a}{3\pi} + \frac{3\,\alpha_3\,a^2}{4} - \eta^2\right)^2 + \eta^2\mu^2\right] a^2 = \kappa^2 \qquad \text{mit} \qquad \eta \propto \omega. \tag{2.17}$$

Bei weiterer Analyse von Gl. (2.17) lässt sich eine Methode ableiten, die beim Auftreten eines Wendepunktes in der Skelettkurve Rückschlüsse auf die in der Bewegungsgleichung angenommenen Koeffizienten der Rückstell- und Dämpfungsterme erlaubt (siehe Anhang).

Neben den analytischen Näherungsverfahren besteht auch die Möglichkeit der numerischen Lösung der Bewegungsgleichung, z.B. durch das RUNGE-KUTTA-Verfahren. In Kapitel 4.2 wird eine Möglichkeit vorgestellt, mit der die Amplituden-Frequenz-Charakteristik aus der numerischen Lösung bestimmt werden kann. Dabei wird, im Unterschied zu den analytischen Näherungenmethoden, keine periodische, stabile (eingeschwungene) Antwort des Systems vorausgesetzt.

Die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken, die sich aus den jeweiligen Lösungsverfahren ergeben, sind in Abb. 2.9 gegenübergestellt. Der Vergleich verdeutlicht, dass zwischen dem Näherungsverfahren der harmonischen Balance und der Methode der verschiedenen Zeitskalen starke qualitative Unterschiede bestehen. Insbesondere folgt aus der Methode der harmonischen Balance selbst in erster Näherung (d.h. ohne Einbeziehung höherer Harmonischer) ein Richtungswechsel der Resonanzfrequenzverschiebung mit steigender Anregungsintensität. Dieses Verhalten kann erzielt werden, wenn mindestens zwei nichtlineare Terme mit unterschiedlichen Vorzeichen in der Bewegungsgleichung enthalten sind und die Beträge der entsprechenden Koeffizienten geeignet gewählt werden. Die Methode

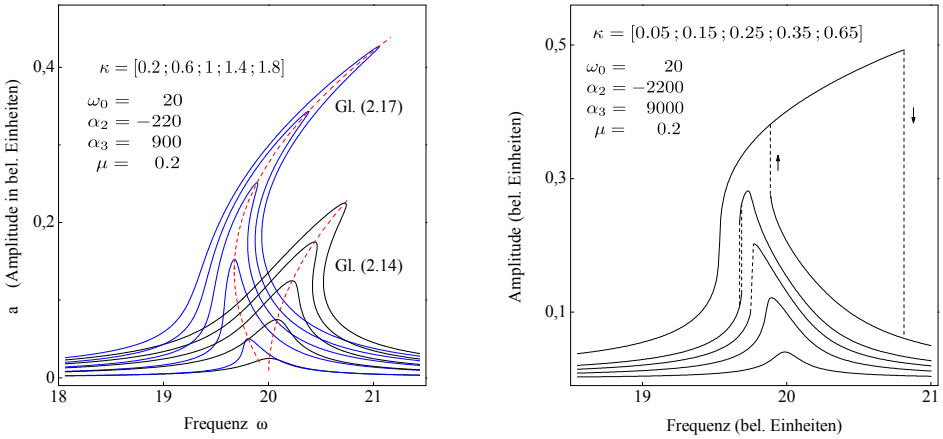


Abb. 2.9: Vergleich der verschiedenen Lösungsmethoden zu Gl. (2.13). Links: Näherungsverfahren mit der Methode der verschiedenen Zeitskalen (schwarz) und der harmonischen Balance (blau). Rechts: Numerische Lösung mit RUNGE-KUTTA-Verfahren und FOURIER-Analyse (siehe Kapitel 4.2).

der verschiedenen Zeitskalen liefert dieses Ergebnis in der zweiten Störungsordnung nicht. Ob die Entwicklung zur nächsthöheren Ordnung zu Ergebnissen führt, die denen der harmonischen Balance und letztlich auch der experimentellen Beobachtung entsprechen, ist jedoch fraglich. Meist wird in Erläuterungen zur Zeitskalen-Methode angedeutet, dass die Entwicklung prinzipiell bis zu beliebiger Ordnung möglich sei. Praktisch treten aber bereits ab der Entwicklung zur dritten Ordnung Einschränkungen bei der Anwendbarkeit der Methode auf.[60] In der Literatur finden sich mehrere Modifikationen und Erweiterungen des Verfahrens, von denen bisher keine die Diskrepanz zur harmonischen Balance (und zur experimentellen Beobachtung) beheben konnte.[61–63]

Die Nichtlinearität des rücktreibenden Terms eines ferroelektrischen Kondensators im Schwingkreis lässt sich aus der LANDAU-Theorie ableiten.[3;5;64] Eine entsprechende Herleitung der Struktur von Gl. (2.13) aus der thermodynamischen Beschreibung nichtlinearer dielektrischer Eigenschaften ferroelektrischer Kristalle ist im Anhang angegeben. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die vereinfachte Vorstellung einer Schwingung in einem der Minima des LANDAUschen Doppelmuldenpotentials in vielerlei Hinsicht nicht den Verhältnissen an einer realen ferroelektrischen Schicht entspricht. Dort wird das Umschalten durch Keimbildung ausgelöst und durch Klemmung an Defekten oder dem Substrat gehemmt. Das ferroelektrische Material liegt in einer Domänenkonfiguration vor, die einem Gleichgewichtswert für die jeweils vorherrschenden äußeren Einwirkungen (Temperatur, Druck, angelegte Feldstärke) entsprechen. Streng genommen bewirkt jede Veränderung dieser Einwirkungen eine Änderung des zugrunde liegenden Potentials in der Bewegungsgleichung und wirkt sich somit auf die Form der Amplituden-Frequenz-Charakteristik aus. Besonders

bei hohen Anregungen können sich mehrere Effekte überlagern und so zu komplizierteren Formen der Skelettkurve bzw. der gesamten Amplituden-Frequenz-Charakteristik führen.

Gemeinhin wird bei der Theorie zur Amplituden-Frequenz-Charakteristik im Doppelmuldenpotential auf ein Überschreiten des Potentialwalls nicht eingegangen. Die Methoden der Störungsrechnung sind zur analytischen Berechnung dieses Extremfalls nicht geeignet, da sie stets von einer periodischen Antwort des Systems ausgehen. Dennoch stellt gerade dieser kritische Bereich eine interessante Informationsquelle dar, genau dann, wenn verstärkt nichtlineare Effekte zum Tragen kommen. Im Kapitel 4 wird gezeigt, dass ferroelektrische Dünnschichtkondensatoren beim Übergang von niedrigen zu sehr hohen Anregungsamplituden und Feldstärken gegenüber den Bulk-Materialien ein deutlich unterschiedliches Verhalten in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zeigen. Darüber hinaus bieten diese Strukturen eine Vielzahl von Effekten der nichtlinearen Dynamik, die bei vorangegangenen Untersuchungen an ferroelektrischen Bulk-Materialien in dieser Form nicht zu beobachten waren. Es ist zu vermuten, dass ein Großteil dieser Effekte auf die Dynamik von Ladungsträgern an der Grenzschicht zurückgeht.

3 Experimentelle Methoden und Probenherstellung

3.1 Kapazitäts-Spannungsmessungen

Die Eigenschaften in Akkumulation, Verarmung, Inversion oder tiefer Verarmung einer MOS- oder MFS-Struktur lassen sich mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungsmessungen (CV-Messung) bestimmen. Auch bei der Charakterisierung der ferroelektrischen Schicht einer MFM-Struktur kann diese Messmethode eingesetzt werden. Sie gibt die (differentielle) Kapazität C als das Verhältnis einer differentiellen Ladungsänderung δQ zu einer kleinen Spannungsänderung δU_{AC} an: $C = \delta Q / \delta U_{\mathrm{AC}}$. Dabei steht U_{AC} für ein kleines Wechselspannungssignal der Frequenz f_{AC}. Dem Wechselspannungssignal (Tastsignal) ist außerdem eine Gleichspannung U_{DC} überlagert. Eine Messung der Kapazität in Abhängigkeit von dieser Gleichspannung ergibt die Kapazitäts-Spannungskurve.

Am Beispiel des MOS-Kondensators kann das Prinzip der CV-Messung erläutert werden. Wird bei negativer Gleichspannung am Gate eines p-Si MOS die differentielle Kapazität gemessen, bewirkt die hohe Löcherdichte an der Si-Grenzfläche einen hohen Wert für die so bestimmte Akkumulationskapazität. Dieser resultiert aus der hohen Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger, die der Frequenz des Wechselsignals U_{AC} problemlos folgen können. Da das elektrische Feld durch die Abschirmung der Löcher nicht in das Silizium eindringen kann, ist die in Akkumulation gemessene Kapazität nur von der Permittivität des Materials zwischen dem Siliziumsubstrat und der oberen Gate-Elektrode sowie den geometrischen Faktoren (Schichtdicke und Elektrodenfläche) abhängig. Im Fall der Verarmung wird nur eine sehr geringe differentielle Kapazität gemessen, da die Majoritätsträger von der Grenzfläche zurückgedrängt werden und somit nur wenige Ladungsträger auf das kleine Wechselspannungssignal reagieren. Beim Übergang von der Verarmung in die Inversion hängt die gemessene Kapazität von der Frequenz des Tastsignals ab. Wenn die Minoritätsladungsträger dieser Frequenz folgen können, steigt die Kapazität wieder an. Dies gilt aber nur für sehr niedrige Frequenzen. Typische Frequenzen der in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen liegen deutlich über 1 kHz. In diesem Fall bleibt die differentielle Kapazität im Bereich der Verarmungskapazität. Ihr Wert ist bestimmt vom Feldverlauf im Halbleiter, also der Ausdehnung der Bandverbiegung in das Siliziumvolumen und dessen Permittivität ($\varepsilon_{\mathrm{Si}} = 11{,}8\,\varepsilon_0$).

Die Variation der Gleichspannung U_{DC} erfolgt häufig durch eine Sägezahnkurve mit Änderungsraten von 0,01 bis 2 V/s. Insbesondere bei niedrigen Änderungsraten ergeben sich

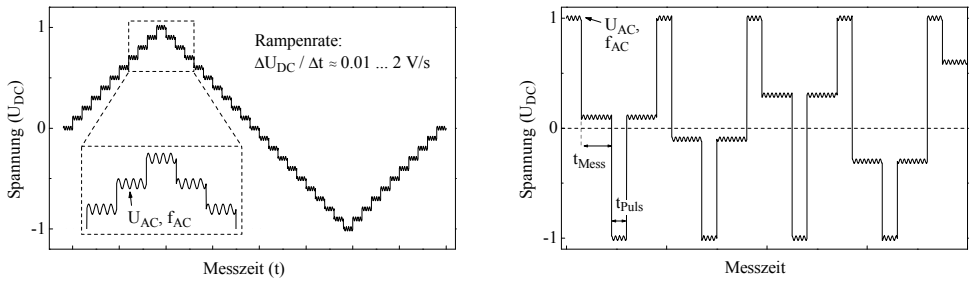


Abb. 3.1: Signalschema der verschiedenen Methoden der Kapazitäts-Spannungsmessung. Links rampenförmiges, rechts gepulstes Messverfahren.

dadurch Messzeiten von mehreren Minuten. In einer MFS- oder MOS-Struktur können während dieser Zeit Umladungsprozesse der Grenzflächenzustände stattfinden. Kommt es beim MFS-Kondensator infolgedessen zu Raumladungen an den Grenzflächen, werden die Polarisationsladungen des ferroelektrischen Films teilweise abgeschirmt. Diese störenden Einflüsse können vernachlässigt werden, solange die Zeitkonstanten der Grenzflächenzustände sehr viel größer sind als die Messzeit. Ist die Zeit, in der die gleiche Polarität an der Probe anliegt, ausreichend kurz, treten keine Umladungen von Grenzflächenzuständen und Raumladungszonen auf. Da die zur Kapazitätsmessung verwendete Präzisions-LCR-Messbrücke (HP 4243A) relativ lange Integrationszeiten für die Aufnahme eines Messwertes benötigt, ist eine kurze Gesamtzeit der Messung nur durch Verringerung der Schrittzahl, also der Auflösung der Messung möglich. Durch eine wechselseitig gepulste Variation der Gleichspannung, wie sie rechts in Abbildung 3.1 gezeigt ist, kann dieses Problem umgangen werden. Das Pulsmuster kann dabei nicht streng alternierend sein, da es zwei Bedingungen genügen muss. Zum einen soll auf möglichst viele Messpunkte ein Puls mit entgegengesetzter Polarität folgen. Zum anderen soll bei jeder Kombination aus Polarität der Mess- und Pulsspannung ein Messwert aufgenommen werden. Durch die letztgenannte Forderung ist sichergestellt, dass eine vom Ferroelektrikum verursachte Hysterese an der MFS-Probe vollständig durchfahren wird. Bei dem Pulsverfahren stehen statt der Rampenrate als Messparameter die Pulsdauer und die Haltezeit vor der Aufnahme des Messwertes zur Verfügung.[31;65]

Durch eine für die Messbrücke entwickelte Steuerungssoftware sind neben gepulsten Kapazitäts-Spannungsmessungen auch eine Vielzahl weiterer Impedanzmessungen ermöglicht worden. Alle Messparameter der Brücke (Wechselspannung, Gleichspannung und Messfrequenz) können dazu in beliebiger Abfolge zueinander variiert werden. So hat sich die Messung der Probenimpedanz in Abhängigkeit von der anliegenden Wechselspannung als eine wertvolle Ergänzung zur Kapazitäts-Spannungsmessung erwiesen. Als äußerer Parameter kann außerdem die Temperatur variiert werden. Hierfür werden die Proben zur

Messung auf ein regelbares Peltierelement gelegt. Der wählbare Temperaturbereich reicht dabei von 5°C bis 80°C und kann mit einer Genauigkeit von 0,5 K stabilisiert werden.

Im Vergleich zur SAWYER-TOWER-Messung stellt sich die ferroelektrische Hysterese mit der CV-Methode unterschiedlich dar. Dies kann anhand von Domänenwandbewegungen verdeutlicht werden. Das Wachtum einer Domäne erfolgt entlang statistisch verteilter Potentialminima, wobei jedes lokale Minimum einer stabilen Position der Domänenwand entspricht. Die Hysterese im SAWYER-TOWER-Verfahren entsteht durch die zeitliche Verzögerung zwischen der Vorgabe und dem Erreichen einer solchen stabilen Gleichgewichtslage. Sie ist daher stark von der Messfrequenz abhängig. Innerhalb einer Mulde sind für die Domänenwand geringe Abweichungen von der Gleichgewichtslage möglich. Deren Beitrag zur Polarisation wird durch das überlagerte Wechselfeld bei der Kapazitäts-Spannungsmessung erfasst. Die Hysterese, die durch Integrieren aus der CV-Kurve hervorgeht, gibt demnach den Anteil reversibler Domänenwandbewegungen und die damit verbundenen Ladungsverschiebungen zur Gesamtpolarisation an.[14] Die CV-Methode ist daher gut geeignet, um die Spannung zu ermitteln, bei der verstärkt Domänenwandbewegungen einsetzen.

3.2 Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik

Zur Aufnahme einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik wird die Probe als nichtlineare Kapazität im Serienschwingkreis bei verschiedenen Anregungsspannungen betrieben (siehe Abb. 3.2). Die gemeinsame Darstellung der sich so ergebenden Resonanzkurven bildet den Verlauf der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit von der Anregungsspannung ab und charakterisiert die Nichtlinearität. In Kapitel 4 werden die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der so untersuchten Proben gegenübergestellt. In diesem Abschnitt wird die messtechnische Umsetzung erläutert.

Die einzelnen Resonanzkurven werden mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (SR 850) aufgenommen. Ein phasenempfindlicher Detektor (phase selective detector, PSD) registriert dabei nur den Frequenzanteil f_{sig} des Eingangssignals U_{sig}, der genau mit der Frequenz f_{ref} eines Referenzsignals U_{ref} übereinstimmt. Die Multiplikation beider Signale ergibt die Spannung:

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{PSD}} &= \hat{U}_{\mathrm{sig}}\,\hat{U}_{\mathrm{ref}}\,\sin(f_{\mathrm{sig}}\,t+\theta_{\mathrm{sig}})\,\sin(f_{\mathrm{ref}}\,t+\theta_{\mathrm{ref}}) \\ &= \frac{1}{2}\hat{U}_{\mathrm{sig}}\,\hat{U}_{\mathrm{ref}}\Big(\cos\left((f_{\mathrm{sig}}-f_{\mathrm{ref}})t+\theta_{\mathrm{ref}}-\theta_{\mathrm{sig}}\right) \\ &\qquad -\cos\left((f_{\mathrm{sig}}+f_{\mathrm{ref}})t+\theta_{\mathrm{ref}}+\theta_{\mathrm{sig}}\right)\Big). \end{aligned} \tag{3.1}$$

Dabei stehen $\hat{U}_{\mathrm{sig}}$ und $\hat{U}_{\mathrm{ref}}$ für die Amplitudenwerte der Wechselspannungssignale, θ_{sig} und θ_{ref} sind die Phasenverschiebungen von Mess- und Referenzsignal. Wird das Referenzsignal vom Lock-In-Verstärker selbst bereitgestellt, gilt $\theta_{\mathrm{ref}} = 0$. Stimmen die Frequenzen f_{sig} und f_{ref} überein, besteht das multiplizierte Signal, nach Gleichung 3.1, aus einem Gleichspannungsanteil $\propto \hat{U}_{\mathrm{sig}}\hat{U}_{\mathrm{ref}}$ und einem Anteil mit der doppelten Signal- bzw. Referenzsignalfrequenz. Letzterer wird anschließend durch eine Tiefpassfilterung eliminiert. Dabei lassen sich durch Einsatz besonders schmalbandiger Filter sehr genaue Messwerte erzielen. Je genauer die gesuchte Frequenz herausgefiltert werden soll, desto länger ist die dazu benötigte Einschwingzeit des Filters. Beim Durchfahren der Resonanzkurve muss die Variation der Anregungsfrequenz entsprechend langsam erfolgen, was insbesondere im Bereich der Resonanz eine starke Belastung an der Probe bewirken kann. Daher muss zwischen der Änderungsrate der Frequenz und der benötigten Einschwingzeit bei schwachen, stark verrauschten Signalen eine optimale Einstellung für die jeweilige Probe gefunden werden.

Während die Referenzfrequenz über den Frequenzbereich der Messung variiert wird, werden auch Bruchteile oder Vielfache der Resonanzfrequenz erreicht. Anhand von Gleichung 3.1 lässt sich zeigen, dass auch Sub- und Superharmonische bei der Messung von Resonanzkurven mittels Lock-In Verstärker auftreten können. Die Primärresonanz des Schwingkreises liege dazu bei der Frequenz f_{res} und das gemessene Signal enthält harmonische Anteile der Form:

$$U_{\mathrm{harm}} = \sum_{n=1}^{N} \hat{U}_n \, \sin(n\, f_{\mathrm{sig}}\, t + \theta_n) + \sum_{m=2}^{M} \hat{U}_m \, \sin\left(\frac{f_{\mathrm{sig}}}{m}\, t + \theta_m\right). \tag{3.2}$$

Der Anteil mit $n = 1$ entspricht der Grundschwingung, d.h. $\hat{U}_1 \equiv \hat{U}_{\mathrm{sig}}$ und $\theta_1 \equiv \theta_{\mathrm{sig}}$. Aus der Multiplikation mit dem Referenzsignal ergeben sich Gleichspannungsanteile also auch dann, wenn $f_{\mathrm{ref}} = n\, f_{\mathrm{sig}}$ bzw. $f_{\mathrm{ref}} = \frac{1}{m}\, f_{\mathrm{sig}}$ erreicht. Für den Fall der höheren Harmonischen kann am Lock-In-Verstärker eine Einstellung vorgenommenen werden, bei der die Multiplikation nicht mit dem Referenzsignal selbst, sondern einem ganzzahligen Vielfachen $n\, f_{\mathrm{ref}}$ erfolgt. Die Anregungsfrequenz f_{ref} bleibt dabei unverändert. Auf diese Weise kann (für Frequenzen $n\, f_{\mathrm{ref}} < 102\,\mathrm{kHz}$) im Antwortsignal direkt die Komponente $\propto \hat{U}_{\mathrm{n}}$ gemessen werden. Alle anderen Komponenten ($\neq n$) werden dabei herausgefiltert. Für Subharmonische ist am Lock-In-Verstärker keine solche Einstellung vorgesehen. Prinzipiell liefert *jeder* im Signal enthaltene Frequenzanteil, der innerhalb eines f_{ref}-Variationsschritts mit f_{ref} übereinstimmt, eine Gleichspannung am Ausgang des Lock-In-Verstärkers. Ein sub- oder superharmonischer Anteil bei $\frac{1}{m} f_{\mathrm{res}}$ (bzw. $n\, f_{\mathrm{res}}$) kann aber die Primärresonanz anregen, wodurch sich, wegen der in nichtlinearen Systemen vorhandenen Kopplung, auch eine Signalerhöhung bei $\frac{1}{m} f_{\mathrm{res}}$ (bzw. $n\, f_{\mathrm{res}}$) ergibt. Nach diesem Frequenzanteil wird in

diesem Schritt der Messung gefiltert, sodass sowohl Sub- als auch Superharmonische der Resonanzfrequenz in der Lock-In-Messung auftreten können:

$$U_{\mathrm{PSD}}\left(f_{\mathrm{ref}} = \frac{1}{m} f_{\mathrm{res}}\right) = \frac{1}{2}\,\hat{U}_{\mathrm{ref}}\,\hat{U}_m \cos(\theta_m)$$
$$\text{bzw.} \quad U_{\mathrm{PSD}}(f_{\mathrm{ref}} = n f_{\mathrm{res}}) = \frac{1}{2}\,\hat{U}_{\mathrm{ref}}\,\hat{U}_n \cos(\theta_n). \tag{3.3}$$

Zur Aufnahme der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken ist eine spezielle Ansteuerungssoftware entwickelt worden. Diese erlaubt eine weitestgehende Automatisierung des gesamten Messablaufs. Es können beliebige Verläufe für die Variation der Anregungsspannung definiert werden. Nach jedem Frequenzdurchlauf kann eine Impedanzmessung durchgeführt werden, um Veränderungen der Probeneigenschaften zu registrieren, die sich während eines Durchlaufs ergeben haben. Die Richtung der Frequenzvariation kann automatisch gewechselt werden, was eine einfache Möglichkeit zur Identifizierung von Sprungerscheinungen ermöglicht. Da der Lock-In-Verstärker die Messwerte in einer linearen Skaleneinteilung erfasst, ist es beim Überschreiten der Skalenhöhe notwendig, den Messbereich automatisch auf den nächsthöheren Wert zu setzen. Eine entgegengesetzte Anpassung wird durchgeführt, wenn die Resonanzkurve auch bei geringerer Skalenhöhe noch vollständig erfasst werden kann. Während einer Messung kann außerdem die Temperatur der Probe überwacht werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken sind mit einer Temperaturstabilisierung auf 25°C (±0,5 K) durchgeführt worden.

3.3 Ersatzschaltbild des Messplatzes

Zur Berechnung des Einflusses der Messbeschaltung wird das in Abbildung 3.2 dargestellte Ersatzschaltbild angenommen. Die Resistanz und Reaktanz der Spule ist als komplexer Widerstand Z_L für einen Frequenzbereich von 500 Hz bis 80 kHz aus einer direkten Messung

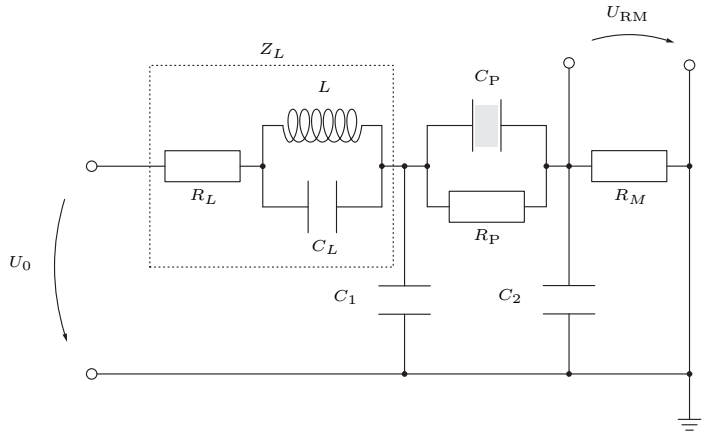


Abb. 3.2: Ersatzschaltbild des Messplatzes bei Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik.

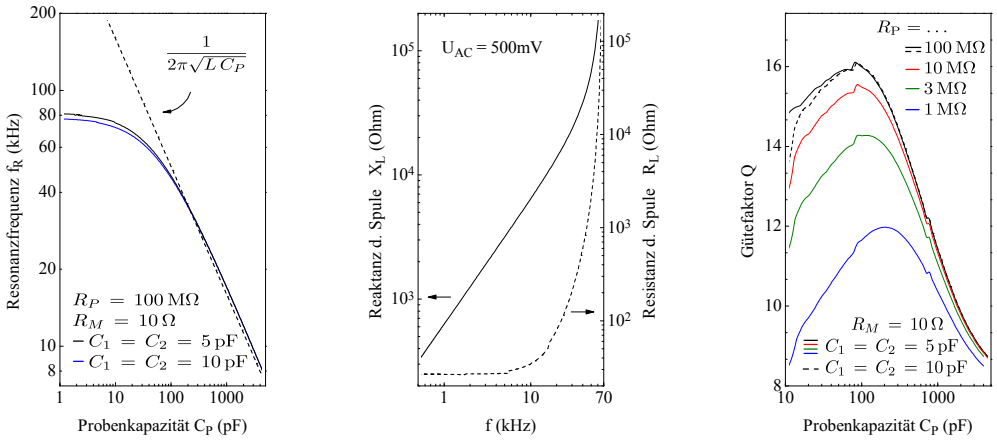


Abb. 3.3: Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Probenkapazität und Messwerte für die Impedanz der Spule.

an der Spule mit einbezogen. Parallel zur Probenkapazität C_P ist für die dielektrischen Verluste an der Probe der Widerstand R_P eingefügt. Vor der Probenkapazität und dem Messwiderstand R_M ist jeweils die Kapazität einer Koaxialzuleitung C_1 und C_2 eingefügt. Die Resonanzkurven dieses Netzes sind nach den KIRCHHOFFschen Regeln für verschiedene Kenngrößen der Elemente berechnet worden. Daraus geht hervor, welche Größen neben der Probenimpedanz die Lage der Resonanzfrequenz besonders bestimmen.

Im linken Teil der Abbildung 3.3 ist die Resonanzfrequenz im Ersatzschaltbild in Abhängigkeit von der Probenkapazität dargestellt. Auf Grund der Spulen- und Kabelkapazitäten kommt es je nach Wert der Probenkapazität zu einer Abweichung vom linearen Verhalten eines idealen Schwingkreises, welches in der Abbildung als schwarze Strichlinie angegeben ist. Das heißt, auch für eine lineare Probenkapazität führt die Messbeschaltung zu einer Begrenzung der im Schwingkreis maximal möglichen Resonanzfrequenz. Da ein genauer Wert für zusätzliche Kapazitäten, die parallel zur Probe liegen, nur schwer anzugeben ist, wurden verschiedene Werte (5 pF und 10 pF) dafür angenommen. Damit ist es zumindest möglich, die Tendenz des Einflusses abzuschätzen, den eine Erhöhung der Kabelkapazitäten mit sich bringt. Für Probenkapazitäten um die 50 pF zeigt sich, dass durch den Einfluss der Messbeschaltung die Lage der Resonanzfrequenz auf ca. 60 kHz gesenkt wird. Bei einem idealen Schwingkreis ohne Messbeschaltung würde die Resonanzfrequenz ca. 10 kHz höher liegen. Erst ab Probenkapazitäten über 500 pF wird die Lage der Resonanzfrequenz nicht mehr wesentlich von der Messbeschaltung beeinflusst. Eine Veränderung der Probenkapazität, etwa durch nichtlineare Wechselwirkung bei Erhöhung der Anregungsspannung, bewirkt demnach auch erst bei höheren Probenkapazitäten eine von der Messbeschaltung weitestgehend unbeeinflusste Verschiebung der Resonanzfrequenz. Für den Vergleich von Proben mit annähernd gleicher Ausgangskapazität bei kleinen Anregungsspannungen ist

dies jedoch unerheblich, da für sie die gleichen Einflüsse der Messbeschaltung gelten. Zur Abstimmung des Schwingkreises auf die Kapazität der untersuchten Probe wäre es dennoch vorteilhaft, die Induktivität der Spule anpassen zu können. Eine Spule mit höherer Induktivität würde zwar niedrigere Probenkapazitäten ausgleichen, brächte aber, durch ihren höheren ohmschen Widerstand, auch eine höhere Dämpfung in den Schwingkreis ein und wäre außerdem empfindlicher für äußere Störungen. Durch Einsatz eines Gyrators anstelle der Spule könnten diese Probleme umgangen werden. Dadurch würden aber weitere nichtlineare Bauelemente (Operationsverstärker) mit in die Schaltung eingebracht, deren Verhalten von dem der Probe noch schwieriger zu trennen ist. Unter Berücksichtigung der messtechnisch zugänglichen Frequenzen von maximal 100 kHz stehen zur hier verwendeten Luftspule, mit einer Induktivität von etwa 100 mH und einem ohmschen Widerstand im Bereich von 100 Ω, keine zweckmäßigeren Alternativen zur Auswahl.

Im mittleren Teil von Abbildung 3.3 ist die oben erwähnte Messung gezeigt, in der die Frequenzabhängigkeit der Spulenreaktanz und -resistanz bestimmt wurde. Daraus wird erkennbar, dass die Spule mit ihrer Wickelkapazität einen Parallelschwingkreis, mit einer Resonanzfrequenz bei ca. 80 kHz, bildet. Dadurch sind die Messungen zusätzlich auf einen Frequenzbereich von unter 50 kHz beschränkt. Die Werte dieser Kennlinie sind als komplexer Spulenwiderstand Z_L zur weiteren Berechnung herangezogen worden.

Aus dem rechten Teil der Abbildung 3.3 wird ersichtlich, dass die gemessenen Resonanzkurven nur eine relativ geringe Güte aufweisen können. In dieser Abbildung sind die Gütefaktoren berechnet, die sich aus dem komplexen Spannungsteiler von Spule (Z_L) und Probe im Messplatz, bei verschiedenen Probenkapazitäten und -widerständen ergeben. Damit kann abgeschätzt werden, wie sich eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Probe während der Messung auf die Güte des Schwingkreises auswirkt. Für hohe Probenkapazitäten liegt der Messbereich bei der Messung einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik bei relativ niedrigen Frequenzen von 10 kHz (siehe linkes Teilbild). Der von der LCR-Messbrücke gemäß eines internen Ersatzschaltbildes als ohmscher Anteil zugeordnete Spulenwiderstand (Strichlinie im mittleren Teil der Abbildung) ist in diesem Fall noch relativ gering. Dennoch liegt, selbst bei einem hohen Parallelwiderstand der Probe ($R_P = 100\,\mathrm{M\Omega}$) die Schwingkreisgüte nie über 20. Anhand dieser Abschätzungen wird deutlich, in welchem Maße die Messbeschaltung, hauptsächlich infolge der Parallelkapazität und des ohmschen Widerstandes der Spule, die Gütefaktoren bei der Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken auf relativ niedrige Werte beschränkt.

3.4 Herstellung und Aufbau der verwendeten Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten ferroelektrischen Dünnschichtstrukturen sind vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle und der Rheinisch-Westfälischen Tech-

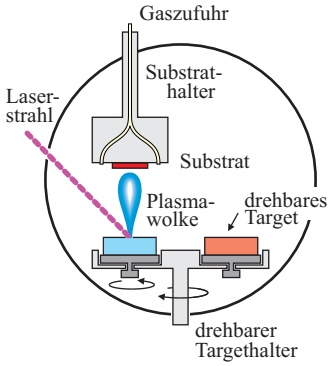


Abb. 3.4: Skizze einer Prozesskammer für das Pulsed Laser Deposition Verfahren.

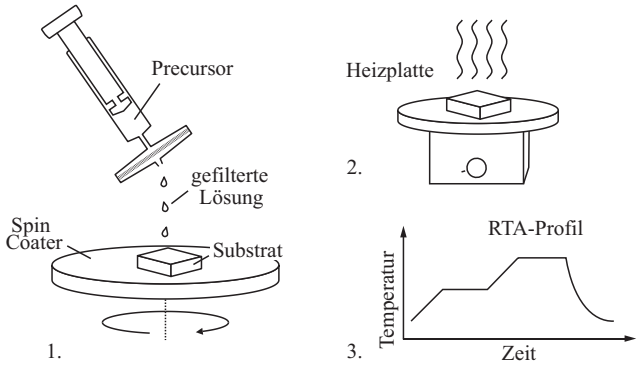


Abb. 3.5: Chemical Solution Deposition: 1. Aufschleudern (Spin Coating), 2. Trocknung und Pyrolyseschritte, 3. Ausheizen (Rapid Thermal Annealing, RTA)

nischen Hochschule (RWTH) in Aachen zur Verfügung gestellt worden. Zur Herstellung wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt. Eine sehr einfache Methode, polykristalline dünne Schichten herzustellen, ist das direkte Aufschleudern einer Lösung auf das Substrat mit anschließenden Ausheizphasen. Diese Technik wird als Chemical Solution Deposition (CSD) bezeichnet. Bei dem zweiten Verfahren werden die mittels eines gepulsten Lasers von einem Targetmaterial abgelösten Partikel auf einem Substrat abgeschieden. Mit dieser, als Laserstrahlverdampfung oder Pulsed Laser Deposition (PLD) bezeichneten Methode lassen sich epitaktische Schichten mit hoher Qualität herstellen. Die beiden Methoden und die damit hergestellten Proben sollen im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden.

Gepulste Laserabscheidung (Pulsed Laser Deposition)

Die Herstellung mit der gepulsten Laserabscheidung (PLD) bietet die Möglichkeit dünne Schichten eines Materials mit einer hohen Abscheidungsrate auf einem Substrat epitaktisch aufzutragen. Dieses Verfahren ist durch eine breite Variationsmöglichkeit bei fast allen seinen Prozessparametern sehr flexibel einsetzbar. Durch die Wahl des Targetmaterials, der Ablationsrate, des Prozessgases und dessen Partialdruck in der Prozesskammer sowie der Substrattemperatur können die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten gezielt gesteuert werden. Es ist dabei möglich, die einzelnen Prozessparameter über mehrere Größenordnungen hinweg zu variieren. Durch den Einsatz leistungsstarker Laser mit kurzen Pulsweiten können hohe Energiedichten erzielt werden. Dies ermöglicht es, das PLD-Verfahren an sehr vielen Targetmaterialien anzuwenden. Die Energie des gepulsten Laserstrahls wird im Target von Elektronen und Phononen absorbiert. Dabei werden Teile des Targetmaterials herausgeschlagen und durch die Laserpulse ionisiert. Sie bilden zwischen Substrat und Target ein Plasma, aus dem die Teilchen in Richtung des Substrats beschleunigt werden und sich auf dem Substrat abscheiden. Abbildung 3.4 zeigt die Funktionsweise der PLD-Kammer schematisch. Durch den Einsatz eines Prozessgases können

auch chemische Reaktionen des Trägermaterials hervorgerufen werden. Um laterale Diffusionsprozesse der Teilchen auf dem Substrat zu fördern, wird das Substrat beheizt und so ein epitaktisches Wachstum ermöglicht. Durch Variation der Laser-Pulszahl kann die Dicke der aufgetragenen Schichten gesteuert werden. Die Stöchiometrie des abgeschiedenen Materials ist durch das Target vorgegeben, sie verändert sich durch den Abscheideprozess nicht. Eine in-situ Überwachung des Schichtwachstums mit Hilfe von Ellipsometrie oder Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED) ermöglicht es, die Prozessparameter während des PLD-Prozesses zu kontrollieren. Ein mit diesen Methoden kombiniertes PLD-Verfahren erlaubt es, Schichten in hoher Qualität reproduzierbar herzustellen. Die vom Max-Planck-Institut zur Verfügung gestellten epitaktischen Proben wurden jedoch nicht mit dieser in-situ Methode hergestellt. Die laterale Defektstruktur dieser Proben kann daher starken Schwankungen unterliegen. Darüber hinaus weisen Proben, die mit der PLD-Methode hergestellt wurden, eine sehr hohe Leitfähigkeit auf. Aus diesem Grund sind sie trotz ihrer hohen Qualität im Gitteraufbau keine geeigneten Kondensatorstrukturen für die Untersuchung im Schwingkreis.

Im Gegensatz zu polykristallinen ferroelektrischen Schichten sind die epitaktisch hergestellten dünnen Filme unmittelbar nach ihrer Fertigstellung durch die Klemmung am Substrat bereits polarisiert. Die Orientierung hängt dabei von den Gitterparametern des PZT-Films und des Substrates ab. Für die verschiedenen PZT-Zusammensetzungen gelten leicht unterschiedliche Gitterparameter. Entscheidend ist die Gitterkonstante parallel zur Substratoberfläche. Sie beträgt für die hier verwendeten PZT-Zusammensetzungen $PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ 0,400 nm bzw. 0,395 nm für $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$.[66;67] Die Schichten müssen für dielektrische Messungen mit Elektroden versehen werden. Als Rückelektrode ist dazu $SrRuO_3$ (SRO) in pseudokubischer Struktur mit einer Gitterkonstante von 0,396 nm verwendet worden.[68] Als Substrat für die epitaktische Schicht wurde $SrTiO_3$ (STO) mit einem Gitterparameter von 0,390 nm eingesetzt. Somit kann eine geringe Gitterfehlanpassung mit der PZT-Schicht gewährleistet werden. Diese wächst dadurch bevorzugt so auf dem Substrat auf, dass die a-Achse des PZT-Gitters in der Filmebene liegt. Dadurch steht die c-Achse senkrecht auf der Filmebene. Entlang dieser Achse nimmt auch die spontane Polarisation hohe Werte an. So lässt sich, durch gezielte mechanische Verspannung des dünnen Films, eine wichtige Voraussetzung für deren potentielle Anwendung als Speichermedien schaffen. Ein weiterer Vorteil der $SrRuO_3$-Elektrode ist ihre Durchlässigkeit für Sauerstoff. Das bekannte Problem der Akkumulation von Sauerstoffleerstellen und der damit verbundenen elektrischen Abschirmung des Ferroelektrikums kann somit vermieden werden. Für den elektrischen Kontakt auf der Oberseite sind auf die PZT-Schicht Platinelektroden aufgedampft.

Chemische Lösungsabscheidung (Chemical Solution Deposition)

Bei dieser Herstellungsmethode liegt das ferroelektrische Material in einer Lösung vor und kann durch einen Filter auf das Substrat geträufelt werden. Dieses ist dazu auf einem Drehteller befestigt, der durch Rotation ($\approx 2500\,\mathrm{min}^{-1}$) die Lösung gleichmäßig zu einem dünnen Film verteilt (spin coating). Anschließend wird der Substrat-Wafer kurzzeitig auf einer Heizplatte bei Temperaturen um die 160°C getrocknet. Auf einer zweiten Heizplatte werden unmittelbar nach dem Trocknen die organischen Komponenten des Lösungsmittels durch Pyrolyse bei ca. 350°C entfernt. Die gewünschte Schichtdicke kann durch wiederholtes Benetzen mit der Precursor-Lösung erhöht werden. Über die Rotationsgeschwindigkeit des Drehtellers, die Verdünnung des Precursors und der Anzahl der einzelnen Benetzungsschritte kann die zu erwartende Schichtdicke aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden. Der Film liegt danach in einer amorphen Struktur vor und muss kristallisiert werden. Die dazu nötige Ausheilphase erfolgt in einem Ofen unter Sauerstoffzufuhr. In diesem Schritt kann die Probe entweder einem konventionellen Ausheilprofil (conventional thermal annealing oder auch conventional furnace annealing, CTA) ausgesetzt werden, oder durch ein abgestuftes Temperaturprofil mit steilen Temperaturanstiegen (rapid thermal annealing, RTA). Bei der konventionellen Methode wird die Probe im vorgeheizten Ofen bei hohen Temperaturen (500°C bis 700°C) für eine bestimmte Zeit gehalten und danach entfernt.[69] Bei der RTA-Methode wird die Probe von Zimmertemperatur auf eine Zwischenstufe bei ca. 550°C mit einer Rampenrate von 25°C/s erhitzt und bei dieser Temperatur für wenige Minuten gehalten. Anschließend erfolgt ein Temperaturanstieg mit der gleichen Rate auf die endgültige Ausheiltemperatur von 600°C bis 750°C. Bei dieser Temperatur verbleibt die Probe unter Sauerstoffatmosphäre für etwa 5 min im Ofen und wird danach auf Zimmertemperatur abgekühlt. Mit diesem Verfahren kann die Kristallinität des dünnen Films genauer beeinflusst werden. Außerdem werden durch die rasche Kristallisation Diffusionsprozesse an der Grenzfläche weitestgehend unterdrückt.[70] Dies wäre sonst nur durch den Einbau von Zwischenschichten möglich, die jedoch die elektrischen Eigenschaften der Schichtstruktur verschlechtern und die Anzahl der an den Grenzflächen auftretenden Trapzustände vergrößern würden.

In Abbildung 3.5 ist die Abfolge der einzelnen Schritte der chemischen Lösungsabscheidung skizziert. Eine genaue Bestimmung der Dicke des endgültigen Films ist z.B. mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an der vollständig auskristallisierten Probe möglich. In Abbildung 3.6 ist die TEM-Aufnahme einer Bismut-Titanat/Silizium-Schichtstruktur gezeigt. Die Kristallinität des Films kann mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD) bestimmt werden.

Bei Verwendung eines platinierten Silizium-Wafers als Substrat kann der Rückkontakt durch mechanisches Abtragen der PZT Schicht am Rand der Probe freigelegt werden. Die untere

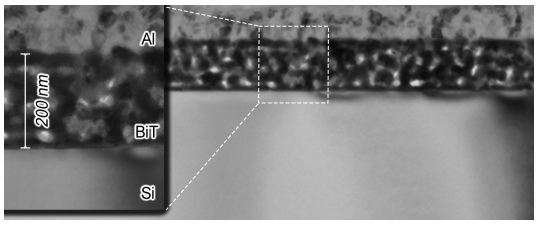


Abb. 3.6: TEM-Aufnahme einer polykristallinen Al/Bismut-Titanat/Silizium-Schichtstruktur, hergestellt mit chemischer Lösungsabscheidung. (Quelle: MPI) [71]

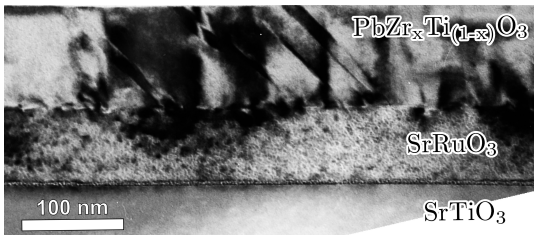


Abb. 3.7: TEM-Aufnahme einer MFM-Struktur ($Pt/PZT/SrRuO_3/SrTiO_3$), mit epitaktischer Schicht. (Quelle: MPI) [71]

Elektrode wird mit Leitsilber elektrisch verbunden. Zur Herstellung der polykristallinen Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen wird die Rückseite des Silizium-Wafers gereinigt und die gesamte Fläche mit Aluminium bedampft. Als obere Elektrode wird eine dünne Metallschicht durch eine Bedampfungsmaske aufgetragen. Dieser letzte Schritt ist identisch für alle Proben und unabhängig vom Herstellungsverfahren. Zur Messung wird die obere Elektrode mit Hilfe eines Mikropositionierers mit einer Wolframnadel kontaktiert.

4 Ergebnisse

4.1 Messung nichtlinearer dielektrischer Eigenschaften

Die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften einer Auswahl verschiedener ferroelektrischer Strukturen sollen im Folgenden gegenübergestellt werden. Den Ausgangspunkt der Arbeit bildet das komplexe nichtlineare Verhalten einer Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur im Schwingkreis. Daran konnte bei stroboskopischen Zeitreihenanalysen eine Torusverdopplung beobachtet werden (Abb. 1.1). Dieses besondere Verhalten besser zu verstehen und dessen Ursprung zu klären war einer der Beweggründe der Arbeit. Die daraus abgeleiteten Fragestellungen beziehen sich auch allgemeiner auf die nichtlinearen Effekte an ferroelektrischen dünnen Schichten und Heterostrukturen. Die Auswahl der Proben soll schrittweise auf den Fall der Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur hinführen um so eine Beziehung zwischen der Probenstruktur und dem beobachteten Verhalten im Schwingkreis herstellen zu können.

Am Serienschwingkreis mit der ferroelektrischen Struktur als Kapazität kann qualitativ deren Nichtlinearität bestimmt werden. Sie zeigt sich unter anderem durch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz bei steigender Anregungsspannung in einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik (siehe Kapitel 2.4). Die Empfindlichkeit dieser Methode soll dabei untersucht und den üblicheren Messverfahren, wie der Kapazitäts-Spannungsmessung oder der Impedanzanalyse gegenübergestellt werden. Eine Amplituden-Frequenz-Charakteristik kann prinzipiell auch an höheren Harmonischen gemessen werden. Am Lock-In Voltmeter ist dazu das entsprechende Vielfache der Sendefrequenz auszuwählen. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen beschränken sich aber auf die Messung der Verschiebung der Primärresonanz. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, können im Lock-In-Verfahren, bei Variation der Sendefrequenz, auch harmonische Signale mitgemessen werden. Das Auftreten von Sub- und Superharmonischen der Resonanzfrequenz in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik steht nicht im Widerspruch zum Lock-In-Prinzip, nach dem nur die Anteile, die exakt mit der Sende- bzw. Referenzfrequenz übereinstimmen, erfasst werden (siehe Kap. 3.2).

Eine einfache Erklärung hinsichtlich der Verschiebung der Resonanz kann basierend auf der ferroelektrischen Hysterese angeführt werden. Dies wird in diesem Kapitel näher erläutert. Eine Interpretation aller zusätzlich in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik enthaltenen Informationen ist nur sehr schwer durchführbar. Eine Möglichkeit bestünde im Vergleich

der Messergebnisse mit numerischen Simulationen. Einige dahingehende Ansätze werden im Kapitel 4.2 beschrieben.

In diesem Kapitel wird einleitend die Amplituden-Frequenz-Charakteristik eines Triglycinsulfat-Kristalls vorgestellt. Im Vergleich dazu werden anschließend die Ergebnisse der Amplituden-Frequenz- und Kapazitäts-Spannungsmessungen von Schichtstrukturen mit ferroelektrischen dünnen Filmen und MOS-Kondensatoren gezeigt. An letzteren konnten schließlich auch Hinweise zum Entstehen der Torusverdopplung gefunden werden. Die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen sowie die daran beobachtete Torusform sind Gegenstand des letzten Abschnitts in diesem Kapitel. Verschiedene Möglichkeiten zur Beschreibung und Analyse der experimentellen Befunde werden dazu anhand der Messergebnisse erläutert.

4.1.1 Triglycinsulfat-Einkristall

Bei dieser Probe handelt es sich um einen ca. 0,5 mm dicken Plattenkondensator aus Triglycinsulfat (TGS) mit Goldelektroden von ca. 5 mm Kantenlänge. Die Charakteristik dieser dicken Schicht (ferroelektrisches Bulkmaterial) ist hier zum Vergleich mit den untersuchten dünnen Filmen aufgeführt. Trotz seiner komplizierten Struktur dominiert der ferroelektrische Charakter von TGS das dielektrische Verhalten. Es besitzt in der ferroelektrischen Phase nur eine polare Achse und der Ursprung der Ferroelektrizität ist vom Ordnungs/Unordnungs-Typ. Der Übergang von der ferroelektrischen Phase, unterhalb der Curie-Temperatur von ca. 49°C, in die paraelektrische Phase ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Durch den experimentell einfach zu erreichenden Phasenübergang ist es leicht möglich, Messungen der Amplituden-Frequenz-Charakteristik sowohl für den ferroelektrischen als auch für den paraelektrischen Fall durchzuführen.

Die in Abbildung 4.1 gezeigten Charakteristiken sind jeweils ca. 1°C unter- bzw. oberhalb der Phasenumwandlung gemessen. Es wird deutlich, wie der Übergang von der ferroelektrischen in die paraelektrische Phase die Richtung der Frequenzverschiebung ändert. Diese Richtungsänderung folgt aus der Änderung der Potentialfunktion des Schwingkreises am Phasenumwandlungspunkt. In der ferroelektrischen Phase verschieben sich die Resonanzfrequenzen bei steigender Anregungsamplitude zu niedrigeren Werten. Eine solche Verschiebung tritt auf, wenn das Potential in der Umgebung des Schwingungsmittelpunktes bzw. des Gleichgewichtswerts der Schwingung asymmetrisch ist. In der ferroelektrischen Phase entspricht dies dem asymmetrischen Verlauf der Hysterese nahe der remanenten Polarisation. Aus der Landau-Theorie folgt diese Asymmetrie unmittelbar durch das thermodynamische Doppelmuldenpotential. Eine Schwingung im anharmonischen Potential einer der Mulden lässt sich als Duffingsche Differentialgleichung ausdrücken[3;6] und mit Hilfe von Störungsrechnungen[20;58;72] lösen. Eine solche Lösung stellt jedoch nur eine grobe

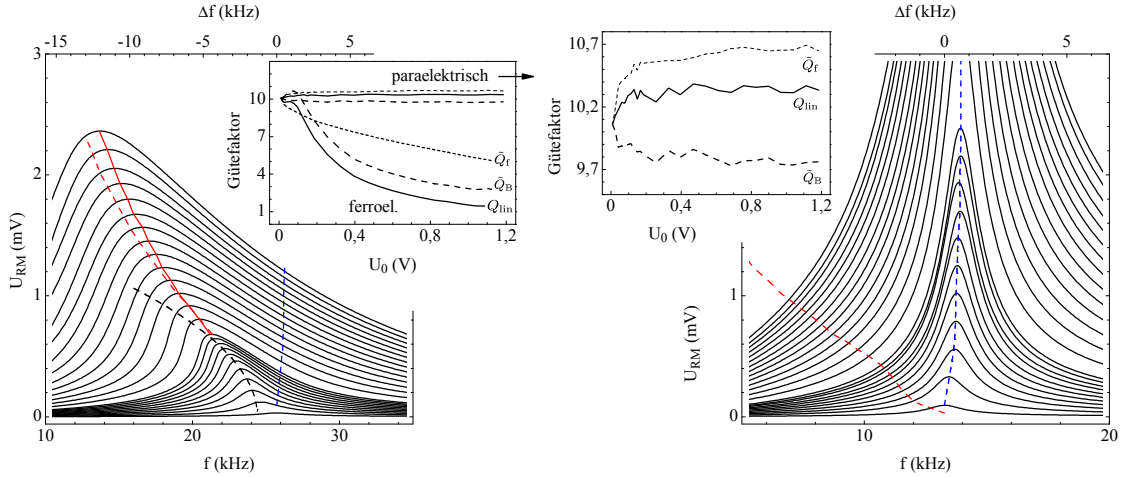


Abb. 4.1: Links: Amplituden-Frequenz-Charakteristik von TGS in der ferroelektrischen Phase. Die schwarze Strichlinie gibt den Verlauf einer Skelettkurve nach Gl. (2.16) wieder. Rechts: Messung oberhalb der Phasenumwandlung. Zum Vergleich sind die Skelettkurven jeweils für beide Fälle eingezeichnet. Zusätzlich sind die Schwingkreisgüte Q_{lin} sowie die Größen $\tilde{Q}_{\mathrm{f}}$ und $\tilde{Q}_{\mathrm{B}}$ (Anteil am Güteverlauf durch Frequenzverschiebung und Verbreiterung der Resonanzkurve) dargestellt.

Näherung dar und gilt in einem begrenzten Bereich in der Nähe des Minimums einer Potentialmulde bzw. der remanenten Polarisation. Durch die schrittweise Erhöhung der Anregungsspannung bei der Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik kommt es zu immer stärkeren Abweichungen vom vorhergesagten Verhalten. Der Gültigkeitsbereich ist endgültig verlassen, wenn die Schwingung über das gesamte Doppelmuldenpotential erfolgt. Entsprechende Amplituden-Frequenz-Charakteristiken sind in diesem Fall bestenfalls experimentell oder durch numerische Simulation bestimmbar, da die analytischen Methoden der Störungsrechnung hier versagen.

Würde eine solche Simulation weiter auf Grundlage des LANDAU-Modells, d.h. unter Annahme eines Doppelmuldenpotentials durchgeführt, wären die dynamischen Effekte an einer realen Hysterese noch immer nicht hinreichend berücksichtigt. Eine schrittweise wachsende Amplitude der Anregung überstreicht auf einer Hysterese immer größere Bereiche in der Umgebung der remanenten Polarisation, ändert aber gleichzeitig deren Form. Leichter umschaltbare Domänen können ihre Polarisationsrichtung bereits umklappen und führen zu kleineren Hystereseschleifen. In diesem Fall hat auch die Frequenz der Anregung einen Einfluss auf die Form des durchfahrenen Abschnitts auf der Hysterese. Für die Amplituden-Frequenz-Charakteristik eines Schwingkreises bedeutet der ferroelektrische Probenkondensator somit eine sich nichtlinear mit der Anregungsamplitude und -frequenz ändernde Kapazität. Anders ausgedrückt stellt sich am Plattenkondensator der Probe in Abhängigkeit von Spannung und Frequenz eine Permittivität ein, die dem „effektiven“ Anstieg des so abgetasteten Bereichs auf der Hysterese entspricht. Dynamische Prozesse

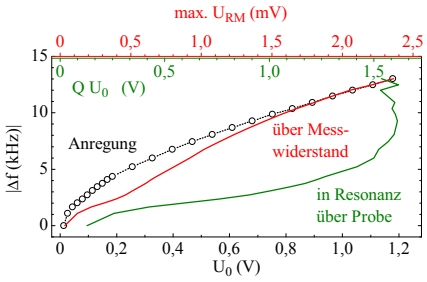


Abb. 4.2: Betrag der Frequenzverschiebung $|\Delta f|$ in Abhängigkeit von der Anregungsspannung U_0 (schwarz), der maximal gemessenen Amplitude U_{RM} (rot) und der güteüberhöhten Spannung an der Probe $Q\,U_0$ in der ferroelektrischen Phase.

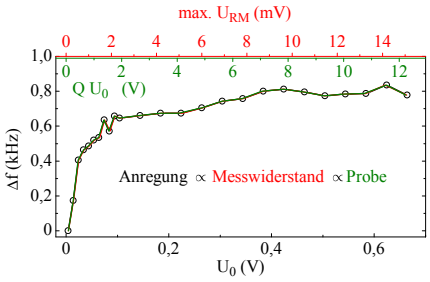


Abb. 4.3: Gleiche Darstellung wie links aber in paraelektrischer Phase. Die Achsen für U_{RM} und $Q\,U_0$ sind linear an der von U_0 skaliert. Die Güte des Schwingkreises blieb während der Messung konstant ($Q \approx 10$).

wie die Keimbildung und die Geschwindigkeit, mit der sich die Domänenwände im Kristall ausbreiten, gehen so in den Verlauf der Amplituden-Frequenz-Charakteristik mit ein. Bei ferroelektrischen dünnen Schichten führt eine länger anhaltende, hohe Belastung häufig zu Ermüdungserscheinungen, dem Aufprägen einer Vorzugsrichtung der Polarisation oder gar zur Zerstörung des ferroelektrischen Films. Solche Effekte sind dann der Charakteristik überlagert und erschweren deren Interpretation zusätzlich. Andererseits reagiert die Resonanzfrequenz des Schwingkreises sehr empfindlich auch auf geringe Veränderungen der Kapazität. Es liegt daher nahe, den möglichen Einsatz der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zur Untersuchung ebendieser Effekte (fatigue, imprint, retention loss) zu prüfen. Als problematisch erweist sich dabei vor allem die Bestimmung der maximal anliegenden Probenspannung in der Resonanz.

Die links in Abbildung 4.1 gezeigte Verschiebung der Resonanzfrequenz hin zu niedrigeren Werten wird auch als weiche Nichtlinearität bezeichnet. Im Gegensatz dazu verschiebt eine Nichtlinearität mit harter Charakteristik die Resonanzfrequenz zu höheren Werten (Abb. 4.1 rechts). Die analytische Näherungslösung einer aus der Landau-Theorie abgeleiteten Amplituden-Frequenz-Charakteristik des Duffing-Oszillators sagt qualitativ die in der Abbildung gezeigten Resonanzverschiebungen voraus (siehe Kapitel 2.4). Der dabei beobachtbare Verlauf der Skelettkurve kann jedoch nicht vollständig anhand von Gl. (2.16), d.h. der Lösung mit der Methode der verschiedenen Zeitskalen, beschrieben werden. Diese Lösung führt auf einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Amplitude der angeregten Schwingung und der Verschiebung der Resonanzfrequenz ($\Delta f \propto U_{\mathrm{RM}}^2$). Eine dementsprechende Skelettkurve ist in Abbildung 4.1 als schwarze Strichlinie angegeben. Bis zu einer Anregungsspannung von ca. 200 mV lässt sie sich mit dem experimentell beobachteten Verlauf in Übereinstimmung bringen, da in diesem Bereich eine dem Modell entsprechende Krümmung der Skelettkurve vorliegt. Für alle darüber hinaus gehenden An-

regungsamplituden kommt es zu einer immer stärker werdenden Abweichung zu Gl. (2.16), da sich die Krümmung der experimentell bestimmten Skelettkurve umkehrt.

Bei der Darstellung der Skelettkurve einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik wird der Maximalwert der Spannung über dem Messwiderstand U_{RM} gegen die Frequenz aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass zwischen der Anregungsspannung U_0 und der Amplitude der angeregten Schwingung U_{Pr} und dem stromproportionalen Anteil an U_{RM} eine lineare Proportionalität vorausgesetzt wird. Dies gilt im Allgemeinen nur für den linearen Schwingkreis, d.h. für den Fall, dass die Güte unabhängig von der Amplitude der Anregungsspannung ist. Für eine lineare Resonanzkurve berechnet sich der Gütefaktor aus der Lage der Resonanzfrequenz, geteilt durch die Differenz der beiden Frequenzen beim $1/\sqrt{2}$-fachen des Amplitudenwertes in der Resonanz. Diese Frequenzen ergeben sich auch aus den Phasenverschiebungen bei $\varphi = \pm 45°$. Für den linearen Gütefaktor Q_{lin} gilt demnach:

$$Q_{\mathrm{lin}} = \frac{f_{\mathrm{res}}}{f_{-45°} - f_{+45°}}.$$

Abbildung 4.2 zeigt die Abweichung der maximalen Amplitude am Messwiderstand U_{RM} von der Anregungsspannung U_0 für die ferroelektrische Phase. Zusätzlich ist die durch die (lineare) Güte Q_{lin} überhöhte Spannung an der Probe in der Resonanz $U_{\mathrm{Pr}} = Q_{\mathrm{lin}}\, U_0$ dargestellt. Die jeweiligen Skalen wurden dazu am Maximalwert von $U_0(\Delta f)$ normiert. Aufgrund der Verformung der Resonanzkurve bei höheren Spannungen ist offensichtlich, dass die Größe Q_{lin} nur für sehr kleine Amplituden der Anregung noch als Gütefaktor angesehen werden kann. Die Bedeutung dieser Größe bei höheren Anregungsspannungen soll in den folgenden Abschnitten noch näher erläutert werden.

Anhand von Abbildung 4.2 wird ersichtlich, dass ein quadratischer Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenzverschiebung und Anregungsspannung in der ferroelektrischen Phase nicht vorliegt. Die zum Modell passende Krümmung der Kurve ist lediglich für einen kleinen Bereich im Verlauf der Spannung am Messwiderstand U_{RM} gegeben (schwarze Skelettkurve in Abb. 4.1). Zwischen der Anregungsspannung U_0, der Probenspannung U_{Pr} und der gemessenen Spannung U_{RM} besteht keine lineare Proportionalität. Bei der Berechnung der Probenspannung ist dies offensichtlich auf die Verwendung des Gütefaktors Q_{lin} zurückzuführen. Beim Schwingkreis mit ferroelektrischen Probenkondensator sinkt dieser Faktor mit steigenden Anregungsspannungen stark ab. Im Fall der paraelektrischen Probe bleibt diese Größe nahezu konstant (Abb. 4.1). Dementsprechend folgt für die in Abbildung 4.3 gezeigte Auswertung der Frequenzantworten oberhalb der Phasenumwandlung eine direkte Proportionalität der drei Spannungen.

Der Rückgang des Gütefaktors im Schwingkreis mit ferroelektrischem Probenkondensator wird sowohl durch die Verschiebung der Resonanzfrequenz f_{res} hin zu kleineren Werten

verursacht, als auch durch Vergrößerung des als Bandbreite bezeichneten Frequenzabstandes $B = f_{-45^\circ} - f_{+45^\circ}$. Um beide Effekte voneinander zu trennen, können zunächst zwei Hilfsgrößen berechnet werden, die sich jeweils auf die Lage der Resonanzfrequenz ($\tilde{Q}_\mathrm{f}$) bzw. auf die Breite ($\tilde{Q}_\mathrm{B}$) der linearen Resonanzkurve ($U_0 = 7\,\mathrm{mV}$) beziehen:

$$\tilde{Q}_\mathrm{f} = \frac{f_\mathrm{res}\big|_{U_0=7\mathrm{mV}}}{f_{-45^\circ} - f_{+45^\circ}}, \qquad \tilde{Q}_\mathrm{B} = \frac{f_\mathrm{res}}{(f_{-45^\circ} - f_{+45^\circ})\big|_{U_0=7\mathrm{mV}}}.$$

Die Frequenzen $f_{\pm 45^\circ}$ werden dabei, ebenso wie die Resonanzfrequenz f_res, aus den entsprechenden Messwerten des Phasenwinkels bei $\pm 45^\circ$ und 0° ermittelt. Im linken Teil der Abbildung 4.1 sind die Skelettkurven, die sich aus der Amplituden- und Phasenmessung ergeben, gezeigt. Dabei kommt es zu leicht abweichenden Verläufen, je nachdem ob die Skelettkurve aus den Amplitudenmaxima (durchgezogene rote Linie) oder den Phasenlagen bei 0° (rote Strichlinie) bestimmt wird. Für die im Folgenden gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken werden einheitlich die Messdaten des Phasenwinkels zur Auswertung herangezogen. Im nächsten Abschnitt wird auf die Abweichung beider Methoden und die Bestimmung der maximalen Probenspannung in der Resonanz genauer eingegangen.

Ein Ansteigen des Anteils der Verluste im Schwingkreis entspricht einer Vergrößerung des Frequenzabstandes ($f_{-45^\circ} - f_{+45^\circ}$). Die Größe $\tilde{Q}_\mathrm{B}$ gibt somit den Anteil der Änderung der Schwingkreisgüte unter der Annahme einer festen (linearen) Resonanzfrequenz an. Dagegen entspricht die Größe Q_f nur dem Anteil, der sich aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz bei konstanter Bandbreite ergibt. Beide Größen beziehen sich auf die lineare Resonanzkurve mit der Güte Q_lin. Durch die Aufteilung können die Auswirkungen der Frequenzverschiebungen auf die ermittelten Gütefaktoren veranschaulicht werden. Dazu sind in Abbildung 4.1 die Größen Q_lin, $\tilde{Q}_\mathrm{f}$ und $\tilde{Q}_\mathrm{B}$ gegen die Anregungsspannung aufgetragen. Es zeigt sich, dass in der ferroelektrischen Phase sowohl die Frequenzverschiebung zu niedrigeren Werten als auch die Aufweitung der Resonanzkurve gleichermaßen zur (scheinbaren) Verringerung des Gütefaktors beitragen. Dabei sinkt die Bandbreite bis zu einer Anregungsspannung von 100 mV zunächst leicht ab (Anstieg von $\tilde{Q}_\mathrm{B}$), während $\tilde{Q}_\mathrm{f}$ annähernd linear mit steigender Anregungsspannung abfällt. Ab einer Anregungsspannung von 100 mV steigt der Frequenzabstand stark an. Der Wert der Größe $\tilde{Q}_\mathrm{B}$ sinkt dementsprechend und nähert sich asymptotisch einem Überhöhungsfaktor von ca. 3 an.

Die beschriebene Veränderung der Güte hängt in der ferroelektrischen Phase eng mit dem Einsetzen von Umschaltprozessen, dem Ausprägen der Hysterese und der damit verbundenen Änderung der Dämpfung zusammen. Da diese Anteile in der paraelektrischen Phase nicht auftreten können, ist ein qualitativ unterschiedlicher Verlauf der Schwingkreisgüte zu erwarten. In diesem Fall ist auch der Betrag der Frequenzverschiebung sehr viel geringer. Anhand der in Abbildung 4.1 dargestellten Verläufe der Größen Q_lin, $\tilde{Q}_\mathrm{f}$ und $\tilde{Q}_\mathrm{B}$ wird

der Unterschied zum ferroelektrischen Probenkondensator besonders deutlich. Die Anteile aus Frequenzverschiebung und Bandbreite sind zudem leicht gegenläufig, wodurch der Wert des Gütefaktors Q_{lin} nahezu konstant bleibt. Ein quadratischer Zusammenhang der Spannungen U_{RM}, U_{Pr} bzw. U_0 und der Frequenzverschiebung Δf , wie er durch Gl. (2.16) vorausgesagt wird, kann im paraelektrischen TGS dennoch nicht beobachtet werden. Die auftretende Krümmung der Skelettkurve ist zum Teil entgegengesetzt zur theoretisch erwarteten.

Diese Versuche zeigen, dass bereits beim ferroelektrischen Bulkmaterial eine Abweichung des nichtlinearen Verhaltens von den theoretischen Vorhersagen auftritt. Vor allem für höhere Anregungsamplituden erweist sich die Modellvorstellung des ferroelektrischen Verhaltens auf Grundlage eines Doppelmuldenpotentials als nicht zutreffend. Die zugrunde gelegte Potentialform stellt eine Näherung für eine vollständig ausgeprägte ferroelektrische Hysterese dar. Der Übergang von sehr kleinen zu größeren Anregungsamplituden verändert diese Hysterese und damit auch die Form des Potentials der Schwingung. Die sich damit verändernde Dämpfung muss ebenfalls als eine nichtlineare Funktion in Abhängigkeit von der Amplitude der angeregten Schwingung in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden. Weitere Methoden zur Bestimmung der tatsächlichen Amplitude am Probenkondensator in der Resonanz sollen im Folgenden anhand weiterer Messungen diskutiert werden.

Mit dem eingesetzten Messverfahren können maximale Anregungsspannungen von ca. 10 Volt (RMS) zur Aufnahme von Resonanzkurven angelegt werden. Im TGS-Probenkristall mit einer Dicke von ca. 0,5 mm ergibt sich demnach außerhalb der Resonanz eine maximale Feldstärke von 200 V/cm. Beim Erreichen der Resonanz führen jedoch Anregungsspannungen deutlich unterhalb von 10 V bereits zur Zerstörung der Probe. Insgesamt liegt die maximal anwendbare Feldstärke bei der Messung von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken in der ferroelektrischen Phase weit unterhalb der für TGS typischen Koerzitivfeldstärke [14] von ca. 300 V/cm. In den etwa 100 nm dicken ferroelektrischen MFM-Schichtstrukturen sind sehr viel höhere Feldstärken erreichbar. Daher ist in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik der Dünnschichtstrukturen ein Übergang vom rein dielektrischen Verhalten bis zum massiven Einfluss von Umschaltprozessen zu erwarten. Bei den dabei auftretenden Frequenzantworten sind auch nicht eingeschwungene oder sogar chaotische Zustände des Systems möglich.

4.1.2 Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen mit Bleizirkonat-Titanat

Zur Untersuchung dünner Schichten standen Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen mit Bleizirkonat-Titanat ($Pb(ZrTi)O_3$, PZT) als Ferroelektrikum zur Verfügung. Einige Eigenschaften von PZT sind im Kapitel 2.2 näher beschrieben. Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen sind an drei Proben mit unterschiedlichem Zr/Ti-Verhältnis durchge-

führt worden. Zwei Proben stammen aus einer Arbeitsgruppe des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle (MPI). Eine weitere Probe wurde von einer Arbeitsgruppe der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH) zur Verfügung gestellt. Da diese Proben nicht explizit für die hier beschriebenen Untersuchungen hergestellt wurden, sondern aus Beständen der jeweiligen Arbeitsgruppen stammen, konnte keine durchgängige Systematik hinsichtlich ihrer Beschaffenheit gewährleistet werden. Die wichtigsten Merkmale und Unterschiede der im Folgenden betrachteten MFM-Strukturen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die beiden Proben mit der Zusammensetzung $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ und $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (PZT40/60 und PZT20/80) wurden am MPI in Halle mittels gepulster Laserabscheidung (Pulsed Laser Deposition, PLD) hergestellt. Die Probe mit der Zusammensetzung $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ (PZT30/70) wurde an der RWTH-Aachen durch Aufschleudern einer PZT-Lösung hergestellt (Chemical Solution Deposition, CSD). Diese Probe ist im Unterschied zu den epitaktischen PZT20/80- und PZT40/60-Schichten polykristallin. Genauere Angaben zu Aufbau und Herstellung dieser Proben sind im Kapitel 3.4 aufgeführt.

Anders als beim TGS ist eine Phasenumwandlung durch Temperaturerhöhung auf 400 °C bis 460 °C messtechnisch nicht mehr realisierbar. Die PZT-Schichten liegen stets in der tetragonalen Gitterstruktur vor und sind ferroelektrisch (Abb. 2.5). Nach dem im vorigen Abschnitt erläuterten Verhalten eines ferroelektrischen Materials im Schwingkreis ist für Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen eine weiche Charakteristik zu erwarten. Inwiefern dies für die nanoskopischen dünnen Schichten zutrifft, soll im Folgenden gezeigt werden. Dazu werden zunächst die Ergebnisse der an der polykristallinen PZT30/70-Probe gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken erläutert. Anhand dieser Messungen sollen auch spezielle Probleme bei der Auswertung und Interpretation dieser Messergebnisse erörtert werden.

Amplituden-Frequenz-Charakteristik der polykristallinen PZT-Dünnschicht

Abbildung 4.4 zeigt eine typische Amplituden-Frequenz-Charakteristik wie sie an der polykristallinen PZT30/70-Probe gemessen werden kann. Wenn nicht anders gekennzeichnet, sind die Resonanzkurven stets mit ansteigender Frequenz aufgenommen. Im Gegensatz zur ferroelektrischen TGS-Probe kommt es bei der PZT-Dünnschicht zu einer klaren Unterteilung der nichtlinearen Charakteristik in zwei Bereiche (oberhalb bzw. unterhalb der blauen Strichlinie in Abb. 4.4). Um deren Verlauf besser unterscheiden zu können, sind die zugehörigen Resonanzkurven in Abbildung 4.4 unterschiedlich stark eingezeichnet. Der untere Teil zeigt deutlich eine weiche Charakteristik, mit einer Verschiebung der Resonanz von etwa 4 kHz zu niedrigeren Frequenzen. Im oberen Teil der Amplituden-Frequenz-Charakteristik setzt sich die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen zunächst fort. Es kommt zu einem Amplitudensprung bei ca. 4,5 kHz. Mit weiter ansteigender Amplitude

Bezeichnung	PZT40/60	PZT30/70	PZT20/80
Herstellungs-verfahren	PLD (MPI Halle)	CSD (RWTH Aachen)	PLD (MPI Halle)
Schichtdicke	ca. 90 nm	ca. 100 nm	ca. 90 nm
Elektroden-fläche	0,0189 mm^2	0,125 mm^2 - 0,0025 mm^2	0.0174 mm^2
Koerzitiv-feldstärke	$\approx$ 100 kV/cm		

Tab. 4.1: Übersicht der Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen mit PZT.

kehrt sich die Richtung der Resonanzverschiebung schließlich um und zeigt bei etwa 6 kHz einen zweiten Sprung bei harter Charakteristik.

In der Literatur werden vergleichbare experimentelle Befunde, mit Sprungerscheinung in beiden Verschiebungsrichtungen, nur selten erwähnt. Beispielsweise konnte ein solches Verhalten an einem System beobachtet worden, welches als nichtlineares Element ein SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Magnetometer enthält.[73]

Zunächst liegt die Vermutung nahe, dass der Wechsel von der weichen zur harten Charakteristik mit dem Erreichen der Koerzitivfeldstärke der Schichten von ca. 100 kV/cm zusammenhängt. Die Koerzitivfeldstärke dieser Probe ist durch eine Kapazitäts-Spannungsmessung bestimmt worden, welche in Abbildung 4.7b gezeigt ist. Da alle MFM-Proben in etwa die gleichen Schichtdicken aufweisen, gilt der Wert von $E_C = 100\,\mathrm{kV/cm}$ auch für die, im nächsten Abschnitt gezeigten, epitaktischen PZT-Proben. Um die Feldstärke an der Probe zu bestimmen, muss die darüber abfallende Spannung aus der Resonanzkurve ermittelt werden. Im linearen Schwingkreis entspricht die Spannung, die in der Resonanz am Probenkondensator anliegt, der Anregungsspannung multipliziert mit dem Gütefaktor. Wie bereits im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, gilt dieser Zusammenhang bei einem stark nichtlinearen Schwingkreis nicht mehr. Die Güteüberhöhung lässt sich damit nicht für die gesamte Amplituden-Frequenz-Charakteristik genau bestimmen. In Abbildung 4.4 ist der Verlauf der aus den Amplituden- und Phasenmessungen bestimmten Gütefaktoren mit angegeben. Eine direkte Berechnung der Güte aus den gemessenen Resonanzkurven erfolgt über die Frequenzen, bei denen die Spannung am Messwiderstand U_{RM} auf das $1/\sqrt{2}$-fache ihres Maximalwertes in der Resonanz abgefallen ist. Dies entspricht dem 3 dB-Abfall bei logarithmischer Darstellung der Resonanzkurve. Eine äquivalente Möglichkeit zur Bestimmung der Güte bieten die Frequenzen bei den Phasenlagen 0° und $\pm\,45°$. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.4 die Ergebnisse beider Methoden angegeben. Die so bestimmten Gütefaktoren werden sehr stark von der Verformung der Resonanzkurven verfälscht. Die Amplituden- und Phasenkurven weisen mit steigender Anregungsspannung immer stärkere Asymmetrien auf und erschweren so die Bestimmung der maximalen Amplitude an der Probe.

Schmidt und Tondl [72] beschreiben eine Methode, mit der nichtlineare Resonanzkurven auch für komplexere Dämpfungsterme berechnet werden können. Als Voraussetzung dafür muss jedoch ein analytischer Ausdruck für die Bewegungsgleichung bekannt sein. Davon ausgehend lassen sich Hilfskurven als Funktion des Phasenwinkels berechnen, deren gemeinsame Schnittpunkte die nichtlineare Resonanzkurve ergeben. Die Schnittpunkte bei den Phasenwinkeln von 45° und 0° entsprechen dabei den Punkten, welche auch bei einer linearen Resonanzkurve zur Berechnung der Güte herangezogen würden. Für eine Bewegungsgleichung in der Form von Gleichung (2.13) kann gezeigt werden, dass sich die Amplitude in der Resonanz auch bei höheren Anregungsamplituden und großen Resonanzverschiebungen annähernd bestimmen lässt. Am Beispiel zweier mittels dieser Methode berechneter Amplituden-Frequenz-Charakteristiken soll die Methode demonstriert werden.

Abbildung 4.6 zeigt links eine Amplituden-Frequenz-Charakteristik, welche unter der Annahme einer viskosen linearen Dämpfung in der Bewegungsgleichung berechnet wurde. Dies entspricht der Form von Gleichung (2.13) mit dem Dämpfungsterm $\mu\,\dot{x}$. In der kleineren, eingesetzten Abbildung ist die tatsächliche Amplitude in der Resonanz als durchgezogene Linie dargestellt. Wird die Güteüberhöhung unter Annahme einer linearen Resonanzkurve aus $Q_{\mathrm{lin}}\,U_0$ berechnet (mit $Q_{\mathrm{lin}} = f_{\mathrm{res}}/(f_{\mathrm{II}} - f_{\mathrm{I}})$), ergeben sich erwartungsgemäß bereits bei kleinen Anregungsamplituden sehr starke Abweichungen vom tatsächlichen Amplitudenmaximum (gepunktete Linie).

Eine der von Schmidt und Tondl [72] hergeleiteten Hilfskurven zur analytischen Berechnung von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken ist die einhüllende Kurve A_L. Sie ist in Abbildung 4.6 als Strichlinie eingetragen und beschreibt den Verlauf des Amplitudenmaximums einer Resonanzkurve in Abhängigkeit von der nichtlinearen Charakteristik. Dieser Zusammenhang gilt aber auch für eine lineare, unverschobene Resonanzkurve. Damit ist es möglich die Güteüberhöhung zunächst auf Grundlage einer als linear angenommenen Resonanzkurve, bei möglichst kleiner Anregungsamplitude zu berechnen und anschließend den Verlauf des Amplitudenmaximums entlang der Hilfskurve $A_L(U_0, f)\big|_{\phi=0°}$ zu berücksichtigen (siehe Abb. 4.6). Für den Fall der linear viskosen Reibung ($\mu\,\dot{x}$) in der Bewegungsgleichung, ergibt sich die in Abbildung 4.6 angegebene Beziehung zur Bestimmung der Amplitude $A(f_{\mathrm{res}})$ in der Resonanz (Strichlinie in der eingesetzten Abbildung mit $A(f_{\mathrm{res}}) = U_0\,Q_{\mathrm{lin}}\,f_{\mathrm{res}}^{\mathrm{lin}}/f_{\mathrm{res}}$). Je nachdem wie stark die Form der als linear angenommenen Resonanzkurve bereits durch die Nichtlinearität beeinflusst wurde, kommt es bei dieser Näherung zu leichten Abweichungen vom tatsächlichen Verlauf der Amplitudenmaxima.

Für eine komplexere Art der Dämpfung lässt sich ebenfalls eine Beziehung ableiten, mit der, ausgehend von den Eigenschaften einer nahezu linearen Resonanzkurve, weitere Resonanzamplituden der Amplituden-Frequenz-Charakteristik angenähert werden können. Im rechten Teil der Abbildung 4.6 ist dieser Fall am Beispiel einer viskosen (linear)

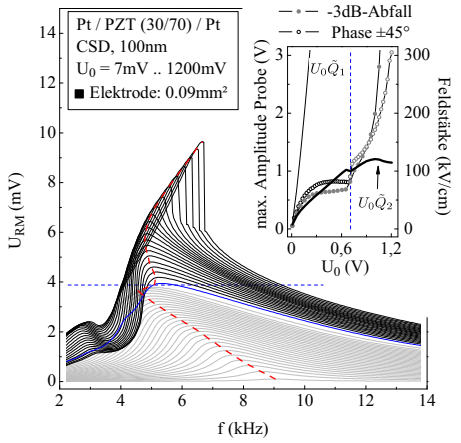


Abb. 4.4: Typische Amplituden-Frequenz-Charakteristik der PZT30/70-Probe bei erstmaliger Verwendung einer Elektrode.

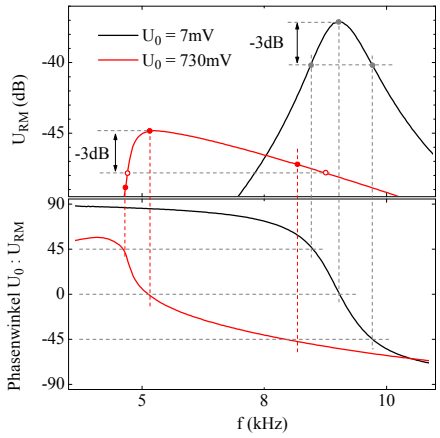


Abb. 4.5: Vergleich der Bestimmung von Gütefaktoren aus 3 dB-Abfall und Phasenlage bei linearer und nichtlinearer Resonanz.

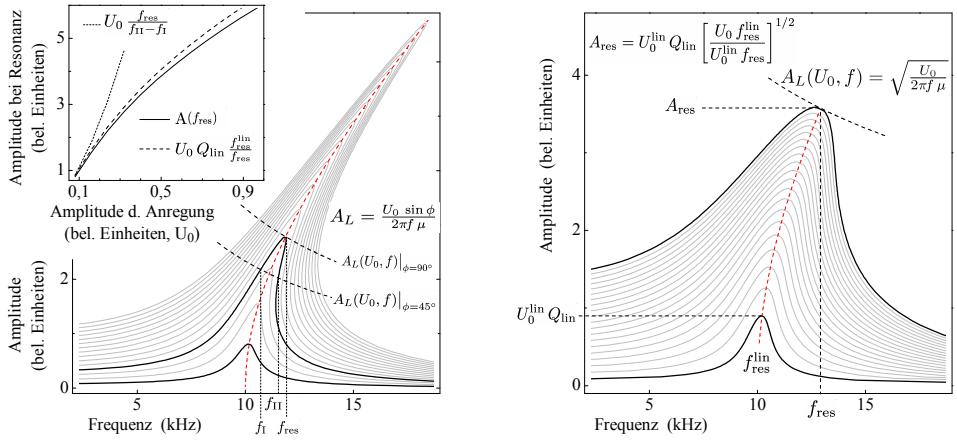
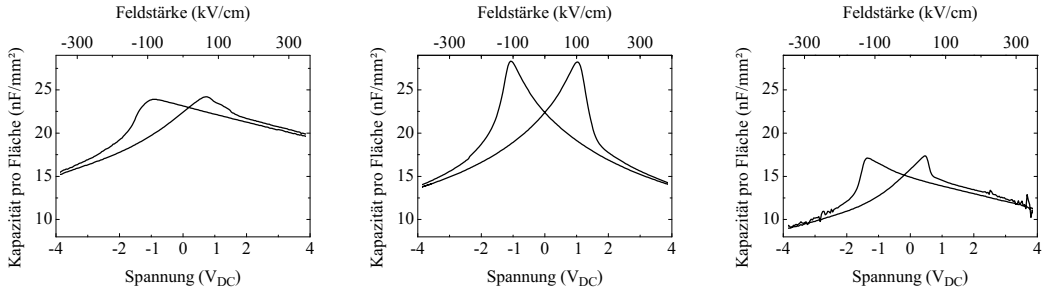


Abb. 4.6: Amplituden-Frequenz-Charakteristiken nach Schmidt und Tondl [72]. Links: DUFFINGsche Bewegungsgleichung mit linearer viskoser Reibung ($\mu\,\dot{x}$). Rechts: amplitudenabhängiger Reibungsterm ($\mu\,A\,\dot{x}$).



(a) PZT40/60 **(b)** PZT30/70 **(c)** PZT20/80

Abb. 4.7: Kapazitäts-Spannungsmessungen der MFM-Proben. Der asymmetrische Verlauf bei den epitaktischen Schichten PZT40/60 und PZT20/80 wird hauptsächlich durch unterschiedliche Defektzustände an den Grenzflächen nahe der oberen und unteren Elektrode verursacht. Austrittsarbeitsunterschiede und mechanische Klemmung am Substrat bewirken zusätzlich eine Vorzugsrichtung der Polarisation.

amplitudenabhängigen Reibung ($\mu A \dot{x}$) gezeigt. Die Form der Bestimmungsgleichung für die Resonanzamplituden A_{res} ist dort ebenfalls angegeben. Sie wird auch in diesem Fall allein durch die Funktion für die Hilfskurve der Einhüllenden A_L bestimmt. In der gezeigten Abbildung ist diese Funktion in beiden Fällen bekannt, da sie zur Berechnung der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken vorausgesetzt wird. Für eine Anwendung auf experimentell gewonnene Amplituden-Frequenz-Charakteristiken müsste die Einhüllende der Resonanzkurve mittels einer unabhängigen Messmethode bestimmt werden. Dies ist jedoch praktisch nicht möglich, da hierfür die Parameter der Nichtlinearität selbst variiert werden müssten. Zur näherungsweisen Bestimmung der maximalen Amplitude an der Probe werden daher beide Möglichkeiten (viskose und amplitudenabhängige Dämpfung) gegenübergestellt.

Die Bestimmung der Resonanzamplitude an der Probe erfolgt auf Grundlage des Gütefaktors einer als linear angenommenen Resonanzkurve bei möglichst niedriger Anregung. Eine einfache Methode diese Annahme zu prüfen ist der Vergleich der gemessenen Amplitudenresonanz- und Phasenwinkelkurve. Abbildung 4.5 zeigt dazu zwei Resonanzkurven aus Abbildung 4.4 in logarithmischer Darstellung sowie die entsprechenden Phasenwinkelkurven. Darin sind schwarz die Frequenzantworten bei der niedrigsten Anregungsspannung von $U_0 = 7\,\mathrm{mV}$ eingezeichnet, die rot dargestellten Kurven entsprechen dem Amplituden- bzw. Phasenverlauf bei einer deutlich höheren Anregungsspannung. Die Resonanz bei 7 mV zeigt das Verhalten eines linearen Schwingkreises. Die Frequenzen des 3 dB-Abfalls stimmen mit denen bei $\pm 45°$ Phasenlage überein. Die Güte ist somit eindeutig bestimmt und liegt in diesem Fall bei ca. 7,5. Um eine möglichst kleine Anregungsspannung zu erreichen, muss das Ausgangssignal des Lock-In Voltmeters mit einem 20-dB Dämpfungsglied abgeschwächt werden. Das Signal wird anschließend wieder 15-fach verstärkt, um so den geringen Ausgangswiderstand von 0,1 Ohm des Verstärkers nutzen zu können. Bei den untersuchten Dünnschichtkondensatoren erwies sich die so erreichbare minimale Anregungsspannung von 7 mV als ausreichend gering zur Messung einer fast linearen Resonanzkurve.

In Abbildung 4.4 ist der Verlauf der Resonanzamplituden am Probenkondensator für die einzelnen Bestimmungsmethoden und Korrekturen mit eingetragen. Die unkorrigierte Güteüberhöhung, bestimmt aus dem 3dB-Abfall bzw. der $\pm 45°$-Phasenlage, ist in der Abbildung als Punkte bzw. Kreise angegeben. Mit $U_0\tilde{Q}_1$ ist der Verlauf der Resonanzamplituden unter Annahme einer konstanten viskosen Dämpfung (vgl. Abb. 4.6, links) gekennzeichnet, und $U_0\tilde{Q}_2$ entspricht dem Fall einer amplitudenabhängigen viskosen Dämpfung (vgl. Abb. 4.6, rechts). Zur Orientierung ist die Anregungsspannung beim Wechsel der Charakteristik durch eine senkrechte Strichlinie markiert. Aus der Größe $\tilde{Q}_1$ ergeben sich für Anregungsspannung von $U_0 = 1{,}2\,\mathrm{V}$ Resonanzamplituden an der Probe von bis zu 13 V. Derart hohe Spannungen an der Probe können leicht ausgeschlossen werden, da während der Messung

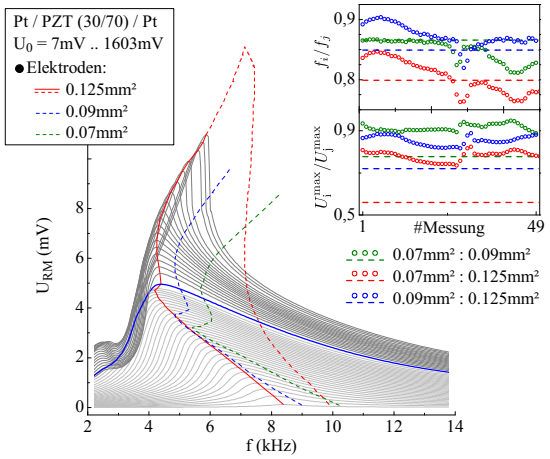


Abb. 4.8: Amplituden-Frequenz-Charakteristik wie in Abbildung 4.4 mit unterschiedlichen Elektrodengrößen.

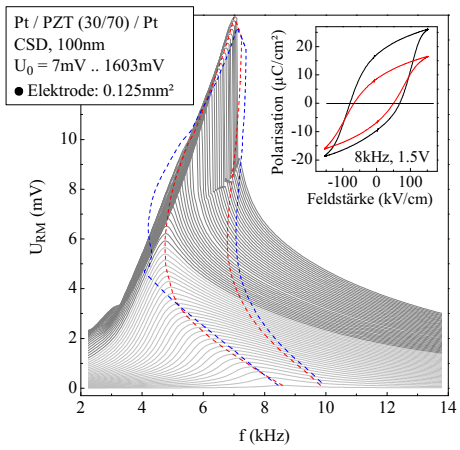


Abb. 4.9: Messung wie links (Skelettkurve als blaue Strichlinie), mit vorher durchgeführter Hysteresemessung.

auf der entsprechenden Elektrode keine Durchschläge auftreten, was beim direkten Anlegen von Spannungen dieser Höhe jedoch stets der Fall ist. Dagegen führt die Annahme einer amplitudenabhängigen Dämpfung mit $U_0\tilde{Q}_2$ zu maximalen Anregungsspannungen um die 1,2 V. Die zugehörige Feldstärke übersteigt die Koerzitivfeldstärke und liegt somit auch im Bereich, in dem es zum Wechsel der nichtlinearen Charakteristik kommt.

Anhand der in der Abbildung 4.8 gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristik sollen weitere Ergebnisse erläutert werden. Diese Charakteristik wurde an einer geringfügig größeren Elektrode auf der selben Probe gemessen. Zum Vergleich mit anderen Elektrodengrößen ist die Skelettkurve der in Abbildung 4.4 gezeigten Messung (Elektrodenfläche = 0,09 mm^2) durch eine blaue Strichlinie angegeben. Zusätzlich ist auch die Skelettkurve einer entsprechenden Messung bei 0,07 mm^2 Elektrodenfläche als grüne Strichlinie eingezeichnet. Bei kleinerer Elektrodenfläche ergibt sich eine geringere Kapazität der Probe, was dazu führt, dass die Resonanzen bei etwas höheren Frequenzen gemessen werden. Resonanzkurven, die bei gleicher Anregungsspannung, aber bei kleinerer Elektrodenfläche (kleinerer Probenkapazität) gemessen wurden, liegen bei niedrigeren Spannungen U_{RM}. Dies liegt daran, dass die Spannung über dem Messwiderstand proportional zum Strom im Schwingkreis ist, welcher wiederum gleich der zeitlichen Änderung der Ladung am Probenkondensator ist. Bei geringerer Probenkapazität liegt, bei gleicher Anregungsspannung, somit eine geringere Ladung am Probenkondensator an und es fließt insgesamt ein geringerer Strom am Messwiderstand.

Für die in Abbildung 4.8 gezeigten Messungen ist ein erweitertes Profil der Anregungsspannung benutzt worden. Dabei wurde die Spannung zunächst in Schritten von 14 mV von 7 mV bis 1,6 V erhöht und in gleicher Weise wieder abgesenkt. Dazwischen wird die

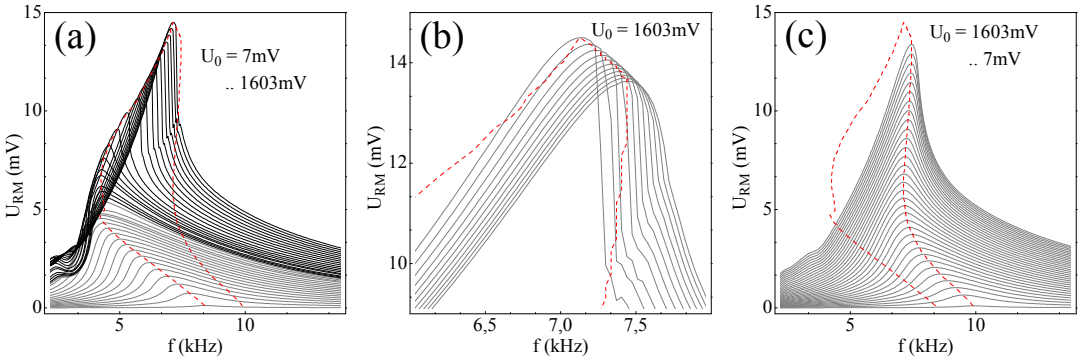


Abb. 4.10: Teilbereiche der Amplituden-Frequenz-Charakteristik der MFM-Proben: (a)...ansteigende Amplitude mit Wechsel der Charakteristik, (b)...konstante Anregung, (c)...absteigende Amplituden .

Anregungsamplitude für mehrere Durchläufe bei 1,6 V konstant gehalten. Zur besseren Übersicht sind die Resonanzkurven der einzelnen Abschnitte in Abbildung 4.10 voneinander getrennt gezeigt. Außerdem ist in Abbildung 4.8 ab einer Anregungsspannung von 1,2 V nur noch die Skelettkurve dargestellt (rote Strichlinie).

Bei allen Messungen zeigt sich der bereits anhand von Abbildung 4.4 beschriebene Verlauf mit unterteilter Charakteristik. Der Einfluss der Elektrodenfläche auf den Verlauf der Skelettkurve lässt sich anhand einer Flächennormierung überprüfen. In linearer Näherung lässt sich das Verhältnis zweier Resonanzfrequenzen f_i und f_j, die sich unter identischen Bedingungen nur aufgrund der zugehörigen Elektrodenflächen A_i und A_j ergeben, durch den Ausdruck $f_i/f_j = \sqrt{A_i/A_j}$ angeben. Analog gilt für die stromproportionalen maximalen Amplituden der direkte Zusammenhang: $U_i^{\max}/U_j^{\max} = A_i/A_j$. Die Indizes i und j kennzeichnen dabei die jeweiligen Elektrodenflächen (0,07 mm^2, 0,09 mm^2, 0,125 mm^2). Unter der Voraussetzung, dass die Lage der Resonanz auf diese Weise mit der Elektrodenfläche skaliert, sollten die Verhältnisse der Frequenz- und Amplitudenwerte zweier Skelettkurven einen konstanten Wert ergeben. In der in Abbildung 4.8 eingesetzten Darstellung ist diese Verhältnisbildung für die drei möglichen Kombinationen der Elektrodengrößen (mit Werten < 1) gezeigt. Dabei wird deutlich, dass sich lediglich die Lage der Resonanzfrequenz bei den Elektrodengrößen 0,09 mm^2 und 0,07 mm^2 gemäß den Elektrodenflächen verschieben (grüne Strichlinie und Kreise), wobei sich die Übereinstimmung auf den Bereich mit weicher nichtlinearer Charakteristik, d.h. auf die ersten 20 Resonanzkurven beschränkt. In allen übrigen Fällen entspricht die Lage der Resonanz nicht den zu erwartenden Werten bei einer Skalierung der Elektrodenflächen. Bei den beiden Verhältnissen der Resonanzfrequenzen bezogen auf die Elektrodengröße von 0,125 mm^2 treten deutlich Abweichungen auf (blaue und rote Strichlinie und Kreise). Auch beim Vergleich der Anregungsspannungen, die zum Wechsel der nichtlinearen Charakteristik führen, weist die flächengrößte Elektrode

geringfügig höhere Werte auf (0,73 V) als die beiden kleineren Elektroden (beide bei 0,63 V).

Mit dem Wechsel der Charakteristik geht offensichtlich auch eine permanente Veränderung der nichtlinearen Probenkapazität einher, da in allen darauf folgenden Resonanzkurven ein veränderter Verlauf erkennbar ist. Am deutlichsten wird dies am Auftreten einer weiteren Resonanz bei der halben Frequenz der Hauptresonanz erkennbar. Dieses Verhalten kann mit der polykristallinen Struktur des ferroelektrischen dünnen Films erklärt werden. Nach dem Tempern der Probe liegen die Polarisationsrichtungen der Domänen statistisch verteilt vor. Sehr viele Domänen sind an Defekten fixiert (pinning). Bei einer herkömmlichen Hysteresemessung würde anfänglich eine Neukurve beschrieben werden und in einer neuen Gleichgewichtslage für die Verteilung der Polarisationsrichtungen und Domänen resultieren. Erst nach mehren Hysteresezyklen ergibt sich ein unveränderlicher Wert für die remanente Polarisation. In der Amplituden-Frequenz-Charakteristik besteht jedoch eine Besonderheit in der Art des Spannungsverlaufs an der Probe. Hier wird die Amplitude einer kleinen Wechselspannung sehr viel langsamer erhöht als es beim ansteigenden Ast einer Hysteresemessung der Fall ist. Zusammen mit dem Wechselsignal bei Frequenzen im kHz-Bereich werden so gepinnte Domänen von ihrer Klemmung gelöst. Beim Erreichen der Resonanzfrequenz kommt es nur kurzzeitig zu einem höheren Spannungsabfall an der Probe. Das Verhalten bei kleinen Anregungsspannungen ist hauptsächlich von den dielektrischen Verlusten bestimmt, die nicht mit Umschaltprozessen von Domänen zusammenhängen. Ist die Spannung an der Probe kurzzeitig ausreichend hoch, kann das Umklappen von mechanisch weniger stark geklemmten Domänen ausgelöst werden. Es kommt zu einer neuen Gleichgewichtslage der Polarisationsrichtungen, wobei mit jeder weiteren durchlaufenen Anregungsspannung immer mehr Bereiche schaltbar werden. In dieser Phase einer Hysteresemessung kann der rasche Wechsel von der dielektrischen verlustbehafteten zur typischen, ferroelektrischen Hysterese beobachtet werden, auch wenn die Anregungsspannung nicht weiter erhöht wird. Bei der Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik wird die dazu nötige Spannung in sehr feinen Schritten erreicht. Die dielektrischen Verluste steigen mit anwachsender Anregungsamplitude mit an, so dass die güteüberhöhte Probenspannung nicht im gleichen Maße mit ansteigt. Die Spannung, die den Wechsel initiiert, wird so nur kurzzeitig im Moment der Resonanz überschritten und fällt danach schnell wieder ab. Im Gegensatz zur Hysteresemessung mittels Sawyer-Tower-Schaltung sind die der Resonanz folgenden Anregungszyklen wieder von geringerer Amplitude. Das Ausprägen einer neuen Gleichgewichtslage der Polarisation ist somit weniger von außen getrieben und folgt seiner intrinsischen Dynamik. Dadurch ist es auch möglich, dass es zu transienten Zuständen und metastabilen Gleichgewichtslagen kommt. Entsprechende Resonanzkurven sind in den Abbildungen 4.4 und 4.8 blau hervorgehoben.

Um den engen Zusammenhang der Amplituden-Frequenz-Charakteristik mit der Neukurve einer Hysterese zu verdeutlichen, ist die in Abbildung 4.9 gezeigte Charakteristik gemessen

worden. Dabei wurde vor der Messung eine Hysterese aufgenommen, welche oben rechts in der Abbildung mit eingetragen ist. Diese Amplituden-Frequenz-Charakteristik zeigt im Unterschied zu den in Abbildung 4.4 und 4.8 dargestellten Messungen keinen abrupten Wechsel mehr, sondern einen stetigen Übergang von der weichen zur harten Charakteristik. Dies gilt auch für wiederholte Messungen, die an der selben Elektrode durchgeführt wurden. Sobald die ferroelektrische Schicht unter der Elektrode durch höhere Wechselspannungen vorbelastet ist, kommt es nicht mehr zum abrupten Wechsel der Charakteristik.

Weitere permanente Veränderungen der Probenkapazität treten bei höheren Anregungsspannungen auf und lassen sich ebenfalls in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zeigen. Dafür ist im Anregungsprofil der in Abbildung 4.8 dargestellten Messung ein Abschnitt mit konstant gehaltener Spannung (bei ca. 1,6 V) vorgesehen. Während dieser Messungen sinkt die Amplitude am Messwiderstand langsam ab. Zudem verschiebt sich die Lage der Resonanz zurück zu höheren Frequenzen. Aus diesem Grund verläuft die Amplituden-Frequenz-Charakteristik bei der anschließenden schrittweisen Absenkung der Anregungsspannung entlang einer anderen Skelettkurve als bei ansteigender Spannung. Die Richtung, in der eine solche Drift der Resonanzfrequenz bei konstanter Anregungsspannung verläuft, hängt auch mit der Vorgeschichte der Belastung an der Probe zusammen. Anfänglich, während der weichen Charakteristik, erfolgt eine langsame Verschiebung der Resonanzfrequenz bei gehaltenen Spannungen hin zu niedrigeren Frequenzen. Nach dem Wechsel zur harten Charakteristik erfolgt die Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen.

Dieses Verhalten wirft die Frage auf, ab welcher Belastung durch das Messverfahren es zu irreversiblen Veränderungen an der Probe kommt. Abbildung 4.11a zeigt dazu einige Skelettkurven von mehreren, aufeinander folgend gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken. Dabei wurden die maximalen Anregungsspannungen so gewählt, dass kein Wechsel von der weichen zur harten Charakteristik auftritt ($U_0 < 0{,}6\,\mathrm{V}$). Nach Erreichen eines ersten Zwischenwertes wurde die Anregungsamplitude wieder auf den minimalen Wert (7 mV) zurückgeregelt. Die erste und letzte Amplituden-Frequenz-Charakteristik, die sich auf diese Weise ergibt, ist in Abbildung 4.11b bzw. 4.11c gezeigt. Als zusätzliches Vergleichskriterium der Kurven sind darin auch die Skelettkurven bei ±45° Phasenlage mit angegeben.

Die Resonanzkurven in Abbildung 4.11b weisen nur geringe Unterschiede auf. Mit fortschreitender Messung zeigt sich eine leichte Tendenz der Resonanzfrequenzverschiebung hin zu niedrigen Frequenzen und abfallender Spannung am Messwiderstand. In allen weiteren Messungen setzt sich die Verschiebung zu niedrigen Frequenzen fort. Bei den höheren Anregungsamplituden bis 600 mV (Abb. 4.11c) kommt es besonders im Bereich der Resonanz zu einem deutlich erkennbaren Rückgang der maximalen Spannung am Messwiderstand. Diese Abweichung geht mit geringer werdender Belastung wieder zurück. Insgesamt unterscheiden

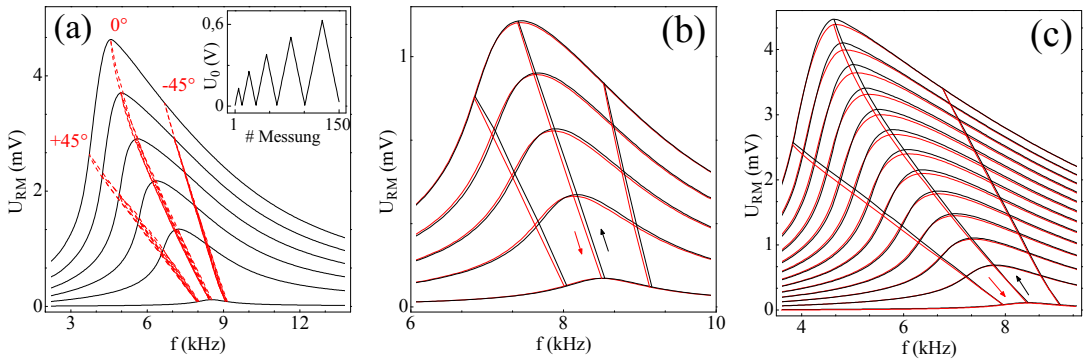


Abb. 4.11: Teilbereich der weichen Charakteristik: (a)... Übersicht aller Durchläufe und Profil der Anregungsamplitude, (b)... erster Zyklus der Anregung von 7 mV bis 100 mV (schwarz) und zurück (rot), (c)... letzter Zyklus von 7 mV bis 600 mV und zurück.

sich die erste und letzte Resonanzkurve nach dem Durchmessen von 150 Resonanzkurven bei geringer Anregungsamplitude nur durch eine Verlagerung der Resonanzfrequenz um ca. 100 Hz.

Die Amplituden-Frequenz-Charakteristik hat sich als eine Messtechnik erwiesen, welche empfindlich auf jegliche Veränderungen der Probeneigenschaften reagiert. Im vorliegenden Fall ändern sich diese Eigenschaften sowohl mit der Anregungsspannung als auch permanent durch Alterungsprozesse während der Gesamtzeit der Messung. Ein wesentlicher Unterschied zu den Messungen im Bulkmaterial liegt jedoch in der Belastbarkeit der Dünnschichtstrukturen. Bei den dicken Schichten führen Untersuchungen mit hohen Anregungsspannungen in der Nähe der Resonanz schnell zur mechanischen Zerstörung der Probe. Amplituden-Frequenz-Charakteristiken, die über die zum Schalten der ferroelektrischen Schichten notwendigen Spannungen hinausgehen, sind mit diesen Proben nicht zu erreichen. Bei den nur wenige 100 nm dicken ferroelektrischen Schichten der MFM-Kondensatoren besteht diese Einschränkung offenbar nicht. Die gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken können somit auch im Zusammenhang mit herkömmlichen Hysteresemessungen interpretiert werden, wobei geringste Veränderungen der nichtlinearen Probeneigenschaften deutlich werden (siehe auch Abschnitt 4.1.3).

Epitaktische PZT-Dünnschichten

Die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der epitaktischen Proben PZT40/60 und PZT-20/80 lassen sich deutlich von denen der polykristallinen Schicht abgrenzen. In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind zwei Messergebnisse gezeigt, die an diesen Proben aufgenommen wurden. Anders als bei der polykristallinen Probe, bei der die Ergebnisse innerhalb einer Elektrodengröße sehr gut reproduzierbar waren, unterscheiden sich die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der epitaktischen Proben mitunter stark, je nach Position der Elektrode, an der sie gemessen wurden. Die beiden epitaktischen Filme weisen mehrere,

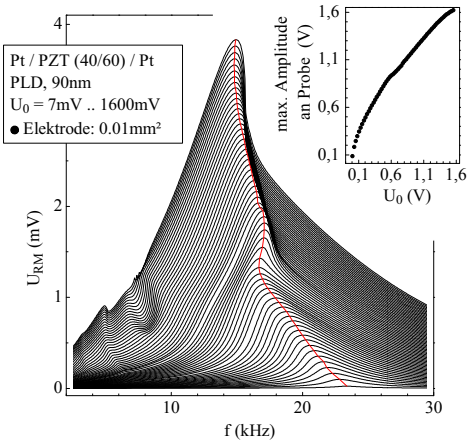


Abb. 4.12: Amplituden-Frequenz-Charakteristik der PZT40/60 Metall/Ferroelektrikum/Metall-Struktur.

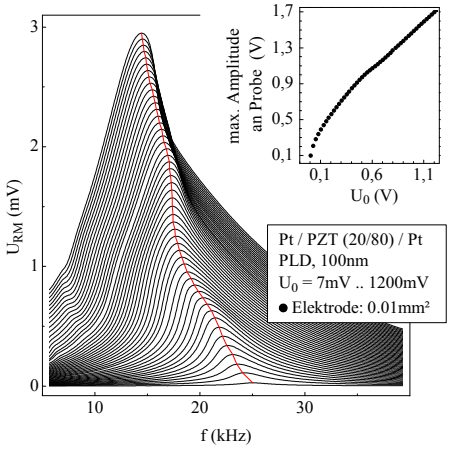


Abb. 4.13: Die Messung mit den gleichen Parametern, wie links gezeigt, an der PZT20/80-Schicht.

schwach ausgeprägte Richtungswechsel in der Skelettkurve auf. Die in Abbildung 4.12 gezeigte Skelettkurve ist anfänglich zu kleineren Frequenzen gerichtet, wechselt dann in eine Verschiebung zu höheren Frequenzen und kehrt danach erneut ihre Richtung um, hin zu niedrigeren Frequenzen.

Aus den in Abbildung 4.12 und 4.13 gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken lässt sich der bereits am polykristallinen PZT beobachtete Verlauf erkennen. In beiden Abbildungen ist der angenäherte Verlauf der maximalen Probenspannung unter der Annahme amplitudenabhängiger Dämpfung (siehe Abb. 4.6, rechts) mit angegeben. Ein Wechsel der nichtlinearen Charakteristik ist auch bei diesen Proben mit dem Einsetzen der Schaltvorgänge verknüpft. Durch die Klemmung am Substrat sind die epitaktischen Schichten jedoch bereits in einer Vorzugsrichtung polarisiert. Dadurch bleibt der abrupte Wechsel in der Verschiebungsrichtung der Resonanzfrequenz bei diesen Proben aus.

In den Abbildungen 4.7a und 4.7c sind die Kapazitäts-Spannungsmessungen der PZT40/60 bzw. PZT20/80-Probe gezeigt. Die Koerzitivfeldstärke liegt bei diesen Proben ebenfalls im Bereich um die 100 kV/cm. Allerdings weisen die CV-Kurven eine starke Asymmetrie auf. Inwiefern sich dies auf die Form der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken auswirkt, kann jedoch anhand der vorliegenden Messungen nicht eindeutig geklärt werden. Andere Effekte, hauptsächlich die hohe Leitfähigkeit der epitaktischen Schichten und eine ungenügende Reproduzierbarkeit der Messungen, erschweren den Vergleich untereinander und mit der polykristallinen PZT-Probe.

Wie im Abschnitt 3.3 des vorigen Kapitels erläutert, ist es für einen qualitativen Vergleich von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken wichtig, dass diese auch in vergleichbaren Fre-

quenzbereichen gemessen werden. Für die drei gezeigten MFM-Proben war dies jedoch nicht möglich. Die Resonanzkurven liegen für die polykristalline Probe und die beiden epitaktischen Proben bei unterschiedlichen Frequenzen, da eine vollständige Messung nur an Elektroden unterschiedlicher Größe durchgeführt werden konnte. Erfahrungsgemäß eignen sich für dielektrische Untersuchungen an epitaktischen ferroelektrischen Filmen möglichst kleine Elektroden. Unter einer größeren Elektrode befindet sich eine höhere Anzahl von Versetzungen (threading dislocations) und Defekten (Fremdatome als Donatoren oder Akzeptoren), die eine hohe Leitfähigkeit durch die Schicht verursachen können. Durch das Aufbringen kleiner Elektroden wird auch die Wahrscheinlichkeit, dass eine solche Störung zum Ausfall des ferroelektrischen Kondensators führt, verringert. Bei der PZT40/60-Probe und der PZT20/80-Probe liegen nur zwei Elektrodengrößen vor (0,01 mm^2 bzw. 0,005 mm^2), während die PZT30/70-Probe über 5 kreisförmige und 6 rechteckige Elektroden in verschiedenen Größenabstufungen (von 0,125 mm^2 bis 0,002 mm^2) verfügt. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Fläche der Elektroden bzw. die Frequenz, bei der die Resonanz auftritt, einen großen Einfluss auf die generelle Anwendbarkeit des Messverfahrens hat. Bei der polykristallinen PZT30/70-Probe führt eine Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik an Elektroden, die der Größe nach denen der PZT40/60 und -20/80-Proben entsprechen, sehr schnell zur Zerstörung des Probenkondensators, vermutlich durch Ermüdung des ferroelektrischen Materials. Amplituden-Frequenz-Charakteristiken bis zu hohen Spannungen konnten an dieser Probe nur bei relativ großen Elektroden gemessen werden.

Die flächengrößten Elektroden, die auf den epitaktischen PZT40/60- und PZT20/80-Proben zur Verfügung stehen, sind etwa 10-mal kleiner als die Elektrodengröße, bei der die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken an der polykristallinen PZT-Schicht noch vollständig messbar ist. Ein direkter Vergleich der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken beider Probentypen (epitaktisch/polykristallin) bei annähernd gleicher Resonanzfrequenz und gleichen Anregungsspannungen ist somit ausgeschlossen. Aus den weiter oben bereits erwähnten Gründen, der starken Leitfähigkeit der epitaktischen Schichten, ist es auch nicht möglich noch größere Elektroden auf diesen Proben zu verwenden. An einigen Stellen dieser Probe kommt es bereits zur Überlastung, wenn Spannungen von über 1 V an der Probe anliegen. Auf den Elektroden werden dann Durchschläge sichtbar, die als Punkte und kleine Risse hervortreten. An solchen Stellen ist anschließend keine Kapazität mehr messbar. In einigen Fällen kann aber durch direktes Anlegen eines kurzen Spannungspulses von etwa 5 V die Kapazität der Probe wiederhergestellt werden. Diese Methode hat sich bei den epitaktischen Schichten auch als nützlich erwiesen, wenn an einer Elektrode zunächst keine Kapazität messbar ist. Ein solches Verhalten könnte durch Gitterversetzungen (threading dislocations) verursacht werden, bei denen die ferroelektrische Schicht entlang eines leitfähigen Kanals kurzgeschlossen wird.[74] Ähnlich dem Prinzip einer Schmelzsicherung zerstört ein hoher kurzzeitiger Strompuls diesen leitfähigen Kanal des Kurzschlusses und stellt so die

Kapazität der dünnen Schicht unter der Elektrode wieder her. Ein direkter Nachweis dieser Vermutung (z.B. mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie, HRTEM) konnte bislang noch nicht erbracht werden.

Auf der polykristallinen PZT30/70-Probe stehen außer den kreisförmigen auch rechteckige Elektroden zur Verfügung. Um Ladungsspitzen an Kanten zu vermeiden werden bevorzugt kreisförmige Elektroden als elektrische Kontakte eingesetzt. Eine Vielzahl von Untersuchungen dazu sind auf dem Gebiet der mikroelektromechanischen Systeme (MEMS) zu finden. Durch die lokal erhöhten Feldstärken unterhalb von scharfen Kanten einer Elektrode kann es dort verstärkt zu Durchbrüchen kommen.[75] Ein deutlicher Einfluss der Elektrodenform auf die Amplituden-Frequenz-Charakteristik konnte allerdings nicht beobachtet werden. Kreisförmige und rechteckige Elektroden liegen bei den untersuchten Proben nur in verschiedenen Größen vor. Bei den epitaktischen Schichten der PZT20/80- bzw. PZT40/60-Proben erübrigt sich ohnehin ein Vergleich hinsichtlich der Elektrodenform, da es hier bereits bei einheitlichen Elektroden zu einer großen Streuung der Messergebnisse kommt. Aus den Messungen an den Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen geht hervor, dass das Material der Elektroden einen viel gewichtigeren Einfluss auf die Amplituden-Frequenz-Charakteristik haben kann.

Bei der polykristallinen MFM-Probe besteht sowohl die obere als auch die durchgängige, untere Elektrode aus Platin. Dagegen wurde bei den epitaktischen MFM-Proben stets Platin für die obere und Strontium-Ruthenat für die unterere Elektrode verwendet. Dies ist eine Ursache für den asymmetrischen Verlauf der Kapazitäts-Spannungsmessungen an den epitaktischen Schichten (siehe Abb. 4.7a und 4.7c). Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden, die Vorzugsrichtung der Polarisation aufgrund der Gitterfehlanpassung am Substrat und die daraus resultierenden unterschiedlichen Defektzustandsdichten an den jeweiligen Elektroden verursachen eine Asymmetrie, deren Auswirkung sich auch in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik bemerkbar machen sollte. Jedoch erlauben die zusätzlich überlagerten Effekte keine genauere diesbezügliche Analyse. Die zur Verfügung stehenden Proben reichten nicht aus, um Vergleiche zwischen unterschiedlich stark ausgeprägten CV-Asymmetrien durchzuführen.

4.1.3 Erklärung und Modell der Amplituden-Frequenz-Charakteristik an MFM-Strukturen

Die gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken weisen eine deutliche Unterteilung der Skelettkurve auf. Beginnend bei kleinen Anregungsspannungen ist dabei stets eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen zu beobachten. Diese wird im Verlauf zu höheren Anregungen immer mehr abgeschwächt. Bei weiter steigenden Anregungsspannungen kann sich die Richtung der Verschiebung umkehren. Im Fall der PZT30/70-Probe kommt es bei der Verschiebung in beiden Richtungen jeweils zu einer Sprungerscheinung. In der Messung der

epitaktischen PZT40/60-Probe ist sogar ein mehrfacher Wechsel der Verschiebungsrichtung zu erkennen.

Aus den in Kapitel 2.4 aufgeführten Lösungen des DUFFING-Oszillators können mehrfache Richtungswechsel der Skelettkurve in der Charakteristik nicht hervorgehen. In der Literatur findet sich bislang lediglich eine Arbeit für die numerische Simulation von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken, in der für den rücktreibenden Term der Bewegungsgleichung eine Hysterese angenommen wird.[76] Abbildung 4.14 zeigt die, in ebendieser Arbeit berechneten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken mit den dabei angenommenen Hysteresen. Deren Verlauf ist zwar ähnlich zu den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen, weist jedoch keine deutliche Umkehr der Verschiebungsrichtung auf. In Kapitel 4.2 wird die Methode dieser Simulation näher erläutert und einem eigenen Ansatz gegenübergestellt, der sich näher an der experimentellen Bestimmung von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken mit einem Lock-In Voltmeter orientiert.

Eine qualitative Erklärung des hier beobachteten Verlaufs der Skelettkurve kann aber auf Grundlage der ferroelektrischen Hysterese abgeleitet werden. Die effektive Kapazität des Probenkondensators im Schwingkreis ist proportional dem Anstieg über die gesamte Hysterese. Dieser kann näherungsweise durch eine lineare Anpassung bestimmt werden. Der Anstieg entspricht dabei der effektiven Permittivität des Ferroelektrikums im Probenkondensator. In Abbildung 4.15 sind simulierte Hysteresekurven (nach Sahota [77]) bei kontinuierlicher Erhöhung der Anregungsspannungen gezeigt. Bei sehr kleinen Spannungen können keine Domänen umpolarisiert werden. Trotzdem können aus (nichtlinearen) dielektrischen Verlusten bereits hystereseförmige Schleifen entstehen. Der bei diesen Spannungen gemessene Anstieg ist daher von der linearen Permittivität und den Verlusten bestimmt,

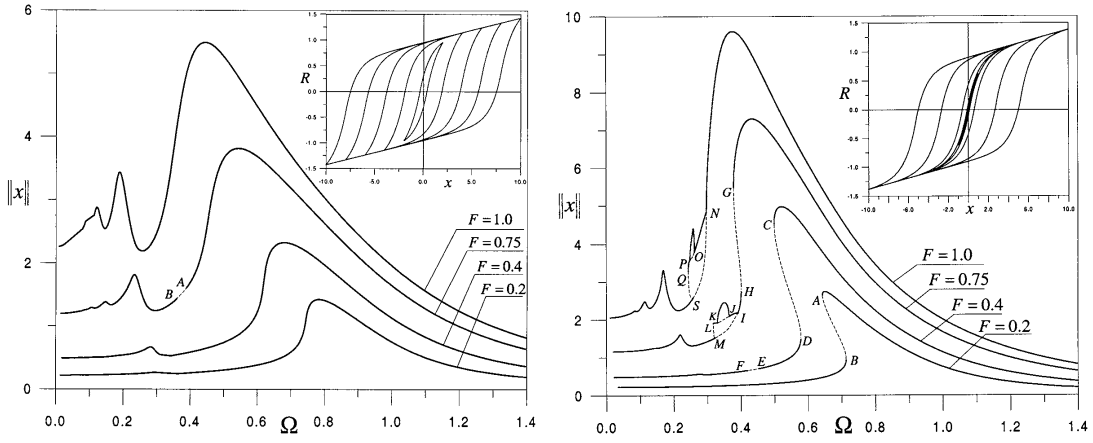


Abb. 4.14: Simulation einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik für einen Oszillator mit Hysterese aus Lacarbonara und Vestroni [76]. $||x||$ entspricht der Amplitude, Ω der Frequenz und F der Intensität der Anregung. Die jeweils zugrunde liegende Form der Hysterese ist in den Abbildungen jeweils oben rechts angegeben.

welche nicht vorrangig mit Umschaltvorgängen zusammenhängen. Bei ansteigenden Amplituden der angelegten Spannung, kommt es durch die einsetzenden Umpolarisationsprozesse zur allmählichen Aufweitung der Hysterese. Anregungsamplituden unterhalb der Koerzitivfeldstärke führen zur Ausprägung von RAYLEIGH-Schleifen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.15 links gezeigt. Der Anstieg entlang der Hysterese ist in dieser Phase abhängig von der Anzahl neuer Domänen, die sich bei einer kleinen Erhöhung der Feldstärke mobilisieren lassen. Beim Übergang von den RAYLEIGH-Schleifen hin zur Sättigung der Hysterese sinkt der effektive Anstieg wieder ab (mittlerer Teil in Abb. 4.15). Bei sehr hohen Feldstärken verändert sich die Form der Hysterese kaum noch. Durch die sich verlängernden Sättigungsäste, die in ihrem Anstieg der linearen Permittivität entsprechen, sinkt aber die effektive Permittivität weiter ab (Abb. 4.15 rechts).

Das von Sahota vorgeschlagene Modell zur Simulation einer Hysteresekurve[77] wurde für diese Berechnungen geringfügig modifiziert, da es keine Aktivierungsschwellen für die Umschaltprozesse beinhaltet. Dadurch kommt es selbst bei sehr niedrigen Feldstärken von Beginn an zur Ausprägung von RAYLEIGH-Schleifen. Erst mit deren Formwechsel bei steigender Feldstärke, hin zu der einer gesättigten Hysterese, fällt der mittlere Anstieg leicht ab. In der hier eingeführten Modifikation des Modells wird daher nicht die Polarisation sondern die dielektrische Verschiebung D berechnet. Dazu wird zur Polarisation P ein linear feldabhängiger Anteil addiert und ein zusätzlicher dimensionsloser Parameter eingeführt, der von der Feldstärke abhängt: $D = \varepsilon_{\mathrm{lin}} E + s(E) P$. Dabei bedeutet $\varepsilon_{\mathrm{lin}}$ die lineare Permittivität, E und P stehen für die Feldstärke bzw. die Polarisation. Der Parameter $s(E)$ steigt mit anwachsender Feldstärke E von 0 auf 1 an. Bei kleinen Feldstärken wird so der Beitrag der Polarisation noch unterdrückt. Die dielektrische Verschiebung ist dann vom festen Wert des Anstiegs des linearen Anteils $\varepsilon_{\mathrm{lin}}$ bestimmt. Mit anwachsender Feldstärke steigt der Beitrag der Polarisation schnell an. Damit kann in der Simulation das reale Verhalten beim Übergang von der Kleinsignal- zur Großsignalanregung besser wiedergegeben werden. Der genaue funktionale Zusammenhang zwischen Anregungsamplitude und Aktivierungsschwelle der Polarisation steht als freier Parameter in den Simulationen zur Verfügung. Die hierbei verwendete Funktion ist im Anhang angegeben. Dieser Zusammenhang wird zum Teil auch bei der Messung einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik durch den Verlauf der Skelettkurve charakterisiert. Um das beschriebene Verhalten experimentell zu bestätigen sind entsprechend den Simulationen die Hysteresen direkt an der polykristallinen PZT-Dünnschicht gemessen worden. Eine Auswahl dieser Messungen ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Simulation der Hysteresekurven zeigt dabei eine gute Übereinstimmung mit dem tatsächlich gemessenen Verhalten.

In Abbildung 4.17 ist die effektive Permittivität, die sich aus den berechneten bzw. gemessenen Hysteresen ergeben, gegenübergestellt. Die numerischen Ergebnisse sind dazu, entsprechend der Übereinstimmung der Hystereseform, an den gemessenen Daten skaliert

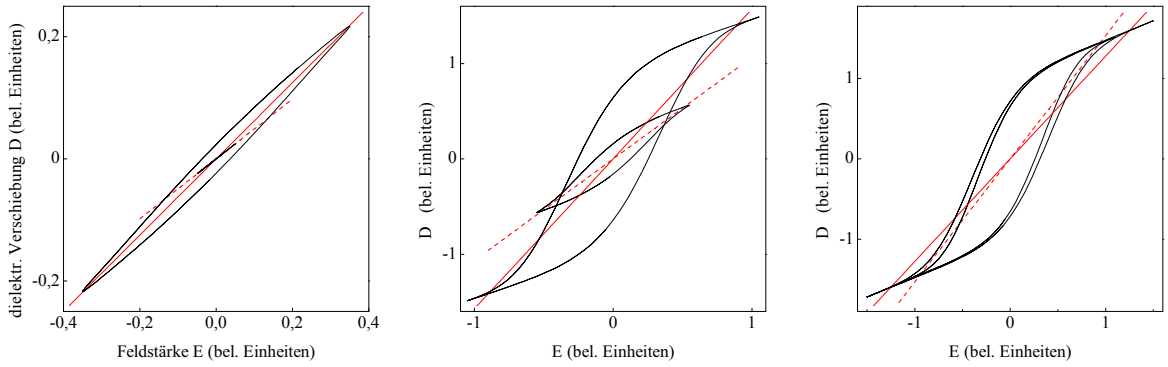


Abb. 4.15: Simulation zur Ausprägung der typischen Hystereseform Links: Anwachsen des gemittelten Anstiegs mit allmählichem Einsetzen von Umpolarisationsprozessen. Mitte: Mit der Ausprägung der Hystereseform fällt der Anstieg bzw. die effektive Permittivität wieder ab. Rechts: Leichter Rückgang der Permittivität in der Sättigung.

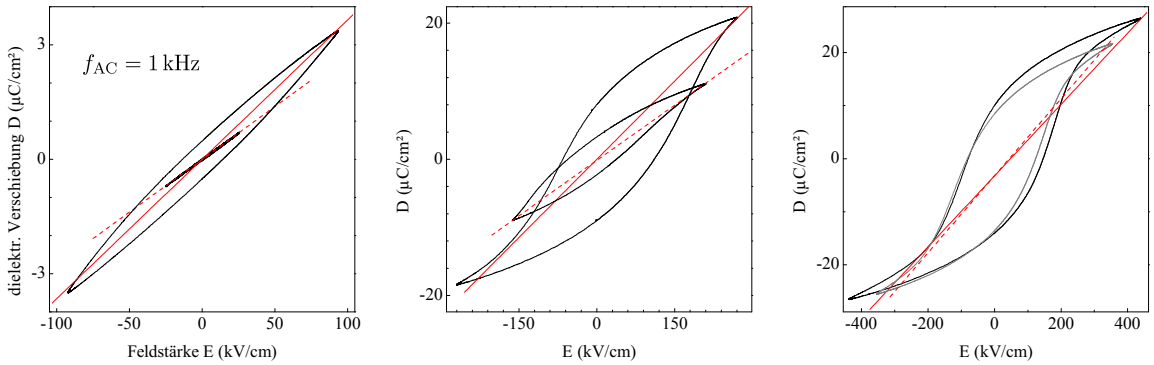


Abb. 4.16: Messungen analog zu den in Abbildung 4.15 gezeigten Simulationen. Der Verlauf der effektiven Permittivität, d.h. der über die Hysteresen gemittelten Anstiege. Diese durchlaufen ein Maximum, mit der Ausprägung der Hystereseform bei ansteigender Spannung.

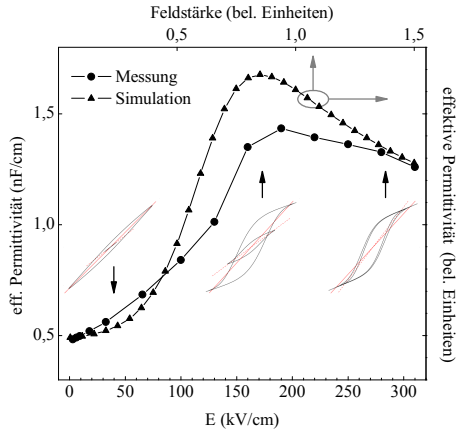


Abb. 4.17: Simulation und Messung der effektiven Permittivität in Abhängigkeit von der Feldstärke.

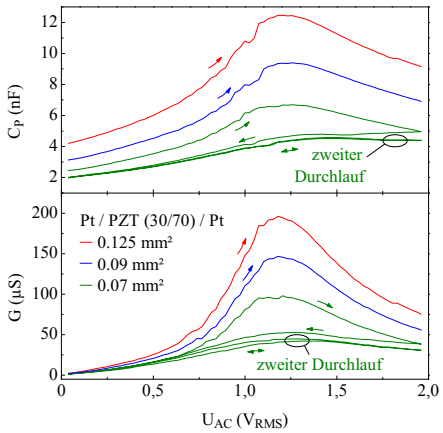


Abb. 4.18: Verlauf der Kapazität und des Leitwertes bei steigender Amplitude des Tastsignals, gemessen an der PZT30/70-Probe.

zu betrachten. In beiden Fällen zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der effektiven Permittivität mit steigender Feldstärke.

Mit Hilfe einer Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik, d.h. der direkten Messung der Kapazität mit steigender Anregungsspannung (CV_{AC}-Messung), kann dieses Verhalten auch auf direkterem Weg experimentell bestätigt werden. Die Ergebnisse solcher Messungen an der polykristallinen PZT Probe sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Um das Anregungsprofil einer Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik annähernd zu reproduzieren, wurde die Kapazität der Probe unter stetiger Erhöhung der Amplitude des Wechselspannungssignals gemessen. Im Gegensatz zur Amplituden-Frequenz-Charakteristik ist die Amplitude dieses Wechselspannungssignals für jeden Messpunkt konstant. Die Messungen werden bei 6 kHz durchgeführt, d.h. etwa in der Mitte des Frequenzbereichs der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken. Wie in Abbildung 4.18 ersichtlich wird, steigt die effektive Kapazität der Probe bei Erhöhung der Anregungsspannung zunächst an, läuft auf ein Maximum zu und sinkt bei weiterer Erhöhung mit betragsmäßig kleinerem Anstieg wieder ab. Dieses Verhalten entspricht dem oben beschriebenen Verlauf einer effektiven Kapazität, abgeleitet aus der Polarisations-Feldstärke-Hysterese.[78] Der Einfluss permanenter Veränderungen der Probenkapazität lässt sich ebenfalls anhand der Abbildungen 4.17 und 4.18 verdeutlichen. Bei der Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik ist das Maximum der Kapazität in einem anschließenden Durchlauf stets weniger stark ausgeprägt (mit „zweiter Durchlauf“ gekennzeichnete grüne Kurve in Abb. 4.18), da die Messung selbst durch Polung und Ermüdung eine permanente Veränderung der Probenkapazität verursacht. Auch bei der Bestimmung der effektiven Permittivität aus dem mittleren Anstieg der gemessenen Hysteresen ist dieser Effekt überlagert (Abb. 4.17). Dadurch unterscheiden sich die Belastungsprofile der einzelnen Verfahren (AFC, CV_{AC}-Messung, mittlerer Hystereseanstieg) zwar voneinander, liefern aber qualitativ ein übereinstimmendes Ergebnis, welches den Verlauf der Skelettkurven in den Amplituden-Frequenz-Charakteristiken erklärt.

Der Anstieg der Kapazität bei kleinen Spannungen bewirkt dort die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, d.h. den Bereich mit weicher Charakteristik. Der Teil der harten Charakteristik entspricht dem langsamen Abfall der Kapazität bei sehr hohen Wechselspannungen. Der abrupte Wechsel von der weichen zur harten Charakteristik geht aus den direkten CV_{AC}-Messung nicht hervor. Dies kann darin begründet sein, dass das Profil der Anregung bei der Kapazitätsmessung nicht exakt dem der Amplituden-Frequenz-Charakteristik entspricht. Bei letzterer ist bei Annäherung an die Resonanzfrequenz der genaue Verlauf der Anregungsspannung an der Probe von der Nichtlinearität der Probe selbst abhängig. Bei der Kapazitäts-Spannungsmessung erfolgt die Variation der Anregungsspannung dagegen streng linear.

4.1.4 Halbleitereigenschaften und weitere Einflüsse

An den Dünnschichtkondensatoren kommt es im Vergleich zum Bulkmaterial auch zu nichtlinearen Beiträgen, die nicht vorwiegend mit der Ferroelektrizität in Zusammenhang stehen. Für die im Abschnitt 4.1.6 gezeigten Messungen an Verbundstrukturen aus Metall Ferroelektrikum und Halbleiter sind solche Beiträge erwartungsgemäß sehr komplex und bislang auch noch nicht genauer untersucht. Bei rein ferroelektrischen Strukturen deuten erste Untersuchungen auf einen zunehmenden Halbleitercharakter der ferroelektrischen dünnen Schicht hin.[23;26] Damit verbunden ist auch eine starke Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften einer Probe von der Wahl des Elektrodenmaterials oder der Defektdichte im Ferroelektrikum. An den Grenzschichten auftretende Feldeffekte (Verarmungs- und Anreicherungszonen), eindiffundierte Störstellen in der Nähe der Elektroden und Strukturdefekte im Film bestimmen somit das elektrodynamische Verhalten dieser Proben im Schwingkreis mit. Die Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zeigt an jeder der hier untersuchten Metall/Ferroelektrikum/Metall-Struktur deutlich, dass die Annahme eines einfachen Doppelmuldenpotentials als Modell der ferroelektrischen Bistabilität nicht gerechtfertigt ist. Die Vielzahl der Einflüsse, denen die gemessenen Frequenzverschiebungen tatsächlich unterliegen, macht es aber unmöglich, über den qualitativen Vergleich hinaus genaue Aussagen über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Proben zu treffen. Die dazu nötigen Anforderungen an die Steuerung und Überwachung der einzelnen Prozessparameter bei der Herstellung der Proben sind derzeit technisch nicht zu realisieren. Die Variation *eines* Parameters, z.B. der PZT-Zusammensetzung, der Schichtdicke oder der Wachstumsgeschwindigkeit der epitaktischen Schichten, auf *einer* Probe wäre herstellungstechnisch sehr aufwändig. Bei anderen Parametern, wie z.B. der Wahl des Substratmaterials, ist eine solche Vorgehensweise generell nicht möglich. Die in dieser Arbeit verglichenen Proben weisen diesbezüglich zu viele Unterschiede auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Proben zum Teil aus vorhandenen Beständen bzw. im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen der jeweiligen Institute zur Verfügung gestellt wurden. Neben dem Aspekt der Probenherstellung müssen aber auch die Parameter der Messung sehr genau reproduzierbar sein. Eine Voraussetzung dafür ist die Automatisierung der Messung von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken. Das dazu erstellte Messverfahren wurde im Verlauf der Arbeit zunehmend auf diese Aufgabe spezialisiert und weiterentwickelt.

4.1.5 Metall/Oxid/Halbleiter-Strukturen

Die zweite Komponente einer MFS-Struktur ist durch das Halbleitersubstrat gegeben. In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse an Metall/Oxid/Halbleiter-Strukturen (MOS) vorgestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um mit Al-Elektroden bedampfte Silizium-Wafer. Industrielle MOS-Strukturen werden mit sehr viel höherem Aufwand hergestellt,

Bezeichnung	**MOS 2**	**MOS HF**	**MOS 6,5**	**MOS 80**
Bezugsquelle Institut	Max-Planck-Institut, Halle		Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Freiburg	
Herstellung	Si-Wafer unbehandelt	Si-Wafer mit Flusssäure (HF) behandelt	RTO[a]	POA[b]+H_2-Passivierung
Schichtdicke	ca. 2 nm		6,5 nm	80 nm
Dotierung	p-Typ		n-Typ	
Elektroden	100 nm bis 200 nm Aluminium, ca. 0,23 mm^2 (gleiche Bedampfungsmaske)			

Tab. 4.2: Übersicht der verwendeten Metall/Oxid/Halbleiter-Strukturen.

[a] rapid thermal oxidation
[b] post oxidation annealing

insbesondere was die Qualität der Grenzschichten betrifft. Sie können daher nicht als Referenz für die in dieser Arbeit untersuchten Probenkondensatoren herangezogen werden. Die im Folgenden gezeigten Messungen an MOS-Kondensatoren dienen hauptsächlich dem Vergleich mit den im nächsten Abschnitt gezeigten Ergebnissen an den MFS-Proben. Zur Untersuchung standen vier verschiedene MOS-Strukturen zur Verfügung. In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Eigenschaften dieser Proben gegenübergestellt.

Die am Max-Planck-Institut hergestellten MOS-Proben sind im Gegensatz zu denen des Instituts für Mikrosystemtechnik keiner kontrollierten Oxidation zur Bildung der SiO_2-Schicht unterzogen worden. Im Fall der mit MOS HF bezeichneten Probe ist die Waferoberfläche vor dem Aufbringen der Elektroden mit Flusssäure gereinigt worden. Die Dicke der Oxidschichten wurde aus einer Kapazitätsmessung im Anreicherungszustand bestimmt. Die Probe MOS 2 ist ohne jegliche Vorbehandlung, d.h. durch direktes Auftragen der Elektroden auf einen Wafer hergestellt. Bei den, Proben die vom Institut für Mikrosystemtechnik in Freiburg zur Verfügung gestellt wurden, sind Vorder- und Rückseite des Wafers zunächst mit Flusssäure gereinigt worden. Bei der Probe MOS 6,5 ist die Oxidschicht mittels einer Kurzzeitprozesstechnik (Rapid Thermal Processing) unter Sauerstoffatmosphäre aufgewachsen. Die 80 nm dicke SiO_2-Schicht bei der MOS 80-Probe ist durch konventionelle Oxidation (im Rohrofen) hergestellt. Anschließend wurde die Probe zur Verbesserung der Qualität der Oxidschicht in N_2-Atmosphäre getempert und mit H_2 passiviert.

Wie bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind die MOS-Proben ohne Lichteinfall in einer Probenkammer bei Raumtemperatur untersucht worden. In den Abbildungen 4.19 und 4.20 sind die Kapazitäts-Spannungsmessungen aller vier Proben gezeigt. Aus den Anreicherungskapazitäten lassen sich die Schichtdicken abschätzen (siehe Tab. 4.2). Von besonderem Interesse für die Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik ist ein Vergleich bezüglich der Qualität der Grenzflächen. Wie aus Abbildung 4.19 hervorgeht,

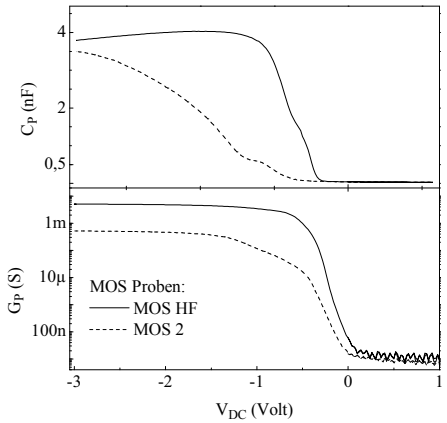


Abb. 4.19: Die CV-Messungen an den MOS-Proben, hergestellt ohne besonderen Oxidationsprozess, zeigen eine sehr hohe Leitfähigkeit in der Akkumulation.

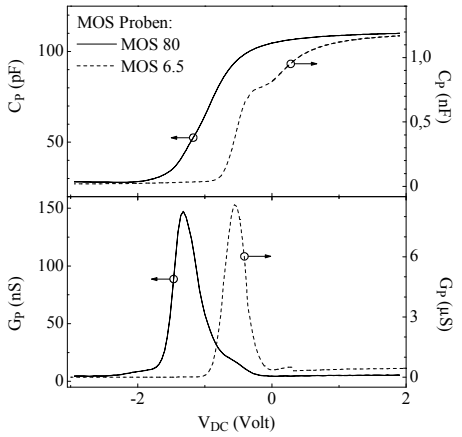


Abb. 4.20: CV-Messung an den kontrolliert oxidierten MOS-Proben (n-Typ) mit einer typischeren MOS-Charakteristik als bei den Proben links.

weisen die Proben MOS 2 und MOS HF in der Anreicherung eine sehr hohe (differentielle) Leitfähigkeit auf. Dies ist typisch für MOS-Kondensatoren mit hohem Leckstrom. In einem Ersatzschaltbild des MOS entspricht dies einem zur Oxidkapazität in Reihe liegenden Widerstand, der die Leitfähigkeit in der Akkumulation dominiert.[79] Für diese Proben kann der Widerstand aus den Kapazitäts-Spannungsmessungen auf ca. 1 kΩ bestimmt werden (siehe Nicollian und Brews [79], S. 222 ff.). Verluste, die über die Umladung von Trapzuständen an der Si/SiO_2-Grenzfläche zur Leitfähigkeit in der Akkumulation beitragen, sind davon gänzlich überlagert. Daher kann an diesen Proben die Trapdichte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht näher bestimmt werden.

Bei den unter kontrollierten Bedingungen oxidierten Proben ist die direkte Leitfähigkeit durch die Oxidschicht bedeutend kleiner. Die in Abbildung 4.20 gezeigten Messungen des Leitwertes in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung zeigen ein Maximum, dessen Lage und Höhe von der Dichte umladbarer Trapzustände und deren Generations/Rekombinationslebensdauer bei der entsprechenden Bandverbiegung bestimmt wird. Die Flächendichte fester Ladungszentren im Oxid (Q_f) kann aus der Verschiebung der CV-Kurve entlang der Spannungsachse (abzüglich der durch die Austrittsarbeitsdifferenzen von Si/Al bewirkten Verschiebung) bestimmt werden. Sie liegt für diese Proben in der Größenordnung $Q_f \approx 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Bis auf den MOS-Kondensator mit 80 nm SiO_2-Schicht (MOS 80), sind in allen Kapazitäts-Spannungsmessungen unterschiedlich stark ausgeprägte Plateaus zu erkennen. Dieses Verhalten wird durch Sprünge in den Bandkanten verursacht. Sie entstehen durch breite Schichten mit Fremdmaterial in der Verarmungszone, wie z.B. durch eindiffundiertes Alu-

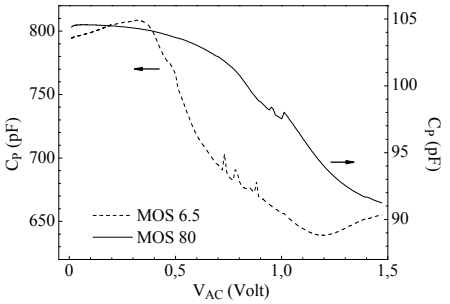


Abb. 4.21: Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik an den kontrolliert oxidierten MOS-Proben mit 80 nm bzw. 6,5 nm SiO-Schicht. Bei den Proben MOS HF und MOS 2 sind ab einer Spannung von 200 mV keine Kapazitäten mehr messbar. Die Kapazität beider Proben liegt bis zu dieser Amplitude konstant bei ca. 40 pF.

minium von den Elektroden (Sorge [31], S. 40 ff.). Die hier gezeigten Messungen sollen jedoch nur als Anhaltspunkt dienen, wie sich die strukturellen Unterschiede der Proben im Bild der Kapazitäts-Spannungsmessung und Amplituden-Frequenz-Charakteristik voneinander abgrenzen. Daher soll auf die Charakterisierung hinsichtlich der Defektzustände dieser Proben nicht weiter eingegangen werden.

Für eine Interpretation des Verlaufs einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik am MOS ist das Verhalten der Kapazität bei Erhöhung einer angelegten Wechselspannung entscheidend (CV_{AC}-Messung). Bei den entsprechenden Messungen an den unkontrolliert oxidierten Proben hat sich gezeigt, dass der starke Anstieg der Leitfähigkeit bei negativen Gleichspannungen auch bei Erhöhung der Wechselspannung Auswirkungen zeigt. Überstreicht die Wechselspannung Bereiche, in denen sich auch die Leitfähigkeit besonders stark ändert, kann die LCR-Brücke nicht auf einen stabilen Messwert einschwingen. Bei den Proben MOS 80 und MOS 6,5 gilt dies nur für den schmalen Bereich um 1 Volt. Bei den beiden anderen Proben, die ohne besondere Oxidationsverfahren hergestellt wurden, führt jedoch die gesamte Messung der Kapazität in Abhängigkeit von der Amplitude des Wechselspannungssignals zu keinem eindeutig interpretierbaren Messergebnis. Auch durch eine Mittelung über mehrere Messungen und eine Variation der Integrationszeit der Brücke konnte dieser Umstand nicht behoben werden. Die Ergebnisse an den beiden kontrolliert oxidierten Proben (MOS 80 und MOS 6,5) sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Anhand der CV_{AC}-Kurve des MOS-Kondensators mit 80 nm Oxidschicht kann eine Frequenzverschiebung zu höheren Frequenzen vorhergesagt werden. Für die MOS-Probe mit 6,5 nm Oxidschicht ist eine sehr viel ausgeprägtere Verschiebung mit unterteilter Charakteristik zu erwarten.

In den Abbildungen 4.22 bis 4.25 sind die an den MOS-Strukturen gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken dargestellt. Dabei bestätigt sich der schon mit Hilfe von Abbildung 4.21 vorhergesagte Verlauf. Im Fall der Probe mit 80 nm SiO_2-Schicht (Abb. 4.24) wird erkennbar, wie durch Überlastung der Oxidschicht (blaue Resonanzkurve) ein leitfähiger Durchbruch entsteht. Im Maximum der Resonanz können dabei bis zu 20 V (Scheitelwert) an der Oxidschicht der Probe anliegen. Vorausgesetzt, die gesamte Spannung fällt an der 80 nm dicken SiO_2-Schicht ab, bedeutet dies eine Feldstärke um die 3000 kV/cm. Die Durchbruchsfeldstärke von SiO_2 liegt beim dreifachen dieses Wertes. Es ist zu vermuten, dass

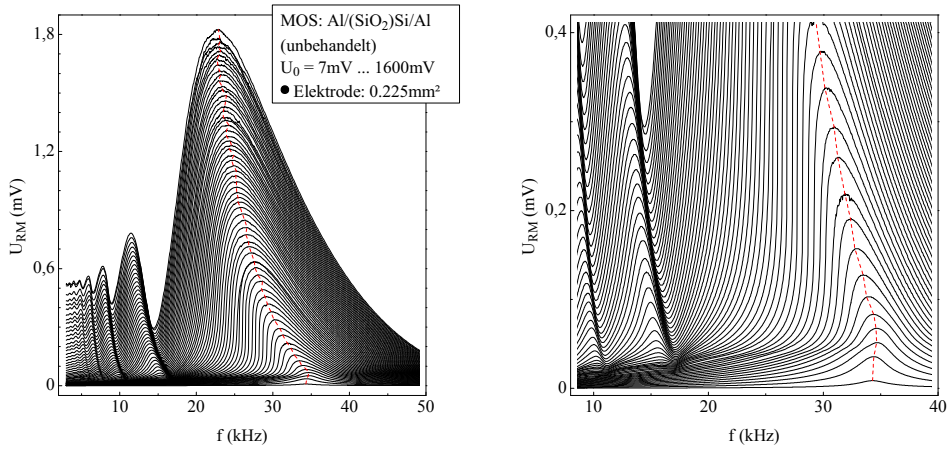


Abb. 4.22: Links: Amplituden-Frequenz-Charakteristik der MOS 2-Probe, bestehend aus einem unbehandelten Si-Wafer mit Al-Elektroden. Rechts: Ausschnitt der links dargestellten Messung. Bei kleinen Amplituden wechselt die Richtung der Skelettkurve.

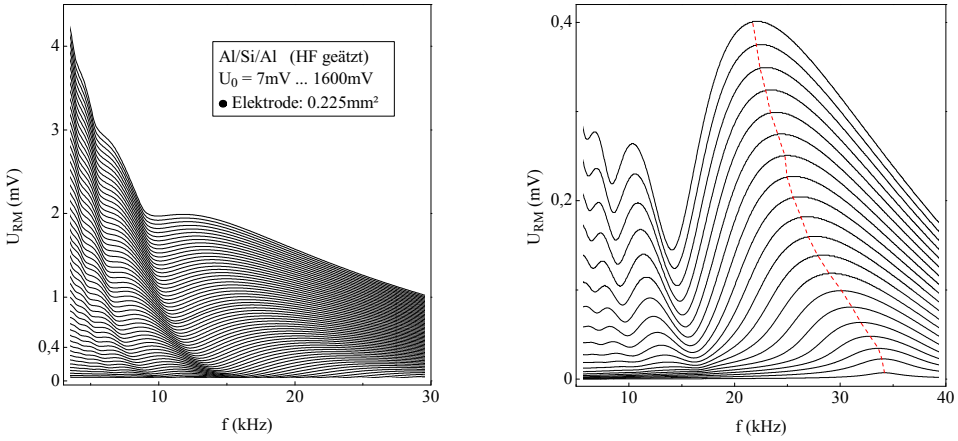


Abb. 4.23: Links: Charakteristik der MOS HF-Probe mit sehr hoher Leitfähigkeit. Rechts: Ausschnitt der im linken Bild gezeigten Messung bei sehr kleinen Anregungsspannungen.

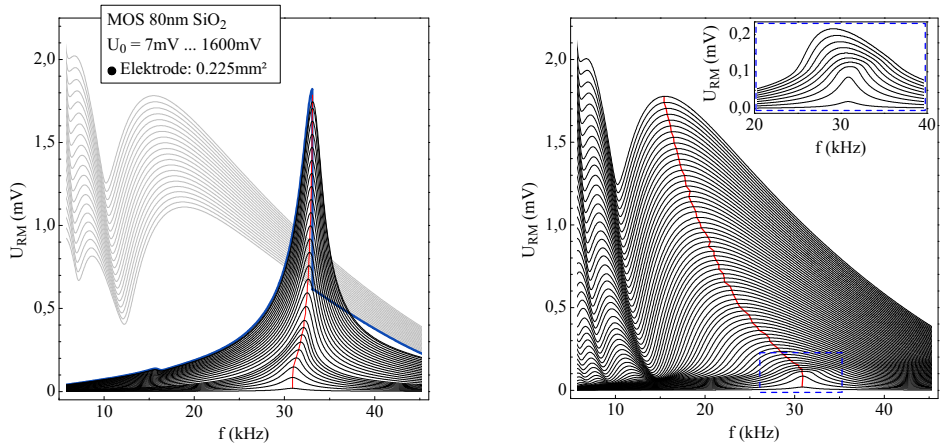


Abb. 4.24: Amplituden-Frequenz-Charakteristik gemessen an der MOS-Probe mit 80 nm SiO_2-Schicht (MOS 80). Links: Beim Durchfahren der blau eingezeichneten Resonanzkurve kommt es zu einer Überlastung der Probe. Alle darauf folgenden Resonanzkurven sind grau dargestellt. Rechts: Nach der Überlastung entspricht das Verhalten dem in Abb. 4.23 gezeigten mit hoher Leitfähigkeit.

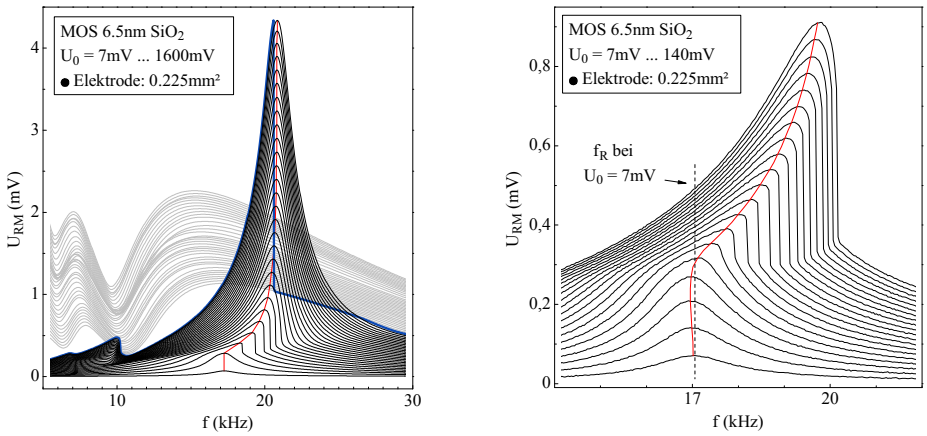


Abb. 4.25: Links:Amplituden-Frequenz-Charakteristik der MOS-Probe mit 6,5 nm Oxidschicht (MOS 6,5). Starke Verschiebung zu höheren Frequenzen und Sprung bei niedrigen Anregungen (graue Kurven nach Überlastung). Rechts: Gleiche Messung wie links, mit 3,5 mV (statt 25 mV) Schrittweite bei der Erhöhung der Anregungsspannung.

Defekte im Aufbau der Oxidschicht den Durchschlag verursacht haben. In der Amplituden-Frequenz-Charakteristik kommt es zu einer abrupten Änderung in den darauf folgenden Resonanzkurven (graue Kurven in den Abb. 4.24 und 4.25). Sie ähneln dem Verhalten der Proben ohne definierte Oxidschicht (Abb. 4.22 u. 4.23).

Da bei der MOS-Probe mit 6,5 nm Oxidschicht der anfängliche Anstieg der Kapazität nur sehr gering ist, zeigt auch die Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zu Beginn nur eine sehr schwache, aber dennoch nachweisbare Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen (Abb. 4.25, rechts). Nach dieser weichen Charakteristik folgt der Übergang zur Verschiebung zu höheren Frequenzen, der bei dieser Probe auch zu Sprungerscheinungen führt. Bei noch höheren Anregungsamplituden wechselt diese Probe erneut ihre nichtlineare Charakteristik, wie durch die anschließende Verschiebung der Resonanz zurück zu niedrigeren Frequenzen deutlich wird.

Die Resonanzkurven der MOS HF-Probe und der Probe MOS 2 sind wegen der hohen Leitfähigkeiten stark verbreitert (stark herabgesetzte Güte des Schwingkreises). Zudem wirken diese Proben bei höheren Amplituden und niedrigen Frequenzen auch nicht mehr als Kapazitäten. Dies wird bei der HF-geätzten Probe (Abb. 4.23) besonders deutlich. Nur bei sehr kleinen Amplituden wirkt diese noch hinreichend als Kondensator im Schwingkreis. Beide zeigen in ihren Amplituden-Frequenz-Charakteristiken von Beginn an ein Verhalten, vergleichbar mit dem der thermisch oxidierten MOS Proben nach deren Überlastung.

Die Ursache für die abfallende Kapazität bei hohen Amplituden (Abb. 4.21) ist die Verringerung der Majoritätsladungsträgerdichte und die Verbreiterung der Verarmungszone im Silizium. An den unkontrolliert oxidierten Proben ist die entsprechende Verschiebung zu

höheren Frequenzen nur sehr schwach ausgeprägt und lediglich im Bereich kleiner Anregungsamplituden erkennbar. Deren Charakteristik ist offenbar überlagert von der hohen Leitfähigkeit dieser Proben. Die Verschiebung zu niedrigen Frequenzen, d.h. ein Anstieg der effektiven Kapazität dieser MOS-Kondensatoren mit steigender Anregungsspannung, kann Anhand der Abbildungen 4.19 und 4.20 erklärt werden. Die dort gezeigten Kapazitäts-Spannungsmessungen geben die (differentielle) Kapazität bei Variation der Gleichspannung an. Eine hochfrequente Wechselspannung mit einer Amplitude von mehreren Volt bewirkt eine effektive Kapazität, die im Wesentlichen von der Reaktionszeit der Minoritätsladungsträger und der Lage der CV-Kurve entlang der Spannungsachse, d.h. bezüglich des Nulldurchgangs des Messsignals, bestimmt wird. Im Fall der nicht thermisch oxidierten Proben (MOS HF und MOS 2) ist die Kapazität bei 0 V gering (ca. 300 pF), durch eine Erhöhung der Amplitude der anregenden Wechselspannung können mehr mobile Ladungsträger zur effektiven Kapazität beitragen. Die Verschiebung der Resonanzkurven an diesen Proben weist daher zu niedrigen Frequenzen. Bei den thermisch oxidierten Proben (MOS 80 u. MOS 6,5) kann ebenso aus der CV-Kurve (Abb. 4.20) auf die nichtlineare Charakteristik geschlussfolgert werden. Bei der Probe MOS 80 liegt der Schwingungsmittelpunkt einer angelegten Wechselspannung weit im Bereich der Anreicherungskapazität. Dadurch verändert sich die effektive Kapazität während der ersten Schritte einer Erhöhung der Anregungsspannung nur unwesentlich. Bei der Amplituden-Frequenz-Charakteristik an der MOS-Probe mit 6,5 nm Oxidschicht (Abb. 4.25, rechts) zeichnet sich in diesem Bereich eine sehr geringe Verschiebung zu kleineren Frequenzen ab. Dies kann mit der bei dieser Probe auftretenden Stufe in der CV-Messung in Zusammenhang gebracht werden. Dadurch erhöht sich die effektive Kapazität zunächst sehr geringfügig. Bei höheren Amplituden durchläuft diese CV-Kurve einen steileren Abfall als beim MOS mit 80 nm Oxiddicke. Dieser Wechsel zu einer effektiven Kapazität, welche durch die Verarmungskapazität dominiert wird, kommt in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik durch die stärker ausgeprägte Verschiebung zu höheren Frequenzen zum Ausdruck. Anders als bei der MOS-Probe mit 80 nm Oxidschicht kommt es dabei auch zu Amplitudensprüngen.

Anhand der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zeigt sich deutlich die Nichtlinearität des MOS-Kondensators als Kapazität im Schwingkreis. Weitere Untersuchungen dazu sind jedoch mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Proben und den Möglichkeiten zu deren struktureller Charakterisierung nur bedingt möglich. Aus weiterführenden Arbeiten könnten jedoch durchaus Methoden hervorgehen, in der die Resonanzverschiebung zur Charakterisierung der elektrodynamischen Eigenschaften z.B. von Trapzuständen in MOS-Kondensatoren herangezogen wird. Bei einem MOS-Kondensator ist die Ruhelage der Bandverbiegung durch Austrittsarbeitsdifferenzen und ortsfeste, nicht umladbare Grenzflächenladungen bestimmt. Das Anlegen einer kleinen Wechselspannung bewirkt eine Modulation der Bandverbiegung um diese Ruhelage. Dabei werden je nach Vorzei-

chen und Amplitude der anliegenden Spannung die Energieniveaus der Trapzustände beim Durchkreuzen der Fermienergie aufgeladen oder entladen. Die Verteilung der Trapzustände bezüglich der Bandlücke ist zumeist symmetrisch. Da aber die Ruhelage der Bandverbiegung nicht in der Mitte der Bandlücke liegt, erfolgt das Auf- und Entladen der Grenzflächenzustände durch die Wechselspannung asymmetrisch. Darum weist auch die von der Ladungsträgerdichte im Silizium bestimmte differentielle Kapazität bei der Anregung mit einem Wechselsignal eine Asymmetrie auf. Dadurch bestimmen die Rekombinations/Generationsprozesse, also Prozesse die mit Zeitkonstanten behaftet sind, die nichtlinearen elektrodynamischen Eigenschaften von MOS-Kondensatoren. Darüber hinaus können Schottky-Kontakte an Vorder- und Rückelektrode des MOS weitere Asymmetrien bewirken, die für die Reaktion der Ladungsträger auf das Wechselspannungssignal bestimmend sind. Dies gilt auch für die dem MOS ähnlichen Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen.

Bislang existieren keine vergleichbaren Arbeiten, die das nichtlineare Verhalten von MOS-Kondensatoren in schwingungsfähigen Systemen zur Charakterisierung der Strukturen ausnutzen. Als thematisch ähnliche Untersuchungen zu nichtlinearen Effekten an einem Halbleiterbauelement können die zahlreichen Arbeiten zur stochastischen Resonanz an Tunneldioden angeführt werden.[80–82] In einer Arbeit von Teramoto et al.[35] wird gezeigt, dass sich MOS-Kondensatoren, deren dielektrische Schichten hohe Leckströme aufweisen, sehr genau mit Hilfe eines Parallelschwingkreises charakterisieren lassen. Dazu werden die entsprechenden Frequenzantworten bei Variation der Gatespannung aufgenommen und auf Grundlage eines linearen Ersatzschaltbildes ausgewertet. Bei dieser alternativen Methode zur Aufnahme von Kapazitäts-Spannungskurven werden nur sehr geringe Amplituden zur Anregung verwendet, so dass Verschiebungen der Resonanzfrequenz aufgrund nichtlinearer Beiträge vernachlässigt werden können.

Die vorgestellten Messergebnisse waren bisher beschränkt auf Amplituden-Frequenz-Charakteristiken, bei denen der Schwingkreis nur den Probenkondensator als Kapazität enthält. Bei der Aufnahme von Phasenraumporträts, anhand derer bei der Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur eine Torusverdopplung beobachtet werden konnte, wird jedoch neben dem stromproportionalen Signal (U_{RM}) auch ein Signal proportional zur Ladung benötigt. Dieses wird über einem Messkondensator C_{M} abgegriffen, der so dimensioniert ist, dass nur ein geringer Teil der Gesamtspannung daran abfällt ($C_{\mathrm{M}} \gg C_{\mathrm{P}}$). Erst durch entsprechende Messungen an der MOS-Struktur ist die Wirkung dieses Messkondensators für die Charakteristik der effektiven Kapazität deutlich erkennbar geworden. Die Beobachtungen lassen sich auf die im nächsten Abschnitt gezeigten Ergebnisse an Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen übertragen. Abbildung 4.26 zeigt im oberen Teil das Signal am Messkondensator, im unteren das Signal des Messwiderstandes. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Messungen sind diese nicht mit einem Lock-In-Voltmeter aufgenommen,

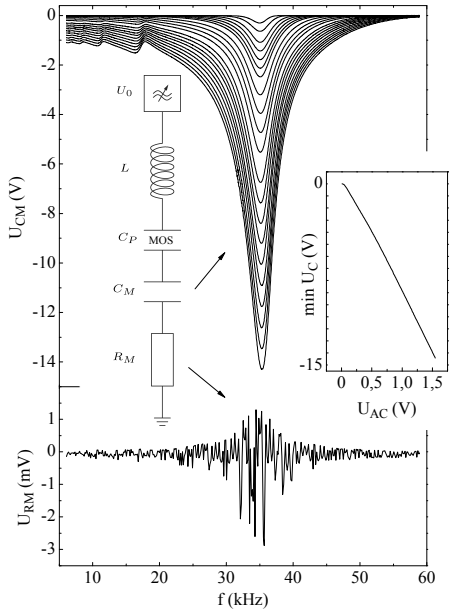


Abb. 4.26: Amplituden-Frequenz-Charakteristik im Schwingkreis mit Probe (MOS 2, $Al/SiO_2/Si/Al$) und Messkondensator C_M.

Oben: Gleichspannungsgekoppeltes Signal über dem Messkondensator U_{CM}. Unten: „Einhüllende“ des Signals am Messwiderstand U_{RM}. Inset: Minimale Gleichspannung am Messkondensator in Abhängigkeit von der angelegten Anregungsspannung. Der Anstieg entspricht dem Güteüberhöhungsfaktor des Schwingkreises ($Q \approx 10$). Das eigentliche Wechselspannungssignal ist in der Frequenz (bei U_{RM}) bzw. der Amplitude (bei U_{CM}) nicht in ausreichender Auflösung darstellbar.

sondern mittels eines Digitalspeicheroszilloskops (Nicolet Pro 30). Zwar kann das eigentliche Wechselspannungssignal am Messkondensator dabei weder in seiner Frequenz noch in der Amplitude ausreichend aufgelöst werden, dafür wird deutlich erkennbar, dass die Resonanz eine starke statische Aufladung mit sich bringt. Die Minima der Gleichspannungen am Messkondensator sind in der eingefügten Darstellung in Abbildung 4.26 gegen die Anregungsspannung aufgetragen. Der sich aus diesem linearen Zusammenhang ergebende Anstieg beträgt 9,6 und entspricht grob dem Faktor der Güteüberhöhung.

In einer vereinfachten Form lässt sich dieses Verhalten auch ohne den Schwingkreis demonstrieren, wenn das Wechselspannungssignal direkt an die Reihenschaltung aus Probe und Kondensator angelegt wird. Zur Demonstration des Effekts ist am Oszilloskop eine Zeitreihe der Signalverläufe an Probe (MOS) und Messkondensator ($C_M = 100\,\mathrm{nF}$) aufgezeichnet worden, wodurch das Verhalten innerhalb einer einzigen Messung ausreichend charakterisiert werden kann. In Abbildung 4.27 sind die Ergebnisse dieser Messungen an der Probe MOS 2 bzw. der MOS HF-Probe gezeigt und sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Ohne Schwingkreis kann eine statische Aufladung des Mess- bzw. Probenkondensators direkt über die angelegte Wechselspannung erzielt werden. Das am Messkondensator abgenommene Signal weist bei kleinen angelegten Gesamtspannungen ($30\,\mathrm{mV_{pp}}$ Spitze-Spitze-Wert bei 40 kHz für die ersten 5 s) noch keine Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes auf. Wird die Amplitude des angelegten Wechselsignals schrittweise auf ca. $2{,}4\,\mathrm{V_{pp}}$ erhöht, verlagert sich das Signal am Messkondensator zu negativen Spannungen (blaue Kurven in Abb. 4.27). Um den gleichen Betrag verlagert sich der Schwingungsmittelpunkt des

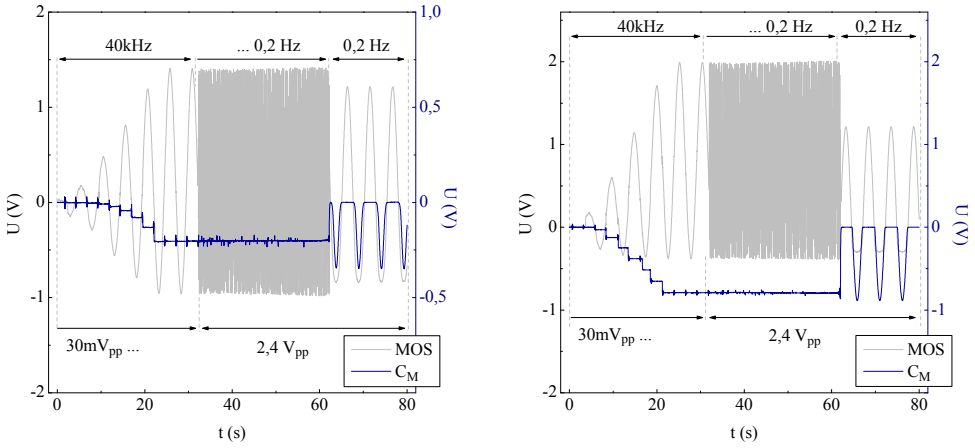


Abb. 4.27: Statische Aufladung des Messkondensators in Abhängigkeit vom angelegten Wechselspannungssignal. Links: Unbehandelte Probe MOS 2. Rechts: geätzte Probe MOS HF. (Bei hohen Frequenzen und während des Frequenzdurchlaufs zu 0.2 Hz ist das Signal durch den Aliasing-Effekt verfälscht. Für die Demonstration des Effekts der Aufladung am Messkondensator ist dies jedoch unerheblich.)

Signals an der MOS-Struktur in positive Richtung (bestimmt durch Differenzbildung mit dem Eingangssignal). Eine Variation der Frequenz liefert weitere Hinweise zur Erklärung des Gleichspannungsanteils bei der Reihenschaltung von MOS und Messkondensator. Für die ersten 30 s der in Abbildung 4.27 gezeigten Zeitreihe beträgt die Frequenz des angelegten Signals 40 kHz. Aufgrund der geringen Abtastrate von 20 ms ist dabei die eigentliche Signalform durch den Aliasing-Effekt verfälscht (1 Punkt aller 800 Perioden). Zur Auswertung der Amplituden und Schwingungsmittelpunkte ist eine genaue Auflösung des Signals jedoch nicht nötig. Ausgehend von 40 kHz wird die Frequenz in den folgenden 30 s kontinuierlich auf 0,2 Hz verringert. Das bei dieser niedrigen Frequenz gemessene Signal enthält somit 250 Punkte pro Periode (kein Aliasing). Bei 0,2 Hz folgt das Signal dem Verlauf der anliegenden „Wechselspannung“, jedoch nur für negative Werte. Bei positiven Spannungen ist der Ladungstransport am MOS-Kondensator offenbar gesperrt.

Wie aus Abbildung 4.28 hervorgeht, zeigt sich das geschilderte Verhalten bei den thermisch oxidierten MOS-Strukturen mit 80 nm bzw. 6,5 nm Oxidschicht nicht. Diese Proben zeigen im Schwingkreis auch nicht das in Abbildung 4.26 gezeigte Verhalten. Der Schwingkreis bewirkt demnach lediglich das Profil für eine durch die Güteüberhöhung anwachsende Signalamplitude an der MOS-Struktur, analog zu den schrittweise erhöhten Wechselspannungen in den oben gezeigten Messungen. Bei Frequenzen im Bereich einiger kHz kommt es zur statischen Aufladung bzw. zur Verschiebung des gemessenen Signals zu negativen Spannungen. Bei niedrigen Frequenzen kann die Spannung am Messkondensator keine positiven Werte annehmen. Zum besseren Verständnis beider Effekte ist das in Abbildung 4.29

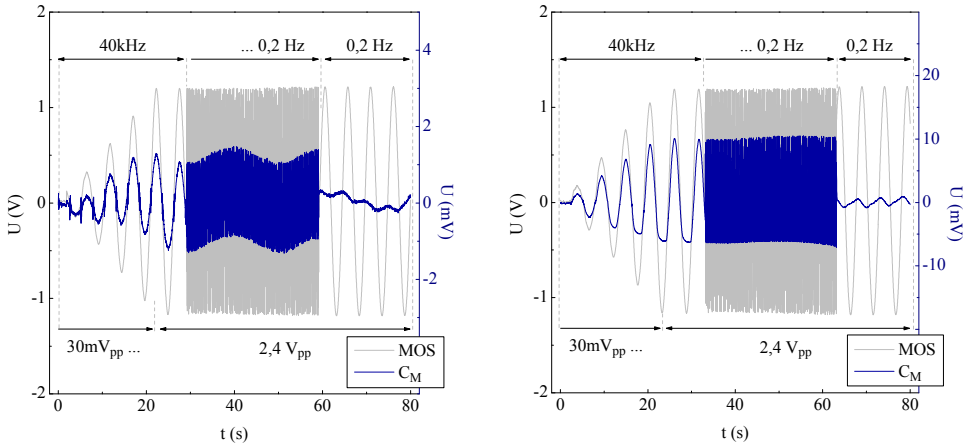


Abb. 4.28: Die in Abbildung 4.27 beschriebene Messung an den thermisch oxidierten MOS-Proben. Links: MOS mit 80 nm Oxidschicht. Rechts: MOS mit 6,5 nm Oxidschicht. In beiden Fällen kommt es nicht zum Auftreten einer Gleichspannung. Wegen der sehr viel kleineren Kapazität dieser Proben (vgl. Abb. 4.19 u. 4.20) sind auch Spannungen am Messkondensator sehr viel geringer als die in Abbildung 4.27 gezeigten.

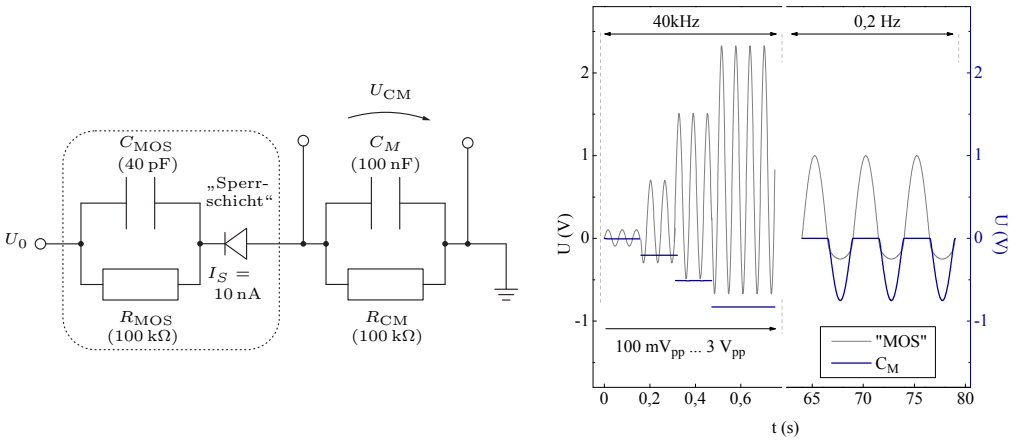


Abb. 4.29: Links: Ersatzschaltbild des unkontrolliert oxidierten MOS mit Diode in Sperrrichtung für Ströme, die den Messkondensator negativ aufladen. Rechts: Simulation an dem links gezeigten Ersatzschaltbild. Bei hohen Frequenzen zeigt sich eine statische Aufladung, die umso stärker wird, je höher die angelegte Wechselspannung ist. Der Aliasing Effekt bei hohen Frequenzen wird auch von der Simulation wiedergegeben. Auch das Verhalten bei niedrigen Frequenzen ist identisch mit den in Abbildung 4.27 gezeigten Messungen.

links gezeigte Ersatzschaltbild entwickelt worden.

Es stellt die Kapazität des MOS-Kondensators und des Messkondensators jeweils mit ihren parallel geschalteten Verlustwiderständen dar. Als Kenngrößen für die jeweiligen Bauelemente sind Werte benutzt worden, die auf den experimentellen Aufbau zutreffen. Die einfachste Möglichkeit, das Sperrverhalten für den Bereich positiver Spannungen zu

modellieren, besteht im Einfügen einer Diode in das Ersatzschaltbild des MOS. Rechts in Abbildung 4.29 ist eine Simulation gezeigt, die in Analogie zu der oben beschriebenen Messprozedur durchgeführt wurde. Dabei berücksichtigt die Simulationssoftware[83] auch die Verfälschung des eigentlichen Wechselspannungssignals durch den Alias-Effekt. Alle Merkmale der in Abbildung 4.27 gezeigten Messung finden sich auch in der Simulation wieder. Mit anwachsender Anregungsspannung tritt am Messkondensator bei hohen Frequenzen eine Verschiebung des Schwingungsmittelpunktes zu negativen Spannungen auf. Diese ist umso größer, je höher die Amplitude der angelegten Wechselspannung ist. Bei niedrigen Frequenzen wird das Signal am Messkondensator in Richtung positiver Spannungen gesperrt. Abbildung 4.28 zeigt, dass dieses Verhalten nicht zwangsläufig mit den elektrodynamischen Eigenschaften der MOS-Struktur zusammenhängt, da die thermisch oxidierten MOS-Proben diesen Effekt nicht aufweisen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass sich diese statische Aufladung auch an den Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen nachweisen lässt (siehe Abb. 4.35). Darüber hinaus wird der Zusammenhang zur Torusverdopplung näher erläutert. Dabei wird auch deutlich werden, dass die Verfahrensweise zur Herstellung der Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen, also das direkte Abscheiden einer ferroelektrischen Lösung auf dem Halbleitersubstrat, zu Strukturen führt, die mit unkontrolliert oxidierten MOS vergleichbar sind.

4.1.6 Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen

Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse der Messung von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken an Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen sind mit Bezug auf die beiden vorangegangenen Abschnitte leichter interpretierbar. Es kommen dazu drei Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen zur Auswertung. In Tabelle 4.3 sind die wichtigsten Eigenschaften dieser drei Proben gegenübergestellt. Bei allen Proben besteht das ferroelektrische Dünnschichtmaterial aus Bismut-Titanat ($Bi_4Ti_3O_{12}$) mit Schichtdicken im Bereich 100 nm bis 200 nm. Eine der Proben ist sowohl mit Aluminium- als auch mit Platinelektroden bedampft worden. Darüber hinaus unterliegen diese Proben keiner besonderen Systematik, da sie nicht speziell für die hier gezeigten Untersuchungen hergestellt wurden. Weitere Informationen zu den Proben und deren dielektrische Charakterisierung sind in den am Max-Planck-Institut durchgeführten Arbeiten zu finden.[16;17;69;84;85] Auch im Fall der MFS-Proben hat sich gezeigt, dass für eine eindeutige Zuordnung des in der Amplituden-Frequenz-Charakteristik beobachteten Verhaltens zu einer strukturbedingten Ursache wesentlich differenziertere Probenserien herangezogen werden müssen. Der Vergleich der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken erlaubt dennoch Rückschlüsse auf die Quellen des nichtlinearen Verhaltens und wie diese von der Messmethode erfasst werden. Abbildung 4.30 zeigt zwei Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der Probe MFS1$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$. Sie sind an

einem parallel geschalteten Verbund von mehreren Elektroden, zu einer Gesamtkapazität von ca. 500 pF (gemessen bei 15 kHz und 10 mV_{AC} ohne überlagerte Gleichspannung) aufgenommen. In der links gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristik ist der Bereich kleiner Anregungsspannungen, bis 80 mV, mit einer geringeren Schrittweite der Anregungsamplitude von 2 mV gemessen. Rechts ist die Fortsetzung dieser Charakteristik bis zu sehr hohen Anregungen dargestellt. Aus dem gesamten Verlauf der Skelettkurve wird ersichtlich, dass der Typ der Nichtlinearität in Abhängigkeit von der Anregung zweimal wechselt. Zunächst ist eine Verschiebung zu höheren Frequenzen erkennbar. Diese geht bei etwa 20 mV in eine weiche Charakteristik über. In dieser Phase treten kurzzeitig Sprungerscheinungen auf. Bei weiterem Anstieg der Anregungsspannung setzt sich die Verschiebung zu niedrigen Frequenzen jedoch nicht weiter fort. Sie geht in einen Bereich über, in dem die effektive Kapazität der Probe nicht weiter von der Anregungsspannung abhängig ist. Im gemessenen Signal treten dabei auch verstärkt sub- und superharmonische Resonanzen auf.

Die Amplituden-Frequenz-Charakteristik eines Probenkondensators, der durch Verbinden mehrerer kleiner Elektroden eine Kapazität von ca. 1 nF erreicht, ist hier zum Vergleich mit den später gezeigten Zeitreihenmessungen aufgeführt, bei denen nur eine solche Konfiguration an dieser Probe die Torusverdopplung zeigt. Dazu war es nötig die Hauptresonanz in einen Frequenzbereich um die 20 kHz zu bringen. An einzelnen Elektroden konnte der Effekt der Torusverdopplung, wie sie in Abbildung 1.1 gezeigt ist, nicht beobachtet werden.

Der Einsatz von Leitsilber zum Verschalten mehrerer Elektroden bringt neben der vergrößerten Kapazität und der damit einhergehenden Veränderung des Frequenzbereichs der Messung weitere Veränderungen mit sich. So kommt es z.B. zu einer schwer abzuschätzenden Beeinflussung durch die Veränderung der Austrittsarbeiten oder durch Diffusion von Silber oder Lösungsmittel aus der Leitpaste in die ferroelektrische Schicht. Dadurch

Bezeichnung	MFS1 $\binom{200\,\text{nm}}{650\,^\circ\text{C}}$[a]	MFS2 $\binom{200\,\text{nm}}{600\,^\circ\text{C}}$	MFS3 $\binom{120\,\text{nm}}{600\,^\circ\text{C}}$
Bezugsquelle Institut	Max-Planck-Institut, Halle		
Herstellung	Si-Wafer mit Aceton gereinigt, anschließend CSD direkt auf den Wafer		
Schichtdicke	200 nm		120 nm
Annealing-Phase (CTA)	650°C, 30 min	600°C, 30 min	600°C, 30 min
obere Elektrode	Al	Pt	Al und Pt
Substrat	p-Typ Si mit $N_A = 4{,}5 \times 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$, $\varrho = 1 - 10\,\Omega\,\text{m}$		
Rückkontakt mit Si	Al auf HF-geätzter Rückseite d. Wafers		

Tab. 4.3: Herstellungs- und strukturbedingte Unterscheidung der verwendeten Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen.

[a] TEM-Abbildung dieser Probe siehe Abb. 3.6

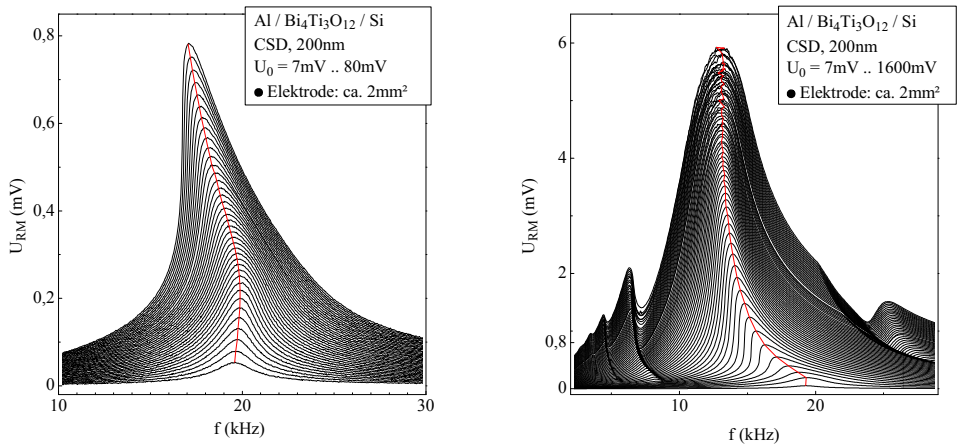


Abb. 4.30: Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der Probe MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$. Links: Messung zunächst in 2 mV-Schritten für die Anregungsspannung bis 80 mV. Rechts: Messung wie links aber in gröberen Schritten (14 mV) und zu einer höheren Anregungsspannung als links. Beide Messungen sind an mehreren mit Leitsilber parallel geschalteten Elektroden durchgeführt.

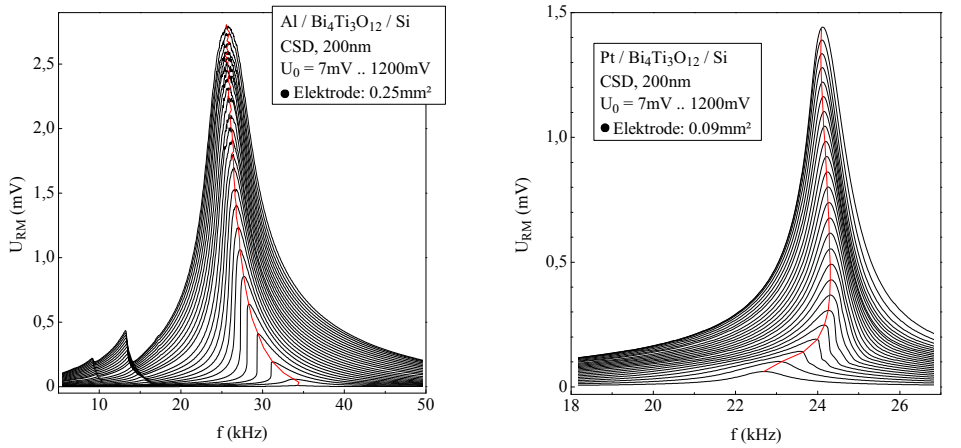


Abb. 4.31: Links: Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der Probe MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$, im Unterschied zu Abb. 4.30 an einer einzelnen Elektrode gemessen. Rechts: Gleiche Messung an einzelner Elektrode der Probe MFS2$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$.

können weitere Trapzustände an den Grenzflächen hervorgerufen werden, die über ihre Zeitkonstanten auch das dynamische Verhalten des MFS-Kondensators beeinflussen.

Im Gegensatz zur weichen Charakteristik bei der Probe MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ zeigt die Probe MFS2$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ eine sehr deutliche Verschiebung zu höheren Frequenzen. Beide Amplituden-Frequenz-Charakteristiken sind in Abbildung 4.31 gegenübergestellt. Dazu ist bei beiden Proben eine einzelne Elektrode zur Messung benutzt worden. Dieser Vergleich zeigt den enormen Einfluss, den die Wahl des Elektrodenmaterials auf den Verlauf der Amplituden-

Frequenz-Charakteristik hat. Zwar unterscheiden sich die MFS-Strukturen auch bezüglich ihrer Ausheiltemperaturen und auch geringfügig in den Elektrodenflächen, der wesentliche Beitrag zur veränderten Charakteristik ist jedoch dem Elektrodenmaterial zuzuordnen. Die Austrittsarbeit von Aluminium beträgt ca. 4,2 eV, die von Platin ca. 5,5 eV. Dieser Unterschied kommt in den Amplituden-Frequenz-Charakteristiken sehr deutlich zum Ausdruck.

Um dieses Verhalten auf *einer* Probe zu bestätigen, ist die in Abbildung 4.32 gezeigte Amplituden-Frequenz-Charakteristik gemessen worden. Dazu wurden auf einer weiteren MFS-Struktur beide Elektrodenmaterialien aufgebracht. Die ferroelektrische Schicht der Probe MFS3$\left(^{120\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ ist mit 120 nm jedoch dünner als bei den beiden vorangegangenen. Aus Abbildung 4.32 wird ersichtlich, dass Messungen an Al- bzw. Pt-Elektroden nicht nur unterschiedliche Skelettkurven ergeben, sondern dass die Primärresonanzen auch mehr als 10 kHz voneinander entfernt liegen. Der in Abbildung 4.33 gezeigte Vergleich von Kapazitäts-Spannungsmessungen aller drei Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen bestätigt direkt den Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitsunterschied und Kapazität bei 0 Volt Gleichspannung. Die an den Pt-Elektroden gemessenen Kapazitäts-Spannungskurven sind gegenüber denen an Al-Elektroden um ca. 1 V zu niedrigeren Spannungen verschoben. Daraus wird bereits deutlich, dass sich auch hier bei Erhöhung einer angelegten Wechselspannung die Werte von Kapazität und Verlustwinkel der Probe ($\tan(\delta)$-Wert aus Abb. 4.33, rechts) verändern werden. Der Verlauf der effektiven Kapazität bei Erhöhung der angelegten Wechselspannung kann wieder anhand der direkten Messung der Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik bestimmt werden. Gemäß den Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der Proben MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ (Abb. 4.31, links) bzw. MFS3$\left(^{120\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ (Abb. 4.32, links) sollte deren effektive Kapazität mit steigender Amplitude zunächst nur leicht abfallen. Bei höheren Anregungsspannungen ist zu erwarten, dass die effektive Kapazität stark ansteigt und dabei einem Sättigungswert entgegenläuft. Die direkte Messung der Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik an den MFS-Proben ist in Abbildung 4.34 gezeigt und bestätigt den aus der Frequenzverschiebung ableitbaren Verlauf der effektiven Kapazität zumindest qualitativ. Die bei dieser Art der Messung auftretenden Sprünge im Verlauf der $\mathrm{CV_{AC}}$-Kurve sind auf automatische Messbereichsanpassungen der LCR-Brücke zurückzuführen. Zusammen mit der in Abbildung 4.33 gezeigten Kapazitäts-Spannungsmessung lässt sich ableiten, dass bei MFS-Strukturen mit Aluminiumelektroden der Arbeitspunkt einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik näher im Bereich der Akkumulation liegt. Wegen der hohen Majoritätsladungsträgerdichte und der geringen Relaxationszeit in der Akkumulation, wirkt das Silizium als nahezu symmetrische Rückelektrode. Der gesamte Aufbau ähnelt daher mehr dem der Metall/Ferroelektrikum/Metall-Schichtstruktur und weist eine vergleichbare Amplituden-Frequenz-Charakteristik auf. Mit Platinelektroden liegt der Arbeitspunkt in der Verarmung des Halbleitersubstrats. Hier dominieren die

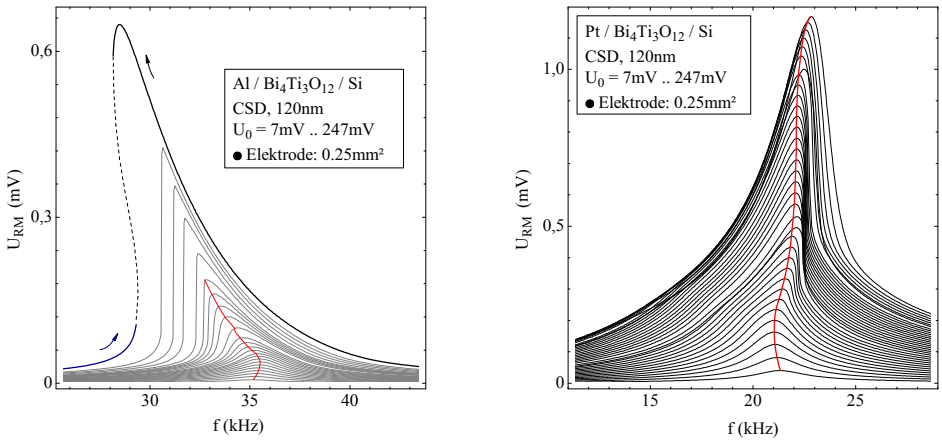


Abb. 4.32: Amplituden-Frequenz-Charakteristiken an der Probe MFS3$\left(\frac{120\,\mathrm{nm}}{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$. Links: Sprungerscheinung an der Seite mit Al-Elektrode. Der Verlauf entlang der Strichlinie zeichnet einen möglichen Verlauf des instabilen Zweiges nach. Rechts: Gleiche Messung wie im Bild links an der Pt-Elektrode.

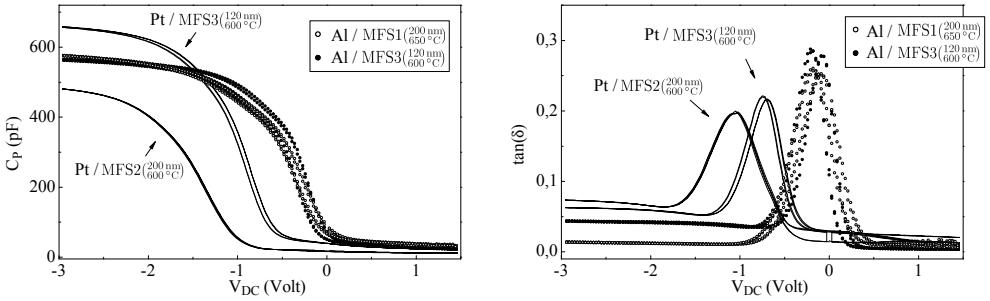


Abb. 4.33: Vergleich der Kapazitäts-Spannungsmessungen bei den MFS-Strukturen. Die Austrittsarbeitsunterschiede der verschiedenen Elektrodenmaterialien bewirken eine Verschiebung der CV-Kurve entlang der Spannungsachse.

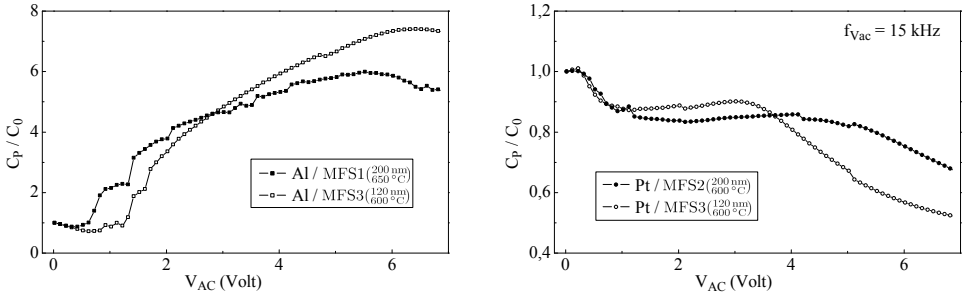


Abb. 4.34: Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik an den MFS-Proben. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind alle Messwerte auf die Kapazität C_0 bei $U_{\mathrm{AC}} = 20\,\mathrm{mV}$ normiert.

Generations- und Rekombinationsprozesse die Dynamik der Feldverteilung sowohl im Silizium als auch in der ferroelektrischen Schicht. Dabei fällt am Ferroelektrikum wegen seiner höheren Permittivität nur ein geringer Teil der Gesamtspannung ab. Die entsprechenden Amplituden-Frequenz-Charakteristiken und die Verschiebung zu höheren Frequenzen sind daher eher mit den Messungen am MOS-Kondensator zu vergleichen (siehe Abb. 4.24 links und Abb. 4.25).

Wie schon bei den MOS- und MFM-Strukturen zeigt sich auch bei den MFS-Proben ein qualitativer Zusammenhang zwischen der effektiven Kapazität und der Skelettkurve sehr deutlich. Es treten jedoch auch hier mitunter Abweichungen auf, die darauf zurückzuführen sind, dass bei der Aufnahme einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik die effektive Probenkapazität auf eine andere Weise eingeht als bei der direkten CV-Messung. Durch die Überhöhung des an der Probe anliegenden Wechselspannungssignals bei Annäherung an die Resonanzfrequenz ist jeder einzelne Punkt auf einer Resonanzkurve von der Spannungsabhängigkeit der effektiven Kapazität bestimmt, wodurch letztlich die *Nichtlinearität* des Probenkondensators zum Ausdruck kommt. Zwar tragen auch die restlichen Bauelemente des Schwingkreises (Spule, Widerstand, Koaxialkabel) mit zur Charakteristik bei, jedoch weist keines davon einen ausgeprägten nichtlinearen Zusammenhang zwischen Anregungsspannungen und Impedanz auf. Bei einem Vergleich von Proben, die sich durch möglichst wenige, bestenfalls einen einzelnen genau definierbaren Parameter unterscheiden, kann die Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik durchaus zu deren Charakterisierung verwendet werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben war diese Voraussetzung nicht durchgängig erfüllbar. Streng genommen erlaubte nur eine der Proben, die MFS-Struktur $\mathrm{MFS3}\left(^{120\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$, einen solchen Vergleich. An den daran gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken (Abb. 4.32) lässt sich nachweisen, dass diese Methode Unterschiede in der Beschaffenheit der Proben sehr deutlich aufzulösen vermag. Anders als bei der Kapazitäts-Wechselspannungs-Charakteristik oder der Kapazitäts-Spannungsmessung, wird die zugrunde liegende Messgröße, die Impedanz der Probe, nicht durch lineare Variation einer Steuergröße (Anregungsamplitude) abgetastet, sondern in einem von der Nichtlinearität der Probe bestimmten Regime. Damit wird auch deutlich, welche Schwierigkeiten mit einer quantitativen Auswertung dieser Messungen verbunden sind.

Die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der MFM-, MOS- und MFS-Kondensatoren verdeutlichen, dass ein Wechsel der nichtlinearen Charakteristik als ein typisches Phänomen dieser Systeme angesehen werden kann. Eine analytische Näherungslösung zur Beschreibung dieser Strukturen muss daher einen Richtungswechsel in der Charakteristik ermöglichen. Unter der Annahme fester nichtlinearer Koeffizienten ist dies am einfachsten durch die in Kapitel 2.4 vorgestellte Methode der harmonischen Balance zu erreichen. Werden Veränderungen der Nichtlinearität im Verlauf der Messung und bei Variation der Anregungsamplitude zugelassen, liefert auch die Lösung nach der Methode der verschiede-

nen Zeitskalen Ergebnisse, die mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. Für eine weitere Auswertung sollen daher die analytischen und numerischen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken nichtlinearer Bewegungsgleichungen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Dieser Ansatz wird im nächsten Kapitel weiter verfolgt. Ein Grundproblem bei der Auswertung der hier gezeigten Messungen besteht dabei in der Überlagerung mehrerer nichtlinearer Effekte zu *einer* Amplituden-Frequenz-Charakteristik.

In störungstheoretischen Betrachtungen wird die Nichtlinearität formal durch Korrekturterme in höheren Ordnungen eingeführt. Auf diese Art können auch komplexere Amplituden-Frequenz-Charakteristiken nichtlinearer Systeme beschrieben werden. Die einzelnen Parameter dieser Beschreibung lassen sich jedoch den Eigenschaften des Systems nicht immer eindeutig zuordnen. Den experimentellen Ergebnissen zufolge besteht für diese Parameter in den untersuchten Systemen eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Belastung, d.h. der Anregungsamplitude und Dauer der Messung. Derartige Zusammenhänge und Rückkopplungen sind in den analytischen Methoden, die zur Beschreibung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik herangezogen werden können, jedoch nicht enthalten. Trotz der fehlenden Möglichkeit zur genauen quantitativen Auswertung der hier gezeigten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken, sind sie als experimenteller Zugang zu einem interessanten Phänomen der nichtlinearen Dynamik durchaus untersuchenswert.

4.1.7 Torusverdopplung und Attraktoren der Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur

Ein Beweggrund für die hier durchgeführten Untersuchungen war es, den Ursprung der an der Probe MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ beobachteten Torusverdopplung weiter aufzuklären. Dabei hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Phänomen an keiner der untersuchten MFS-Proben so reproduziert werden konnte, wie es sich in der ursprünglichen Messung (Abb. 1.1) dargestellt hatte. Stattdessen konnte ein weiteres, ähnliches Phänomen beobachtet werden, welches im Folgenden beschrieben wird.

Bei dieser Untersuchungsmethode handelt es sich im wesentlichen um spezielle Darstellungen von Zeitreihendaten. Die zur Aufnahme dieser Daten verwendete Messbeschaltung enthält, zusätzlich zum Messwiderstand R_M, den Messkondensator $C_M = 100\,\mathrm{nF}$ in Reihe zur Probe. Die darüber gemessenen Spannungen sind demnach proportional zur Ladung ($U_\mathrm{CM} \sim q$) bzw. zum Strom ($U_\mathrm{RM} \sim \dot{q}$) und können als Phasenraumporträt gegeneinander aufgetragen werden. Wie bereits in Abschnitt 4.1.5 erläutert, kann durch die Serienschaltung aus Proben- und Messkondensator das Verhalten im Schwingkreis stark beeinflusst werden. Analog zu den MOS-Kondensatoren wurden daher für die MFS-Proben ebenfalls Zeitreihen an dieser Reihenschaltung aufgenommen. Das Ergebnis einer solchen Messung an Probe MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Darin zeigt sich die bereits bei den MOS-Kondensatoren

festgestellte Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes zu einer negativen Gleichspannung. Dies kann sowohl an einzelnen Elektroden bei einer Kapazität von etwa 45 pF, als auch bei der Parallelschaltung mehrerer Elektroden zu ca. 1 nF beobachtet werden. Die an der Reihenschaltung von Probe MFS1$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ und C_M gemessene Zeitreihe im Schwingkreis bei Variation der Anregungsfrequenz ist in Abbildung 4.36 gezeigt. Auch dieses Verfahren wurde bereits im Abschnitt 4.1.5 bei den MOS-Kondensatoren eingesetzt (vgl. Abb. 4.26). Das Signal über U_{RM} ist aufgrund der Abtastrate von 5 ms nur als Einhüllende erkennbar. Aus der starken Asymmetrie beider resonanten Signalformen lässt sich aber eine harte nichtlineare Charakteristik mit Sprung bei ca. 35 kHz ablesen. Bei Anregungsfrequenzen um die 29 kHz tritt ein starkes niederfrequentes Signal auf, dessen Amplitude sich mit steigender Frequenz weiter verstärkt. Bei ca. 33 kHz, d.h. noch vor Erreichen der Resonanz, bricht dieses Signal abrupt wieder ab. In einem zweiten Durchlauf ist die Frequenzvariation innerhalb des sich so abgrenzenden Bereichs, bei einer Frequenz von 32,6 kHz, gestoppt worden. Mit erhöhter Zeitauflösung ist bei dieser Frequenz eine Zeitreihe an Messwiderstand und Messkondensator aufgenommen worden. Sie sind an den entsprechenden Stellen in Abbildung 4.36 überlagert eingetragen. Anhand der rechts in Abbildung 4.36 gezeigten Zeitreihe wird deutlich, dass das ursprüngliche Antwortsignal im besagten Frequenzbereich (bei 32,6 kHz) von der Amplitude eines anharmonischen Signals mit einer Frequenz von ca. 23 Hz moduliert wird. Das viel schwächere Signal mit der Anregungsfrequenz wird erst bei entsprechender Skalierung in einem kleinen Ausschnitt erkennbar. Im linken Teil der Abbildung ist außerdem das Spektrum des Signals am Messkondensator eingetragen. Daraus lässt sich die Frequenz der Anregung bei etwa 32 kHz, sowie die Frequenz der ersten Harmonischen bei ca. 64 kHz und ein starker niederfrequenter Anteil ablesen. Letzterer ist größtenteils auf die Verschiebung des Schwingungsmittelpunktes zurückzuführen. Das Spektrum ist direkt aus den rechts gezeigten Messdaten (U_{CM}) berechnet worden. Bei ausreichender Auflösung für die Grundschwingung stehen aufgrund der beschränkten Punktzahl des Digitalspeicheroszilloskops nicht genügend Perioden des niederfrequenten Signals für die Fourieranalyse zur Verfügung. Beide Frequenzanteile können im Spektrum nicht gleichzeitig aufgelöst werden. Eine näherungsweise Bestimmung der Periodendauer des niederfrequenten Modulationssignals erfolgte daher direkt aus der Zeitreihe.

Die beschriebene Signalform ist stabil, solange Frequenz und Amplitude der Anregung nicht verändert werden. Eine geringe Variation der Anregungsfrequenz verursacht auch im niederfrequenten Signal eine Frequenzverschiebung in die gleiche Richtung. Außerdem kann durch die Kapazität des Probenkondensators die Form des Modulationssignals beeinflusst werden. In Abbildung 4.36 sind die Messergebnisse an einer einzelnen Elektrode gezeigt, darunter, in Abbildung 4.37, die der Parallelschaltung von etwa 8 bis 10 Elektroden. Bei dieser Konfiguration tritt im hochfrequenten Schwingungsanteil zusätzlich eine Periodenverdopplung auf. Zusammen mit dem auch hier spontan auftretenden niederfrequenten

Signal in der Nähe der Primärresonanz ergibt sich so ein zur Torusverdopplung ähnliches Verhalten.

Im linken Teil von Abbildung 4.37 sind die Zeitreihen gezeigt, die sich bei einer festen Anregungsfrequenz von 34,58 kHz am Messwiderstand und -kondensator ergeben. Der Probenkondensator hat durch die Zusammenschaltung mehrerer Elektroden eine Kapazität von 1 nF. In der rechten Abbildung sind die Zeitreihendaten in einer Darstellung des Phasenraumporträts (U_{RM} vs. U_{CM}) gezeigt. Bereiche mit Periodenverdopplung sind darin mit einer durchgezogenen Linie eingezeichnet, Strichlinien geben den Verlauf von Signalen wieder, bei denen keine Periodenverdopplung vorliegt. Letztere bilden in der rot eingetragenen stroboskopischen Abbildung eine Symmetrieachse. Das Einsetzen der Periodenverdopplung ist in der Abbildung mit P_2 gekennzeichnet, der Übergang zur einfachen Periodizität mit P_1.

Dass diese Zeitreihensignale topologisch denen der Torusverdopplung ähnlich sind, zeigt deren dreidimensionale Darstellung. In Abbildung 4.38 ist dazu die Trajektorie der Schwingung so dargestellt, dass jedem Messwertpaar (U_{CM}, U_{RM}) ein Winkel zugeordnet worden ist, wobei eine Periodendauer der Anregung einem vollen Umlauf in dieser zyklischen Koordinate entspricht. Die Periodenverdopplung drückt sich in dieser Form der Darstellung dadurch aus, dass die Trajektorie erst nach zwei Anregungsperioden in die Nähe ihres Ausgangspunktes zurück gelangt. Ohne die Überlagerung des niederfrequenten Signals wäre die Trajektorie in sich geschlossen. Durch die zusätzliche Modulation liegt sie jedoch nach zwei Umläufen leicht verschoben bezüglich ihres Ausgangspunktes. Dieser Vorgang setzt sich in den folgenden Zyklen fort. Da beide Signalformen stabil vorliegen, wird so die Form des rechteckförmigen Doppeltorus beschrieben. Zur einfacheren Unterscheidung ist der Teilabschnitt der ersten Anregungsperiode blau dargestellt, der der zweiten rot. Ausgehend von einem willkürlich gesetzten Startpunkt (z.B. blauer Pfeil in Abb. 4.38) kann so der Verlauf der Trajektorie innerhalb einer Anregungsperiode entlang der blau markierten Phasenraumpunkte verfolgt werden. Dabei wechselt nach einer halben Anregungsperiode die Position dieser Punkte von unterhalb zu oberhalb der Symmetrieachse (bzw. Hyperfläche), welche durch die gemeinsamen Punkte ohne Periodenverdopplung vorgegeben ist. In der darauf folgenden Periode der Anregung durchläuft die Trajektorie alle rot markierten Punkte und endet wieder unterhalb der Symmetrie-Hyperfläche, dicht neben ihrem Ausgangspunkt. Der Umlaufsinn des Torus ist durch Pfeile angedeutet. Alle farbig markierten Phasenraumpunkte an bestimmten Winkelkoordinaten entsprechen stroboskopischen Abbildungen (Poincaré-Schnitte). Eine Auswahl solcher stroboskopischer Abbildungen ist in Abbildung 4.38 rechts gegeben. Das darin links unten gezeigte Teilbild stellt den Bereich dar, bei dem die Trajektorie die Hyperfläche der Spiegelsymmetrie des Doppeltorus durchstößt. Das in Abbildung 4.36 gezeigte Verhalten der statischen Aufladung bei Annäherung an die Resonanzfrequenz ist bereits von der seriellen Schaltung von MOS-Kondensator und Messkondensator bekannt. Das spontane Auftreten eines niederfrequenten Signals

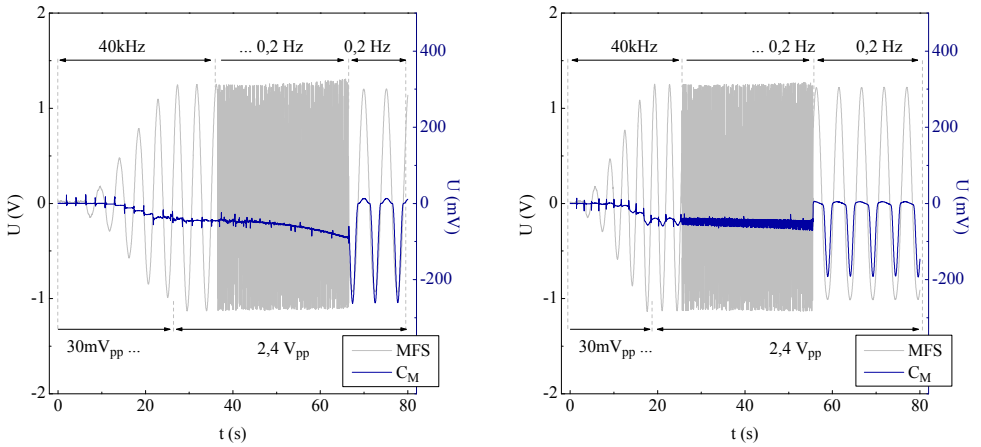


Abb. 4.35: Die Probe MFS1$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ zeigt bei hohen Frequenzen eine Verschiebung des Schwingungsmittelpunktes zu negativen Spannungen. Bei niedrigeren Frequenzen wird das Sperrverhalten deutlich (vgl. Abb. 4.27). Links: Einzelne Elektrode. Rechts: Parallelschaltung mehrerer Elektroden.

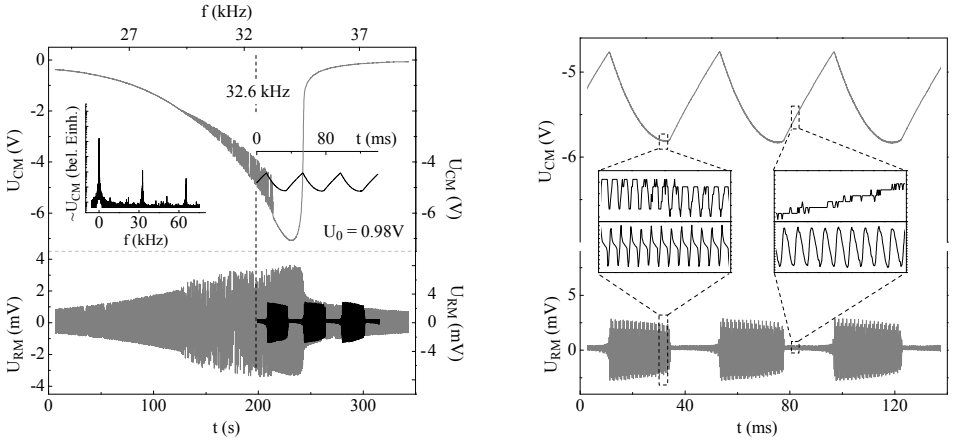


Abb. 4.36: Links: Über C_M aufgenommene Zeitreihe an einzelner Elektrode der Probe MFS1$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$. Bei 29 kHz setzt spontan ein niederfrequentes Signal ein. Rechts: Zeitreihe bei konstanter Frequenz mit höherer zeitlicher Auflösung. Der ladungsproportionale Anteil über U_{CM} ist aufgrund der benötigten Skalenweite nicht besser auflösbar.

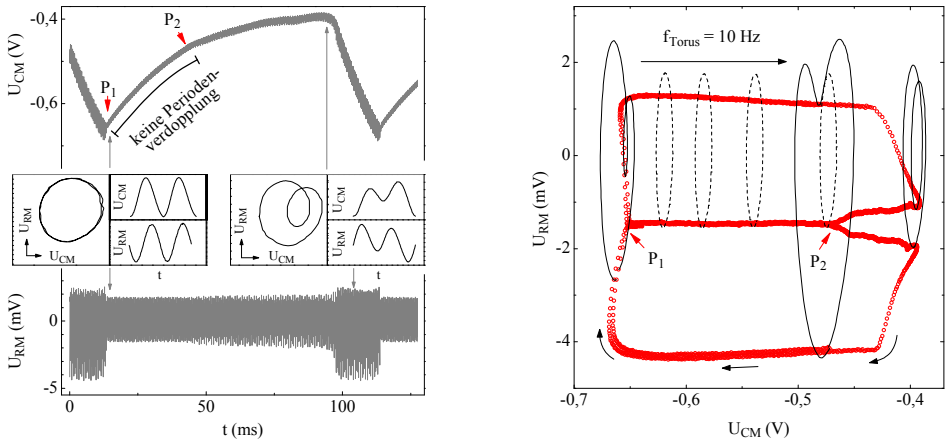


Abb. 4.37: Links: Zeitreihe analog zum rechten Teil von obiger Abbildung. Der niederfrequente Anteil liegt hier bei 10 Hz. Rechts: Phasenraumporträt und stroboskopische Abbildung der links gezeigten Signalform.

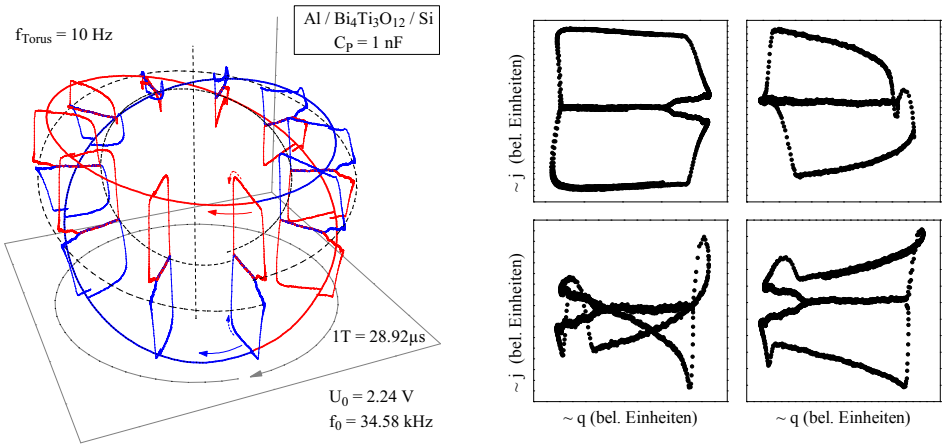


Abb. 4.38: Links: Die dreidimensionale Darstellung der Trajektorie zeigt die Form eines nahezu spiegelsymmetrischen Doppeltorus. Rechts: Stroboskopische Abbildungen bei verschiedenen Phasenlagen.

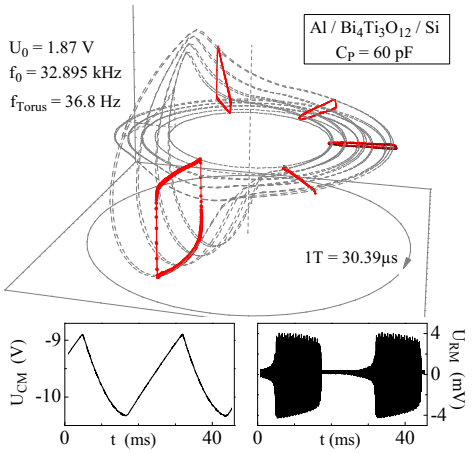


Abb. 4.39: Attraktor und Zeitreihen bei Messung an einzelner Elektrode an Probe MFS2$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$.

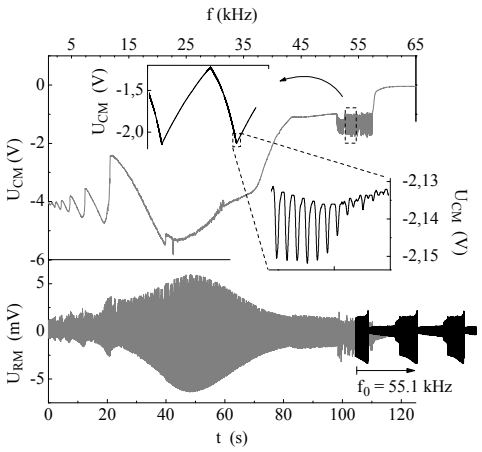


Abb. 4.40: Probe MFS2$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ mit einer Probenkapazität von 840 pF. Das niederfrequente Signal ist in zwei vergrößerten Ausschnitten gezeigt.

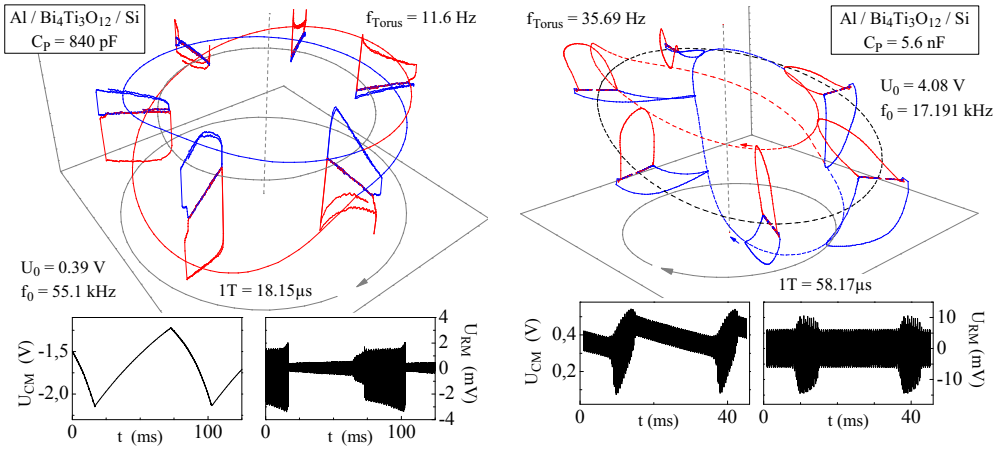


Abb. 4.41: Links: Zeitreihe und Doppeltorus an Probe MFS2$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ mit 840 pF (Darstellung der Daten aus Abb. 4.40). Rechts: Weitere Erhöhung der Kapazität verändert die Lage des Bereichs, in dem die Torusverdopplung auftritt, und die Form des Signals.

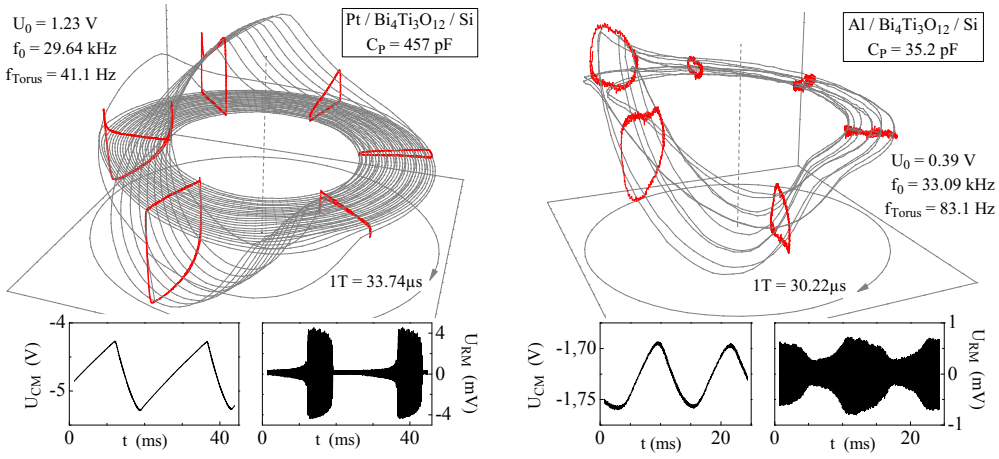


Abb. 4.42: Torusform und Zeitreihen an der Probe MFS3$\left(\frac{120\,\mathrm{nm}}{600\,^{\circ}\mathrm{C}}\right)$. Rechts an der Aluminium-Elektrode, links an Platin.

bei einer bestimmten Anregungsspannung lässt sich sowohl an der einzelnen Elektrode, als auch an parallel geschalteten Elektroden nachweisen. Offenbar kommt es aber erst ab einer ausreichend hohen Probenkapazität auch zu einer Periodenverdopplung im höherfrequenten Signalanteil. Bestünde die Periodenverdopplung über den gesamten Zeitraum der Modulation, wären die zwei Torus-Schläuche voneinander getrennt. Das sich dadurch ergebende Verhalten entspräche dann dem ursprünglich gemessenen Doppeltorus (Abb. 1.1, rechts). Aufgrund des Abbruchs der Periodenverdopplung im Verlauf der niederfrequenten Modulation kommt es jedoch zu gemeinsamen Punkten beider Teilabschnitte des Torus. Neben dieser offensichtlichen Diskrepanz zu der ursprünglich an dieser Probe gemessenen Torusverdopplung sei außerdem erwähnt, dass die „statische Aufladung“ dort nicht mit dem Auftreten des Modulationssignals einherging (Abb. 1.1, links). Die Umlauffrequenz des Torus ist mit 10 Hz auch deutlich geringer als im Fall der früher durchgeführten Messung. Sie betrug dort ca. 315 Hz. Die Parameter beider Messungen (Frequenz, Anregungsspannung, Induktivität der Spule) und die Kapazität des jeweils untersuchten Probenkondensators sind jedoch nahezu identisch. Möglicherweise ist die Veränderung des Torus auf Alterungs- oder Ermüdungserscheinungen an der Probe zurückzuführen.

Die Proben MFS2$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{600\,^{\circ}\mathrm{C}}\right)$ und MFS3$\left(\frac{120\,\mathrm{nm}}{600\,^{\circ}\mathrm{C}}\right)$ weisen ebenfalls nichtchaotische Attraktoren auf. Deren Zeitreihen und Torusformen sind in den Abbildungen 4.41 und 4.42 gezeigt und lassen sich analog zu dem oben beschriebenen Verhalten interpretieren. Der Einfluss der Kapazität wird anhand der Probe MFS2$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{600\,^{\circ}\mathrm{C}}\right)$ in den Abbildungen 4.39 und 4.41 nochmals verdeutlicht. Bei geringen Kapazitäten von 60 pF einer einzelnen Elektrode kommt es nicht zu einer Periodenverdopplung im Antwortsignal. Ein Vergleich der Zeitreihen zeigt aber, dass hier eine zur Probe MFS1$\left(\frac{200\,\mathrm{nm}}{650\,^{\circ}\mathrm{C}}\right)$ vergleichbare Modulation vorliegt. Dabei bricht das stromproportionale Signal (U_{RM}) in den Intervallen, in denen das Ladungssignal

(U_{CM}) einen positiven Anstieg aufweist, fast vollständig zusammen. Alle Trajektorien dieses Zeitabschnitts liegen daher in einer Ebene. Wird der Anstieg des Modulationssignals negativ, steigt das stromproportionale Signal sehr schnell wieder an. Jede Periode im Antwortsignal hat dann eine hohe positive bzw. negative maximale Auslenkung von ca. 4 mV. Dadurch werden in der dreidimensionalen Darstellung Pfade ober- bzw. unterhalb der Ebene der restlichen Trajektorien durchlaufen. Zwischen zwei Maxima der Modulation liegen zwei Nulldurchgänge, in der diese Ebene, aufgrund der Asymmetrie des stromproportionalen Signals, mit unterschiedlichen Anstiegen durchstoßen wird.

Durch Verbinden mehrerer Elektroden mit Lackleitsilber kann auch an dieser Probe das Verhalten bei höheren Kapazitäten untersucht werden. Bei einer Probenkapazität von 840 pF ist die in Abbildung 4.40 gezeigte Zeitreihe im Schwingkreis (analog zu Abb. 4.36) gemessen worden. Anhand des im unteren Teil der Abbildung dargestellten Signals (U_{RM}) wird ersichtlich, dass eine Resonanz bei etwa 26 kHz vorliegt. Das ladungsproportionale Signal an U_{CM} zeigt jedoch eine sehr unregelmäßige Form bei der Verschiebung zu negativen Spannungen. Außerdem wird deutlich, dass der Bereich der niederfrequenten Modulation nicht mit dem Zulaufen auf die Resonanz in Verbindung stehen muss. In dieser Messung liegt dieser Bereich weit außerhalb der Primärresonanz, in einem Frequenzbereich von 51 kHz bis 57 kHz. Das Einsetzen der Modulation reagiert demnach auf das Erreichen einer bestimmten Anregungsfrequenz. Anders als bei der in Abbildung 4.36 gezeigten Messung verändert sich die Lage des Schwingungsmittelpunktes vor dem Einsetzen der Modulation hier nur unwesentlich. Es kann daher ausgeschlossen werden, dass das Phänomen mit dem Überschreiten einer Schwellenspannung (Schottky-Barriere) verbunden ist. Bei einem Wert von etwa 55 kHz ist die Frequenzvariation in einem zweiten Durchlauf gestoppt worden. Die bei dieser Frequenz gemessene Zeitreihe des stromproportionalen Signals an U_{RM} ist an der entsprechenden Stelle überlagert eingetragen. Das am Messkondensator aufgenommene Signal ist in zwei Vergrößerungsstufen ebenfalls in der Abbildung gezeigt. Im linken Teil der Abbildung 4.41 sind ebendiese Zeitreihendaten in einer dreidimensionalen Darstellung aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass auch in diesem Fall eine Periodenverdopplung im modulierten hochfrequenten Signal auftritt. Um die Kapazität weiter zu erhöhen sind an einer anderen Stelle auf dieser Probe eine noch höhere Anzahl Elektroden zu einer Gesamtkapazität von 5,6 nF zusammengeschlossen worden. Bei dieser Probenkapazität liegt der Modulationsbereich, ebenfalls mit enthaltener Periodenverdopplung, etwa 10 kHz höher als die Primärresonanz (bei 7 kHz). Außerdem tritt der Effekt hier bei einer geringen positiven Gleichspannungsverschiebung auf. Aufladung und Periodenverdopplung müssen demnach nicht notwendigerweise miteinander in Zusammenhang stehen. Im rechten Teil der Abbildung 4.41 ist die Torusform, die sich aus diesen Messdaten ergibt, dargestellt. Sie ist, abgesehen von der Symmetrie, vergleichbar zu den Tori der beiden vorher gezeigten Messungen (Abb. 4.41 bzw. 4.38, links).

Bei der Probe MFS3$\left(^{120\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ stehen mit Platin und Aluminiumelektroden zwei verschiedenene Elektrodenmaterialien zur Verfügung. Die Kapazitäten der einzelnen Elektroden unterscheiden sich dementsprechend stark. Anhand der in Abbildung 4.42 gezeigten dreidimensionalen Darstellung der Trajektorien wird ersichtlich, dass bei beiden Elektroden keine Periodenverdopplungen auftreten. Das Verhalten dieser Probe entspricht dem der einzelnen Aluminiumelektrode der Probe MFS2$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$. Bei höheren Kapazitäten zeigt auch diese Probe eine Periodenverdopplung wodurch sich eine ähnliche Torusform ergibt wie bei den Proben MFS1$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{650\,^\circ\mathrm{C}}\right)$ und MFS2$\left(^{200\,\mathrm{nm}}_{600\,^\circ\mathrm{C}}\right)$.

Zusammenfassend konnte an allen hier untersuchten MFS-Strukturen ein stabiler nichtchaotischer Attraktor nachgewiesen werden. Eine spontan einsetzende niederfrequente Schwingung tritt bei allen Proben unabhängig von deren Kapazität auf. Um das Phänomen systematischer untersuchen zu können, wären jedoch spezielle Probenserien erforderlich. Eine Auswahl verschiedener MFS-Kapazitäten, die sowohl durch die Variation der Schichtdicke als auch der Elektrodenfläche erzielt werden können, müssten dazu gezielt präpariert werden. Außerdem sollte der Einfluss des Messkondensators, speziell die Art des Kontakts zwischen Halbleiterrückseite und Messkondensator (Schottky-Barrierenhöhe), bekannt sein. Da die hier zur Verfügung stehende Probensystematik dies nicht zulässt, beschränken sich die vorgestellten Untersuchungen lediglich auf die Demonstration des Effekts. Dabei konnte gezeigt werden, dass die spontan auftretende niederfrequente Schwingung eine Eigenschaft ist, welche erst aus der Kombination von Halbleiter und Ferroelektrikum hervorgeht. An den beiden Einzelkomponenten ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Um den genauen Ursprung dieser Schwingung zu klären sind weitere Untersuchungen nötig. Dazu sollten auch neue Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Proben hergestellt werden, angepasst auf diese neuen Fragestellungen.

4.2 Numerische Simulation und Modellanpassung

Im Abschnitt 4.1 wird neben der Frequenzantwort im Schwingkreis auch die direkte Abhängigkeit von Kapazität und Leitfähigkeit von der Anregungsspannung bestimmt. Aus diesem Zusammenhang lässt sich jedoch nicht auf die tatsächliche Form der Amplituden-Frequenz-Charakteristik schließen. Eine erste Näherung bestünde in der Einbeziehung der nichtlinearen Kennlinie der Probenimpedanz in Abhängigkeit von der Probenspannung in das in Kapitel 3.3 gezeigte Ersatzschaltbild der Messbeschaltung (Abb. 3.2). Ausgehend von der Eingangsspannung wird die an der Probe anliegende (güteüberhöhte) Spannung berechnet und daraus Probenkapazität und Leitwert bestimmt. Die entsprechenden Werte dafür sind der in Abbildung 4.18 gezeigten Messung entnommen. Diese werden zur Berechnung der (linearen) Resonanzkurven im Ersatzschaltbild benutzt. Wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht, bewirkt eine kleine Anregungsspannung U_{AC} nur kleine Veränderungen der

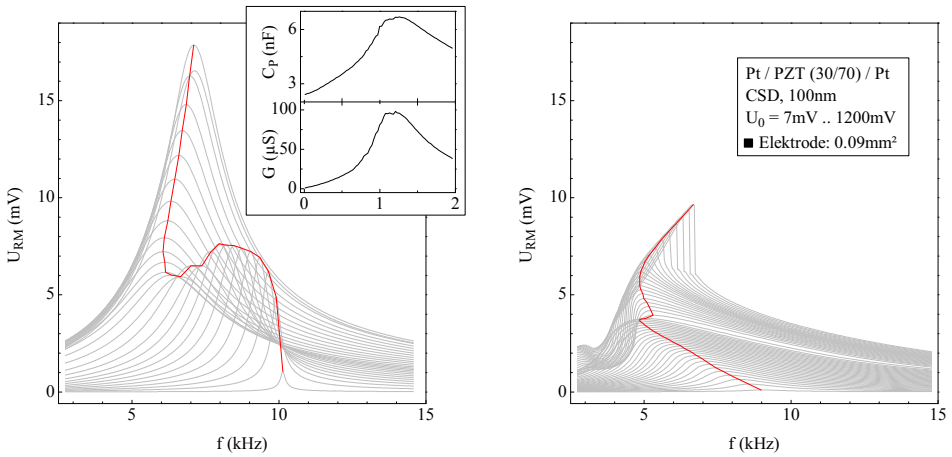


Abb. 4.43: Links: Verlauf einer simulierten Amplituden-Frequenz-Charakteristik nach dem Ersatzschaltbild des Messplatzes unter Annahme einer nichtlinearen Kennlinie der Probe (eingefügte Abbildung). Rechts: Gemessener Verlauf aus Abb. 4.18.

Probenimpedanz (ausgedrückt durch die Kapazität C_P und den Leitwert G im Parallel-Ersatzschaltbild der Probe). Bei höheren Spannungen an der Probe ist dies nicht mehr der Fall. Bei Annäherung an die Resonanzfrequenz verschiebt sich einerseits die Lage der Resonanz (durch die nichtlineare Verknüpfung von Anregungsspannungen und Kapazität). Außerdem verändert sich auch die Güte durch die Abhängigkeit des Leitwertes von der Anregungsamplitude. Dies führt zu einer Rückkopplung zwischen Probenspannung und Resonanzfrequenz und der Güte, die ihrerseits die Probenspannung bestimmt. Als erste, grobe Näherung soll dieser nichtlineare Zusammenhang vernachlässigt werden, um den Unterschied zur tatsächlichen Messung zu verdeutlichen. Die einer bestimmten Probenspannung zugehörige Probenimpedanz wird dabei zur Berechnung der gesamten Resonanzkurve benutzt. Abbildung 4.43 zeigt den Vergleich der Simulation basierend auf dem linearen Ersatzschaltbild und den nichtlinearen Kennlinien der Bauelemente, mit der tatsächlich gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristik. Wie zu erwarten, setzt sich die so berechnete Amplituden-Frequenz-Charakteristik aus linearen Resonanzkurven zusammen, deren Verschiebung der Veränderung der Probenimpedanz folgt. Informationen, die auf die nichtlineare Charakteristik der Probe zurückzuführen sind, gehen nicht in diese Berechnung ein. Für ein detaillierteres Verständnis über das Zustandekommen der beobachteten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken sind Simulationsrechnungen auf der Grundlage nichtlinearer Bewegungsgleichungen demnach unumgänglich.

Die bereits im Abschnitt 4.1.3 dieses Kapitels erwähnte Methode von Lacarbonara und Vestroni [76] löst numerisch eine Bewegungsgleichung mit enthaltener Hysteresefunktion. Die Hysterese wird dabei durch eine modifizierte Form des Masing-Oszillators[86;87] beschrieben. Der numerische Lösungsalgorithmus errechnet aus der Bewegungsgleichung Poincaré-

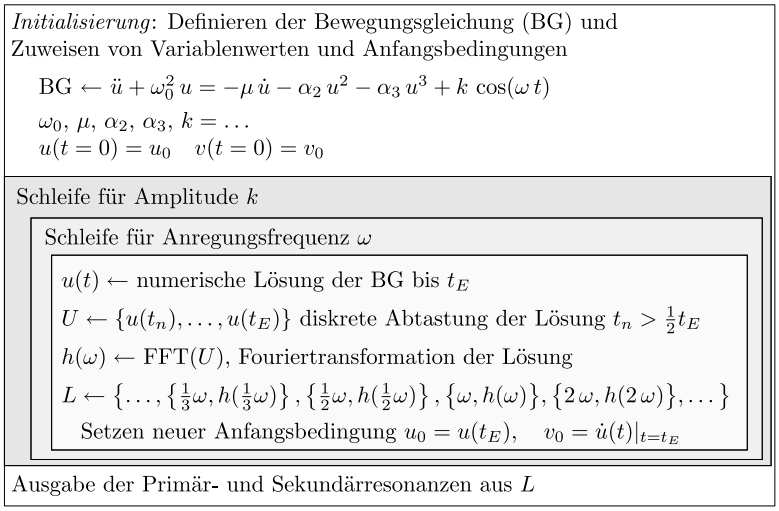


Abb. 4.44: Ablaufschema zur numerischen Bestimmung einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik direkt aus der Lösung der Bewegungsgleichung.

Abbildungen und benutzt eine Bogenlängen-Parametrisierung um deren Stabilität und Periodizität zu prüfen.[76] Diesem Verfahren soll ein einfacherer Ansatz gegenübergestellt werden. Er orientiert sich näher am hier benutzten Messverfahren zur Aufnahme der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken. Abbildung 4.44 zeigt ein Schema des dazu entworfenen Algorithmus.

Nach der Initialisierung der Bewegungsgleichung und dem Festlegen der Anfangsbedingungen (z.B. der Anregung aus einer Gleichgewichtslage), wird wiederholt für eine Abfolge von Amplituden- und Anregungsfrequenzwerten die Lösung der Bewegungsgleichung numerisch berechnet (Runge-Kutta-Verfahren). Dies erfolgt bis zu einer frei wählbaren Zeit t_E. Die Lösung wird anschließend abgetastet. Um Einschwingvorgänge zu berücksichtigen, werden dabei nur Punkte in einem bestimmten Intervall, z.B. $(\frac{1}{2}t_E \ldots t_E)$, erfasst. Abtastintervall und Punktzahl werden so gewählt, dass die Fouriertransformation der abgetasteten Daten möglichst genau erfolgen kann. Im so erhaltenen Spektrum können auch Sub- und Superharmonische Signale ausgelesen werden. Wie bei der realen Messung im Lock-In-Verfahren ist es daher möglich, harmonische Schwingunsanteile mit zu erfassen. Die Lösungen zur Zeit t_E bilden die Anfangsbedingungen für den folgenden Durchlauf bei der nächsten Frequenz. Die auf diese Art für dicht benachbarte Anregungsfrequenzpunkte bestimmten Amplitudenwerte lassen sich als Resonanzkurve darstellen (siehe auch Abb. 2.9, rechts). Erfolgt die Anregung aus der Ruhelage, ist es möglich, dass die Lösung in den ersten Durchläufen noch nicht komplett stabilisiert ist. Das Einschwingen erfolgt jedoch schnell innerhalb der nächsten Frequenzschritte. Durch Einstellen einer kleinen Schrittweite in der Frequenzvariation kann dies jedoch auch bewusst vermieden werden. Analog zur realen Messung bei zu hoher Änderungsrate der Frequenz kann so die Amplituden-Frequenz-

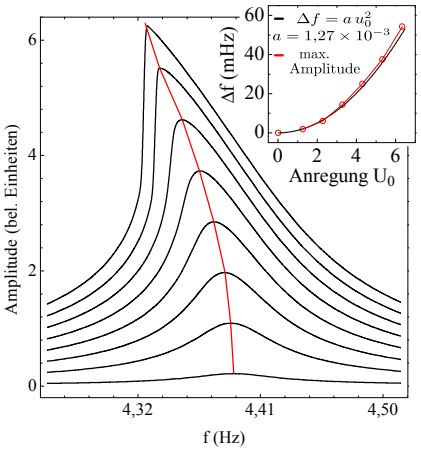


Abb. 4.45: Numerisch simulierte Amplituden-Frequenz-Charakteristik der DUFFINGschen Bewegungsgleichung.

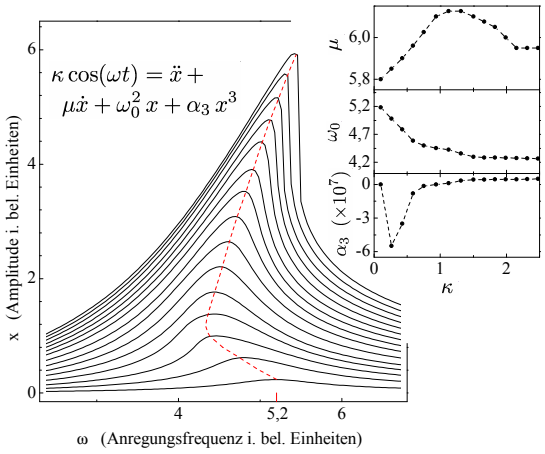


Abb. 4.46: Numerische Simulation mit geeignet gewähltem Verlauf der Rückstell- und Dämpfungsterme.

Charakteristik verzerrt werden. Bei zu langsamer Frequenzvariation verbleibt die Probe im Bereich der Resonanz für lange Zeiten bei sehr hohen Spannungen. In der Messung konnte nachgewiesen werden, dass sich in diesem Fall die Eigenschaften der Probe durch Ermüdung verändern. Ein ähnliches Verhalten könnte durch eine Bewegungsgleichung, bei der die Belastung an der Probe auf die Parameter der Bewegungsgleichung rückwirken, einfach formuliert und in der Simulation berücksichtigt werden. An dieser Stelle soll jedoch lediglich die Arbeitsweise des Algorithmus vorgestellt und am bekannten Beispiel der DUFFING-Gleichung erprobt werden. In weiterführenden Untersuchungen könnte dieser Ansatz weiter ausgebaut werden. Ein Vorteil des Algorithmus besteht darin, dass nahezu beliebige Rückstell- und Dämpfungsterme ohne großen Aufwand formuliert und deren Amplituden-Frequenz-Charakteristik berechnet werden können.

Abbildung 4.45 zeigt eine mit diesem Algorithmus simulierte Amplituden-Frequenz-Charakteristik des DUFFING-Oszillators. Die Koeffizienten sind dabei so gewählt, dass die weiche nichtlineare Charakteristik in der Bewegungsgleichung dominiert. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu niedrigeren Werten, gemäß Gleichung (2.16). Anhand der kleineren eingefügten Grafik kann auch mit der numerischen Simulation der von Gleichung (2.16) vorausgesagte quadratische Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung Δf und Anregungsamplitude U_0 bestätigt werden.

Aus den experimentell gewonnenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken lässt sich schließen, dass die Vorgeschichte der Belastung der Probe Einfluss auf deren nichtlineare Koeffizienten hat. Im Algorithmus der Simulation sind dazu veränderliche nichtlineare Koeffizienten vorgesehen, die sich mit der Anregungsamplitude verknüpfen lassen und sogar innerhalb der einzelnen Frequenzschritte variiert werden können. Ausgehend von der linearen Reso-

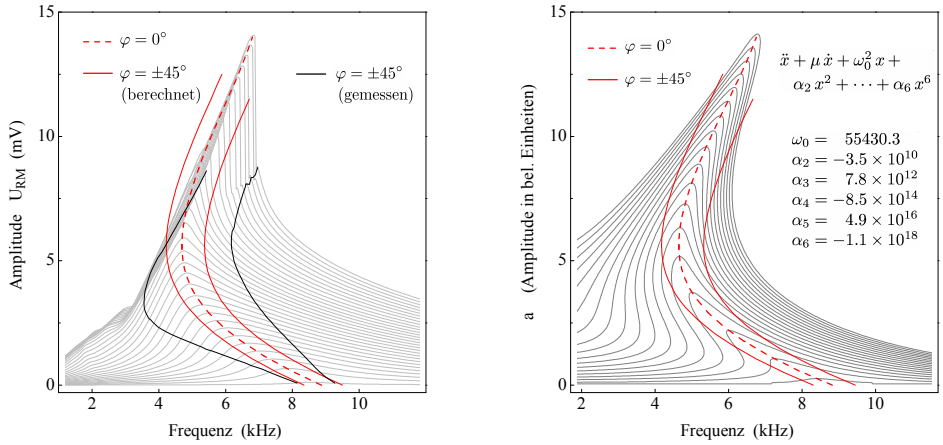


Abb. 4.47: Modellanpassung von Gl. (A4) an eine gemessene Skelettkurve. Links: Gemessene Amplituden-Frequenz-Charakteristik (vgl. Abb. 4.9, S. 48). Rechts: Darstellung nach Gl. (A3) anhand der bestimmten Parameter.

nanzkurve kann der Verlauf der nichtlinearen Koeffizienten für die nächstfolgende Resonanzkurve mit geringfügig höherer Anregungsamplitude vorgegeben werden. Die Variation der nichtlinearen Koeffizienten innerhalb vorgebbarer Grenzen folgt dabei der Form der Resonanzkurve. Damit ist es in der Simulation z.B. auch möglich, einen sprunghaften Wechsel der nichtlinearen Charakteristik mit Erreichen höherer Amplituden der angeregten Schwingung vorzugeben. Dieses Verhalten würde dem experimentell bestimmter Resonanzkurven entsprechen.

Unter Verwendung veränderlicher Koeffizienten lässt sich auch erreichen, dass zur Nachbildung der gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken lediglich ein kubischer nichtlinearer Rückstellterm sowie ein Dämpfungsterm in der Bewegungsgleichung benötigt werden. Dies wurde bei der in Abbildung 4.46 gezeigten Simulation genutzt, um den Einfluss eines veränderlichen Potentials zu demonstrieren. Dabei ist die Variation der Parameter so gewählt worden, dass sich eine Amplituden-Frequenz-Charakteristik ergibt, die ähnlich zu der in Abbildung 4.9 gezeigten Messung an der MFM-Probe PZT 30/70 verläuft. Die qualitative Übereinstimmung mit den gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken kann dabei sehr einfach erzielt werden, wenn der nichtlineare Koeffizient der kubischen sowie der Koeffizient der linearen Ordnung (ω_0^2) in der Bewegungsgleichung als variabel angesetzt werden. Außerdem ist eine Veränderung der Dämpfung gemäß dem in Abbildung 4.18 dargestellten Verhalten angenommen. Ein qualitativ ähnliches Ergebnis wäre aber auch zu erzielen, wenn ein Koeffizient quadratischer Ordnung von einem positiven Term der kubischen Nichtlinearität überlagert wird und letzterer bei weiter steigender Amplitude schließlich dominiert (Abb. 2.9, rechts). Durch eine Messung der Amplituden-Frequenz-Charakteristik wären diese beiden Fälle jedoch prinzipiell nicht unterscheidbar.

Mit Hilfe der Methode der harmonischen Balance lässt sich unter Vernachlässigung harmonischer Schwingungsanteile die Skelettkurve einer Bewegungsgleichung mit beliebiger Anzahl nichtlinearer Rückstell- und Dämpfungsterme ableiten. Durch Kurvenanpassung an eine gemessene Skelettkurve lassen sich die so angenommenen nichtlinearen Koeffizienten bestimmen (siehe Anhang). Die rechts in Abbildung 4.47 gezeigte Amplituden-Frequenz-Charakteristik ist anhand von 5 nichtlinearen Koeffizienten an die links gezeigte Messung angepasst. Der (lineare) Koeffizient des Dämpfungsterms kann zusammen mit der Anregungsamplitude so abgestimmt werden, dass die Amplitudenmaxima bei den der Messung entsprechenden Werten liegen. Links in Abbildung 4.47 ist zum Vergleich die bereits in Abbildung 4.9 gezeigte Messung angegeben. Trotzdem die Skelettkurven beider Amplituden-Frequenz-Charakteristiken identisch verlaufen, ergibt sich aus den daran ausgerichteten Resonanzkurven ein gänzlich unterschiedliches Bild. Dies wird auch anhand der Phasenlagen bei $\pm 45°$ deutlich.

Die Einbeziehung harmonischer Schwingungsanteile könnte die Anpassung an die Messergebnisse weiter verbessern. Allerdings existiert bislang keine eindeutige, allgemeingültige Beschreibung für Amplituden- und Phasenfrequenzbeziehungen, denen eine (beliebig) hohe Anzahl von Nichtlinearitäten *und* eine höhere Anzahl von Sub- und Superharmonischen in der Frequenzantwort zugrunde liegt.[20;58;60–63;72;88] Harmonische Frequenzanteile lassen sich zwar experimentell sehr leicht nachweisen, unterliegen ihrerseits aber auch der zu bestimmenden nichtlinearen Charakteristik. So ist beispielsweise zu beobachten, dass die Grundschwingung nicht immer die größte Amplitude im gemessenen Antwortsignal ausmacht oder dass Sprungerscheinungen auch bei höheren Harmonischen auftreten können. Dazu kommen permanente Veränderungen der Systemeigenschaften, die erst im Verlauf und aufgrund der Messung auftreten und deren Auswirkungen ebenfalls von der Nichtlinearität des Systems und der Vorgeschichte der Belastung beeinflusst werden.

Es ist möglich, das experimentell beobachtete Verhalten mit den verschiedenen Methoden wiederzugeben und zumindest qualitativ zu beschreiben. Dabei stellt sich jedoch das Problem, dass für die vorliegenden Systeme derzeit nur äußerst unzureichende Annahmen bezüglich der darin enthaltenen nichtlinearen Wechselwirkungen getroffen werden können. Die Vielzahl möglicher Einflüsse und die Sensibilität der Messmethode auf jeden dieser Systemparameter muss aber bei einer Modellierung berücksichtigt werden. Welcher Parameter dabei für eine bestimmte Eigenschaft maßgeblich ist und wie dieser zum Verlauf der Amplituden-Frequenz-Charakteristik beiträgt lässt sich anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht genauer ermitteln.

5 Schlussfolgerung und Zusammenfassung

Die Eigenschaften von ferroelektrischen Dünnschichtstrukturen sind mithilfe der Methoden der nichtlinearen Dynamik untersucht worden. Bislang beschränkten sich solche Untersuchungen auf ferroelektrische Bulk-Materialien. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, welche qualitativen Veränderungen sich demgegenüber bei ferroelektrischen Dünnschichtstrukturen und Ferroelektrikum-Halbleiter-Heterostrukturen ergeben. Aufgrund der sehr viel höheren Feldstärke in den nur wenige 100 nm dicken Schichten konnten dabei Effekte beobachtet werden, wie sie am Bulk-Material bisher nicht zugänglich waren.

Als Modell für die nichtlinearen dynamischen Eigenschaften von Ferroelektrika wird häufig der Ansatz eines Doppelmuldenpotentials gewählt. Damit lässt sich der Verlauf von Phasenraumporträts, die im Schwingkreis mit ferroelektrischem Kondensator zu beobachten sind, einfach erklären.[5;6] Im Gegensatz dazu wird bei der Bestimmung einer Frequenzantwort nur eine vergleichsweise geringe Anregungsspannung an die Probe angelegt. Bereits beim ferroelektrischen Bulk-Material ist am Verlauf der Skelettkurve zu erkennen, dass ein symmetrisches Doppelmuldenpotential mit kubischer Nichtlinearität in der Bewegungsgleichung eine zu starke Vereinfachung darstellt. Die daraus folgende Skelettkurve kann keine Richtungsänderung aufweisen und die verschobene Resonanzfrequenz verläuft dem Modell nach proportional zum Quadrat der Anregungsamplitude. Sowohl die Amplituden-Frequenz-Charakteristiken der Dünnschichtstrukturen, als auch die des Bulkmaterials zeigen einen deutlich komplexeren Verlauf, der von sehr vielen Einflussfaktoren bestimmt wird. Nicht jeder dieser Einflüsse muss dabei auf eine Nichtlinearität in der Rückstellkraft der Bewegungsgleichung des untersuchten Systems zurückgehen. Mit der Erhöhung der Anregungsamplitude kommt es unter anderem auch zu nichtlinearen Beiträgen aus der Dämpfung. Damit besteht keine lineare Proportionalität zwischen der Anregungsamplitude und der Spannungsamplitude am Messwiderstand. Der Ansatz der DUFFINGschen Bewegungsgleichung berücksichtigt einen solchen Fall nicht, da diese nur einen konstanten Dämpfungsterm beinhaltet.

Die Ergebnisse der Messungen haben dabei gezeigt, wie die Verluste zusammen mit dem Ausprägen der Hysterese, d.h. mit Erhöhung der Anregungsamplitude, ebenfalls (nichtlinear) anwachsen. Dies erschwert eine exakte Bestimmung der tatsächlich am Probenkondensator anliegenden Anregungsamplitude aus den am Messwiderstand abgegriffenen Signalen. Unter der Annahme amplitudenabhängiger viskoser Reibung kann nur eine grobe Abschätzung der maximalen Probenspannung in Abhängigkeit von der Anregungsspannung getroffen werden

(Abb. 4.4, Abb. 4.12 u. 4.13). Durch irreversible Veränderungen an der Probe ist auch die Lage der linearen Resonanzfrequenz nicht konstant. Darüber hinaus besteht die prinzipielle Einschränkung, dass allein durch die Messung einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik nicht unterschieden werden kann, ob eine weiche nichtlineare Charakteristik (Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen) durch eine quadratische oder kubische Nichtlinearität verursacht wird.[2]

Insbesondere bei den Dünnschichtstrukturen ist aufgrund der hohen erreichbaren Feldstärken in der ferroelektrischen Schicht die Amplituden-Frequenz-Charakteristik nicht mehr ausschließlich als Kleinsignal-Untersuchung zu verstehen. Der Übergang zu hohen Anregungsamplituden ist aus Sicht der Theorie der nichtlinearen Dynamik insofern problematisch, da für die unterschiedlichsten Methoden der Störungsrechnung, mit denen die Frequenzantwort nichtlinearer Systeme bestimmt werden kann, immer die Annahme einer periodischen unveränderlichen Lösung nötig ist.

Im Rahmen der Störungsrechnung ist es möglich, sowohl höhere Ordnungen in der Lösung der Bewegungsgleichung als auch im zugrundeliegenden Potential anzusetzen. Dabei wird mit jedem neuen Korrekturterm auch ein neuer Parameter eingeführt. Diesen zusätzlichen Parametern ist jedoch keine physikalische Entsprechung eindeutig zuzuordnen. Sie erhöhen zwar die Genauigkeit der Näherung, verkomplizieren aber deren mathematische Handhabbarkeit. Eine Amplituden-Frequenz-Charakteristik, die mit Anregungsamplituden gemessen wird, bei denen es zum Umschalten des Ferroelektrikums kommt, kann nicht mehr mit Hilfe von Korrekturtermen einer linearen Bewegungsgleichung angenähert werden. Der Frage, wie sich die Ausprägung einer Hysterese mit dieser Messmethode darstellt, wurde in dieser Arbeit nachgegangen. Durch die erarbeiteten Messverfahren ist eine Möglichkeit eröffnet worden, das aus der Theorie nichtlinearer Systeme bekannte Phänomen der Amplituden-Frequenz-Charakteristik als experimentelle Nachweismethode zu nutzen. Auf dem bisherigen Stand kann dieses Verfahren jedoch nur zur qualitativen Charakterisierung der Probeneigenschaften herangezogen werden. Allerdings enthält der Verlauf der Resonanzkurven in einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik mehr Informationen über die im Probenkondensator wirksamen Nichtlinearitäten als z.B. die Impedanz-Amplituden-Beziehung (CV_{AC}-Messung).

In Abbildung 5.1 ist die relative Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Anregungsfeldstärke für die einzelnen Dünnschichtstrukturen gegenübergestellt. Die Verschiebung der Resonanz Δf ist dabei auf den Ausgangswert der (linearen) Resonanzfrequenz bei kleinen Amplituden bezogen. Da die Anregungsamplitude und die gemessene Amplitude der angeregten Schwingung nicht linear zueinander proportional sind, entspricht diese Darstellung nicht der einer Skelettkurve. Durch die Umrechnung der Anregungsspannung in eine probenspezifische Feldstärke wird der Einfluss der Anregungsamplitude bei

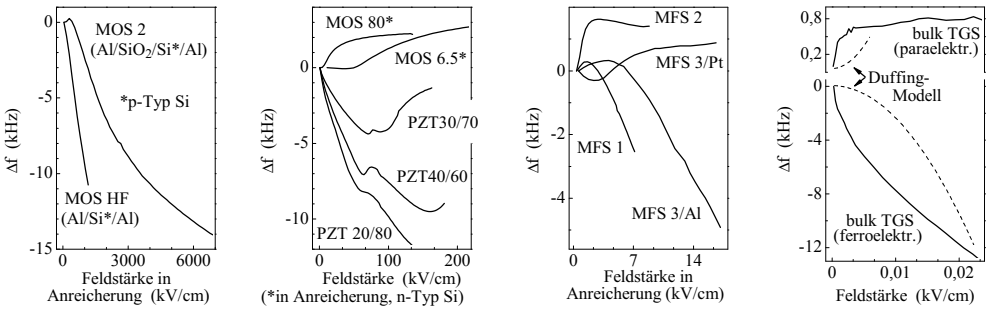


Abb. 5.1: Vergleich der Resonanzverschiebung Δf bezogen auf die Anregungsfeldstärke. Bei Schichtstrukturen mit Silizium-Substrat kann eine maximale Feldstärke im Ferroelektrikum bzw. SiO_2 nur bei Akkumulation, d.h. ohne Spannungsabfall im Silizium, erreicht werden.

den verschiedenen Strukturtypen besser verdeutlicht. Bei den MOS- und MFS-Proben kann die Feldstärke in der SiO_2- bzw. ferroelektrischen Schicht dabei nur für den Fall der Akkumulation an der Si-Grenzschicht berechnet werden. In diesem Fall wirkt das Halbleitersubstrat nahezu als Rückelektrode. Die gesamte Anregungsspannung fällt dann nur über der dielektrischen dünnen Schicht ab. Kommt es aufgrund von Bandverbiegungen im Halbleiter dort ebenfalls zu einem Spannungsabfall, sinkt die Feldstärke in der darüberliegenden dielektrischen oder ferroelektrischen Schicht. Der Vergleich zeigt, wie die Richtung der Resonanzverschiebung durch die jeweiligen Probeneigenschaften beeinflusst wird. Bei den MOS-Kondensatoren ist die Verschiebungsrichtung offensichtlich vom Dotierungstyp bestimmt. Bei den MFS-Strukturen konnten nur Proben mit p-Typ Silizium als Halbleitersubstrat untersucht werden. Dort ergeben sich dennoch unterschiedliche Verschiebungsrichtungen aufgrund der verschiedenen Elektrodenmaterialien. Die Proben mit Aluminiumelektroden zeigen eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, während sich bei Proben mit Platinelektroden die Resonanz zu höheren Frequenzen verschiebt. Die Unterschiede in den Verschiebungsrichtungen bei den halbleiterbasierten Proben korrelieren mit den jeweils gemessenen CV-Charakteristiken. Die MFM-Strukturen mit PZT-Dünnschicht zeigen alle eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Dass im Verlauf der Amplituden-Frequenz-Charakteristik die Koerzitivfeldstärke erreicht und überschritten wird, zeichnet sich dabei durch ein Abknicken in der Skelettkurve (bzw. in der Darstellung von Δf gegen die anliegende Feldstärke) ab. Zum Vergleich sind auch die Verläufe der Resonanzverschiebung am TGS-Bulkmaterial angegeben. Die dabei erreichten Feldstärken liegen mehrere Größenordnungen unterhalb derer bei dünnen Schichten.

In dieser Arbeit ist weiterhin gezeigt worden, wie die Form der ferroelektrischen Hysterese und die Verschiebungsrichtung der Resonanzkurven bei der MFM-Dünnschichtstruktur eng zusammenhängen. Die Verschiebung ist jedoch besonders bei höheren Belastungen durch irreversible Veränderungen der Probeneigenschaften bestimmt. Effekte wie Ermüdung, das

Ausprägen einer Vorzugsrichtung der Polarisation oder der Verlust an umpolarisierbaren Domänen sind dabei der Messung überlagert. Jede weitere Resonanzkurve in einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik ist demnach auch von der Vorgeschichte der Belastung aller früheren Frequenzdurchläufe beeinflusst. Unter erhöhtem experimentellem Aufwand wäre es möglich dieses Problem zu umgehen, indem an jeder Elektrode jeweils nur eine Resonanzkurve gemessen wird. Dabei muss wiederum sichergestellt sein, dass die Probeneigenschaften lateral ausreichend homogen sind und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Keine der in Kapitel 4 vorgestellten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken entspricht dem Verhalten des einfachen DUFFINGschen Modells mit konstanten nichtlinearen Koeffizienten. Bereits der Richtungswechsel in der Resonanzfrequenzverschiebung kann erst mit dem Zusammenwirken eines quadratischen und kubischen Terms in der Rückstellkraft der Bewegungsgleichung erklärt werden. Die tatsächlich beobachteten Verläufe der Skelettkurven können unter Einbeziehung weiterer nichtlinearer Potenzen des rücktreibenden Anteils der Bewegungsgleichung teilweise wiedergegeben werden. Durch Kurvenanpassung an ein entsprechendes Modell lassen sich dessen nichtlineare Koeffizienten bestimmen. Die sich daraus ergebenden Amplituden-Frequenz-Charakteristiken zeigen jedoch deutliche Unterschiede im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen. Eine verbesserte Übereinstimmung ist jedoch durch verschiedene Methoden, zum Teil unabhängig voneinander, zu erzielen. Dazu zählen: die Annahme von gerad- und ungeradzahligen Sub- und Superharmonischen in der Frequenzantwort, höhere Potenzen der Rückstell- und Dämpfungsterme in der Bewegungsgleichung, ggf. die Ausführung der Störungsrechnung zu höheren Ordnungen und die Einbeziehung irreversibler Veränderung der Systemeigenschaften. Eine eindeutige Zuordnung der Eigenschaften eines nichtlinearen Systems anhand seiner Frequenzantwort ist damit nicht mehr zu erreichen.

So konnte z.B. allein durch die Einführung veränderlicher Koeffizienten in der numerischen Simulation ein dem experimentellen Ergebnis entsprechendes Verhalten erzielt werden. Als Modell kann dabei, unter Annahme veränderlicher Koeffizienten, eine Bewegungsgleichung in der Form von Gl. (2.13) formuliert werden. Indirekt kann so eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Belastung bzw. der Intensität der Anregung im System simuliert werden. Streng genommen besteht eine Abhängigkeit der Parameter α und μ (Abb. 4.46) nicht direkt von der Anregungsamplitude κ sondern von der Amplitude der angeregten Schwingung x. Im System besteht eine Rückkopplung zwischen der Amplitude x und den Parametern der Bewegungsgleichung, die diese Größe wiederum mitbestimmen. Die in der Abbildung 4.46 gezeigte Simulation einer Amplituden-Frequenz-Charakteristik an einer DUFFINGschen Bewegungsgleichung berücksichtigt dabei, dass sich sowohl die Art der Nichtlinearität als auch die Dämpfung während der „Messung“ verändern kann. Durch geeignete Wahl des Verlaufs dieser Veränderungen konnte das qualitative Verhalten der experimentell beobachteten Amplituden-Frequenz-Charakteristiken annähernd nachgebil-

det werden. Die experimentell beobachtete Krümmung der Skelettkurve lässt sich in der Simulation ebenso hervorbringen wie irreversible Veränderungen am gesamten Verlauf der Amplituden-Frequenz-Charakteristik. Mit dieser Methode ließen sich auch konkretere Modelle für die Veränderungen des Potentials (z.B. Ermüdung, Ausprägung einer Vorzugsrichtung, etc.) anhand von gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristiken anpassen, sofern sich diese durch unabhängige Messungen charakterisieren lassen.

Durch die *a priori* in der Simulation angesetzten Veränderungen ist zunächst gezeigt worden, dass solche Einflüsse bei der Interpretation von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken mit einbezogen werden müssen. Eine direkte Zuordnung der Koeffizienten einer nichtlinearen Bewegungsgleichung zu physikalischen Kenngrößen des Systems (z.B. Koeffizienten höherer Ordnung der Permittivität) ist damit jedoch nicht mehr möglich. Da die genaue Spannung, mit der die Probe belastet wird, auch von der Vorgeschichte und damit von den Eigenschaften der Probe selbst abhängig ist, kann eine qualitative Auswertung bestenfalls durch Vergleich mit Simulationsrechnungen unter voraussetzenden Annahmen ebendieser (veränderlichen) Eigenschaften erfolgen. In den bisher existierenden Simulationsrechnungen wird eine durch die Anregungsamplitude festgelegte unveränderliche Hystereseform angenommen.[76] Den experimentellen Ergebnissen zufolge ist diese Annahme unzureichend, da bei langsamer Erhöhung der Anregungsamplitude die Polarisation in der ferroelektrischen dünnen Schicht einen metastabilen Zustand annehmen kann. In der klassischen Hysteresemessung (Sawyer-Tower) zeigt sich dieses Verhalten durch spontanes Aufblähen der Hysteresekurve beim Erreichen einer bestimmten Amplitude. Bei der Amplituden-Frequenz-Charakteristik zeigt sich dies durch einen abrupten Wechsel in der Charakteristik, was vor allem an einer Verschiebung der Skelettkurve entlang der Frequenzachse deutlich wird.

Für die Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen im Schwingkreis ist untersucht worden, inwieweit sich das beobachtete Verhalten der Charakteristik eines Bestandteils, also entweder dem Ferroelektrikum oder dem Halbleiter, zuordnen lässt. Dazu wurden die Messverfahren sowohl an den Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen als auch an Metall/Oxid/Halbleiter-Strukturen angewendet. Bei letzteren sind Proben mit kontrolliert oxidierter SiO_2-Schicht mit MOS-Strukturen verglichen worden, bei denen kein besonderes Verfahren zur Oxidation der Si/SiO_2-Grenzschicht eingesetzt wurde. Dabei hat sich gezeigt, dass die unkontrolliert oxidierten MOS eine statische Aufladung aufweisen, wenn sie mit einem Messkondensator in Reihe geschalten werden. Im Ersatzschaltbild aus MOS und Messkondensator entspricht dies dem Sperrverhalten für eine Stromrichtung und kann qualitativ durch eine Diode zwischen den beiden Elementen eingebracht werden. Dieses Verhalten ist auch bei den MFS-Proben zu beobachten. Dort kommt es aber außerdem zu einer spontan auftretenden niederfrequenten Schwingung, welche die Lage der Grundschwingung moduliert. Bei höheren Probenkapazitäten kann es zu Periodenverdopplung der Grundschwingung kommen. Zusammen mit der niederfrequenten Modulation ergibt

sich so ein nichtchaotischer Attraktor, der topologisch einer Torusverdopplung ähnelt. Für weitere Untersuchungen müssten jedoch Probenserien mit genauer definierten Eigenschaften hergestellt werden. Insbesondere bezüglich der Ladungsverteilung an den Grenzflächen ist die Herstellung spezieller Probenserien unumgänglich.

6 Ausblick

Wie durch die Arbeit gezeigt wurde, sind an den untersuchten Dünnschichtstrukturen spezielle Phänomene der nichtlinearen Dynamik experimentell sehr einfach nachzuweisen. Weitere Untersuchungen sollten mit einer genauer abgestimmten Probensystematik durchgeführt werden und sich dabei auf einen der beiden Strukturtypen, d.h. Metall/Ferroelektrikum/Metall- oder Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Struktur, konzentrieren. Weitere Fragestellungen, die sich im Verlauf der Arbeit ergeben haben, zu deren Beantwortung jedoch spezielle Probenserien benötigt werden, sind im Folgenden zusammengefasst:

- *Welchen Einfluss haben Art und Zustandsdichte von Grenzflächendefekten auf das nichtlinear-dynamische Verhalten bei MFM- und MFS-Strukturen?*

  Zur Bearbeitung dieser Fragestellung sind Probenserien erforderlich, die hinsichtlich ihrer Grenzflächenzustände genau charakterisiert sind und in bestimmten Abstufungen dahingehend Variationen aufweisen (Interface-Trapdichte, Bulk-Trapdichte).

- *Wie verändert sich das nichtlineare Verhalten aufgrund von Austrittsarbeitsunterschieden und Barrierehöhen (*Schottky*-Kontakten) an den Grenzschichten zwischen Metall, Ferroelektrikum und Halbleiter?*

  Zu diesem Aspekt sind vor kurzer Zeit Untersuchungen an epitaktischen PZT-Dünnschichtstrukturen durchgeführt worden. Danach entscheidet offenbar die Besetzung der d-Schale des Metalls über die gleichrichtende oder ohmsche Wirkung des Kontakts mit dem Ferroelektrikum.[89]

- *Inwieweit tragen strukturelle Defekte und die Domänenstruktur des Ferroelektrikums zu den beobachteten Effekten bei?*

  Die Unterscheidung zwischen epitaktisch und polykristallinen dünnen Schichten, wie sie in dieser Arbeit getroffen wurde, muss zur Bearbeitung dieser Frage verfeinert werden.

Neben diesen Aspekten der Probensystematik kann auch das Messverfahren selbst noch weiter ausgebaut und verbessert werden. Dabei sollte geprüft werden, ob die zu messenden Signale auch direkt an der Probe bzw. der Spule erfasst werden können, um somit das Problem der unbekannten Güteüberhöhung an einer nichtlinearen Resonanzkurve zu umgehen. Das stromproportionale Signal, zu dessen Erfassung bislang ein Messwiderstand benötigt wird, kann auch durch analoge Differentiation des Probensignals mit Hilfe von Operationsverstärkern gewonnen werden.

Um eine höhere Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten und um Vergleichsmessungen an einer großen Anzahl von Elektroden zu ermöglichen, ist der Einsatz eines automatisierten Mikromanipulators zur Kontaktierung erforderlich. Die Impedanz der Spule im Schwingkreis kann mit Hilfe einer Gyratorschaltung (Dualinverter) durch einen hochlinearen Drehkondensator bereitgestellt werden. Damit ist es möglich, den Frequenzbereich der Amplituden-Frequenz-Charakteristiken bei verschiedenen Probenkapazitäten einheitlich vorzugeben.

Auch das Verfahren der numerischen Simulation von Amplituden-Frequenz-Charakteristiken ließe sich noch weiter ausbauen. Irreversible Veränderungen in der Potentialform lassen sich in der numerisch simulierten Amplituden-Frequenz-Charakteristik von anderen Ursachen der Resonanzfrequenzverschiebung getrennt untersuchen. So könnten Verschiebungen aufgrund von Alterungseffekten von denen, die mit der Ausprägung der Hysterese zusammenhängen, getrennt werden. Wird an jeder Elektrode einer Probenstruktur nur jeweils eine Resonanzkurve gemessen, ließe sich der Effekt der überlagerten Verschiebung durch Alterung und Ermüdung auch experimentell vermeiden. Eine Voraussetzung dafür ist die automatisierte Kontaktierung von Elektroden und möglichst homogene Eigenschaften der Dünnschicht entlang der Probenfläche.

7 Literaturverzeichnis

[1] Horst Beige. *Elastische Nichtlinearität paraelektrischer Bariumtitanatkristalle*. PhD thesis, Universität Halle, Fakultät für Naturwissenschaften, 1972.

[2] H. Beige und G. Helke. Zur charakterisierung des großsignalverhaltens ferroelektrischer keramik mit hilfe von mechanischen eigenschwingungen. *Hermsdorfer Technische Mitteilungen*, 48:1520–1527, 1977.

[3] H. Beige und G. Schmidt. Electro-mechanical resonances for investigating linear and non-linear properties of dielectrics. *Ferroelectrics*, 41(1-4):39–49, 1982.

[4] Horst Beige. Dielektrische nichtlinearität ferroelektrischer keramik. *Hermsdorfer Technische Mitteilungen*, 66:2099–2102, 1984.

[5] M. Diestelhorst und H. Beige. Nonlinear behavior of TGS-crystals. *Ferroelectrics*, 81: 979–982, 1988. doi: 10.1080/00150198808008801.

[6] H. Beige, R. Forster, J. Albers, J. Petersson, und M. Diestelhorst. Chaotic behavior of TGS-crystals. *Ferroelectrics*, 94:343–348, 1989. doi: 10.1080/00150198908014278.

[7] M. Diestelhorst, E. Brauer, und H. Beige. Characterization of ferroelectric materials by methods of nonlinear dynamics. *Ferroelectrics*, 126(1-4):209–214, 1992. doi: 10.1080/00150199208227061.

[8] M. Diestelhorst, E. Fuchs, und H. Beige. Nonlinear dynamics and large signal behaviour of ferroelectric materials. *Journal of the Korean Physical Society*, 32:S418–S419, February 1998.

[9] M. Diestelhorst. Chaos and stochastic resonance in ferroelectrics - two effects related to switching. *Ferroelectrics*, 316(1):65–70, 2005. doi: 10.1080/00150190590963156.

[10] I. P. Batra, P. Wurfel, und B. D. Silverman. Phase transition, stability, and depolarization field in ferroelectric thin films. *Physical Review B (Solid State)*, 8(7):3257–3265, 1973. doi: 10.1103/PhysRevB.8.3257.

[11] E. Lines und A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford Clarendon Press, 1 edition, 1977.

[12] Carlos Paz de Araujo, J. F. Scott, und George W. Taylor, editors. *Ferroelectric thin films: Synthesis and basic properties*. Gordon and Breach, Amsterdam, 1996.

[13] Y. Kato, Y. Kaneko, H. Tanaka, K. Kaibara, S. Koyama, K. Isogai, T. Yamada, und Y. Shimada. Overview and future challenge of ferroelectric random access memory technologies. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 46(4B):2157–2163, April 2007.

[14] Rainer Waser. *Nanoelectronics and information technology: Advanced electronic materials and novel devices*. Wiley-VCH, 2003.

[15] M. Diestelhorst, K. Barz, H. Beige, M. Alexe, und D. Hesse. Experimental observation of a torus doubling of a metal/ferroelectric film/semiconductor capacitor. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1864):437–446, Feb 2008. doi: 10.1098/rsta.2007.2101.

[16] Bogdan Mereu, Marin Alexe, Martin Diestelhorst, Constantin P. Cristescu, und Cristina Stan. Investigations on the dynamics of a metal-ferroelectric-semiconductor heterostructure. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(2):691–695, April 2005. URL `http://joam.infim.ro/JOAM/pdf7_2/Mereu.pdf`.

[17] B. Mereu, C. P. Cristescu, und M. Alexe. Chaos supported stochastic resonance in a metal-ferroelectric-semiconductor heterostructure. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 71(4):047201, 2005. doi: 10.1103/PhysRevE.71.047201.

[18] J. C. Shin. Experimental observation of a torus-doubling transition to chaos near the ferroelectric phase transition of a KH_2PO_4 crystal. *Physical Review E*, 60(5):5394–5401, 1999.

[19] B. P. Bezruchko, S. P. Kuznetsov, und Y. P. Seleznev. Experimental observation of dynamics near the torus-doubling terminal critical point. *Physical Review E*, 62(6):7828–7830, 2000.

[20] Ali Hasan Nayfeh und Dean T. Mook. *Nonlinear Oscillations*. Wiley-Interscience, New York, 1 edition, 1979.

[21] S. Mitsi, S. Natsiavas, und I. Tsiafis. Dynamics of nonlinear oscillators under simultaneous internal and external resonances. *Nonlinear Dynamics*, 16(1):23–39, May 1998. doi: 10.1023/A:1008264104238.

[22] J. C. Camparo und C. M. Klimcak. Resonance shift due to correlated amplitude and frequency variations. *Optics Communications*, 91(5-6):343–346, August 1992.

[23] Lucian Pintilie, Marian Lisca, und Marin Alexe. Lead-based ferroelectric compounds: Insulators or semiconductors? *Integrated Ferroelectrics*, 73:37 – 48, 2005. doi: 10.1080/10584580500413434.

[24] L. Pintilie und M. Alexe. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. influence of the ferroelectric properties. *Journal of Applied Physics*, 98(12): 124103, 2005. doi: 10.1063/1.2148622.

[25] L. Pintilie, I. Boerasu, M. J. M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, und M. Alexe. Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 98(12):124104, 2005. doi: 10.1063/1.2148623.

[26] L. Pintilie, M. Lisca, und M. Alexe. Epitaxial-quality PZT: insulator or semiconductor? *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(1):7–12, February 2006.

[27] D. V. Lang. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 45(7):3023–3032, 1974. doi: 10.1063/1.1663719.

[28] Z. X. Wang und Y. L. Chu. Use of microwave photoconductivity to measure semiconductor properties. *Solid-State Electronics*, 34(7):735–740, July 1991.

[29] D. Walz, G. Lecarval, J. P. Joly, und G. Kamarinos. An in-depth analysis of the "Elymat" technique for characterizing metallic microcontamination in silicon - experimental validation for iron contamination in p-type wafers. *Semiconductor Science and Technology*, 10(7):1022–1033, July 1995.

[30] Dieter K Schroder. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. *Measurement Science and Technology*, 12(3):R16, 2001. doi: 10.1088/0957-0233/12/3/202.

[31] Roland Sorge. *Kapazitäts-Spannungs-Messungen im Nichtgleichgewicht zur Charakterisierung von Si-MOS- und Si/SiGe/Si-MOS-Strukturen.* Logos-Verlag, Berlin, 1998.

[32] W. R. Fahrner und C. P. Schneider. A new fast technique for large-scale measurements of generation lifetime in semiconductors. *Journal of the Electrochemical Society*, 123 (1):100–105, 1976. doi: 10.1149/1.2132738.

[33] R. F. Pierret und D. W. Small. A modified linear sweep technique for MOS-C generation rate measurements. *IEEE Proceedings of the 2001 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics Transactions on Electron Devices*, 22(11):1051–1052, 1975. URL `http://ieeexplore.ieee.org/iel5/16/31743/01478105.pdf?tp=&arnumber=1478105&isnumber=31743`.

[34] D. C. Gupta und J. Y. Chan. Direct measurement of impurity distribution in semiconducting materials. *Journal Of Applied Physics*, 43(2):515–&, 1972. doi: 10.1063/1.1661149.

[35] A. Teramoto, R. Kuroda, M. Komura, K. Watanabe, S. Sugawa, und T. Ohmi. Capacitance-voltage measurement method for ultrathin gate dielectrics using LC resonance circuit. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 19(1):43–49, February 2006. doi: 10.1109/TSM.2005.863230.

[36] V. K. Khanna. Physical understanding and technological control of carrier lifetimes in semiconductor materials and devices: A critique of conceptual development, state of the art and applications. *Progress in Quantum Electronics*, 29(2):59–163, 2005. doi: 10.1016/j.pquantelec.2005.01.002.

[37] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 2. edition, 1981.

[38] R. N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87(2):387–387, 1952.

[39] W. Shockley und W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, 1952.

[40] M. Zerbst. Relaxationseffekte an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen. *Zeitschrift für Angewandte Physik*, 22(1):30–, 1966.

[41] C. R. Viswanathan und T. Takino. Minority-carrier generation time and surface generation velocity determination from Q-T measurements. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 25(7):817–821, 1978. URL `http://ieeexplore.ieee.org/iel5/16/31778/01479571.pdf?tp=&isnumber=31778&arnumber=1479571&punumber=16`.

[42] P.U. Calzolari und S. Graffi. Theoretical investigation on generation current in silicon p-n-junctions under reverse bias. *Solid-State Electronics*, 15(9):1003, 1972. doi: 10.1016/0038-1101(72)90143-8.

[43] I. Boerasu, L. Pintilie, M. Pereira, M. I. Vasilevskiy, und M. J. M. Gomes. Competition between ferroelectric and semiconductor properties in $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ thin films deposited by sol-gel. *Journal of Applied Physics*, 93(8):4776–4783, apr 2003. doi: 10.1063/1.1562009.

[44] B. E. Deal. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(4):979–981, 1980. doi: 10.1149/1.2129800.

[45] B. Jaffe, Jr. W. R. Cook, und H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, 1971.

[46] K. S. Hwang, T. Manabe, T. Nagahama, I. Yamaguchi, T. Kumagai, und S. Mizuta. Effect of substrate material on the crystallinity and epitaxy of Pb(Zr,Ti)O_3 thin films. *Thin Solid Films*, 347(1-2):106–111, June 1999. doi: 10.1016/S0040-6090(98)01727-1.

[47] S. E. Cummins und L. E. Cross. Electrical and optical properties of ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals. *J. Appl. Phys.*, 39(5):2268–2274, April 1968. doi: 10.1063/1.1656542.

[48] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, und A. C. Willis. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $Bi_4Ti_3O_{12}$. *Acta Crystallographica Section B*, 46(4):474–487, 1990. doi: 10.1107/S0108768190003251.

[49] C. R. Robbins und Bengt Aurivillius. Ferroelectricity in the compound $Bi_4Ti_3O_{12}$. *Phys. Rev.*, 126(3):892–, May 1962. doi: 10.1103/PhysRev.126.892.

[50] John Argyris, Gunter Faust, und Maria Haase. *Die Erforschung des Chaos*. Vieweg, 1994.

[51] Awadhesh Prasad, Surendra Sing Negi, und Ramakrishna Ramaswamy. Strange nonchaotic attractors. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 11(2):291–309, 2001.

[52] Kunihiko Kaneko. Doubling of torus. *Progress Of Theoretical Physics*, 69(6):1806–1810, 1983.

[53] V. Franceschini. Bifurcations of tori and phase locking in a dissipative system of differential-equations. *Physica D*, 6(3):285–304, 1983. doi: 10.1016/0167-2789(83)90013-1.

[54] A. Arnéodo, P.H. Coullet, und E.A. Spiegel. Cascade of period doublings of tori. *Physics Letters A*, 94(1):1–6, February 1983. ISSN 0375-9601. doi: 10.1016/0375-9601(83)90272-4.

[55] Kunihiko Kaneko. Oscillation and doubling of torus. *Progress Of Theoretical Physics*, 72(2):202–215, 1984. doi: 10.1143/PTP.72.202.

[56] A. Venkatesan und M. Lakshmanan. Interruption of torus doubling bifurcation and genesis of strange nonchaotic attractors in a quasiperiodically forced map: Mechanisms and their characterizations. *Phys. Rev. E*, 63:02621901–02621914, 2001.

[57] L. S. Schulman und E. Mihokova. Torus doubling resonances and breather stability. *Physical Review E*, 78(2):026212, August 2008. doi: 10.1103/PhysRevE.78.026212.

[58] Karl Klotter. *Technische Schwingungslehre*, volume Teil B: Nichtlineare Schwingungen. Springer-Verlag, 3. edition, 1980.

[59] Ali Hasan Nayfeh. *Problems in Perturbation*. John Wiley & Sons Inc, 1985.

[60] Peter B. Kahn und Yair Zarmi. Limitations of the method of multiple-time-scales. *arXiv.org, Nonlinear Sciences - Exactly Solvable and Integrable Systems*, arXiv:nlin/0206045v2:1–32, 2002. URL `http://arxiv.org/abs/nlin/0206045v2`.

[61] A. Hassan. Use of transformations with the higher order method of multiple scales to determine the steady state periodic response of harmonically excited non-linear oscillators, Part I: Transformation of derivative. *Journal of Sound and Vibration*, 178 (1):1–19, November 1994. ISSN 0022-460X. doi: 10.1006/jsvi.1994.1464.

[62] A. Hassan. Use of transformations with the higher order method of multiple scales to determine the steady state periodic response of harmonically excited non-linear oscillators, Part II: Transformation of detuning. *Journal of Sound and Vibration*, 178 (1):21–40, November 1994. ISSN 0022-460X. doi: 10.1006/jsvi.1994.1465.

[63] M. Pakdemirli, MMF Karahan, H. Boyacı, und T. Manisa. A new perturbation algorithm with better convergence properties: multiple scales Lindstedt Poincare method. *Mathematical and Computational Applications*, 14(1):31–44, 2009.

[64] H. Beige, M. Diestelhorst, R. Forster, J. Albers, und H. E. Müser. Chaos near structural phase-transition. *Ferroelectrics*, 104:355–360, 1990. doi: 10.1080/00150199008223839.

[65] Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura, und Taichiro Ito. Characterization of ferroelectricity in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure by pulsed C–V measurement; ferroelectricity in $YMnO_3/Y_2O_3$/Si structure. *J. Appl. Phys.*, 87(7): 3444–3449, 2000. doi: 10.1063/1.372364.

[66] J. Joseph, T. M. Vimala, V. Sivasubramanian, und V. R. K. Murthy. Structural investigations on $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ solid solutions using the x-ray rietveld method. *Journal Of Materials Science*, 35(6):1571–1575, 2000. doi: 10.1023/A:1004778223721.

[67] J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson, V. Lantto, S. Nishio, M. Kakihana, S. Ivanov, und H. Rundlof. Neutron diffraction studies of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 39 (9B):5697–5703, September 2000. doi: 10.1143/JJAP.39.5697.

[68] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton, und K. M. Rabe. Structural, electronic, and magnetic properties of $SrRuO_3$ under epitaxial strain. *Physical Review B*, 74(9):094104, September 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.094104.

[69] M. Alexe, A. Pignolet, S. Senz, und D. Hesse. Physical properties of spin-on solution deposited $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films on Si substrates. *Ferroelectrics*, 201(1-4):157–165, 1997. doi: 10.1080/00150199708228364.

[70] K. Watanabe, A. J. Hartmann, und J. F. Scott. A novel fabrication method for stoichiometric strontium bismuth tantalate thin films for memory devices. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 70(3):243–246, March 2000. doi: 10.1007/s003390000405.

[71] Ludwig Feigl. *Impact of interfaces on the structural and electrical properties of epitaxial PZT heterostructures*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2009.

[72] Günter Schmidt und Aleš Tondl. *Non-Linear Vibrations*. Akedemie-Verlag Berlin, 1 edition, 1986.

[73] J. C. Lee, W. D. Oliver, K. K. Berggren, und T. P. Orlando. Nonlinear resonant behavior of a dispersive readout circuit for a superconducting flux qubit. *Physical Review B*, 75(14):144505, April 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.144505.

[74] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, N. D. Zakharov, D. Hesse, L. Pintilie, und M. Alexe. Threading dislocations in epitaxial ferroelectric $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ films and their effect on polarization backswitching. *Philosophical Magazine*, 86(28):4477–4486, 2006. doi: 10.1080/14786430600728653.

[75] F. Strong, J. L. Skinner, und N. C. Tien. Electrical discharge across micrometer-scale gaps for planar MEMS structures in air at atmospheric pressure. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(7):075025, July 2008. doi: 10.1088/0960-1317/18/7/075025.

[76] Walter Lacarbonara und Fabrizio Vestroni. Nonclassical responses of oscillators with hysteresis. *Nonlinear Dynamics*, 32(3):235–258, Mai 2003. doi: 10.1023/A:1024423626386.

[77] Harsimar Sahota. *Simulation of hysteresis in ferroelectric materials*. PhD thesis, Technical University of Berlin, 2005. URL `http://edocs.tu-berlin.de/diss/2005/sahota_harsimar.pdf`.

[78] siehe S. 144 in: A. S. Sonin und B. A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie Verlag Berlin, 1974.

[79] E. H. Nicollian und J. R. Brews. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. Wiley-Interscience, 1 edition, 2003.

[80] R. N. Mantegna und B. Spagnolo. Stochastic resonance in a tunnel-diode. *Physical Review E*, 49(3):R1792–R1795, March 1994. doi: 10.1103/PhysRevE.49.R1792.

[81] R. N. Mantegna, B. Spagnolo, und M. Trapanese. Linear and nonlinear experimental regimes of stochastic resonance. *Physical Review E*, 63(1):011101, January 2001. doi: 10.1103/PhysRevE.63.011101.

[82] V. F. Elesin und I. Y. Kateev. High-frequency nonlinear response of double-well nanostructures. *Semiconductors*, 39(9):1071–1075, 2005. doi: 10.1134/1.2042601.

[83] Thierry Scordilis, Mike Brinson, Gunther Kraut, Stafan Jahn, und Chris Pitcher. *Qucs Work Book*. http://qucs.sourceforge.net, Dezember 2008.

[84] Marin Alexe. Measurement of interface trap states in metal-ferroelectric-silicon heterostructures. *Applied Physics Letters*, 72(18):2283–2285, 1998. doi: 10.1063/1.121337.

[85] M. Alexe, S. Senz, A. Pignolet, D. Hesse, und U. Gösele. Structural and electrical properties of metal-ferroelectric-silicon heterostructure fabricated by a direct wafer bonding and layer transfer process. *Ferroelectrics*, 225:75–82, 1999. doi: 10.1080/00150199908009113.

[86] Dar-Yun Chiang. The generalized masing models for deteriorating hysteresis and cyclic plasticity. *Applied Mathematical Modelling*, 23(11):847–863, November 1999. doi: 10.1016/S0307-904X(99)00015-3.

[87] S. Ali Ashrafi und Andrew W. Smyth. Generalized masing approach to modeling hysteretic deteriorating behavior. *Journal of Engineering Mechanics*, 133(5):495–505, 2007. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9399(2007)133:5(495). URL `http://link.aip.org/link/?QEM/133/495/1`.

[88] Günter Schmidt. Onset of chaos and global analytical solutions for Duffing's oscillator. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 66(3):129–140, 1986.

[89] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, und M. Alexe. The influence of the top-contact metal on the ferroelectric properties of epitaxial ferroelectric $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 104(11):114101, December 2008. doi: 10.1063/1.3021293.

A Anhang

Herleitung der Form der Bewegungsgleichung (S. 19)

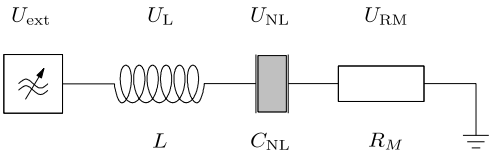


Abb. A1: Serienschwingkreis mit nichtlinearer Kapazität C_{NL}, der Induktivität einer Luftspule L und dem ohmschen Widerstand R_M zum Abgreifen eines stromproportionalen Signals. Die Nichtlinearität wird nur dem Probenkondensator zugeschrieben (keine weiteren (nichtlinearen) ohmschen, kapazitiven oder induktiven Beiträge)

Die einzelnen Spannungen an den Bauelementen im Serienschwingkreis werden von der Anregungsspannung (U_{ext}) gespeist. Für die in Abb. A1 gezeigte Anordnung gilt demnach:

$$U_{\text{ext}} = U_L + U_{C_{\text{NL}}} + U_{\text{RM}}, \quad \text{mit:} \quad \begin{aligned} &U_{\text{ext}} = U_0 \cos(\Omega\, t), U_L = LA\, \ddot{D}, \\ &U_{C_{\text{NL}}} = d\, E_{\text{NL}}(D, \dot{D}) \quad \text{und} \quad U_{\text{RM}} = R_M A \dot{D}. \end{aligned}$$

Hierin bedeuten U_L, $U_{C_{\text{NL}}}$ und U_{RM} die Spannungen an Spule (Induktivität L), Probenkondensator (Kapazität C_{NL}) bzw. Widerstand (R_{M}). Die Fläche und Dicke des Probenkondensators sind mit A bzw. d bezeichnet, die Amplitude und Frequenz der Anregungsspannung mit U_0 bzw. Ω. Wesentlich für das nichtlineare Verhalten des Schwingkreises ist die Abhängigkeit der Feldstärke in der Probe von der dielektrischen Verschiebung $E_{\text{NL}}(D, \dot{D})$. Sie führt auf die in Gl. (2.13) aufgestellte Bewegungsgleichung.

Für einen Serienschwingkreis mit ferroelektrischem Probenkondensator leitet sich $E_{\text{NL}}(D, \dot{D})$ ab aus der thermodynamischen Beschreibung der nichtlinearen elastischen, dielektrischen und elektromechanischen Beiträge. Als Ausgangspunkt können zwei equivalente Formulierungen des thermodynamisches Potentials verwendet werden, die Gibbssche freie Energie $G_1(T, X, D)$ oder die freie Enthalpie $G(T, X, E)$. Beide Potentiale sind in Abhängigkeit von der Temperatur T und der mechanischen Spannung X formuliert. Sie unterscheiden sich aber hinsichtlich der Abhängigkeit von der dielektrischen Verschiebung D bzw. der elektrischen Feldstärke E. Im Folgenden wird zur Vereinfachung festgelegt, dass:

- mechanische Spannungen vernachlässigt werden können,
- die dielektrische Verschiebung entlang einer kristallographischen Achse erfolgt, in deren Richtung auch das elektrische Feld angelegt wird,
- der unpolarisierte Zustand zentrosymmetrisch ist,
- die Entwicklung um ein Minimum der Potentialfunktion erfolgt.

Mit diesen Annahmen lässt sich eine Reihenentwicklung von $G_1(T,D)$ bzw. $G(T,E)$ nach der dielektrischen Verschiebung D bzw. der elektrischen Feldstärke E durchführen:

$$G_1(T,D) = \tilde{G}_0(T) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 G_1}{\partial D^2}D^2 + \frac{1}{4}\frac{\partial^4 G_1}{\partial D^4}D^4 + \frac{1}{6}\frac{\partial^6 G_1}{\partial D^6}D^6 + \dots$$
$$G(T,E) = G_0(T) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 G}{\partial E^2}E^2 + \frac{1}{4}\frac{\partial^4 G}{\partial E^4}E^4 + \frac{1}{6}\frac{\partial^6 G}{\partial E^6}E^6 + \dots$$

Aus den beiden Gleichungen lässt sich durch die partiellen Ableitungen $\frac{\partial G_1}{\partial D} = E$ bzw. $-\frac{\partial G}{\partial E} = D$, ein Ausdruck für $E(D)$ bzw. $D(E)$ finden. Dabei kann der Ausdruck für $E(D)$ ohne Weiteres in die Bewegungsgleichung eingesetzt werden. Werden dazu die Ableitungen $\frac{\partial^i G_1}{\partial D^i} = \alpha_{i-1}$ gesetzt, ergibt sich für E_{NL}:

$$\frac{\partial G_1}{\partial D} = E = \alpha_1 D + \alpha_3 D^3 + \alpha_5 D^5 + \dots$$

Für den Fall der freien Enthalpie folgt aus der Ableitung $-\frac{\partial G}{\partial E} = D$ und der allgemeinen Definition der Permittivität $\varepsilon = \frac{\partial D}{\partial E} = -\frac{\partial^2 G}{\partial E^2}$ zunächst:

$$G(T,E) = G_0(T) - \frac{1}{2}\varepsilon\, E^2 - \frac{1}{4}\gamma\, E^4 - \frac{1}{6}\delta\, E^6 + \dots \qquad \text{mit:} \quad \varepsilon = \frac{\partial D}{\partial E} = -\frac{\partial^2 G}{\partial E^2}, \gamma = \frac{\partial^2 \varepsilon}{E^2} \text{ und } \delta = \frac{\partial^4 \varepsilon}{\partial E^4}.$$

Aus dieser Beziehung folgt mit Hilfe der partiellen Ableitung $-D = \frac{\partial G}{\partial E}$ ein Ausdruck für $D(E)$ in der Form:

$$-\frac{\partial G}{\partial E} = D = \varepsilon\, E + \gamma\, E^3 + \delta\, E^5 + \dots.$$

Für die Verwendung in der Bewegungsgleichung muss diese Beziehung in einen Ausdruck der Form $E(D)$ umgeformt werden (LAGRANGEsche Inversion). Für die oben angenommene Reihenentwicklung bis zu Termen der Ordnung E^5 ergibt sich somit:

$$E \approx \frac{1}{\varepsilon}D - \frac{\gamma}{\varepsilon^4}D^3 + \frac{3\gamma^2 - \delta\,\varepsilon}{\varepsilon^7}D^5.$$

Werden zusätzlich auch ungerade Anteile in der Reihenentwicklung von G_1 bzw. G zugelassen lautet das Ergebnis analog:

$$E = \alpha_1 D + \alpha_2 D^2 + \alpha_3 D^3 + \dots \qquad \left(\text{aus} \quad \frac{\partial G_1}{\partial D}\right)$$
$$E = \frac{1}{\varepsilon}D - \frac{\beta}{\varepsilon^3}D^2 + \frac{2\beta^2 - \gamma\,\varepsilon}{\varepsilon^5}D^3 + \dots \qquad \left(\text{aus} \quad \frac{\partial G}{\partial E}\right).$$

Sowohl aus der GIBBSschen freien Energie als auch aus der freien Enthalpie, lässt sich somit der für Gl. (2.13) benötigte Ausdruck für den nichtlinearen Verlauf der Feldstärke $E_{\mathrm{NL}}(D)$

herleiten. Da in dieser Arbeit auf eine genauere quantitative Analyse der nichtlinearen Koeffizienten verzichtet wurde, ist die aus der GIBBSschen freien Energie G_1 folgende Beziehung als allgemeine Form für die Bewegungsgleichung verwendet worden. Die physikalische Bedeutung der einzelnen Koeffizienten liegt in beiden Fällen in ihrer Proportionalität zur Permittivität ε bzw. deren Änderung mit der elektrischen Feldstärke $\frac{\partial^i \varepsilon}{\partial E^i}$.

Lösungsverfahren zur Bewegungsgleichung Gl. (2.13)

Ein analytischer Ausdruck zur näherungsweisen Angabe der Amplituden- bzw. Phasen-Frequenz-Beziehung von Gl. (2.13) lässt sich mit unterschiedlichen Verfahren finden. Im Folgenden sollen zwei der üblichsten Methoden beschrieben und kommentiert werden. Dabei wird jeweils nur die primäre Resonanz in der Frequenzantwort des Systems betrachtet.

Bemerkungen zur Methode der verschiedenen Zeitskalen

In diesem Verfahren wird die Bewegung mit Hilfe eines Parameters ϵ auf mehreren langsameren Zeitskalen $T_n = \epsilon^n t$ beschrieben ($0 < \epsilon \ll 1$, $n \geq 1$). Die Antwort des Systems auf eine Anregung mit einer festen Frequenz setzt sich zusammen aus der Grundschwingung in der Zeit $T_0 \equiv t$ und den Amplituden- und Phasenmodulationen welche auf den langsameren Zeitskalen ablaufen. Die Lösung wird als Reihenentwicklung

$$x(t,\epsilon) \approx x_0(T_0, T_1, T_2, \ldots, T_n) + \cdots + \epsilon^n x_n(T_0, T_1, T_2, \ldots, T_n), \tag{A1}$$

angesetzt, wobei die Ordnung, bis zu der diese Entwicklung ausgeführt wird, die Anzahl der dafür nötigen Zeitskalen T_n bestimmt. Durch Einsetzen von Gl. (A1) in die Bewegungsgleichung und Sortieren nach Potenzen von ϵ entsteht ein System partieller Differentialgleichungen der Form:

$$\begin{aligned} D_0^2 x_0 + \omega_0^2 x_0 &= 0 \\ &\ldots \\ D_0^2 x_n + \omega_0^2 x_n &= h_n(x_0, x_1, \ldots, x_{n-1}). \end{aligned} \tag{A2}$$

Die Operatoren $D_n^m = \partial^m / \partial T_n^m$ ergeben sich aus der Transformation der Zeitableitung:

$$\begin{aligned} d/dt &= D_0 + \epsilon D_1 + \epsilon^2 D_2 + \ldots \\ d^2/dt^2 &= D_0^2 + 2\epsilon D_0 D_1 + \epsilon^2 (D_1^2 + 2 D_0 D_2) + \ldots \end{aligned}$$

Die Funktionen h_n in Gl. (A2) enthalten als treibenden Term die Lösung der jeweils vorangegangenen Entwicklungsordnung. Das Auftreten säkularer Terme, d.h. nichtperiodische Anteile, denen zufolge die Schwingung unendlich anwachsen würde, muss durch

zusätzliche Bedingungen vermieden werden. Aus diesen Bedingungen lässt sich dann auch eine Beziehung für die Amplituden-Frequenz-Charakteristik herleiten. Bei welchem Schritt in der Entwicklung die Dämpfung, die Nichtlinearität und äußere Anregung auftreten, lässt sich durch Einfügen des Parameters ϵ^n in der entsprechenden Potenz in Gl. (2.13) festlegen. Oft wird in der grundlegenden Literatur bezüglich dieses Verfahrens eine prinzipielle Einsatzmöglichkeit auch für beliebig hohe Entwicklungsordnungen erwähnt. In der Praxis sind eindeutige Lösungen zu höheren Ordnungen (ab vier Zeitskalen) nur noch für spezielle (vereinfachte) Bewegungsgleichungen auffindbar. Davon abgesehen sind die auftretenden Ausdrücke praktisch nur mit Hilfe von Computeralgebraprogrammen handhabbar. Bei der Eliminierung der säkularen Terme sowie beim Herleiten der Amplituden- und Phasenbeziehung ergeben sich mehrere Möglichkeiten, welche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können.[60–63] Darüber hinaus besteht generell auch die Frage, ob ein experimentell untersuchtes nichtlineares System durch weitere nichtlineare Terme in der Reihenentwicklung seiner Bewegungsgleichung oder durch die nächsthöhere Störungsordnung genauer zu beschreiben ist.

Bemerkungen zur Methode der harmonischen Balance

Bei diesem Verfahren wird die gesuchte Lösung zu Gl. (2.13) als Fourierreihe aufgefasst. Diese wird in die Bewegungsgleichung eingesetzt wobei ein Vergleich der Fourierkoeffizienten bis zur Ordnung n zu einem Gleichungssystem von $2n+1$ Gleichungen führt. Aus dessen Lösungen können die Amplituden- und Phasen-Frequenzbeziehungen hergeleitet werden. Als allgemeine Form einer Bewegungsgleichung dient dabei die Differentialgleichung mit der dimensionslosen Zeitvariable τ:

$$x'' + g(x') + f(x) - \kappa\,\cos(\eta\,\tau) = 0 \qquad \left(\text{mit:}\quad \frac{d}{d\tau}x = x',\quad \text{etc.}\right).$$

Mit der Substitution $\eta\,\tau = \sigma$ folgt daraus:

$$\eta^2 \mathring{\mathring{x}} + g(\eta \mathring{x}) + f(x) - \kappa\,\cos(\eta\,\tau) = 0 \qquad \left(\frac{d}{d\sigma}x = \mathring{x},\quad \text{etc.}\right).$$

Für die Rückstell- und Dämpfungsfunktionen f bzw. g können Polynome mit beliebig hohem Grad angesetzt werden. Als Lösung $\tilde{x}$ wird in einfachster Näherung ($n = 1$) eine FOURIERreihe dergestalt angenommen:

$$\tilde{x} = A\,\cos\sigma + B\,\sin\sigma = a\,\cos(\sigma + \gamma).$$

Die Amplituden-Frequenz-Charakteristik (der Amplitude a) ist nach Berechnung der beiden

Integrale

$$F(a) = \frac{4}{\pi}\frac{1}{a}\int_0^{\pi/2} f(a\,\cos\sigma)\cos\sigma\,d\sigma \quad \text{und} \quad G(\eta a) = \frac{4}{\pi}\frac{1}{a}\int_0^{\pi/2} g(\eta a\,\sin\sigma)\sin\sigma\,d\sigma$$

in impliziter Form durch die Gleichung

$$\Big(F(a) - \eta^2\Big)^2 + G^2(\eta a) = \left(\frac{\kappa}{a}\right)^2 \tag{A3}$$

gegeben. Die Phasen-Frequenz-Beziehung des Phasenwinkels γ ist ebenfalls implizit durch die Beziehung $\tan\gamma = -G(\eta a)/(F(a) - \eta^2)$ bestimmt.

Aus Gl. (A3) ergibt sich bei Beschränkung auf quadratische und kubische Terme ($f(x) = \alpha_2\,x^2 + \alpha_3\,x^3$) und unter Annahme linearer Dämpfung ($g(x') = \mu\,x'$) die in Gl. (2.17) angegebene Amplituden-Frequenz-Charakteristik. Aus der impliziten Ableitung dieser Beziehung folgt eine nichttriviale Lösung mit $\omega > 0$, bei der die Amplituden a der Frequenzantwort maximal werden:

$$\omega_{\text{res}} = -i\sqrt{\frac{\mu^2}{2} - \omega_0^2 - a\left(\frac{8}{3\pi}\alpha_2 + \frac{3}{4}\alpha_3\,a\right)}.$$

Zusammen mit der Forderung, dass μ, ω_0, a, $\omega_{\text{res}} > 0$ (und reelwertig) sind, ergeben sich entsprechende Relationen für die nichtlinearen Koeffizienten. Insbesondere ergibt sich ein Wechsel in der Richtung der Frequenzverschiebung nur unter der Bedingung:

$$\frac{64}{27\pi^2}\frac{\alpha_2^2}{\alpha_3} < \frac{\mu^2}{2} - \omega_0^2.$$

Die Amplituden- und Frequenzwerte dieses Umkehrpunktes der Skelettkurve liegen dann bei:

$$a_U = -\frac{16\,\alpha_2}{9\pi\,\alpha_3} \qquad \text{bzw.} \qquad \omega_U = -i\sqrt{\frac{64}{27\pi^2}\frac{\alpha_2^2}{\alpha_3} + \frac{\mu^2}{2} - \omega_0^2}.$$

Tritt ein Richtungswechsel in der Frequenzverschiebung an einer gemessenen Amplituden-Frequenz-Charakteristik auf, lassen sich beide daraus ablesen. Sie können so zur näherungsweisen Bestimmung der nichtlinearen Koeffizienten herangezogen werden. Zur Verallgemeinerung dieser Methode lässt sich aus Gl. (A3) auch bei beliebigen Potenzen der nichtlinearen Rückstell- und Dämpfungsterme eine Beziehung für die Skelettkurve ableiten. Die dabei eingeführten Koeffizienten lassen sich z.B. durch eine Kurvenanpassung an eine gemessene Skelettkurve bestimmen. Abbildung 4.47 zeigt eine solche Anpassung und ist unter Verwendung von 5 nichtlinearen Koeffizienten ($\alpha_2\,x^2 + \cdots + \alpha_6\,x^6$, vgl. Gl. 2.13)

durchgeführt worden. Die entsprechende Gleichung für die Frequenzverschiebung Δf in Abhängigkeit von der Amplitude a der angeregten Schwingung lautet dann:

$$\Delta f = \frac{1}{\pi}\sqrt{\pi^2\,(f_{\mathrm{res}}^{\mathrm{lin}})^2 + \frac{2\,\alpha_2}{3\,\pi}\,a + \frac{3\,\alpha_3}{16}\,a^2 + \frac{8\,\alpha_4}{15\,\pi}\,a^3 + \frac{5\,\alpha_5}{32}\,a^4 + \frac{16\,\alpha_6}{35\,\pi}\,a^5 - \frac{\mu^2}{8}}. \qquad \text{(A4)}$$

Funktion für $s(E)$ (S. 57)

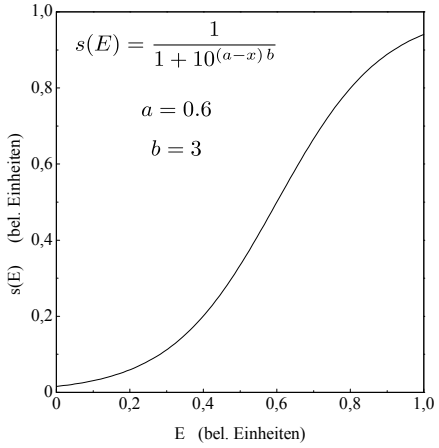


Abb. A2: Funktion für $s(E)$ zur Aktivierung der Umpolarisationsprozesse. Die Funktionswerte liegen zwischen 0 und 1, der Parameter a verschiebt den Wendepunkt und durch Vergrößerung des Parameters b kann der Anstieg erhöht werden. Die Zuordnung des Definitionsbereichs erfolgt auf das entsprechende Intervall der Anregungsamplituden.

Aufbau des Messplatzes

Die verschiedenen Messmethoden (Amplituden-Frequenz-Charakteristik, Kapazitäts-Spannungsmessung, Phasenraumportät) werden mit den dafür geeigneten Geräten in der jeweiligen Messbeschaltung durchgeführt. Probe und Messbeschaltung können dafür über zwei Messstellenumschalter mit dem entsprechenden Gerät verbunden werden. In Abbildung A3 ist eine Übersicht aller Messgeräte und die damit möglichen Beschaltungen angegeben. Die Zahlen bezeichnen die Schalterpositionen der Messstellenumschalter (es kann jeweils nur ein Pfad geschlossen werden). Die für die jeweiligen Messmethoden gültigen Schalterpositionen (geschlossene Pfade) sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Amplituden-Frequenz-Charakteristik	113 302 312 403 413 211 510 500
Kapazitäts-Spannungsmessung	313 400 **103** **113**[a]
Kurzschlusskalibrierung LCR-Brücke	**100** **110**
Offen-Kalibrierung LCR-Brücke	**103** **113**
Oszilloskop mit Probe und Messkondensator	110 303 310 400 411 200 210

Tab. A1: Messstellenumschalter, geschlossene Pfade für die einzelnen Messmethoden. In der Ausgangskonfiguration sind stets alle Schalter geöffnet (floating).

[a] invertiert = zweiter Messstellenumschalter

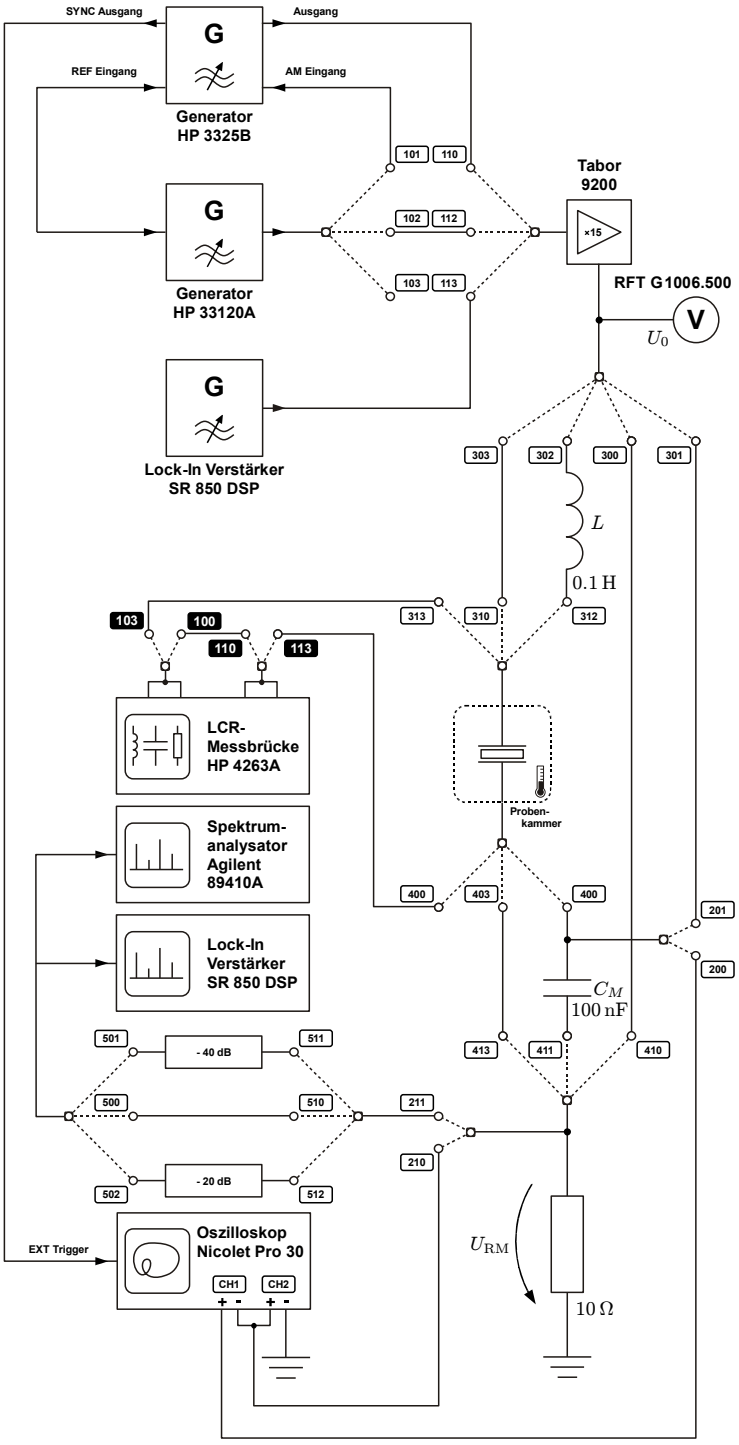


Abb. A3: Messplatz mit allen zur Verfügung stehenden Geräten.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Kay Barz
akad. Grad:	Diplom Physiker
geboren am:	19. Januar 1979
in:	Halle (Saale)
Adresse:	Adam-Kuckhoff-Str. 19
	06108 Halle
Staatsangehörigkeit:	Bundesrepublik Deutschland

Wissenschaftlicher Werdegang

Oktober 1999	Beginn des Studiums der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Mai 2005	Abschluss des Studiums, Einreichung der Diplomarbeit mit dem Titel: *Untersuchungen zur Charakterisierung einer Metall-Ferroelektrikum-Silizium–Struktur*
Juni 2005	Doktorand an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Anfertigung der Dissertation an der Fachgruppe Physik ferroischer Materialien

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 9.11.2004, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 11.01.2010

Kay Barz

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einen besonderen Dank an all jene richten, die mich bei meiner Arbeit unterstützt und zu deren Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof. Beige danke ich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in die Fachgruppe Physik ferroischer Materialien.

Herrn Dr. Martin Diestelhorst möchte ich für die vielen freundlichen Gespräche, Anregungen, Hinweise und Denkanstöße danken, ohne die ich diese Arbeit mit Sicherheit nicht bewältigt hätte.

Für die zur Verfügung gestellten Proben danke ich:

Herrn Prof. Hesse, Herrn Dr. Alexe und Herrn Dr. Ludwig Feigl vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle.

Herrn Dr. Böttger von der Rheinisch-Westfälisch Technischen Hochschule Aachen.

Daniel Hiller vom Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) in Freiburg.

Aus meinem Freundeskreis danke ich allen voran meiner Freundin Anne Kliem für die liebevolle Unterstützung und den unermüdlichen Einsatz im Dienst der Orthographie. Meinen Eltern möchte ich für den stetigen Zuspruch und die Unterstützung danken, auf die ich von Beginn des Studiums an stets vertrauen konnte. Darüber hinaus möchte ich all jenen Leuten danken, die außerhalb des Arbeitslebens einfach da waren.